

## التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

## الدرس السادس

## 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.

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

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  $(\text{mol.L}^{-1})$ .

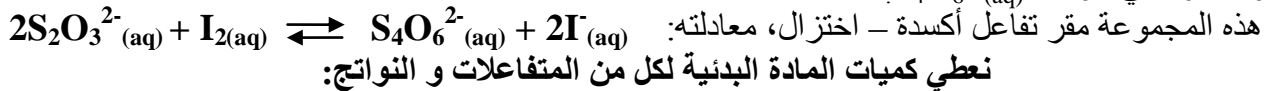
$$Q_{r, \text{éq}} = \frac{[C]_{\text{éq}}^c \cdot [D]_{\text{éq}}^d}{[A]_{\text{éq}}^a \cdot [B]_{\text{éq}}^b}$$

خارج التفاعل عند التوازن  $Q_{r, \text{éq}}$  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  $Q_{r, \text{éq}}$  بالعلاقة جانبه:

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

## 2. تحديد قيمة خارج التفاعل:

نعتبر محلولاً مائياً حجمه V، يحتوي على ثنائي اليود  $I_{2(aq)}$  وأيونات اليودور  $I_{(aq)}$  وأيونات ثيوكبريتات  $S_2O_3^{2-}$  و  $S_4O_6^{2-}$  (aq) و أيونات رباعي ثيونات  $S_4O_6^{2-}$  (aq). هذه المجموعة مقر تفاعل أكسدة – اختزال، معادلته:



نعطي كميات المادة البدئية لكل من المتفاعلات و النواتج:

$$n(S_4O_6^{2-})_i = 0,02 \text{ mol} \quad \text{و} \quad n(I)_{i=0,50 \text{ mol}} \quad \text{و} \quad n(S_2O_3^{2-})_i = 0,30 \text{ mol} \quad \text{و} \quad n(I_2)_i = 0,20 \text{ mol}$$

(1) أعط تعبير خارج التفاعل المقرون بهذا التفاعل.

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

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

نضع الجدول الوصفي أولاً:

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

$$Q_r = \frac{[S_4O_6^{2-}] \cdot [I^-]^2}{[S_2O_3^{2-}]^2 \cdot [I_2]} = \frac{0,02 \times 0,50^2}{0,30^2 \times 0,20} = 0,28$$

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

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

## II. معيار التطور التلقائي لمجموعة كيميائية.

### 1. تعريف التطور التلقائي لمجموعة كيميائية:

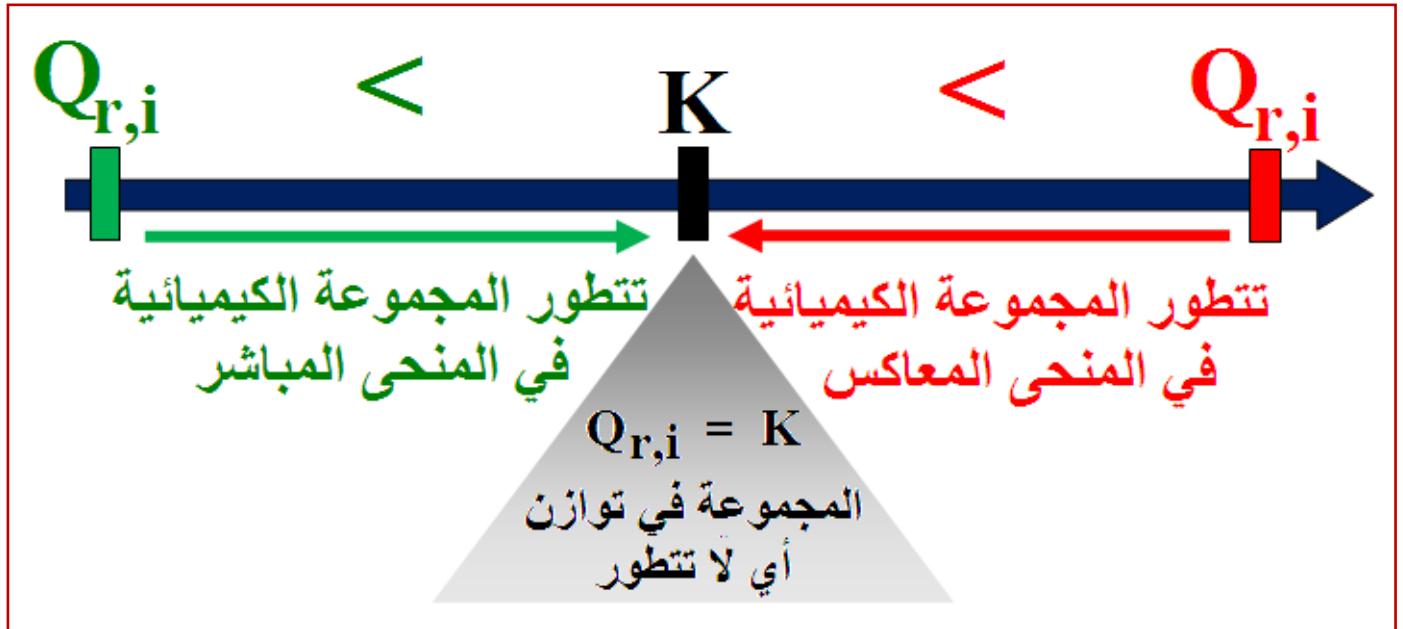
نعبر مجموعة كيميائية في تطور إذا كان تركيبها يتغير مع الزمن. كما أن تطورها يكون تلقائيا إذا تطورت انطلاقا من حالتها البدئية دون أي تدخل خارجي، وهذا معناه أنها ليست في حالة توازن أي  $Q_{r,i} \neq K$ .

### 2. معيار التطور التلقائي لمجموعة كيميائية:

يمكن تحديد منحنى 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 المنحنى المباشر للتفاعل.
- ♦ إذا كانت  $Q_{r,i} > K$ : تتطور المجموعة تلقائيا في المنحنى المعاكس للمنفى 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:

- ♦  $V_1=5\text{mL}$  من محلول حمض الميثانويك  $\text{HCOOH}$  ذو التركيز المولي:  $C_1=3.10^{-2}\text{mol/L}$ .
  - ♦  $V_2=10\text{mL}$  من محلول الأمونياك  $\text{NH}_3$  ذو التركيز المولي:  $C_2=8.10^{-2}\text{mol/L}$ .
  - ♦  $V_3=5\text{mL}$  من محلول حمض ميثانوات الصوديوم ذو التركيز المولي:  $C_3=6.10^{-2}\text{mol/L}$ .
  - ♦  $V_4=10\text{mL}$  من محلول كلورور الأمونيوم  $(\text{NH}_4^+(\text{aq})+\text{Cl}^-(\text{aq}))$  ذو التركيز المولي:  $C_4=4.10^{-2}\text{mol/L}$ .
- نعتبر معادلة التفاعل حمض - قاعدة:  $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCOOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq})$

(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 منحنى تطور المجموعة الكيميائية.

نعطي عند  $25^\circ\text{C}$ :  $pK_{A1}(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)=3,8$  ;  $pK_{A2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9,2$

## الأجوبة

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

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{HCOO}^-]_i \cdot [\text{NH}_4^+]_i}{[\text{HCOOH}]_i \cdot [\text{NH}_3]_i} = \frac{\left(\frac{C_3 \cdot V_3}{V}\right) \cdot \left(\frac{C_4 \cdot V_4}{V}\right)}{\left(\frac{C_1 \cdot V_1}{V}\right) \cdot \left(\frac{C_2 \cdot V_2}{V}\right)} = \frac{C_3 \cdot V_3 \times C_4 \cdot V_4}{C_1 \cdot V_1 \times C_2 \cdot V_2}$$

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

(2) لدينا (البرهنة):  $K = 10^{(pK_{A2} - pK_{A1})} = 10^{(9,2 - 3,8)} = 2,51 \cdot 10^5$

(3) بما أن  $Q_{r,i} < K$  فإن المجموعة تتطور في المنحى المباشر أي في منحى تكون  $\text{HCOO}^-_{(aq)}$  و  $\text{NH}_4^+_{(aq)}$ .

ب. حالة تفاعلات أكسدة – اختزال:

## الأسئلة

نحضر خليطا باستعمال أحجاما من المحاليل التالية:

♦  $V_1 = 20\text{mL}$  من محلول كلورور الحديد III ذو التركيز المولي:  $C_1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$ .

♦  $V_2 = 20\text{mL}$  من محلول كبريتات الحديد II ذو التركيز المولي:  $C_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$ .

♦  $V_3 = 10\text{mL}$  من محلول كبريتات النحاس ذو التركيز المولي:  $C_3 = 0,10 \text{mol/L}$ .

♦ 10g من مسحوق النحاس.

نعطي المزوجتين:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  و  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

(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:  $K = 3,8 \cdot 10^{40}$

## الأجوبة

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



(2) خارج التفاعل في الحالة البدئية  $Q_{r,i}$  المقرون بهذا التفاعل لدينا: مع  $V = V_1 + V_2 + V_3 = 5 \cdot 10^{-2} \text{L}$

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

$$Q_{r,i} = \frac{(0,02 \times 0,02)^2 \cdot (0,1 \times 0,01)}{(0,03 \times 0,02)^2 \cdot (0,05)} = 8,89 \cdot 10^{-2} \text{L أي:}$$

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