الأستاذ أيوب مرضي	مـــــــادة الـــــــكـــــيـــــمـــــيـــــاء	3 صفحات
مستوى الثانية بكالوريا علوم تجريبية	الـجـــزء الثالث: منحى تطور مجموعة كيميائية	
مسلك : علوم الحياة و الأرض – علوم فيزيائية – ع ر	مدة الإنجاز (درس): 2 س	

الدرس السادس

التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

Evolution spontanée d'un système chimique

I. خارج التفاعل و ثابتة التوازن.(تذكير)

1. تعريف:

نعتبر التحول الكيميائي المحدود المعبر عنه بالمعادلة الكيميائية التالية: $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightleftharpoons cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$

بحيث A و B و C و D أنواع كيميائية، و a و b و c و d معاملات تناسبية.

$$Q_r = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

عند درجة حرارة معينة نعبر عن **خارج التفاعل** Q_r عند لحظة معينة بالعلاقة جانبه، بحيث أن Q_r مقدار بدون وحدة، و $[A]$ يمثل عدد بدون وحدة مساويا للقيمة العددية لتركيز النوع الكيميائي A معبر عنه بوحدة $(mol.L^{-1})$.

$$Q_{r,éq} = \frac{[C]_{éq}^c.[D]_{éq}^d}{[A]_{éq}^a.[B]_{éq}^b}$$

خارج التفاعل عند التوازن $Q_{r,éq}$ هو القيمة التي يأخذها خارج التفاعل Q_r عندما تكون المجموعة الكيميائية في حالة توازن، أي عندما تبقى التراكيز الفعلية للأنواع الكيميائية ثابتة، و يمكن تحديدها إما فيزيائيا أو كيميائيا. و نعبر عن خارج التفاعل عند التوازن $Q_{r,éq}$ بالعلاقة جانبه:

ثابتة التوازن K المقرونة بمعادلة تفاعل كيميائي هي قيمة خارج التفاعل عند حالة التوازن $Q_{r,éq}$ للمجموعة الكيميائية **$(Q_{r,éq}=K)$** ، وهي مقدار بدون وحدة.

2. تحديد قيمة خارج التفاعل:

نعتبر محلولا مائيا حجمه V، يحتوي على ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ وأيونات اليودور $I^-_{(aq)}$ وأيونات ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ و أيونات 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 كميات المادة البدئية لكل من المتفاعلات و النواتج:

$n(I_2)_i=0,20mol$ و $n(S_2O_3^{2-})_i=0,30mol$ و $n(I^-)_i=0,50mol$ و $n(S_4O_6^{2-})_i=0,02mol$.

1) أعط تعبير خارج التفاعل المقرون بهذا التفاعل.

تعبير خارج التفاعل المقرون بهذا التفاعل: $Q_r = \frac{[S_4O_6^{2-}].[I^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2.[I_2]}$

2) أحسب قيمته عند t=0 وعند اللحظة t حيث $n(I_2)_t=0,15mol$.

نضع الجدول الوصفي أولا:

معادلة التفاعل		$2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	+	$I_{2(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$	+	$2I^-_{(aq)}$
الحالة	التقدم	كميات المادة بالمول (mol)						
البدئية	0	0,30		0,20		0,02		0,50
الوسطية	x	0,30 - 2x		0,20 - x		0,02 + x		0,50 + 2x

عند اللحظة t=0 لدينا: $Q_r = \frac{[S_4O_6^{2-}].[I^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2.[I_2]} = \frac{0,02\times0,50^2}{0,30^2\times0,20} = 0,28$

عند لحظة t لدينا: $n(I_2)_t = 0,20 - x = 0,15mol$ أي أن: $x = 0,20 - 0,15 = 0,05\ mol$ و منه:

$$Q_{r,t} = \frac{[S_4O_6^{2-}]_t.[I^-]_t^2}{[S_2O_3^{2-}]_t^2.[I_2]_t} = \frac{\left(\frac{0,02+x}{V}\right).\left(\frac{0,50+2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,30-2x}{V}\right)^2.\left(\frac{0,20-x}{V}\right)} = \frac{(0,02+0,05)\times(0,50+2\times0,05)^2}{(0,3-2\times0,05)^2\times(0,2-0,05)} = 4,2$$

II. معيار التطور التلقائي لمجموعة كيميائية.

1. تعريف التطور التلقائي لمجموعة كيميائية:

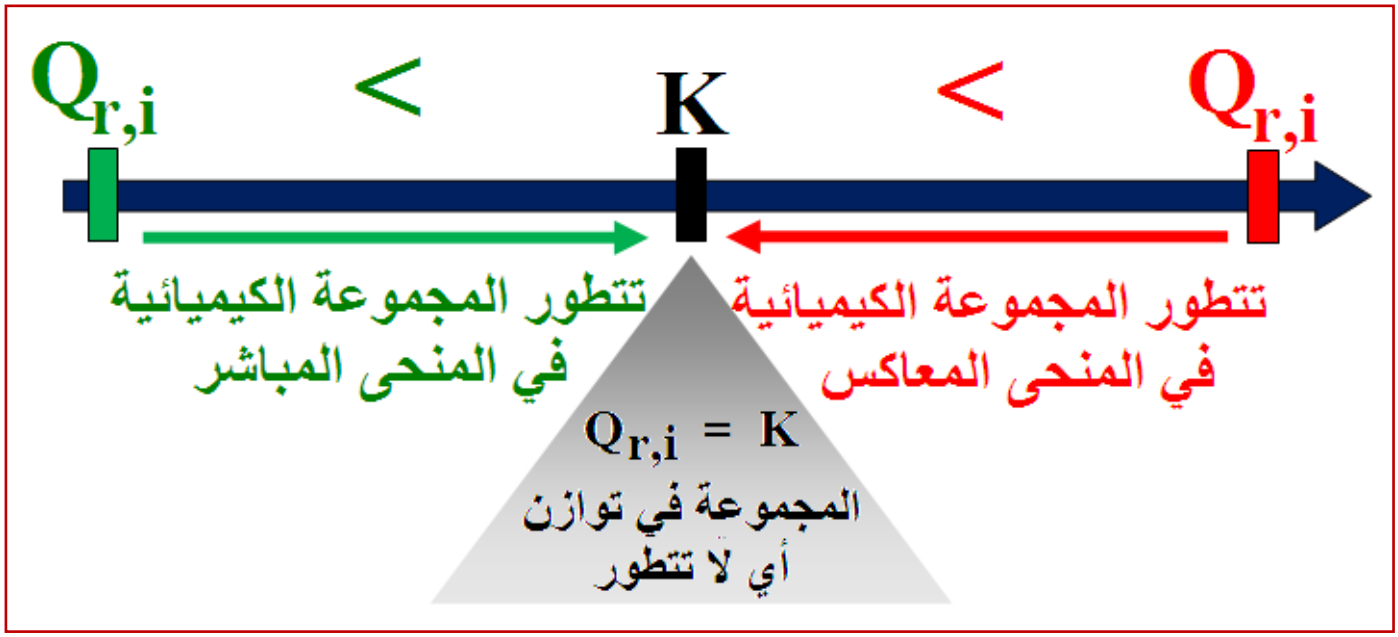
نعتبر مجموعة كيميائية في **تطور** إذا كان تركيبها يتغير مع الزمن. كما أن تطورها يكون **تلقائيا** إذا تطورت انطلاقا من حالتها البدئية دون أي تدخل خارجي، وهذا معناه أنها ليست في حالة توازن أي $Q_{r,i} \neq K$.

2. معيار التطور التلقائي لمجموعة كيميائية:

يمكن تحديد منحى التطور التلقائي لمجموعة كيميائية بمقارنة قيمة خارج التفاعل البدئي $Q_{r,i}$ مع قيمة ثابتة التوازن K. و نميز بين ثلاث حالات و هي كالتالي:

- **إذا كانت** $Q_{r,i} < K$: تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى المباشر للتفاعل.
- **إذا كانت** $Q_{r,i} > K$: تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى المعاكس للمنحى المباشر للتفاعل.
- **إذا كانت** $Q_{r,i} = K$: المجموعة في حالة التوازن و لا تتطور ظاهريا.

نلخص ما سبق في المخطط التالي:



3. تطبيقات:

أ. حالة تفاعلات حمض – قاعدة:

الأسئلة

نحضر خليطا باستعمال أحجاما من المحاليل التالية:

- $V_1=5mL$ من محلول حمض الميثانويك $HCOOH$ ذو التركيز المولي: $C_1=3.10^{-2}mol/L$.
- $V_2=10mL$ من محلول الأمونياك NH_3 ذو التركيز المولي: $C_2=8.10^{-2}mol/L$.
- $V_3=5mL$ من محلول حمض ميثانوات الصوديوم ذو التركيز المولي: $C_3=6.10^{-2}mol/L$.
- $V_4=10mL$ من محلول كلورور الأمونيوم $(NH_4^+{}_{(aq)}+Cl^-_{(aq)})$ ذو التركيز المولي: $C_4=4.10^{-2}mol/L$.

نعتبر معادلة التفاعل حمض– قاعدة: $NH_{3(aq)} + HCOOH_{(aq)} \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$

1) أعط تعبير خارج التفاعل في الحالة البدئية $Q_{r,i}$ المقرون بهذا التفاعل، ثم أحسب قيمته.
2) أعط تعبير خارج التفاعل عند التوازن ثم أحسب قيمة ثابتة التوازن.
3) حدد منحى تطور المجموعة الكيميائية.

نعطي عند 25°C: $pK_{A1}(HCOOH/HCOO^-)=3,8$; $pK_{A2}(NH_4^+/NH_3)=9,2$

الأجوبة

1) في الحالة البدئية للمجموعة الكيميائية لدينا: مع $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4$

$$Q_{r,i} = \frac{[HCOO^-]_i.[NH_4^+]_i}{[HCOOH]_i.[NH_3]_i} = \frac{\left(\frac{C_3.V_3}{V}\right).\left(\frac{C_4.V_4}{V}\right)}{\left(\frac{C_1.V_1}{V}\right).\left(\frac{C_2.V_2}{V}\right)} = \frac{C_3.V_3 \times C_4.V_4}{C_1.V_1 \times C_2.V_2}$$

أي: $Q_{r,i} = \frac{(0,06\times0,005).(0,04\times0,01)}{(0,03\times0,005).(0,08\times0,01)} = 1$

2) لدينا(البرهنة): $K = 10^{(pK_{A_2}-pK_{A_1})} = 10^{(9,2-3,8)} = 2,51.10^5$

3) بما أن $Q_{r,i} < K$ فإن المجموعة تتطور في المنحى المباشر أي في منحى تكون $NH_4^+{}_{(aq)}$ و $HCOO^-{}_{(aq)}$.

ب. حالة تفاعلات أكسدة – اختزال:

الأسئلة

نحضر خليطا باستعمال أحجاما من المحاليل التالية:

- V_1=20mL من محلول كلورور الحديد III ذو التركيز المولي: $C_1=3.10^{-2}$mol/L.
- V_2=20mL من محلول كبريتات الحديد II ذو التركيز المولي: $C_2=2.10^{-2}$mol/L.
- V_3=10mL من محلول كبريتات النحاس ذو التركيز المولي: C_3=0,10mol/L.
- 10g من مسحوق النحاس.

نعطي المزدوجتين: Cu^{2+}/Cu و Fe^{3+}/Fe^{2+}.

1) أكتب معادلة التفاعل المتوقع حدوثه بين النحاس و أيونات الحديد III.

2) أعط تعبير خارج التفاعل في الحالة البدئية $Q_{r,i}$ المقرون بهذا التفاعل، ثم أحسب قيمته.

3) حدد منحى تطور المجموعة الكيميائية علما أن قيمة ثابتة التوازن لهذا التفاعل: $K=3,8.10^{40}$

الأجوبة

1) معادلة التفاعل المتوقع حدوثه بين النحاس و أيونات الحديد III:

$$2x\ (Fe^{3+}_{(aq)} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)})$$
$$1x\ (Cu_{(s)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-)$$

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \rightleftharpoons 2Fe^{2+}_{(aq)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

2) خارج التفاعل في الحالة البدئية $Q_{r,i}$ المقرون بهذا التفاعل لدينا: مع $V = V_1 + V_2 + V_3 = 5.10^{-2}$L

$$Q_{r,i} = \frac{[Fe^{2+}]^2_i.[Cu^{2+}]_i}{[Fe^{3+}]^2_i} = \frac{\left(\frac{C_2.V_2}{V}\right)^2.\left(\frac{C_3.V_3}{V}\right)}{\left(\frac{C_1.V_1}{V}\right)^2} = \frac{(C_2.V_2)^2 \times (C_3.V_3)}{(C_1.V_1)^2 \times V}$$

أي: $Q_{r,i} = \frac{(0,02\times0,02)^2.(0,1\times0,01)}{(0,03\times0,02)^2.(0,05)} = 8,89.10^{-2}$L

3) بما أن $Q_{r,i} < K$ فإن المجموعة تتطور في المنحى المباشر أي في منحى تكون $Cu^{2+}_{(aq)}$ و $Fe^{2+}_{(aq)}$.