

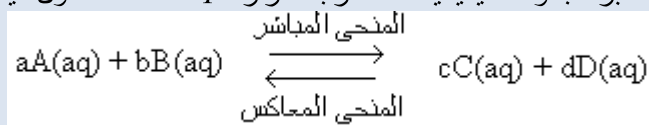
## التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

### Evolution spontanée d'un système chimique

#### ( I ) خارج التفاعل (تذكير)

##### 1 - خارج التفاعل و ثابتة التوازن

لنعتبر مجموعة كيميائية، عند درجة حرارة  $T$ ، خاضعة لتحول كيميائي يعبر عنه بالمعادلة:



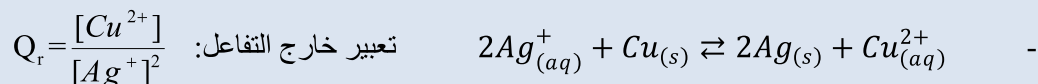
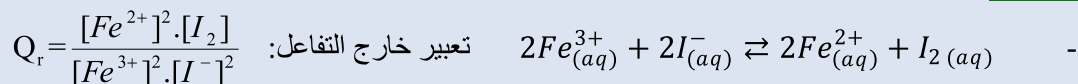
ونعبر عن خارج التفاعل الموافق لمعادلة هذا التفاعل:  $Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

$Q_r$  مقدار بدون وحدة، ويشير الرمز  $[X]$  إلى التركيز الفعلي للنوع  $X$ ، معبر عنه بـ  $mol.l^{-1}$ .

تتدخل في تعبير  $Q_r$  تراكيز الأنواع الكيميائية المذابة فقط ولا تؤخذ بعين الاعتبار تراكيز الأنواع الكيميائية الصلبة والغازية غير المذابة والمذيب.

في حالة توازن مجموعة كيميائية، نرمز لخارج التفاعل بـ  $Q_{r, \text{éq}}$  حيث يأخذ قيمة  $K$  لا تتعلق بالتركيز البدئية تسمى ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل.  $K$  بدون وحدة وتتعلق فقط بدرجة الحرارة  $T$ .

#### 2 - أمثلة



#### ( II ) معيار التطور التلقائي لمجموعة

##### 1 - تعريف

الحالة البدئية لمجموعة كيميائية هي حالة المجموعة مباشرة بعد مزج الأنواع الكيميائية التي تدخل في التحول الكيميائي، أي قبل بداية التفاعل الكيميائي. نرمز لخارج التفاعل في الحالة البدئية بـ  $Q_{r,i}$ .

نسمي التطور التلقائي تطور يحدث بدون تدخل خارجي. وعندما تتطور المجموعة تلقائياً مع مرور الزمن نحو حالة التوازن تؤول قيمة  $Q_r$  نحو قيمة ثابتة التوازن  $K$ .  $Q_{r, \text{éq}} = K$ .

##### 2. استنتاج

- إذا كان  $Q_{r,i} < K$  تتطور المجموعة تلقائياً في المنحى المباشر للمعادلة الكيميائية إلى أن يصبح  $Q_{r,i} = K$ .
- إذا كان  $Q_{r,i} > K$  تتطور المجموعة تلقائياً في المنحى العكس للمعادلة الكيميائية إلى أن يصبح  $Q_{r,i} = K$ .
- إذا كان  $Q_{r,i} = K$  تكون المجموعة في توازن ولا تخضع لأي تطور.

#### III / تطبيقات معيار التطور التلقائي

##### 1 / حالة تفاعل حمض-قاعدة

##### 1.1 - نشاط تجريبي

نحضر خليط باستعمال أحجام المحاليل التالية:

-  $V_1 = 5,0 \text{ mL}$  من محلول حمض الميثانويك ذي التركيز  $C_1 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

-  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  من محلول كلورور الأمونيوم ذي التركيز  $C_2 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

-  $V_3 = 5,0 \text{ mL}$  من محلول ميثانوات الصوديوم ذي التركيز  $C_3 = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

-  $V_4 = 10,0 \text{ mL}$  من محلول الأمونياك ذي التركيز  $C_4 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

نعتبر معادلة التفاعل حمض-قاعدة:  $HCOOH + NH_3 \rightleftharpoons HCOO^- + NH_4^+$

أ- إ عط تعبير خارج التفاعل في الحالة البدئية  $Q_{r,i}$  باعتبار حمض الميثانويك كمتفاعل. ثم أحسب قيمته

ب- إ عط تعبير خارج التفاعل عند التوازن ثم أحسب قيمة ثابتة التوازن  $K$ .

ج- حدد منحى تطور المجموعة الكيميائية.

معطيات:  $NH_4^+/NH_3$  :  $pK_{A2} = 9,2$  و  $HCOOH / HCOO^-$  :  $pK_{A1} = 3,8$

##### 2.1 - استثمار

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{HCOO}^-]_0 \cdot [\text{NH}_4^+]_0}{[\text{HCOOH}]_0 \cdot [\text{NH}_3]_0} = \frac{C_3 \cdot V_3}{V} \times \frac{C_2 \cdot V_2}{V} = \frac{C_3 \cdot V_3 \cdot C_2 \cdot V_2}{C_1 \cdot V_1 \cdot C_4 \cdot V_4}$$

$$Q_{r,i} = \frac{6,0 \cdot 10^{-2} \times 5,0 \cdot 10^{-3} \times 4,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3}}{3,0 \cdot 10^{-2} \times 5,0 \cdot 10^{-3} \times 8,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3}} = 1 \text{ ت ع:}$$

ب -

$$K = Q_{r,eq} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{eq} \cdot [\text{NH}_4^+]_{eq}}{[\text{HCOOH}]_{eq} \cdot [\text{NH}_3]_{eq}}$$

$$K = \frac{[\text{HCOO}^-]_{eq} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{HCOOH}]_{eq}} \times \frac{[\text{NH}_4^+]_{eq}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \cdot [\text{NH}_3]_{eq}} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

$$K = 10^{-3,8} / 10^{-9,2} = 10^{5,4} = 2,51 \cdot 10^5 \text{ ت ع:}$$

ج - بما أن  $K > Q_{r,i}$  فإن المجموعة الكيميائية تتطور في المنحى المباشر حيث تزداد كمية مادة  $\text{HCOO}^-$  و  $\text{NH}_4^+$  وتنقص كمية مادة  $\text{HCOOH}$  و  $\text{NH}_3$ .

## 2/ حالة تفاعل أكسدة-اختزال

### 1.2 - نشاط تجريبي

نحضر مجموعة كيميائية تتكون من:

-  $V_1 = 20 \text{ mL}$  من محلول كلورور الحديد III ذي التركيز  $C_1 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

-  $V_2 = 20 \text{ mL}$  من محلول كبريتات الحديد II ذي التركيز  $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

-  $V_3 = 10 \text{ mL}$  من محلول كبريتات النحاس ذي التركيز  $C_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

- 10g من مسحوق النحاس.

نعطي المزدوجتين:  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

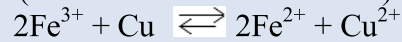
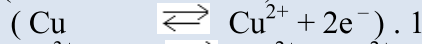
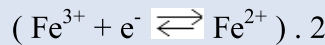
أ - أكتب معادلة تفاعل المتوقع حدوثه بين النحاس و أيونات الحديد III  $\text{Fe}^{3+}$ .

ب - أحسب خارج التفاعل في الحالة البدئية  $Q_{r,i}$  الموافق لمعادلة لهذا التفاعل.

ج - حدد منحى تطور المجموعة الكيميائية علما أن ثابتة التوازن لهذا التفاعل  $K = 3,8 \cdot 10^{40}$ .

### 2.2 - استثمار

أ - معادلة تفاعل المتوقع حدوثه بين النحاس و أيونات الحديد III  $\text{Fe}^{3+}$ .



ب - خارج التفاعل في الحالة البدئية  $Q_{r,i}$  الموافق لمعادلة لهذا التفاعل.

$$V = V_1 + V_2 + V_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ L: لدينا}$$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_i^2 \cdot [\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Fe}^{3+}]_i^2}$$

$$Q_{r, \text{initial}} = (C_2 \cdot V_2 / V)^2 \cdot (C_3 \cdot V_3 / V) / (C_1 \cdot V_1 / V)^2 = (C_2 \cdot V_2)^2 \cdot (C_3 \cdot V_3 / V) / (C_1 \cdot V_1)^2$$

$$Q_{r, \text{initial}} = (2,0 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3})^2 \times (1,0 \cdot 10^{-1} \times 10 \cdot 10^{-3} / 5,0 \cdot 10^{-2}) / (3,0 \cdot 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3})^2 = 8,89 \cdot 10^{-3}$$

ج - منحى تطور المجموعة الكيميائية علما أن ثابتة التوازن لهذا التفاعل  $K = 3,8 \cdot 10^{40}$ .

بما أن  $Q_{r,i} < K$  فإن المجموعة الكيميائية تتطور في المنحى المباشر للمعادلة الكيميائية



## تمرين تطبيقي

- نحضر في كأس (1) خليطا من 10ml من محلول كبريتات الحديد  $(Fe^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq))$  تركيزه  $[Fe^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} mol.l^{-1}$  و 10ml من محلول كبريتات الحديد  $(2Fe^{3+}(aq) + 3SO_4^{2-}(aq))$  تركيزه  $[Fe^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} mol.l^{-1}$ .
- نحضر في كأس (2) خليطا من 10ml من محلول ثنائي اليود  $I_2(aq)$  تركيزه  $[I_2] = 1,0 \cdot 10^{-3} mol.l^{-1}$  و 10ml من محلول يودور البوناسيوم  $(K^+(aq) + I^-(aq))$  تركيزه  $[I^-] = 5,0 \cdot 10^{-1} mol.l^{-1}$ .
- نخلط محتوى الكأسين (1) و (2) في الكأس (3).

1/ أكتب معادلة التفاعل أكسدة-اختزال بين أيونات الحديد III و أيونات يودور  $I^-(aq)$

2/ أحسب قيمة خارج التفاعل في الحالة البدئية  $Q_{r,i}$

3/ استنتج منحنى تطور المجموعة الكيميائية. نعطي ثابتة التوازن  $K = 6,0 \cdot 10^4$

## الحل



$$Q_{r,i} = \frac{\left(\frac{1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}}\right)^2 \cdot \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}}}{\left(\frac{1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}}\right)^2 \cdot \left(\frac{5,0 \cdot 10^{-1} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}}\right)^2} = 1,6 \cdot 10^{-2} \quad \text{ت ع} \quad Q_{r,i} = \frac{[Fe^{2+}]^2 \cdot [I_2]}{[Fe^{3+}]^2 \cdot [I^-]^2} \quad /2$$

3/ بما أن  $Q_{r,i} < K$  واعتبار معيار التطور التلقائي، تتطور المجموعة في المنحنى المباشر، أي منحنى تكون ثنائي اليود:

