



الثانية باكالوريا
الكيمياء

التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

L 'évolution spontanée d'un système chimique

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

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 بالمنمذج 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 يقيس التركيز المولي الفعلي لـ ، معبر عنه بالوحدة $mol.L^{-1}$.

لا تتدخل في تعبير Q_r إلا التراكيز 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 : $K = Q_{r,eq} = \frac{[C]_{eq}^\gamma \cdot [D]_{eq}^\delta}{[A]_{eq}^\alpha \cdot [B]_{eq}^\beta}$

2-1- تحديد قيمة خارج التفاعل :

نعتبر محلولاً مائياً حجمه V ، يحتوي على ثنائي اليود $I_{2(aq)}$ وأيونات اليودور $I_{(aq)}^-$ وأيونات

ثيوكبريتات $S_2O_{3(aq)}^{2-}$ وأيونات رباعي ثيونات $S_4O_{6(aq)}^{2-}$.

هذه المجموعة مقر تفاعل أكسدة-اختزال ، معادلته : $2S_2O_{3(aq)}^{2-} + I_{2(aq)} \rightleftharpoons S_4O_{6(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^-$

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 $[I_2]_t = 0,15 mol.L^{-1}$.

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

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

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

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

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 $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

الكأس	A	B	C
V_1	10,0	5,0	1,0
V_2	10,0	10,0	1,0
V_3	10,0	20,0	10,0
V_4	10,0	1,0	1,0
الـ $pH_{\text{éq}}$	4,2	3,7	3,8

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 $[HCO_2H]_i = \frac{C \cdot V_1}{V}$

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

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

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

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

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

قيمتيهما . واستنتج قيمة $Q_{r,\text{éq}}$.

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

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

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

ندون النتائج في الجدول التالي

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

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

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

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

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

إذن التفاعل يتطور في المنحنى المباشر (المنحنى 1)

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

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

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

إذن التفاعل يتطور في المنحنى المعاكس (المنحنى 2)

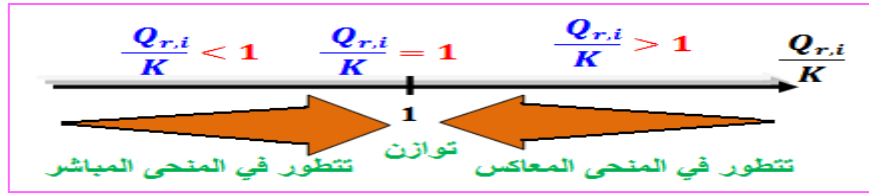
في الكأس C : لدينا $Q_{r,i} = 10 = K$ أي $\frac{[CH_3CO_2H]_i}{[CH_3CO_2^-]_i} \frac{[HCO_2^-]_i}{[HCO_2H]_i} = \frac{[CH_3CO_2H]_{eq}}{[CH_3CO_2^-]_{eq}} \frac{[HCO_2^-]_{eq}}{[HCO_2H]_{eq}}$

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

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 المنحنى الذي يجعل خارج التفاعل $Q_{r,i}$ يؤول نحو ثابتة التوازن K .
- ⊗ إذا كان $Q_{r,i} < K$: تتطور المجموعة تلقائيا في المنحنى المباشر إلى أن يصبح $Q_{r,i} = K$.
 - ⊗ إذا كان $Q_{r,i} > K$: تتطور المجموعة تلقائيا في المنحنى 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 $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}$ و $NH_4^+_{(aq)}/NH_{3(aq)}$ معادلته هي $CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+_{(aq)}$

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

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

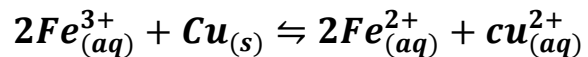
(يعتبر التفاعل كليا لأن $K > 10^4$)

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

$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \xrightleftharpoons[1]{2} CH_3COO^-_{(aq)} + NH_4^+_{(aq)}$		
تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى المباشر (1)	$\checkmark [CH_3COOH]$ $\checkmark [NH_3]$	$Q_{r,i} < K$
تتطور المجموعة تلقائيا في المنحى غير المباشر (2)	$\nwarrow [CH_3COOH]$ $\nwarrow [NH_3]$	$Q_{r,i} > K$
لا تتطور المجموعة (حالة التوازن)	تبقى التراكيز ثابتة	$Q_{r,i} = K$

3-2- تفاعل أكسدة - اختزال:

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



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

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