



الثانية باكوريا
الكيمياء

التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

L 'évolution spontanée d'un système chimique

الجزء الثالث :
منحى تطور مجموعة
كيميائية
الوحدة 6
س 3 / س 4

1- تذكير : خارج التفاعل Q_r :

خارج التفاعل Q_r مقدار يميز مجموعة كيميائية في حالة معينة . وبالتالي تتبع تطور المجموعة .

1-1- تعريف :

نعتبر التفاعل المحدود المنمذج بالتفاعل التالي : $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

حيث توجد المتفاعلات (A و B) والناتج (C و D) في محلول مائي و α ، β ، γ ، δ معاملات تناسبية .

نسمي **خارج التفاعل Q_r** في حالة معينة للمجموعة الكيميائية ، المقدار المعبر عنه بالعلاقة :

$$Q_r = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

وهو مقدار بدون وحدة

حيث [X] يمثل العدد الذي يقاس التركيز المولي الفعلي لـ ، معبر عنه بالوحدة $mol.L^{-1}$.

لا تتدخل في تعبير Q_r إلا التركيزات المولية الفعلية للأنواع المذابة فقط .

تبقى ، في حالة التوازن ، تراكيز مختلف الأنواع الكيميائية ثابتة ، حيث يأخذ خارج التفاعل Q_r قيمة غير

متعلقة بالتركيب البدني للمجموعة ، وهي **ثابتة التوازن K** حيث : $K = Q_{r, \text{éq}} = \frac{[C]_{\text{éq}}^\gamma \cdot [D]_{\text{éq}}^\delta}{[A]_{\text{éq}}^\alpha \cdot [B]_{\text{éq}}^\beta}$

1-2- تحديد قيمة خارج التفاعل :

نعتبر محلولاً مائياً حجمه V ، يحتوي على ثنائي اليود $I_2(aq)$ وأيونات اليودور $I^-_{(aq)}$ وأيونات

ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$ وأيونات رباعي ثيونات $S_4O_6^{2-}(aq)$.

هذه المجموعة مقر تفاعل أكسدة-اختزال ، معادلته : $2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}(aq) + 2I^-_{(aq)}$

نعطي : $[I_2]_i = 0,20 mol.L^{-1}$ و $[S_2O_3^{2-}]_i = 0,30 mol.L^{-1}$

$[I^-]_i = 0,50 mol.L^{-1}$ و $[S_4O_6^{2-}]_i = 0,020 mol.L^{-1}$

أ- اعط تعبير خارج التفاعل المقرون بهذا التفاعل .

$$Q_r = \frac{[S_4O_6^{2-}(aq)] \cdot [I^-_{(aq)}]^2}{[S_2O_3^{2-}(aq)]^2 [I_2(aq)]}$$

ب- احسب قيمته عند $t = 0$ وعند اللحظة t حيث $[I_2]_t = 0,15 mol.L^{-1}$.

$I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}(aq)$				معادلة التفاعل	
كميات المادة بالمول				التقدم الحجمي	حالة المجموعة
0,20	0,30	0,50	0,02	0	الحالة البدئية
$0,20 - \frac{x}{V}$	$0,30 - \frac{2x}{V}$	$0,50 + \frac{2x}{V}$	$0,02 + \frac{x}{V}$	$\frac{x(t)}{V}$	خلال التحول

$$Q_{r,i} = \frac{[S_4O_6^{2-}]_i [I^-]_i^2}{[S_2O_3^{2-}]_i^2 [I_2]_i} = \frac{0,02 \times (0,5)^2}{(0,3)^2 \times 0,2} = 0,28 \quad \text{لدينا}$$

عند اللحظة t ، لدينا $[I_2]_t = 0,20 - \frac{x}{V} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ أي $\frac{x}{V} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

$$Q_{r,t} = \frac{[S_4O_6^{2-}]_t [I^-]_t^2}{[S_2O_3^{2-}]_t^2 [I_2]_t} = \frac{(0,02 + \frac{x}{V})(0,5 + \frac{2x}{V})^2}{(0,3 - \frac{2x}{V})^2 (0,2 - \frac{x}{V})} = \frac{(0,02 + 0,05)(0,5 + 2 \times 0,05)^2}{(0,3 - 2 \times 0,05)^2 (0,2 - 0,05)} = 4,2 \quad \text{إذن}$$

2- معيار التطور التلقائي لمجموعة :

تتفاعل المزدوجتان $HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)}$ و $C_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}$ حسب



قيمة ثابتة التوازن المقرونة بهذه المعادلة عند $25^\circ C$ هي $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10$

نمزج في ثلاث كؤوس A و B و C محلول حمض الميثانويك S_1 ومحلول ميثانوات الصوديوم S_2 ومحلول حمض الإيثانويك S_3 ومحلول إيثانوات الصوديوم S_4 لها التركيز نفسه $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

C	B	A	الكأس
1,0	5,0	10,0	V ₁
1,0	10,0	10,0	V ₂
10,0	20,0	10,0	V ₃
1,0	1,0	10,0	V ₄
3,8	3,7	4,2	pH _{éq} الـ

أ- احسب $\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i}$ و $\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i}$ واستنتج قيم $Q_{r,i}$.

حجم الخليط ، بالنسبة لكل مجموعة ، هو $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

لدينا $[HCO_2^-]_i = \frac{C \cdot V_2}{V}$ و $[HCO_2H]_i = \frac{C \cdot V_1}{V}$

$[CH_3CO_2^-]_i = \frac{C \cdot V_4}{V}$ و $[CH_3CO_2H]_i = \frac{C \cdot V_3}{V}$

قيمة ثابتة الحمضية	تعبير ثابتة الحمضية	المزدوجة
$K_{A1} = 1,6 \cdot 10^{-4}$	$K_{A1} = \frac{[H_3O^+]_{éq} [HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$	HCO_2H / HCO_2^-
$K_{A2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$K_{A2} = \frac{[H_3O^+]_{éq} [CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$	$CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$

نستنتج أن $Q_{r,i} = \frac{[CH_3CO_2H]_i [HCO_2^-]_i}{[CH_3CO_2^-]_i [HCO_2H]_i} = \frac{V_3}{V_4} \cdot \frac{V_2}{V_1}$ ندون النتائج في الجدول التالي

C	B	A	الكأس
0,1	0,05	1	$\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i}$
1	2	1	$\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i}$
10	40	1	$Q_{r,i}$

ج- عبر ، عند التوازن ، عن $\frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$ و $\frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$ بدلالة $[H_3O^+]_{éq}$ و K_A ثم احسب

قيمتيهما . واستنتج قيمة $Q_{r,éq}$.

لدينا $K_{A1} = \frac{[H_3O^+]_{éq} [HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}}$ إذن $K_{A1} = \frac{[HCO_2^-]_{éq}}{[HCO_2H]_{éq}} = \frac{K_{A1}}{[H_3O^+]_{éq}} = \frac{K_{A1}}{10^{-pH}}$

وبنفس الطريقة نجد $\frac{[CH_3CO_2^-]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}} = \frac{K_{A2}}{[H_3O^+]_{éq}} = \frac{K_{A2}}{10^{-pH}}$

$$Q_{r,\acute{e}q} = \frac{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q} [HCO_2^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q} [HCO_2H]_{\acute{e}q}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = K = 10 \quad \text{وبالتالي}$$

ندون النتائج في الجدول التالي

C	B	A	الكأس
3,8	3,7	4,2	الـ pH _{éq}
0,1	0,08	0,25	$\frac{[CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q}}$
1	0,8	2,5	$\frac{[HCO_2^-]_{\acute{e}q}}{[HCO_2H]_{\acute{e}q}}$
10	10	10	$Q_{r,\acute{e}q}$

د- ماذا يمكن أن تستنتج من مقارنة قيمة $Q_{r,\acute{e}q}$ مع ثابتة التوازن K بخصوص تطور المجموعة .
تمكن مقارنة قيمة $Q_{r,\acute{e}q}$ مع ثابتة التوازن K من توقع منحنى التطور التلقائي للمجموعة في كل خليط .

في الكأس A : لدينا $Q_{r,i} = 1 < K$ أي $\frac{[CH_3CO_2H]_i [HCO_2^-]_i}{[CH_3CO_2^-]_i [HCO_2H]_i} < \frac{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q} [HCO_2^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q} [HCO_2H]_{\acute{e}q}}$

إذن $\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i} > \frac{[CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q}}$ و $\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} < \frac{[HCO_2^-]_{\acute{e}q}}{[HCO_2H]_{\acute{e}q}}$

فلاحظ أن النسبة $\frac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$ تتزايد بينما تتناقص النسبة $\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$

إذن التفاعل يتطور في المنحى المباشر (المنحى 1)

في الكأس B : لدينا $Q_{r,i} = 40 > K$ أي $\frac{[CH_3CO_2H]_i [HCO_2^-]_i}{[CH_3CO_2^-]_i [HCO_2H]_i} > \frac{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q} [HCO_2^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q} [HCO_2H]_{\acute{e}q}}$

إذن $\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i} < \frac{[CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q}}$ و $\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} > \frac{[HCO_2^-]_{\acute{e}q}}{[HCO_2H]_{\acute{e}q}}$

فلاحظ أن النسبة $\frac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$ تتناقص بينما تتزايد النسبة $\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$

إذن التفاعل يتطور في المنحى المعاكس (المنحى 2)

في الكأس C : لدينا $Q_{r,i} = 10 = K$ أي $\frac{[CH_3CO_2H]_i [HCO_2^-]_i}{[CH_3CO_2^-]_i [HCO_2H]_i} = \frac{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q} [HCO_2^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q} [HCO_2H]_{\acute{e}q}}$

إذن $\frac{[CH_3CO_2^-]_i}{[CH_3CO_2H]_i} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q}}$ و $\frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} = \frac{[HCO_2^-]_{\acute{e}q}}{[HCO_2H]_{\acute{e}q}}$

فلاحظ أن النسبة $\frac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$ و $\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$ تبقى ثابتة أي لا تتغير تراكيز الأنواع الكيميائية

إذن المجموعة لا تتطور

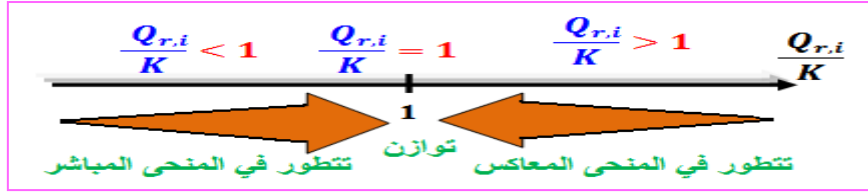
لتوقع منحنى التطور التلقائي لمجموعة كيميائية نستعمل كمعيار مقارنة خارج التفاعل $Q_{r,i}$ مع ثابتة التوازن K .

تتطور مجموعة كيميائية وفق المنحى الذي يجعل خارج التفاعل $Q_{r,i}$ يؤول نحو ثابتة التوازن K .

• إذا كان $Q_{r,i} < K$: تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى المباشر إلى أن يصبح $Q_{r,i} = K$.

• إذا كان $Q_{r,i} > K$: تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى غير المباشر إلى أن يصبح $Q_{r,i} = K$.

• إذا كان $Q_{r,i} = K$: لا تتطور المجموعة تلقائيا وهي في حالة التوازن .

**3- تطبيق معيار التطور:****3-1- تفاعل حمض - قاعدة:**

نعتبر تفاعل حمض-قاعدة بين المزدوجتين $NH_4^+ / NH_3(aq)$ و $CH_3COOH(aq) / CH_3COO^-(aq)$ معادلته هي $CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq)$

قيمة ثابتة الحمضية	تعبير ثابتة الحمضية	المزدوجة
$K_{A1} = 6,3 \cdot 10^{-10}$	$K_{A1} = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [NH_3]_{\acute{e}q}}{[NH_4^+]_{\acute{e}q}}$	NH_4^+ / NH_3
$K_{A2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$K_{A2} = \frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q} \cdot [CH_3CO_2^-]_{\acute{e}q}}{[CH_3CO_2H]_{\acute{e}q}}$	$CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$

قيمة ثابتة التوازن المقرونة بهذه المعادلة عند $25^\circ C$ هي $K = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 2,5 \cdot 10^4$

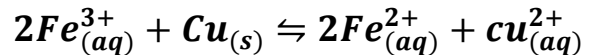
(يعتبر التفاعل كلياً لأن $K > 10^4$)

تعبير خارج التفاعل في الحالة البدئية هو : $Q_{r,i} = \frac{[CH_3COO^-(aq)]_i \cdot [NH_4^+(aq)]_i}{[CH_3COOH(aq)]_i \cdot [NH_3(aq)]_i}$

$CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \xrightleftharpoons[1]{2} CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq)$		
تتطور المجموعة تلقائياً في المنحى المباشر (1)	✓ $[CH_3COOH]$ ✓ $[NH_3]$	$Q_{r,i} < K$
تتطور المجموعة تلقائياً في المنحى غير المباشر (2)	↘ $[CH_3COOH]$ ↘ $[NH_3]$	$Q_{r,i} > K$
لا تتطور المجموعة (حالة التوازن)	تبقى التراكيز ثابتة	$Q_{r,i} = K$

3-2- تفاعل أكسدة - اختزال:

نعتبر تفاعل أكسدة-اختزال بين المزدوجتين $Cu^{2+} / Cu(s)$ و Fe^{3+} / Fe^{2+} معادلته هي



تعبير ثابتة التوازن المقرونة بهذه المعادلة $K = \frac{[Fe^{2+}]_{\acute{e}q}^2 \cdot [Cu^{2+}]_{\acute{e}q}}{[Fe^{3+}]_{\acute{e}q}^2}$

تعبير خارج التفاعل في الحالة البدئية هو : $Q_{r,i} = \frac{[Fe^{2+}]_i^2 \cdot [Cu^{2+}]_i}{[Fe^{3+}]_i^2}$

يُمْكِنُ معيار التطور التلقائي لمجموعة من توقع منحى تطورها عندما تكون مقر تفاعلات أكسدة - اختزال أو تفاعلات حمض - قاعدة أو تفاعلات ترسيب