التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

I. منحى التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

- نمزج في ثلاث كؤوس (1) و(2) و(3)

V_1 من محلول حمض الميثانويك S_1 $HCOOH_{(aq)}$

V_2 من ومحلول ميثانوات الصوديوم S_2 $(Na^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)})$

V_3 ومحلول حمض الإيثانويك S_3 $CH_3COOH_{(aq)}$

V_4 ومحلول إيثانوات الصوديوم S_4 $(Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)})$

لها التركيز نفسه $C = 0,1\ mol.L^{-1}$ ، وذلك حسب الحجوم المبينة في الجدول:

$$V_{sol} = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$$

و نقيس PH كل خليط .

الخليط / الحجم (mL)	(1)	(2)	(3)
V_1	10	5	1
V_2	10	10	1
V_3	10	20	10
V_4	10	1	1
pH	4,2	3,7	3,8

$pK_{A_1(HCOOH/HCOO^-)} = 3,8$ و $pK_{A_2(CH_3COOH/CH_3COO^-)} = 4,8$

1- اكتب معادلة التفاعل بين المزدوجتين CH_3COOH/CH_3COO^- و $HCOOH/HCOO^-$

باعتبار $HCOOH$ متفاعلا .

2- احسب في الحالة البدئية و في كل خليط النسبتين $\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$ و $\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$.

استنتج Qri في كل خليط .

3-عبر بدلالة K_A و $[H_3O^+]$ ثم احسب النسبتين $\frac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}}$ و $\frac{[HCOO^-]_{éq}}{[HCOOH]_{éq}}$

4- عبر عن K ثابتة التوازن بدلالة K_{A1} و K_{A2} ثم احسب K . هل تتعلق بالتراكيز البدئية .

5-1 بملاحظتك تغير النسبتين بين الحالة البدئية و النهائية استنتج منحى تطور المجموعة الكيميائية في كل حالة .

5-2 قارن Qri مع K في كل حالة .

5- استنتج معيار التطور التلقائي لمجموعة كيميائية .

$$CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)} \rightleftarrows CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

$$[CH_3COOH]_i = \frac{CV_1}{V_{sol}} \qquad \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} = \frac{V_3}{V_1}$$

$$[HCOOH]_i = \frac{CV_2}{V_{sol}}$$

$$[CH_3COO^-]_i = \frac{CV_3}{V_{sol}} \qquad \frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = \frac{V_4}{V_2}$$

$$[HCOO^-]_i = \frac{CV_4}{V_{sol}}$$

- قيمة خارج التفاعل $Q_{r,i}$ في كل خليط في الحالة البدئية :

$$Q_{r,i} = \frac{[CH_3COOH]_i.[HCOO^-]_i}{[CH_3COO^-]_i.[HCOOH]_i} = \frac{V_2.V_3}{V_1.V_4}$$

الكأس	1	2	3
$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$	1	2	1
$\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i}$	1	0.05	0.1
Qri	1	40	10

- حساب قيمتي النسبتين $\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ و $\frac{[HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f}$ ، و قيمة خارج التفاعل $Q_{r,f}$ في الحالة النهائية

لدينا العلاقة: $pH = pK_A + Log\frac{[base]_f}{[acide]_f} \Rightarrow \frac{[base]_f}{[acide]_f} = 10^{pH-pK_A}$

(3)	(2)	(1)	الخليط
0.1	0,08	0,25	$\frac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = 10^{(pH-4,8)}$
1	0.8	2,5	$\frac{[HCOO^-]_{éq}}{[HCOOH]_{éq}} = 10^{(pH-3,8)}$
10	10	10	$K = Q_{r,éq} = \frac{[CH_3COOH]_{éq}.[HCOO^-]_{éq}}{[CH_3COO^-]_{éq}.[HCOOH]_{éq}}$
10	40	1	$Q_{r,i}$

** في الخليط (1): لدينا $Q_{r,i} = 1 < K$:

$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = \frac{V_4}{V_2} = \frac{5}{5} = 1 < \frac{[HCOO^-]_{éq}}{[HCOOH]_{éq}} = 2,5$ و $\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} = \frac{V_3}{V_1} = \frac{5}{5} = 1 > \frac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = 0,25$

يعني أن $[CH_3COO^-]$ و $[HCOOH]$ تناقصا، وأن $[CH_3COOH]$ و $[HCOO^-]$ تزايدا، وبالتالي فإن المجموعة قد

تطورت في المنحى المباشر:

$$CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)} \xrightarrow{\text{مباشر}} CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

** في الخليط (2): لدينا $Q_{r,i} = 40 > K$:

$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = \frac{V_4}{V_2} = \frac{10}{5} = 2 > \frac{[HCOO^-]_{éq}}{[HCOOH]_{éq}} = 0,79$ و $\frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} = \frac{V_3}{V_1} = \frac{1}{20} = 0,05 < \frac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = 0,08$

يعني أن $[CH_3COO^-]$ و $[HCOOH]$ تزايدا، وأن $[CH_3COOH]$ و $[HCOO^-]$ تناقصا، وبالتالي فإن المجموعة قد **تطورت في المنحى المعاكس**:

$$CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)} \xleftarrow{\text{معاكس}} CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

** في الخليط (3): لدينا $Q_{r,i} = 10 = K$:

$$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = \frac{V_4}{V_2} = \frac{10}{1} = 10 = \frac{[HCOO^-]_{éq}}{[HCOOH]_{éq}} \quad و \quad \frac{[CH_3COO^-]_i}{[CH_3COOH]_i} = \frac{V_3}{V_1} = \frac{10}{10} = 1 = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}}$$

يعني أن التراكيز لم تتغير، وبالتالي فإن المجموعة **لم تتطور عيانيا** فهي في **حالة توازن**.

*** ملاحظات:**

- خارج التفاعل $Q_{r,f}$ عند الحالة النهائية، يساوي ثابتة التوازن K بالنسبة لكل خليط $(Q_{r,f} = K = 10)$:

+ لا تتعلق حالة المجموعة عند التوازن بالحالة البدئية

+ تتطور المجموعة تلقائيا نحو حالة التوازن حيث تؤول Q_r إلى ثابتة التوازن K.

*** استنتاج:** معيار التطور التلقائي

تتطور مجموعة كيميائية تلقائيا نحو حالة التوازن بحيث يؤول خارج التفاعل Q_r إلى ثابتة التوازن K .

نميز بين ثلاث حالات :

+ إذا كان $Q_{r,i} < K$: تتطور المجموعة في المنحى المباشر حتى تصير $Q_{r,f} = K$.

+ إذا كان $Q_{r,i} > K$: تتطور المجموعة في المنحى المعاكس حتى تصير $Q_{r,f} = K$.

+ إذا كان $Q_{r,i} = K$: لا تتطور المجموعة عيانيا، وتوجد في حالة توازن.