

الوحدة 06: مراقبة تطور جملة كيميائية

الجزء 01: التطور التلقائي لجملة كيميائية نحو حالة التوازن.

نقول عن تحول كيميائي أنه تلقائي (أو طبيعي) إذا حدث دون تأثير خارجي، عندما تتطور الجملة الكيميائية تلقائياً نحو حالة التوازن، فإن قيمة كسر التفاعل تنتهي نحو قيمة ثابت التوازن K .

ولمعرفة كيفية تطور الجملة تلقائياً، سوف ندرس المثال التالي:

نحضر ثلاثة خلانات مختلفة بمزج حجوم مختلفة من المحاليل التالية: حمض الميثانويك $HCOOH$ حجمه V_1 ، محلول ميثانوات الصوديوم $(HCOO^-_{(aq)}, Na^+_{(aq)})$ حجمه V_2 ، حمض الايثانويك CH_3COOH حجمه V_3 ، محلول ايثانوات الصوديوم $(CH_3HCOO^-_{(aq)}, Na^+_{(aq)})$ حجمه V_4 المحاليل الأربعة لها نفس التركيز المولي: $C = 1,0 \cdot 10^{-1} mol.l^{-1}$:

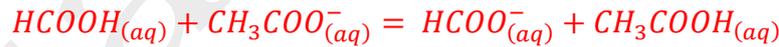
C	B	A	البشر
10	20	10	$V_1 (ml) CH_3COOH$
1	1	10	$V_2 (ml) (CH_3HCOO^-_{(aq)}, Na^+_{(aq)})$
1	5	10	$V_3 (ml) HCOOH$
10	10	1	$V_4 (ml) (HCOO^-_{(aq)}, Na^+_{(aq)})$
3,8	3,7	4,8	pH

ثوابت الحموضة عند $25^\circ C$: $Ka_2(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ، $Ka_1(HCOOH/HCOO^-) = 1,8 \cdot 10^{-4}$

(يكون الحمض أقوى كلما كانت قيمة ثابت الحموضة K_A للثنائية التي تنتمي إليها أكبر وبالتالي قيمة الـ pK_A الموافقة أصغر)

$$Ka_1(HCOOH/HCOO^-) > Ka_2(CH_3COOH/CH_3COO^-)$$

- يمكن كتابة معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي كالتالي:



ثابت التوازن الموافق لمعادلة التفاعل الكيميائي الحادث: $K = \frac{Ka_1}{Ka_2}$ عند $25^\circ C$

قبل ملئ جدول الحسابات نقوم بكتابة كل العبارات التي نحتاجها:

- عبارة كسر التفاعل الموافقة لهذه المعادلة: $Q_r = \frac{[HCOO^-] \cdot [CH_3COOH]}{[HCOOH] \cdot [CH_3COO^-]}$

- عبارة كسر التفاعل عند التوازن الكيميائي: $Q_{r, \acute{e}q} = K = \frac{[HCOO^-]_{\acute{e}q} \cdot [CH_3COOH]_{\acute{e}q}}{[HCOOH]_{\acute{e}q} \cdot [CH_3COO^-]_{\acute{e}q}}$

$$K = \frac{[HCOO^-]_{\acute{e}q} \cdot [H_3O^+]_{\acute{e}q}}{[HCOOH]_{\acute{e}q}} \times \frac{[CH_3COOH]_{\acute{e}q}}{[CH_3COO^-]_{\acute{e}q} \cdot [H_3O^+]_{\acute{e}q}} = \frac{Ka_2}{Ka_1} \text{ ومنه:}$$

$$K = 10^{pKa_1 - pKa_2} \text{ ومنه } K = \frac{10^{-pKa_2}}{10^{-pKa_1}}$$

يعطي التطبيق العددي: $K = 10^{4,8 - 3,8} = 10$

يسمح قياس pH المزيج بحساب النسبة بين تركيزي النوعين المترافقين لكل ثنائية ($HCOOH/HCOO^-$) و (CH_3COOH/CH_3COO^-) والوصول إلى النتائج المتعلقة بتطور الجملة الكيميائية في كل مزيج.

فإذا كان $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$ هو الحجم النهائي للمحلول، يمكن كتابة النسبتين التاليتين:

$$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i} = \frac{C \cdot V_2}{C \frac{V_1}{V}} \frac{V_2}{V_1} , \quad \frac{[CH_3COOH]_i}{[CH_3COO^-]_i} = \frac{C \cdot V_3}{C \frac{V_4}{V}} \frac{V_3}{V_4}$$

$$Q_{r,i} = \frac{V_2}{V_1} \times \frac{V_3}{V_4} \text{ ومنه:}$$

$$pH_1 = pK_{a1} + \log \frac{[HCOO^-]_{\acute{e}q}}{[HCOOH]_{\acute{e}q}} \text{ ولدينا: } \log \frac{[HCOO^-]_{\acute{e}q}}{[HCOOH]_{\acute{e}q}} = pH_1 - pK_{a1}$$

$$\frac{[HCOO^-]_{\acute{e}q}}{[HCOOH]_{\acute{e}q}} = 10^{pH_1 - pK_{a1}} \text{ إن}$$

$$\frac{[CH_3COO^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3COOH]_{\acute{e}q}} = 10^{pH_2 - pK_{a2}} \text{ وبفس الطريقة:}$$

يمكن تلخيص النتائج المتعلقة بالخلائط الثلاثة في الجدول التالي:

C	B	A	البشر
1	5	10	$HCOOH_{(aq)} V_3 (mL)$
1	10	10	$(HCOO^-_{(aq)}, Na^+_{(aq)}) V_4 (mL)$
1	2	1	$\frac{[HCOO^-]_i}{[HCOOH]_i}$
10	20	10	$CH_3COOH_{(aq)} V_1 (mL)$
1	1	10	$(CH_3COO^-_{(aq)}, Na^+_{(aq)}) V_2 (mL)$
1	5	10	$HCOOH_{(aq)}, V_3 (mL)$
1	10	10	$(HCOO^-_{(aq)}, Na^+_{(aq)}) V_4 (mL)$
10	40	1	$Q_{r,i}$
1,0	0,9	2,8	$\frac{[HCOO^-]_{\acute{e}q}}{[HCOOH]_{\acute{e}q}}$
0,10	0,09	0,28	$\frac{[CH_3COO^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3COOH]_{\acute{e}q}}$
10	10	10	$Q_{r,\acute{e}q}$

تفسير النتائج وتحليلها:

✓ الجملة الكيميائية التي لا تخضع إلى أي تأثير خارجي، تتطور تلقائيا إذا كان كسر التفاعل الابتدائي يختلف عن ثابت التوازن $Q_{r,i} \neq K$ (البشرين A و B)

✓ الجملة الكيميائية التي لا تخضع إلى أي تأثير خارجي، لا تتطور تلقائياً إذا كان كسر التفاعل يساوي إلى ثابت التوازن $Q_{r,i} = K$ (البیشر C)

اتجاه التطور التلقائي لتحول كيميائي:

إذا تطورت الجملة الكيميائية فإنها تتطور تلقائياً نحو حالة التوازن بحيث يأخذ كسر التفاعل Q_r قيمة ثابت التوازن K . يعتمد كسر التفاعل Q_r كمياري في تحديد وتوقع اتجاه تطور الجملة الكيميائية لما تكون درجة حرارتها ثابتة. فإذا كان:

$Q_{r,i} < K$ تتطور الجملة تلقائياً في الإتجاه المباشر لمعادلة التفاعل أي في اتجاه تشكل النواتج.

$Q_{r,i} = K$ لا تتطور الجملة ميكروسكوبياً، فهي في حالة توازن كيميائي.

$Q_{r,i} > K$ تتطور الجملة تلقائياً في الاتجاه المعاكس لمعادلة التفاعل أي في اتجاه تشكل المتفاعلات.

