



الثانية باكوريا  
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 المنمذج بالتفاعل التالي :  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

حيث توجد المتفاعلات ( A و B ) والنواتج ( C و D ) في محلول مائي و  $\alpha$  ،  $\beta$  ،  $\gamma$  ،  $\delta$  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  $C_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}$  و  $HCOOH_{(aq)}/HCOO^-_{(aq)}$  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

$$V_1 + V_2 + V_3 + V_4$$

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

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

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

ندون النتائج في الجدول التالي

C	B	A	الكأس
3,8	3,7	4,2	الـ pH <sub>éq</sub>
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 .

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

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

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 )

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

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

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 )

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

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

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

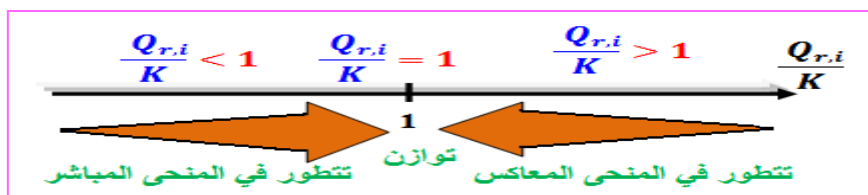
لتوقع منحنى التطور التلقائي لمجموعة كيميائية نستعمل كمعيار مقارنة خارج التفاعل  $Q_{r,i}$  مع ثابتة التوازن  $K$  .

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 تلقائياً في المنحى المباشر إلى أن يصبح  $Q_{r,i} = K$  .

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

• إذا كان  $Q_{r,i} = K$  : لا تتطور المجموعة تلقائياً 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  $K = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 2,5 \cdot 10^4$

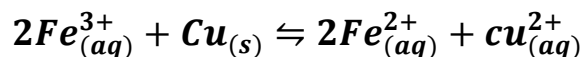
( يعتبر التفاعل كلياً لأن  $K > 10^4$  )

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 ....