الحركية الكيميائية

مقدمة:

عند حدوث تفاعل كيميائي لابد وأن يستغرق مدة زمنية محدودة خلالها تتطور المتفاعلات والنواتج بحيث تختفي المتفاعلات وتتكون النواتج. وتختلف المدة الزمنية لتطور المتفاعلات والنواتج من تفاعل إلى آخر.
من خلال هذه المدة الزمنية يمكن لنا أن نصنف التفاعلات الكيميائية إلى:
ـ تفاعلات سريعة. مثل

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \quad (\text{تخليق الماء})$$

ـ تفاعلات بطيئة.
هذا النوع من التفاعلات يتم دراسته في الحركية الكيميائية .
أمثلة : التفاعل بين فوق أوكسيد الهيدروجين وأيونات اليودور في وسط حمضي :

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O$$

تأثير أيونات البرمنغنات على حمض الإيثان ثنائي ويك في وسط حمضي :

$$2MnO_4^{2-} + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

ـ تفاعلات لا متناهية في البطء
التفاعل بين ثنائي الأوكسجين وثنائي الهيدروجين .

I ـ سرعتا تكون ناتج واختفاء متفاعل.

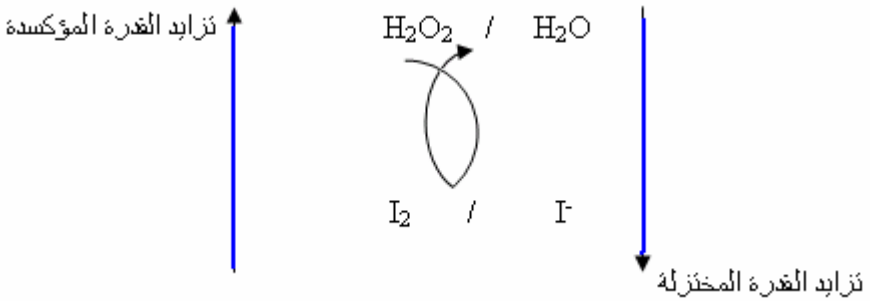
الهدف من الدراسة الحركية للتفاعلات الكيميائية هو دراسة التطور الحاصل خلال الزمن لمرور المجموعة المتفاعلة من الحالة البدئية إلى الحالة النهائية ، والوسيلة التي تمكننا من ذلك هي التعرف على سرعتي تكون ناتج أو اختفاء متفاعل .

1 ـ سرعة تكون جسم. أكسدة أيونات I^- بالماء الأوكسيجيني H_2O_2 في وسط حمضي .

تمرين :

1 ـ نمزج في كأس عند التاريخ t=0 :
* 5ml من محلول مائي ليودور البوتاسيوم ذي تركيز مولي $1,0.10^{-2}mol/l$
*5ml من محلول محمض للماء الأوكسجيني حيث $[H_2O_2] = 0,20mol/l$
1 ـ 1 أحسب ، عند t=0 ، التركيز المولي للأيونات I^- ايونات اليودور في الخليط ونرمز لها $[I^-]_0$
التركيز المولي لأيونات اليودور في الخليط والذي حجمه V= 10ml :
$[I^-]_0 = CV_1 / V$ بحيث أن $C= 10^{-2}mol/l$ و $V_1=5ml$
$[I^-]_0 = 5.10^{-3}mol/l$
1 .2 ـ أكتب نصفي المعادلة الإلكترونية للمزدوجتين مؤكسد ـ مختزل المتواجدتين . استنتج المعادلة الحصيلة للتفاعل .
نعطي $\pi^0_{H2O2/H2O} = 1,77V$ و $\pi^0_{I2/I-} = 0,54V$
حسب قاعدة غاما يمكن للماء أن يؤكسد أيونات اليودور لأن H_2O_2 مؤكسد أقوى من I_2

$$\pi^0_{H2O2/H2O} < \pi^0_{I2/I-}$$



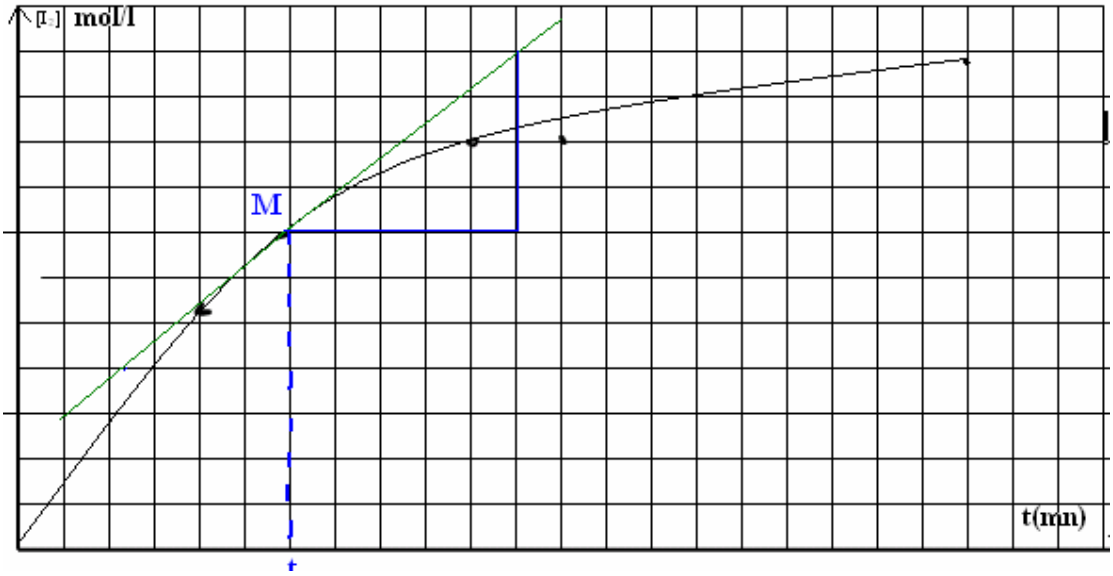
وهكذا نكتب المعادلة الحصيلة

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O$$
$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e$$
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2H_2O$$

عند مزج المحلولين يتبين من خلال المعادلة الحصيلة أنه يحدث تفاعل كيميائي بين المزدوجتين
H_2O_2 / H_2O و I^- / I_2
حيث يصبح لون الخليط بنيا مما يدل على تكون اليود .
2 ـ لتحديد تركيز ثنائي اليود المتكون يمكن اعتماد طريقة مقارنة لون الخليط مع عينات ذات تراكيز معروفة ومحضرة مسبقا لتلعب دور العيار . عند القيام بهذه العملية نحصل على القياسات التالية:

t(min)	1	2	3	4	5	6	7
$[I_2]$ mmol/l	0,28	0,51	0,70	0,82	0,93	1,00	1,05

2 . 1 ـ خط المنحنى $[I_2] = f(t)$ باستعمال السلم 1min ↔ 2cm الأفاصيل
0,1mmol/l ↔ 1cm الأراتيب



2.2 ـ السرعة المتوسطة لتكون ثنائي اليود
نعرف السرعة المتوسطة لتكون ثنائي اليود بين اللحظتين t_1 و t_2 :

$$V_m(I_2) = \frac{[I_2]_2 - [I_2]_1}{t_2 - t_1}$$

وحدة السرعة في الحركية الكيميائية : $mol.l^{-1}.s^{-1}$ أو $mol.l^{-1}.min^{-1}$ أو $mol.l^{-1}.h^{-1}$.
تطبيق : أحسب السرعة المتوسطة لتكون ثنائي اليود بين اللحظتين t_1=2min و t_2=6min

يلاحظ أن السرعة المتوسطة تساوي قيمة المعامل الموجه للمستقيم المار من النقطتين $M_1(t_1)$ و $M_2(t_2)$

3.2 ـ السرعة اللحظية لتكون ثنائي اليود

تعريف : السرعة اللحظية هي نهاية السرعة المتوسطة عندما يتناهى المجال الزمني $t_2 - t_1$ نحو الصفر . وتسمى كذلك السرعة اللحظية سرعة تكون ثنائي اليود .

$$v(I_2)_1 = lim_{\Delta t \to 0} \frac{[I_2]_2 - [I_2]_1}{\Delta t} = \left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_1$$

مبيانيا :

تساوي السرعةاللحظية لتكون ثنائي اليود عند اللحظة t_1 المعامل الموجه لمماس المنحنى الممثل للدالة $[I_2] = f(t)$ عند النقطة M_1 ذات الأفصول t_1 .

تطبيق أحسب قيمة السرعة اللحظية عند t=0 و t=4min .

تعميم :

إذا كان P نوعا كيميائيا يتكون خلال تفاعل كيميائي . نعرف السرعة المتوسطة لتكون الناتج P بين اللحظتين t_1 وt_2 بالعلاقة التالية :

$$v_m = (|P|_1 - |P|_2) / (t_2 - t_1)$$

ونعرف كذلك سرعة تكون الناتج P عند اللحظة t بالعلاقة التالية :

$$v(P) = (d[P] / dt)$$

وتحدد مبيانيا بحساب المعامل الموجه لمماس المنحنى $[P] = f(t)$ عند اللحظة t .

2 ـ سرعة اختفاء جسم . دراسة التفاعل بين أيونات اليودور وايون بيروكسوثنائي كبريتات .

$(2K^+ + S_2O_8^{2-})$ و $(K^+ + I^-)$.

عند t=0 نقوم بمزج المحلولين بيروكسوثنائي كبريتات البوتاسيوم حجمه V_1=100ml وتركيزه C_1=0,2mol/l وبودور البوتاسيوم حجمه V_2=100ml وتركيزه C_2=0,4mol/l . يحدث تفاعل بين المزدوجتين مؤكسد ـ مختزل ونحصل على الخليط S

$\pi_0(I_2/I^-)$=0,54V و $\pi_0(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$= 2,01V

معادلة التفاعل الذي سيحدث بين المزدوجتين :

فحسب جهدي الأكسدة والاختزال نستنتج أن :

ـ المؤكسد $S_2O_8^{2-}$ أقوى من I_2 وأن المختزل I^- أقوى من SO_4^{2-}

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow SO_4^{2-}$$
$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$
$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow SO_4^{2-} + I_2$$

لتتبع خطوات هذا التفاعل البطيء والكلي نعاير I_2 المتكون بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم حيث يتم تفاعل سريع $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$ وذلك بتتبع الخطوات التالية :

في لحظات مختلفة نأخذ عينة V_s ونغمرها في الماء البارد لكي تنخفض درجة حرارة الوسط التفاعلي مما سيؤدي إلى انخفاض في سرعة التفاعل (لتوقيف التفاعل) .

معادلة المعايرة:

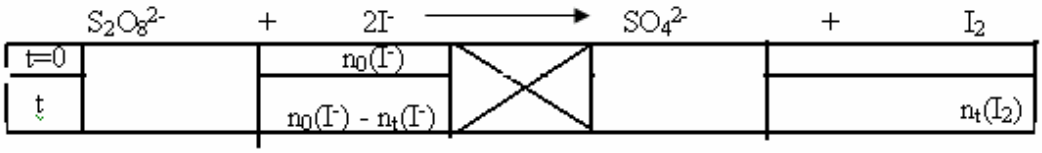
$$I_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

هذه الطريقة تمكننا من تحديد تركيز اليود I_2 بدلالة الزمن بحيث نأخذ على رأس كل خمس دقائق عينة حجمها V_s=5ml من الخليط S . ونقوم بمعايرة اليود المتكون بواسطة محلول تيوكبريتات الصوديوم ذي التركيز المولي C_r=0,05mol/l . عند التكافؤ $n(S_2O_3^{2-}) = 2n(I_2)$ و نعلم أن $n(I_2) = C_r V_R$ فنستنتج أن :

$[I_2] = C_r V_R / 2V_s$ بحيث V_r حجم ثيوكبريتات الصوديوم المضاف عند التكافؤ.

للحصول على تركيز ايونات اليودور المختفية خلال التفاعل بين أيونات اليودور وايونات بيروكسوثنائي كبريتات .

حساب تركيز أيونات I^- المتبقية في اللحظة t



كمية مادة ايونات اليودور المتبقية خلال التفاعل :

$n_0(I^-) - n_t(I^-)=2\ n_t(I_2)$ أي أن $n_t(I^-) = n_0(I^-) -2\ n_t(I_2)$

بالنسبة للتركيز المولي :

$[I^-]_t = C_2/2 - 2\ [I_2]_t$

النتائج المحصل عليها خلال المعايرة :

الزمن(min) t	0	2,5	5	10	15	20	30
V_r(ml)	0	1,9	3,44	5,92	7,74	9,14	11,16
(mol/l) $[I_2]$	0	$9,5.10^{-3}$	$17,2.10^{-3}$	$29,6.10^{-3}$	$38,7.10^{-3}$	$45,7.10^{-3}$	$55,8.10^{-3}$
$[I^-]$ Mol/l	0,2	0,181	0,1656	0,1408	0,1226	0,1086	0,0884

التمثيل المبياني لتغيرات $[I^-]=f(t)$

السلم

$1cm \leftrightarrow 0.02 mol/l$

$1cm \leftrightarrow 2 min$

3 – 1 السرعة المتوسطة لإختفاء أيونات اليودور

نعرف السرعة المتوسطة لإختفاء أيونات اليودور بين اللحظتين t_1 و t_2 :

$$V_m = \frac{[I^-]_2 - [I^-]_1}{t_2 - t_1}$$

$v_m(I^-) = -\Delta[I^-]/\Delta t$ مبيانيا تساوي السرعة المتوسطة لإختفاء أيون اليودور بين اللحظتين t_1 وt_2مقابل المعامل الموجه للقاطع M_1M_2 للمنحنى الذي يمثل $[I^-]=f(t)$ عند النقطة M_1 ذات الأفصول t_1 والنقطة M_2 ذات الأفصول t_2 .

2.3. السرعة اللحظية لإختفاء أيونات اليودور

تعريف : السرعة اللحظية هي نهاية السرعة المتوسطة عندما يتناهى المجال الزمني $t_2 - t_1$ نحو الصفر . وتسمى كذلك السرعة اللحظية سرعة لإختفاء أيونات اليودور.

$$v(I^-)_1 = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{[I^-]_2 - [I^-]_1}{\Delta t} = -\left(\frac{d[I^-]}{dt}\right)_1$$

مبيانيا نلاحظ كذلك أن سرعة اختفاء ايون اليودور عند اللحظة t_1 ، مقابل المعامل الموجه لمماس المنحنى $[I^-]=f(t)$ عند النقطة M_1 ذات الأفصول t_1

3.3 – تعميم :

إذا كان R نوعا كيميائيا يختفي خلال تفاعل كيميائي . نعرف السرعة المتوسطة لإختفاء R بين اللحظتين t_1 وt_2 بالعلاقة التالية :

$$V_m = -\frac{[R]_1 - [R]_2}{t_2 - t_1}$$

ونعرف كذلك سرعة اختفاء المتفاعل R عند اللحظة t بالعلاقة التالية : $v(R) = -\left(\frac{d[R]}{dt}\right)$

وتحدد مبيانيا بحساب المعامل الموجه لمماس المنحنى $[R]=f(t)$ عند اللحظة t .