

كلية العلوم

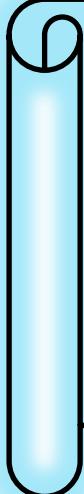
القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة



١

المادة : حركية التفاعلات الكيميائية



المحاضرة : الرابعة / عملي /

{{{ A to Z مكتبة }}}}

مكتبة A to Z Facebook Group



كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية :



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

الأحد : 2023/11/19 الأحد : 2023/11/26	عملٌ حركيٌّ لِـ التفاعلات الكيميائية	الجلسة الرابعة 4
د: مروة رياح	تحديد المراتب الجزئية والمرتبة الكلية لتفاعل ثيو كبريتات الصوديوم مع حمض الكبريت DETERMINATION OF PARTIAL AND TOTAL ORDERS OF THE REACTION OF SODIUM THIOSULPHATE WITH SULPHURIC ACID	قسم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2023 - 2024

على جميع الطلاب التقيد بمواعيد الجلسات العملية، إضافةً لضرورة الالتزام والتقييد بقواعد السلامة المخبرية في كل جلسة

الهدف من التجربة:

تحديد مرتبة التفاعل وحساب ثوابت سرعة التفاعل وأزمنة نصف التفاعل.

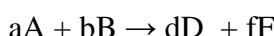
الأدوات والمواد المستخدمة:

أنابيب اختبار عدد 10، حامل أنابيب، ماصة سعة 10 ml، ميقاتية، مقياس مدرج سعة .25 ml

محلول ثيو كبريتات الصوديوم N 0.1، حمض الكبريت N 2.

مقدمة نظرية:

تختلف سرعة التفاعلات الكيميائية اختلافاً كبيراً فيما بينها ويعبر عادةً عن سرعة التفاعل الكيميائي بتغيير تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة عن التفاعل في واحدة الزمن بواحدة mol/l.s أو M/s. تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي مع تراكيز المواد المتفاعلة مرفوعة إلى قوى مناسبة تدعى بمرتبة التفاعل للمادة المعتبرة، فمن أجل التفاعل الافتراضي التالي:



يمكن أن نعبر عن قانون السرعة بالشكل:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d(D)}{dt} = k C_A^x C_B^y \quad (1)$$

حيث تمثل:

k ثابت سرعة التفاعل وهو يتغير بتغيير درجة الحرارة ولكنه مستقل عن تغيير تراكيز المواد المتفاعلة. تدعى x و y بمراتب التفاعل الجزئية للمادة المتفاعلة A و B على التوالي، ومجموعها يدعى بمرتبة التفاعل الكلية ($n = x + y$).

إذا كانت سرعة التفاعل ثابتة بالنسبة لـ تغيير تركيز إحدى المواد المتفاعلة فإن مرتبة الجزئية لهذه المادة تكون مساوية الصفر. فمثلاً إذا كانت مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة B تساوي الصفر وكانت مرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة للمادة A هي الواحدة فإن سرعة التفاعل تعطى بالعلاقة التالية:

$$v = k C_A C_B^0 = k C_A \quad (2)$$

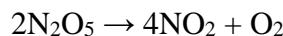
والمرتبة الكلية للتفاعل هي المرتبة الأولى ($n = 1$).

أما إذا كانت سرعة التفاعل لا تتعلق بتغيير تركيز A وكانت المرتبة الجزئية بالنسبة للمادة B هي الثانية فإن سرعة التفاعل يُعبر عنها بالعلاقة:

$$v = k C_A^o C_B^2 = k C_B^2 \quad (3)$$

والمرتبة الكلية للتفاعل هي المرتبة الثانية ($n = 2$).

إن عبارة السرعة وثابت السرعة ومرتبة التفاعل مقادير تجريبية بحثة لا يمكن التنبؤ عنها من الأمثل الستيكيومترية التي تظهر في معادلة التفاعل الإجمالية، مثل على ذلك تفاعل تفكك حماسي أكسيد ثنائي الأزوت N_2O_5 التالي:



حيث وُجد تجريبياً أنه تفاعل من المرتبة الأولى لأن سرعة التفاعل تأخذ الشكل التالي:

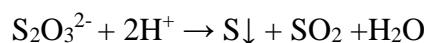
$$v = k C_{N_2O_5} \quad (4)$$

نلاحظ مما سبق أن مرتبة التفاعل هي التي تحكم بسرعة التفاعل.

سوف ندرس في هذه التجربة سرعة تفاعل الأكسدة والإرجاع الذي يحدث لمحلول ثيو كبريتات الصوديوم بوجود حمض الكبريت، حيث يمكن تحديد سرعة التفاعل من قياس الزمن اللازم لظهور العكر في أنبوب التفاعل:



أو بالشكل الشاردي:



ويُعبر عن سرعة التفاعل بالعلاقة التالية:

$$v = k C_{S_2O_3^{2-}}^x C_{H^+}^y \quad (5)$$

وفي هذه التجربة يمكن دراسة تغيير سرعة

التفاعل بتغيير تركيز الماء المتفاعل وذلك عن طريق قياس الزمن اللازم لترسيب مقدار معين من الكبريت (مقدار يمكن جعله ثابتاً)، أو بداية ظهور العكر، وبالتالي فإن سرعة التفاعل تتناسب في هذه الحالة عكساً مع الزمن اللازم للحصول على المقدار المترتب من الكبريت أو بداية ظهور العكر (أو طرداً مع مقلوب الزمن) ومن النتائج التي يمكن الحصول عليها يمكن تعين مرتبة التفاعل المذكور.

- إذا كان تركيز الحمض ثابتاً وأن تركيز الثيو كبريتات في اللحظة t هو $C_{S_2O_3^{2-}}$ مقدراً بـ mol/l فإن

سرعة التفاعل، العلاقة (5)، تؤول إلى الشكل التالي:

$$v = -\frac{dC_{S_2O_3^{2-}}}{dt} = k_{app} C_{S_2O_3^{2-}}^x \quad (6)$$

فإذا كان هذا التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لمادة الثيو كبريتات أي ($x = 1$) يكون:

$$-\frac{dC_{S_2O_3^{2-}}}{C_{S_2O_3^{2-}}} = k \cdot dt$$

وبالتكاملة ينتج ما يلي:

$$\ln \frac{C_o}{C} = k \cdot t \quad (7)$$

حيث C_o هو ثابت التكامل، ومن الشروط البدائية عندما $t = 0$ يكون تركيز الثيو كبريتات مساوياً C_o ، ويكون تركيز الثيو كبريتات في اللحظة t من العلاقة (7) هو:

$$C = C_o e^{-kt} \quad (8)$$

بأخذ لوغارتم طرفي العلاقة (6) نحصل على:

$$\log v = \log k + x \log C_{S_2O_3^{2-}} \quad (9)$$

وبرسم المقدار $\log v$ أو $\log \frac{1}{t}$ بدلالة $\log C_{S_2O_3^{2-}}$ نحصل على خط مستقيم ميله يساوي x الذي يعبر عن مرتبة التفاعل، ونقطة تقاطعه مع محور $\log v$ تعطي القيمة $\log k$ ومنها نحسب k .
- إذا كان تركيز الثيو كبريتات ثابتاً باعتبار أن تركيزه كبيراً فإن التغيير النسبي لتركيزه مهملاً. فيمكن كتابة عبارة السرعة له بالشكل التالي:

$$v = -\frac{dC_{H_2SO_4}}{dt} = k'(H_2SO_4)^y \Rightarrow \log v = \log k' + y \log(H_2SO_4) \quad (10)$$

إذا كانت المرتبة الجزئية للتفاعل بالنسبة لحمض الكبريت صفرًا فإن سرعة التفاعل تبقى ثابتة بتغيير تركيز الحمض، وتؤول العلاقة (10) عند $y=1$ إلى ما يلي:

$$\begin{aligned} -d(H_2SO_4) &= k' dt \\ (H_2SO_4) &= -k't + C_o \end{aligned} \quad (11)$$

حيث C_o ثابت التكامل ويساوي التركيز البدائي لحمض الكبريت، و عند رسم (H_2SO_4) بدلالة t نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $-k'$.

طريقة العمل التجاريبي:

1- خذ خمسة أنابيب اختبار ونظفها جيداً ورتبيها على حامل أنابيب ثم صب فيها المحاليل التالية:

رقم الأنابيب	1	2	3	4	5
$(ml)V_{Na_2S_2O_3}$	1	2	3	4	5
$(ml)V_{H_2O}$	4	3	2	1	0

2- أضف إلى الأنابيب الأول 5 ml من محلول حمض الكبريت 2N وشغل الميقاتية من بدء الإضافة وعَيَّنَ الزَّمْنَ اللازم لظهور العكر.

3- أعد التجربة السابقة على الأنابيب الأربع الباقية وفي كل تجربة ثبت تركيز محلول الحمض القياسي (2 N).

4- سجل في كل تجربة الزمن اللازم لظهور العكر.

5- رتب النتائج في جدول كالتالي:

جدول (1) تفاعل حمض الكبريت مع تراكيز مختلفة من $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

رقم الأنبوب	t (s)	$s^{-1} V = \frac{1}{t}$	$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$\log (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
1			5	4	1		
2			5	3	2		
3			5	2	3		
4			5	1	4		
5			5	0	5		

6- كرر التجربة السابقة بجميع خطواتها مثبتاً تركيز الثيو كبريتات (5 ml) بتركيز

(0.1 N) مغيّراً تركيز حمض الكبريت وفق ما يلي:

رقم الأنبوب	1	2	3	4	5
(ml) $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	1	2	3	4	5
(ml) $V_{\text{H}_2\text{O}}$	4	3	2	1	0

جدول (2) تفاعل ثيو كبريتات الصوديوم مع تراكيز مختلفة من H_2SO_4

رقم الأنبوب	t (sec)	$s^{-1} \frac{1}{t}$	$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	(H_2SO_4)	$\log(\text{H}_2\text{SO}_4)$
1			1	4	5		
2			2	3	5		
3			3	2	5		
4			4	1	5		
5			5	0	5		

الحسابات:

1- احسب تركيز الثيو كبريتات وحمض الكبريت في الأنابيب الخمسة بعد إضافة الماء المقطر وفقاً لقانون مور لكل التجارب.

2- احسب $\frac{1}{t}$ من أجل كل تراكيز الثيو كبريتات الصوديوم وتراكيز الحمض.

3- احسب $\log 1/t$ و $\log(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ثم ارسم الشكل البياني الدال على:

▪ تغير $\log 1/t$ بدلالة $\log(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ من الجدول (1).

▪ تغير السرعة بتغير تركيز حمض الكبريت من الجدول (2).

- 4- عَيْنِ مَرْتَبَةِ التَّفَاعُلِ لِكُلِّ مِنْ الْثِيُورِ كَبْرِيَاتِ الصُّوْدِيُومِ وَ حَمْضِ الْكَبِيرِيتِ مِنْ مَيْلِ الْخَطِّ الْمُسْتَقِيمِ النَّاتِجِ، ثُمَّ الْمَرْتَبَةِ الْكُلِّيَّةِ لِلتَّفَاعُلِ، وَ اكْتُبْ عَلَاقَةَ السُّرْعَةِ.
- 5- احْسِبْ أَزْمَنَةَ نَصْفِ التَّفَاعُلِ.