

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



المادة : سطوح و حفر

المحاضرة : ٤٣ / عملي /

{{{ A to Z مكتبة }}}}

مكتبة A to Z Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960





عملي مقرر السطوح والحفز

جامعة طرطوس

السنة الرابعة

كلية العلوم

د: مروة رباح

قسم الكيمياء

التجربة الثالثة

حملمة خلات الميتيل في الأوساط الحمضية

HYDROLYSIS OF METHYL ACETATE IN ACIDIC MEDIA

الهدف من التجربة:

دراسة حرکية تفاعل حلمة خلات الميتيل في وسط حمضي، وتعيين مرتبة التفاعل وثابت السرعة لتفاعل الحفزي.

الأجهزة والمواد المستخدمة:

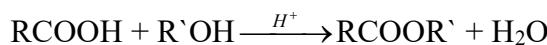
منظم حراري مائي، ارلينماير (دورق مخروطي) سعة 250 ml عدد 2، ارلينماير سعة 125 ml، ماصة سعة 5 ml، ماصة سعة 10 ml، ميقاتية، أنبوب أسطواني مدرج سعة 100 ml، سحاحة سعة 25 ml عدد 2، حوض زجاجي، أنبوب اختبار عدد 2. محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.2N، محلول حمض كلور الماء عياري تركيزه 0.5M، خلات الميتيل النقي، محلول مشعر فينول فتالئين، جليد مبروش.

مقدمة نظرية:

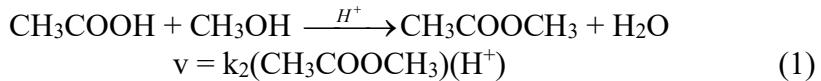
تحلله الاستيرات عموماً وفق التفاعل العكسي التالي:



وحيث أن الوسط مائي فإن التفاعل المباشر يكون مرتبة أولى والعكسي مرتبة ثانية، وهو تفاعل بطيء جداً، ولكن يمكن تسريع التفاعل بوجود حفازات حمضية، ويكون التفاعل العكسي في مرحلة التفاعل الأولى صغيراً، ويمكن كتابة التفاعل في هذه الحالة بالشكل الآتي:



تكون حركة التفاعل بوجود الحمض من المرتبة الثانية. فمثلاً عند حلمة استر خلات الميتييل بوجود حفاز حمضي (مثل حمض كلور الماء) ينتج حمض الخل، ولهذا يزداد تركيز H^+ أثناء سير التفاعل وعندئذ يكون التفاعل ذاتي الحفاز، وتعطى علاقة السرعة بالشكل التالي:



* إذا كان تركيز خلات الميتييل البدائية (في اللحظة $t = 0$) هو a وتركيز الحفاز الحمضي c فإنه بعد مضي زمناً قدره t يستهلك مقدار x mol/l من الاستير ويشكل المقدار عينه من حمض الخل ومن ثم يصبح تركيز الاستير $(a-x)$ mol/l وتركيز الحمض الكلي، تركيز الحفاز الحمضي وحمض الخل الناتج، $(c+x)$ mol/l، وتؤول علاقة السرعة بشكلها التقاضلي إلى ما يلي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(c + x) \quad (2)$$

وبعزل المتغيرات والمكاملة بالتجزئة نحصل على ما يلي:

$$= (a + c) k_2 t \quad (3)$$

$$\frac{a(c + x)}{c(a - x)} \ln$$

ويلاحظ من هذه العلاقة أن رسم $\ln \frac{a(c + x)}{c(a - x)}$ بدلالة الزمن t ينتج خطأً مستقيماً ميله يساوي $(a + c)k_2$ ، ومنه يمكن حساب ثابت السرعة k_2 .

** إذا كان تركيز الحفاز كبيراً فإن تغير تركيز H^+ يكون صغيراً بالنسبة لتغير تركيز الاستير، وتؤول علاقة السرعة إلى علاقة تفاعل من المرتبة الأولى ظاهرياً، أي أن:

$$v = k_{app}(CH_3COOCH_3) \quad (4)$$

حيث $k_{app} = k_2(H^+)$ ، وتؤول علاقة السرعة بشكلها التقاضلي إلى ما يلي:

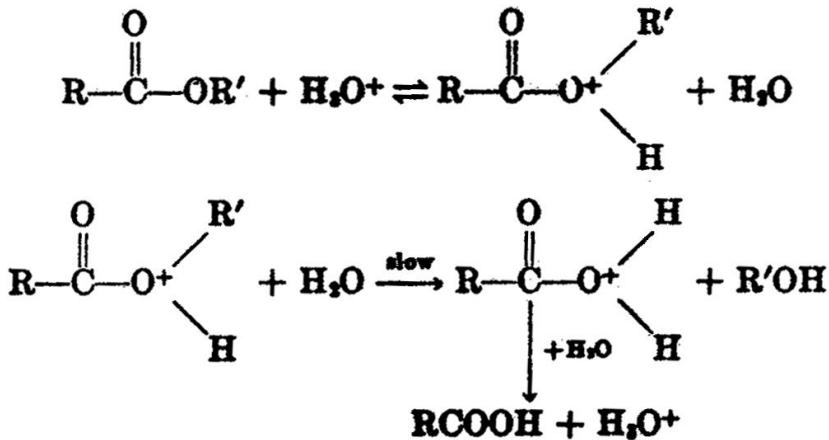
$$\frac{dx}{dt} = k_{app}(a - x) \quad (5)$$

وبعزل المتغيرات والمكاملة، بعد ملاحظة أنه عندما $t = 0$ يكون $x = 0$ ، نحصل على العلاقة التالية:

$$\ln a / (a - x) = k_{app}t \quad (6)$$

وبالتالي عند رسم $\ln a / (a - x)$ بدلالة الزمن t ينتج خطأً مستقيماً ميله يساوي k_{app} .

تحلله الإستيرات في وسط حمضي عموماً وفق ما يلي: يضم الاستير الشاردة H^+ لإعطاء استير مبرتن سريع والذي بدوره يتفاعل مع الماء ببطء ليشكل الغول والحمض الكربوكسيلي المبرتن، ويتفاعل الأخير مع جزيئة ماء التي تأخذ البروتون ليشكل H_3O^+ والحمض الكربوكسيلي الموافق كما يلي:



وتكون سرعة التفاعل المستنيرة من هذه الآلية هي:

$$v = k_1(\text{RCOO}^+ \text{HR}') = k_1 K(\text{RCOOR}')(\text{H}_3\text{O}^+) = k_2(\text{RCOOR})(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (7)$$

حيث يكون من التوازن الأول $(\text{RCOOR}') = K(\text{RCOOR})(\text{H}_3\text{O}^+)$ و $k_{\text{app}} = k_1 K$

طريقة العمل:

- 1- اغسل الساحة جيداً بالماء المقطر، ثم بمحلول هيدروكسيد الصوديوم M 0.2 ثم املأها بعده بمحلول هيدروكسيد الصوديوم M 0.2 حتى العلامة صفر.
- 2- خذ ml 150 من محلول حمض كلور الماء 0.5M في ارلينماير سعة 250 ml وضعها في المنظم الحراري عند الدرجة 25°C، وانتظر مدة 15 min حتى بلوغ التوازن الحراري.
- 3- خذ بواسطة ماصة ml 10 من خلات الميتيل في أنبوب اختبار، ثم ضعها في المنظم الحراري عند الدرجة 25°C، وانتظر مدة 15 min حتى بلوغ التوازن الحراري.
- 4- خذ بواسطة ماصة ml 5 من حمض كلور الماء 0.5M وضعها في ارلينماير سعة 125 ml، وأضف إليها ml 25 ماءً مقطرًا، ثم أضف 3-4 نقاط من مشعر الفينول فتالين وعاليها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم M 0.2، وذلك لمعرفة العيارية الدقيقة

ل محلول هيدروكسيد الصوديوم المستخدم، ول يكن V_x ml حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم للمعايرة.

- ضع في الارلينماير 50 ml ماءً مقطرًا وضعها في حمام ثلجي.
- خذ بواسطة أنبوب مدرج ml 60 ماءً مقطرًا واسكبها في ارلينماير سعتها 250 ml، وأضف إليها ml 60 من حمض كلور الماء العياري (M 0.5)، وحرك جيداً، ثم ضعها في المنظم الحراري عند الدرجة 25°C، وانتظر مدة 15 min حتى بلوغ التوازن الحراري. خذ بواسطة ماصة نظيفة وجافة ml 5 من خلات الميتييل التقية واسكبها فوق المزيج وشغل الميقاتية عندما ينسكب نصف الخلات فوق محلول الحمضى، وحالما تنتهي من الإضافة خض المزيج جيداً. بسرعة خذ من المزيج المتفاعل ml 5 بواسطة ماصة واسكبها في الارلينماير الحاوية على الماء المقطر والمبردة في حمام ثلجي (الخطوة السابقة)، وهذا يساعد على إبطاء التفاعل بشكل كبير، ثم أضف بضع قطرات من محلول مشعر الفينول فتالين وعابر بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، وحدد الحجم اللازم للمعايرة.
- بعد مضي عشر دقائق على بداية التفاعل خذ بواسطة ماصة ml 5 من مزيج التفاعل، الموجود في الحمام المائي عند الدرجة 25°C، وعابرها بالطريقة السابقة ذاتها، وكرر العملية كل عشر دقائق وسجل حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم للمعايرة في كل مرة وذلك في الجدول التالي:

t (min)	V_{NaOH} (ml)	t (min)	V_{NaOH} (ml)
0		60	
10		70	
20		80	
30		90	
40		100	
50		110	

(إن هيدروكسيد الصوديوم اللازم للمعايرة يعابر الحفاز حمض كلور الماء والذي يكون ثابتاً بالإضافة إلى حمض الخل الناتج عن التفاعل).

الحسابات والنتائج:

1- احسب تركيز خلات الميتييل الابتدائي a وبوحدة M في اللحظة صفر من العلاقة التالية:

$$a = (V \cdot d / M) (1000 / V_s) = 5000d / MV_s$$

حيث تمثل V حجم خلات الميتييل المأخوذة للتفاعل وتساوي 5 ml و d الوزن النوعي لخلات الميتييل وتساوي 0.9273 g / ml عند الدرجة 25°C و M الكتلة الجزيئية لخلات الميتييل وتساوي 74.08 g/mol و V_s حجم مزيج التفاعل الكلي (125 ml)

2- أوجد عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم المستخدم من العلاقة:

$$N = 5x0.5 / V_x$$

حيث تمثل V_x حجم هيدروكسيد الصوديوم اللازم لمعايرة 5 ml من محلول حمض كلور الماء العياري (0.5 M).

3- احسب تركيز حمض الخل المتشكل أو خلات الميتييل المستهلكة في التفاعل عند الزمن t من العلاقة التالية:

$$x_t = N(V_t - V_0) / 5$$

حيث تمثل N نظامية محلول هيدروكسيد الصوديوم المعينة بمعاييرتها بمحلول حمض كلور الماء العياري (من الخطوة 4).

و V_t حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المستهلكة في اللحظة t .

و V_0 حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المستهلكة في اللحظة 0 = 0.

4- احسب تركيز خلات الميتييل غير المتفاعلة في الزمن t والتي تساوي $(a - x)$ بواحدة Mol/l .

5- احسب تركيز حمض كلور الماء البدائي C بواحدة M وذلك بتطبيق علاقه مور، علماً أن الحجم الكلي للمزيج تساوي 125 ml.

6- أكمل الجدول (1).

7- ارسم بيانيًّا $\ln a / (a - x)$ بدلالة الزمن t ، بفرض أن التفاعل من المرتبة الأولى، إذا نتج خط مستقيم يمر من المبدأ، احسب ميل هذا الخط وثابت السرعة الظاهري للتفاعل الحفري.

8- ارسم الخط البياني $\ln \frac{a(c+x)}{c(a-x)}$ بدلالة الزمن t ، إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية

ينتج خط مستقيم يمر من المبدأ ميله يساوي $m = (a + c)k_2$ ، ثم احسب ثابت سرعة التفاعل الحفزي $.k_2$.

t (min)	x (M)	$a-x$ (M)	$c+x$ (M)	$\ln a/(a-x)$	$\ln \frac{a(c+x)}{c(a-x)}$
0					
10					
20					
30					
40					
50					
60					
70					
80					
90					
100					
110					

9- نقش الخطوط البيانية الناتجة، وبين فيما إذا كان التفاعل من المرتبة الأولى ظاهرياً أو من المرتبة الثانية ذاتي الحفز.

10- بناءً على ما تجده في الفقرة السابقة احسب ثابت السرعة بالطريقة الحسابية، بتطبيق العلاقة (6) أو العلاقة (3)، وقارنها مع القيمة الناتجة بيانيًّا.



عملي مقرر السطوح والحفز

جامعة طرطوس

السنة الرابعة

كلية العلوم

د: مروة رباح

قسم الكيمياء

التجربة الرابعة

التفاعل الحفزي لiodide الأسيتون في الأوساط الحمضية

ACID-CATALYZED REACTION OF ACETONE WITH IODINE

الهدف من التجربة:

دراسة حركية تفاعل يوديد الأسيتون ذاتي الحفز بوجود حمض مختلف.

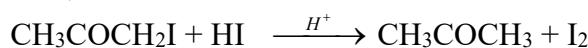
الأجهزة والمواد المستخدمة:

منظم حراري مائي، ميزان حرارة، دورق حجمي سعة 250 ml عدد 2، ماصة سعة 5 ml عدد 2، ميقاتية، أنبوب أسطواني مدرج سعة 25ml عدد 2، ماصة سعة 25 ml، سحاحة سعة 25 ml عدد 2، ارلينيمایر سعة 250 ml عدد 2.

محلول بي كربونات الصوديوم 0.1N، محلول اليود 0.1N في محلول يوديد البوتاسيوم 4wt%， محلول حمض الكبريت 0.5M، محلول حمض الأزوت 1M، محلول ثيو كبريتات الصوديوم 0.1N، أسيتون نقي.

مقدمة نظرية:

يتفاعل اليود مع الأسيتون بوجود حمض وفق التفاعل التالي:



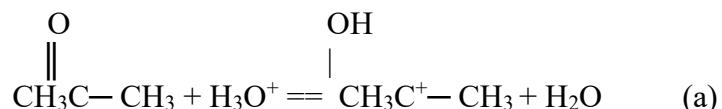
ينتج عن التفاعل حمض يود الماء كامل التشريد ومن ثم فإن تركيز H^+ يزداد أثناء سير التفاعل، أي أن تركيز الحفاز يزداد مع مرور الزمن ولهذا تدعى أمثل هذه التفاعلات بالتحفيز الذاتي.

بيَّنت التجربة أنَّ سرعة التفاعل تتعلق بتركيز كل من الأسيتون والحمض ولا تتعلق بتركيز اليود وتأخذ الشكل التالي:

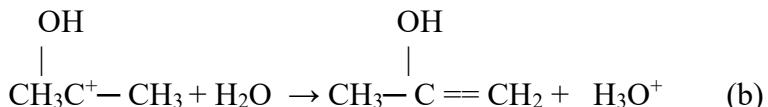
$$v = k(CH_3COCH_3)(H^+) \quad (1)$$

فالتفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لكل من الأسيتون والحمض ومن المرتبة صفر بالنسبة لليود، أي أنَّ المرتبة الكلية للتفاعل هي المرتبة الثانية، ولتفسير ذلك وضعت الآلية التالية:

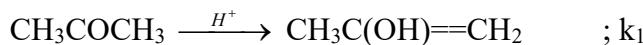
- تحدث أولاً عملية برترنة للأسيتون وتشكل شاردة كاربونيوم:



- تفاعل شاردة الكاربونيوم مع الماء لتعطي الشكل الائيني للأسيتون وفق ما يلي:

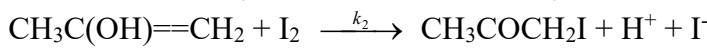


بجمع التفاعلين a و b نجد أنَّ الأسيتون يتحول إلى الشكل الائيني بوجود H^+ :



وهذا التحول يكون بطبيأً وهو المحدد للسرعة.

- يتفاعل الشكل الائيني مع اليود بسرعة وفق ما يلي:

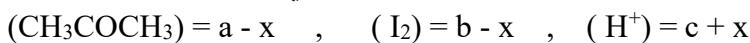


بما أنَّ المرحلة البطيئة هي المحددة للسرعة فإنَّ سرعة التفاعل تتعلق بتركيز الأسيتون والشاردة الحمضية، ولا تتعلق بتركيز اليود الذي يتفاعل في المرحلة السريعة، وهذا يؤكد أنَّ الأمثلال ستويومترية في معادلة التفاعل لا تتعلق بحركية التفاعل.

إذا كانت التراكيز البدائية (في اللحظة $t = 0$) للمواد المتفاعلة هي:



فإنه عند الزمن t يتفاعل من كل من الأسيتون واليود المقدار $x \text{ mol/l}$ ، ويزاد تركيز الشاردة الحمضية بالمقدار نفسه، وتُصبح التراكيز في الزمن t تساوي:



وتُؤكِّل العلاقة (1) إلى الشكل التفاضلي التالي:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)(c + x) \quad (2)$$

عزل المتغيرات ونكمال بالتجزئة فنحصل على ما يلي:

$$\begin{aligned}
 &= \frac{dx}{(a-x)(c+x)} k_2 dt = \frac{1}{(a+c)} \left[\frac{1}{c+x} - \frac{1}{a-x} \right] dx \\
 &= (a+c) k_2 t \quad (3) \frac{a(c+x)}{c(a-x)} \ln
 \end{aligned}$$

توضح هذه العلاقة أن رسم $\ln \frac{a(c+x)}{c(a-x)}$ بدلالة الزمن t يعطي خطًا مستقيماً ميله يساوي

$m = (a+c)k_2$ ومنه نحسب ثابت السرعة.

طريقة العمل:

- اغسل الساحة جيداً بالماء المقطر ثم بقليل من محلول ثيو كبريتات الصوديوم (0.1N)، ثم املأها بمحلول ثيو كبريتات الصوديوم واضبطها على الصفر.
- خذ بواسطة أنبوب مدرج ml 25 من محلول بي كربونات الصوديوم (0.1N) وضعها في ارلينماير سعة ml 250.
- خذ بواسطة ماصة نظيفة (أو أنبوب مدرج) ml 25 من محلول اليود 0.1N في يوديد البوتاسيوم 4wt% وضعها في دورق حجمي سعة ml 250، أضف إلى هذا الدورق ml 25 من محلول حمض الآزوت 1M ثم أضف ماءً مقطرًا حتى تصل سوية المزيج في الدورق الحجمي إلى ما دون الإشارة العليا بمقدار 7-10 ml، ثم ضع الدورق في المنظم الحراري عند الدرجة 25°C لمدة خمس عشرة دقيقة.
- خذ بواسطة ماصة نظيفة ml 5 من الأسيتون النقي واسكبها بسرعة في مزيج الدورق الحجمي، وشغل الميقاتية لحظة انتهاء إضافة الأسيتون، حيث تعتبر بداية الزمن، وأضف إلى المزيج ماءً مقطرًا حتى تصل سوية المزيج إلى علامة .250 ml.
- خض المزيج جيداً وبسرعة، وخذ منه فوراً بواسطة الماصة ml 25 وصبها فوق الارلينماير الحاوية على محلول بي كربونات الصوديوم وأعد الدورق إلى المنظم الحراري، وعاير بواسطة محلول ثيو كبريتات الصوديوم 0.1N وسجل الحجم اللازم .V° ml ولتكن

6- بعد عشر دقائق خذ بواسطة الماصة ml 25 من المزيج وعايره كما في الخطوة السابقة، وسجل الحجم اللازم للمعايرة.

7- كرر عملية المعايرة السابقة كل عشرة دقائق، وسجل في كل مرة حجم محلول محلول ثيو كبريتات الصوديوم 0.1N اللازم للمعايرة، وذلك في الجدول التالي:

t (min)							
V (ml)							

8- أعد إجراء التجربة باستعمال محلول حمض الكبريت M 0.5، بدلاً من محلول حمض الآزوت.

الحسابات والنتائج:

اتم الخطوات التالية من أجل الحمضين المستخدمين.

4- احسب عدد مولات الأسيتون الموجودة في ml 250 مزيج وذلك من العلاقة التالية: $n = V \cdot d / M$

حيث تمثل V حجم الأسيتون المأخوذ ml (5)، و d كثافة الأسيتون وتساوي .(58 g / mol) و M كتلته الجزيئية (0.79 g / ml).

وبالتالي يكون تركيز الأسيتون الأولي، a، بوحدة mol / l هو:

$$a = 1000n / 250 = 4n \text{ mol/l}$$

5- احسب التركيز الأولي للحمض، c، بوحدة mol / l من قانون مور:

$$c = N_1 V_1 / V_2 = 1 \times 25 / 250 = 0.1M$$

6- احسب كمية الأسيتون المستهلكة (المتفاعلة) x mol/l أو كمية اليود المتفاعلة عند الزمن t من العلاقة التالية:

$$x = \frac{(V_0 - V_t)}{25} \times \frac{0.1}{2}$$

حيث تمثل V_0 حجم محلول ثيو كبريتات الصوديوم اللازم للمعايرة عند $t = 0$

و V_t حجم محلول ثيو كبريتات الصوديوم اللازم للمعايرة عند الزمن t .

7- رتب النتائج في الجدول التالي:

t (min)	0	10	20	30	40	50	60
V (ml)							
x (M)							
a-x (M)							
c-x (M)							

$\ln \frac{a(c+x)}{c(a-x)}$							
$k_2(M^{-1}min^{-1})$							

- 5- ارسم الخط البياني $\ln \frac{a(c+x)}{c(a-x)}$ بدلالة t وأحسب ميل الخط المستقيم الناتج m ومنه $k_2 = m / (a + c)$ حيث
- 6- احسب k_2 من تطبيق العلاقة (3) عند مختلف الأرمنة، ثم أحسب المتوسط.
- 7- قارن بين قيم k_2 المعنية بيانياً مع تلك المعنية حسابياً، ماذا تستنتج؟
- 8- قارن بين قيم k_2 المحسوبة من أجل الحمضين المستخدمين.
- 9- اعتماداً على قيم ثوابت السرعة الناتجة من أجل الحفازين الحمضين، هل التحفيز حمضي نوعي أم حمضي عام؟
- 10- اكتب تفاعل اليود مع ثيو كبريتات الصوديوم وزانها بطريقة التفاعلات النصفية.