الكتاب الثـاني — التطورات غير الـرتـيبة

الوحدة 06 — مراقبة تطوّر جملة كيميـائية

الدرس الأول

GUEZOURI Aek – lycée Maraval - Oran

مـا يجب أن أعرفه حتى أقول : إني استوعبت هذا الدرس

1 – يجب أن أعرف أن التطوّر التلقـائي لتفاعل كيميـائي يحدث بدون تأثير خارجي .
2 – يجب أن أعرف أنه يحدث توازن في جملة كيميـائية عندما يتواجد في المزيج النواتج والمتفاعلات بنسب ثابتة .
3 – يجب أن أعرف أن التفاعل في جملة كيميـائية يتطوّر في الجهة التي تؤدّي إلى $Q_r = K$.

الدرس

1 – التنبّؤ بتطوّر جملة كيميـائية

كيف يتغيّر كسر التفاعل Q_r بدلالة التقدّم x ؟

في التفاعل بين حمض الإيثـانويك وميثـانوات الصوديوم CH_3COOH و $(HCOO^- , Na^+)$

$$CH_3COOH + HCOO^- = CH_3COO^- + HCOOH \qquad (1)$$

كسر التفاعل هو $$Q_r = \frac{[CH_3COO^-][HCOOH]}{[CH_3COOH][HCOO^-]}$$

حتى لا نفقد الثقة في الكيميـاء !

في الحقيقة عبارة كسر التفـاعل $\alpha A + \beta B = \gamma C + \lambda D$ هي $Q_r = \frac{(a_C)^{\gamma}(a_D)^{\lambda}}{(a_A)^{\alpha}(a_B)^{\beta}}$

نسمّي a_X نشاط الفرد الكيميـائي X ، وهو مقدار بدون وحدة ، وهذا النشاط يسـاوي تقريبا التركيز المولي $[X]$ للفرد الكيميـائي X .إذا كان المحلول ممدّدا كثيرا .

بالنسبة للأجسـام الصلبة يكون $a = 1$ (وليس التركيز المولي هو الذي يساوي 1) ، ونفس الشيء بالنسبة للمـاء عندما يكون حالا . أنت لست مطالبا بهذا

ننشئ جدول التقدم للتفاعل (1)

لدينا الأفراد الكيميائية الأربعة :

CH_3COOH ، $HCOO^-$ ، CH_3COO^- ، $HCOOH$

كلها في نفس الحجم V الذي يمثّل حجم المزيج ، وبالتالي :

CH_3COOH +	$HCOO^-$ =	CH_3COO^- +	$HCOOH$
n_1	n_2	0	0
$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
$n_1 - x_f$	$n_2 - x_f$	x_f	x_f

$$Q_r = \frac{\frac{n_{CH_3COO^-}}{V} \times \frac{n_{HCOOH}}{V}}{\frac{n_{CH_3COOH}}{V} \times \frac{n_{HCOO^-}}{V}} = \frac{n_{CH_3COO^-} \times n_{HCOOH}}{n_{CH_3COOH} \times n_{HCOO^-}}$$

من جدول التقدم لدينا في اللحظة t : $n_{CH_3COOH} = n_1 - x$ ، $n_{HCOO^-} = n_2 - x$ ، $n_{CH_3COO^-} = x$ ، $n_{HCOO^-} = x$ ، وبالتالي

$$Q_r = \frac{x^2}{(n_1 - x)(n_2 - x)}$$ ، أما في نهـاية التفاعل يكون $$Q_{rf} = \frac{x_f^2}{(n_1 - x_f)(n_2 - x_f)}$$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

2 - ما هو الشيء المهم في هذا الدرس ؟

عندما نمزج المتفاعلات مع نواتجها ، في أية جهة يتطوّر التفـاعل ؟

مثلا نشكّل المزيج التـالي :

الفرد الكيميـائي	CH_3COOH	$HCOO^-$	CH_3COO^-	$HCOOH$
كميّة المادة الابتدائية	1 mol	1 mol	1 mol	1 mol

في أية جهة يتطوّر التفاعل ؟

نتصرّف كما يلي :

- نكتب المعـادلة الكيميـائية

$$CH_3COOH + HCOO^- \underset{2}{\overset{1}{=}} CH_3COO^- + HCOOH$$

نسمّي الجهة 1 الجهة المباشرة للتفاعل ، أي الجهة (يسـار – يمين) الموافقة للشكل الذي كتبنا به المعادلة (يمكنك أن تكتب المعادلة بالشكل العكسي وتسمي الجهة 1 الجهة المباشرة كذلك) ، لكن إذا أعطيت لك المعادلة مكتوبة يجب تسمية الجهة (يسار – يمين) بالجهة المباشرة .

لا ننسى أن ثابت التوازن الموافقة للجهة 1 هو مقلوب ثابت التوازن للجهة 2 .

- نحسب كسر التفاعل الابتدائي :

$$Q_r = \frac{[CH_3COO^-][HCOOH]}{[CH_3COOH][HCOO^-]} = \frac{1\times 1}{1\times 1} = 1 \qquad (1)$$

- نحسب ثابت التوازن لهذا التفاعل باحترام نفس جهة التفاعل التي حسبنا من أجلها كسر التفاعل الابتدائي ، مع العلم أن :

$$pK_A(HCOOH/HCOO^-) = 3,8 \quad ، \quad pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$$

هذا التفاعل عبارة عن تفاعل حمض – أساس :

$$\underset{\text{حمض 1}}{CH_3COOH} + HCOO^- = CH_3COO^- + \underset{\text{حمض 2}}{HCOOH}$$

لدينا $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2}-pK_{A1}} = 10^{3,8-4,8} = 0,1$

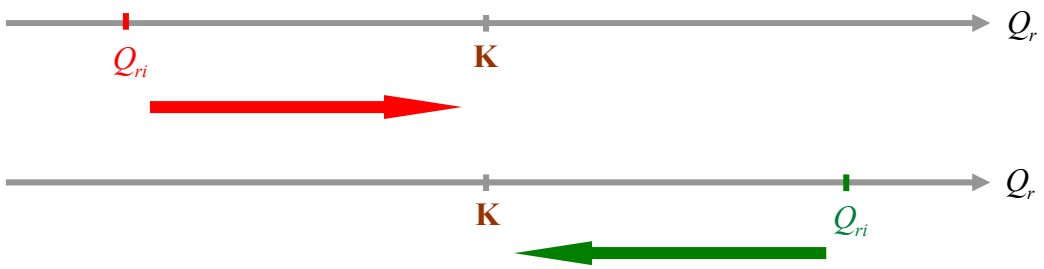
توصّلنا إلى أن $Q_{ri} > K$ ، وبالتالي يجب أن يشرع Q_{ri} في التناقص لحظة تشكيل المزيج ، ومن أجل هذا يجب أن يزداد المقام وينقص البسط في العبارة (1) ، إذن يجب أن تزداد كميتا $HCOO^-$ و CH_3COOH وتنقص كميتا $HCOOH$ و CH_3COO^- وبالتالي **يؤول التفاعل في الجهة 2** (أي الجهة غير المباشرة) .

الخلاصة

إذا كان $Q_{ri} < K$ فإن الجملة تتطور في الجهة المباشرة

إذا كان $Q_{ri} > K$ فإن الجملة تتطور في الجهة غير المباشرة

إذا كان $Q_{ri} = K$ فإن الجملة لا تتطور ، أي تكون في حـالة التوازن



www.guezouri.org

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

تمارين خفيفة من أجل استيعـاب الدرس

التمرين 01

اكتب عبارة كسر التفاعل للتفاعلات التالية :

1 - $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$

2 - $CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$

3 - $H_2O, CO_{2\,(aq)} + H_2O = HCO_3^- + H_3O^+$

4 - $S_2O_8^{2-} + 2\,Fe^{2+} = 2\,Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$

التمرين 02

نضع في بيشر $V_1 = 40\ mL$ من نترات الفضة (Ag^+ , NO_3^-) ذات التركيز المولي $C_1 = 2 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

نضيف لهذا المحلول كمية كتلتها $m = 3\ g$ من خراطة النحـاس . نلاحظ تلوّن المحلول بالأزرق دلالة على تشكّل شوارد النحـاس II .

1 – اكتب معـادلة التفاعل .

2 – اكتب عبارة كسر التفاعل Q_r ، ثم احسب Q_{ri} .

3 – احسب قيمة كسر التفاعل عندما تنقص كمية النحـاس بـ $12,7\ mg$.

التمرين 03

محلول مـائي حجمه V يتكوّن من :

- $1mmol$ من حمض الميثـانويك $HCOOH$
- $2\ mmol$ من إيثـانوات الصوديوم (CH_3COO^- , Na^+)
- $1\ mmol$ من ميثـانوات الصوديوم $(HCOO^- , Na^+)$
- $1\ mmol$ من حمض الإيثـانويك CH_3COOH

1 – اكتب معـادلة التفاعل بين حمض الإيثـانويك وميثـانوات الصوديوم .

2 – احسب ثابت توازن هذا التفاعل .

3 – احسب كسر التفاعل الابتدائي ، واستنتج جهة تطوّر التفاعل .

$pK_A\left(CH_3COOH / CH_3COO^-\right) = 4,8$ ، $pK_A\left(HCOOH / HCOO^-\right) = 3,8$

التمرين 04

يتألف محلول مـائي ممـا يلي :

المركب	الحجم (mL)	التركيز المولي $(mol.L^{-1})$
حمض الميثـانويك	$V_1 = 20$	$C_1 = 2 \times 10^{-2}$
ميثـانوات الصوديوم	$V_2 = 25$	$C_2 = 3 \times 10^{-2}$
كلور الميثيل أمونيوم $(CH_3NH_3^+ , Cl^-)$	$V_3 = 30$	$C_3 = 2 \times 10^{-2}$
الميثان أمين (CH_3NH_2)	$V_4 = 25$	$C_4 = 3 \times 10^{-2}$

يتفاعل حمض الميثـانويك مع الميثان أمين .

1 – اكتب معـادلة التفاعل

2 – احسب ثابت توازن التفاعل

www.guezouri.org

3 – احسب Q_{ri}

4 - أنشئ جدول تقدم التفاعل .

5 – احسب قيمة التقدّم النهـائي .

6 – احسب pH المزيج عند التوازن . $pK_A\left(HCOOH/HCOO^-\right)=3,75$ ، $pK_A\left(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2\right)=10,72$

حلول التمـارين

التمرين 01

1 - $Q_r=\dfrac{\left[NH_4^+\right]\left[OH^-\right]}{\left[NH_3\right]}$ ، 2 - $Q_r=\dfrac{\left[CH_3COO^-\right]}{\left[CH_3COOH\right]\left[OH^-\right]}$

3 - $Q_r=\dfrac{\left[HCO_3^-\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[H_2O,CO_2\right]}$ ، 4 - $Q_r=\dfrac{\left[SO_4^{2-}\right]\left[Fe^{3+}\right]^2}{\left[S_2O_8^{2-}\right]\left[Fe^{2+}\right]^2}$

ملاحظة : نكتب صيغة حمض الكربون H_2CO_3 في المـاء بالشكل $(H_2O\ ,\ CO_2)$.

التمرين 02

1 – معـادلة التفاعل :

المعادلتان النصفيتـان للأكسدة – إرجاع هما : $Cu_{(s)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,e^-$

$2\,Ag^+_{(aq)} + 2\,e^- = 2\,Ag_{(s)}$

وبجمع المعادلتين نجد معـادلة الأكسدة – إرجـاع : $Cu_{(s)} + 2\,Ag^+_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}$

2 – عبارة كسر التفـاعل $Q_r=\dfrac{\left[Cu^{2+}\right]}{\left[Ag^+\right]^2}$ ، $Q_{ri}=\dfrac{0}{\left[Ag^+\right]^2}=0$ (لا توجد شوارد Cu^{2+} قبل التفاعل)

3 – كمية مـادة النحـاس الابتدائية : $n_{Cu}=\dfrac{3}{63,5}=4,7\times10^{-2}\,mol$

كمية مـادة نترات الفضـة الابتدائية : $n_{AgNO_3}=n_{Ag^+}=C_1V_1=2\times10^{-2}\times40\times10^{-3}=8\times10^{-4}\,mol$

جدول تقدّم التفـاعل :

$Cu_{(s)} + 2\,Ag^+_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Ag_{(s)}$			
4×10^{-2}	8×10^{-4}	0	0
$4\times10^{-2}-x$	$8\times10^{-4}-2x$	x	$2x$
$4\times10^{-2}-x_f$	$8\times10^{-4}-2x_f$	x_f	$2x_f$

كميّة مـادة النحاس المتفـاعلة هي $n'_{Cu}=\dfrac{12,7\times10^{-3}}{63,5}=2\times10^{-4}\,mol$ ، وهذه الكمية هي قيمة x في تلك اللحظة .

وبالتالي تكون قيمة كسر التفـاعل : $Q_r=\dfrac{x}{\left(8\times10^{-4}-2x\right)^2}=50$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
www.guezouri.org

التمرين 03

1 – معـادلة التفاعل : $CH_3COOH + HCOO^- = CH_3COO^- + HCOOH$ (1)

حمض 1

2 – ثابت التوازن $K = \dfrac{[CH_3COO^-][HCOOH]}{[CH_3COOH][HCOO^-]} = \dfrac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2}-pK_{A1}} = 10^{3,8-4,8} = 0,1$

3 – كسر التفـاعل الابتدائي : $Q_{ri} = \dfrac{[CH_3COO^-][HCOOH]}{[CH_3COOH][HCOO^-]} = \dfrac{2\times1}{1\times1} = 2$

لدينا $Q_{ri} > K$ ، فلكي يؤول Q_{ri} نحو K يجب أن يزداد مقام عبارة Q_{ri} وينقص البسط ، أي يزداد تركيزا كل من CH_3COOH و $HCOO^-$ وينقص تركيزا كل من CH_3COO^- و $HCOOH$ ، وبالتالي ينزاح التفاعل نحو اليسار في المعادلة (1) .

التمرين 04

1 – معـادلة التفاعل : $CH_3NH_2 + HCOOH = CH_3NH_3^+ + HCOO^-$

حمض 1

2 – ثـابت التوازن : $K = \dfrac{[CH_3NH_3^+][HCOO^-]}{[CH_3NH_2][HCOOH]} = \dfrac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2}-pK_{A1}} = 10^{10,72-3,75} = 9,3\times10^6$

3 - $Q_{ri} = \dfrac{[CH_3NH_3^+][HCOO^-]}{[CH_3NH_2][HCOOH]} = \dfrac{\dfrac{C_2V_2}{V_T}\times\dfrac{C_3V_3}{V_T}}{\dfrac{C_4V_4}{V_T}\times\dfrac{C_1V_1}{V_T}} = \dfrac{3\times10^{-2}\times25\times2\times10^{-2}\times30}{3\times10^{-2}\times25\times2\times10^{-2}\times20} = 1,5$

4 - جدول التقدّم : لدينا كميّة المـادة لكل فرد كيميـائي هي $n = CV$

بمـا أن $Q_{ri} < K$ إذن التفاعل يؤول في الجهة المباشرة (نحو اليمين) ، أي الجهة التي حسبنا من أجلها K . وبالتالي ننقص x من اليسـار ونضيفها لليمين .

$CH_3NH_2 + HCOOH = CH_3NH_3^+ + HCOO^-$			
$7,5\times10^{-4}$	4×10^{-4}	6×10^{-4}	$7,5\times10^{-4}$
$7,5\times10^{-2}-x$	$4\times10^{-4}-x$	$6\times10^{-4}+x$	$7,5\times10^{-2}+x$
$7,5\times10^{-2}-x_f$	$4\times10^{-4}-x_f$	$6\times10^{-4}+x_f$	$7,5\times10^{-2}+x_f$
$7,5\times10^{-2}-x_m$	$4\times10^{-4}-x_m$	$6\times10^{-4}+x_f$	$7,5\times10^{-2}+x_m$

التقدم الأعظمي هو $x_m = 4\times10^{-4}$

من أجل حساب x_f نقوم بحل المعـادلة $\dfrac{(6\times10^{-4}+x_f)\times(7,5\times10^{-2}+x_f)}{(7,5\times10^{-2}-x_f)\times(4\times10^{-4}-x_f)} = 9,3\times10^6$

بإهمال بعض الأعداد الصغيرة جدا أما البعض الآخر نحصل على حلّين لهذه المعادلة من الدرجة الثانية .

الحلان هما : $x_{f1} = 7,5\times10^{-4}$ ، $x_{f2} = 4\times10^{-4}$

نرفض الحل $x_{f1} = 7,5\times10^{-4}$ لأنه أكبر من التقدّم الأعظمي ، وبالتالي تكون نسبة التقدم النهـائي $\tau = \dfrac{x_{f2}}{x_m} = \dfrac{4\times10^{-4}}{4\times10^{-4}} = 1$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

من أجل حســاب pH المحلول نستعمل العلاقة $pH = pK_{A2} + Log\frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]}$ ، لا نستعمل الثنائية الأخرى لأن الحمض فيها هو المتفاعل المحد (غير موجود في نهاية التفاعل)

لدينا من جدول التقدّم :

$$[CH_3NH_2] = (7,5-4)\times10^{-4} = 3,5\times10^{-4}\,mol.L^{-1}$$

$[CH_3NH_3^+] = (6+4)\times10^{-4} = 1,0\times10^{-3}\,mol.L^{-1}$ ، وبالتالي $pH = 10,72 + Log\frac{3,5\times10^{-4}}{10^{-3}} 10,2$

www.guezouri.org

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM