تجارب في كيمياء الحركية والحفز

التجربة الرابعة / دراسة حركية تفاعل أحادي كاذب

مقدمة

تتحلل خلات الميثيل (الإستر) في محلول مائي بشكل بطيء جداً وفقاً للتفاعل التالي :

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3OH$$

ويمكن زيادة السرعة باستعمال عامل مساعد وهو الحامض (مثل حمض الكلور كما **في تجربتنا هذه** أو حمض الكبريت كما في تجربتنا اللاحقة – تجربة خمسة - حيث يبقى تركيزه ثابتاً في التفاعل). ووجود الماء في هذا التفاعل يكون في حالة زيادة عن الكمية اللازمة، وتركيزه يبقى ثابتاً تقريباً أثناء التفاعل، وبالتالي فإن سرعة التفاعل تحسب من تركيز الخلات فقط وبالتالي فإن التفاعل يعتبر من الرتبة الأولى. وهذا التفاعل يدعى بالتفاعل الكاذب (pseudo reaction) لأنه يرى أنه من الرتبة الثانية أو أنه يعتمد على تركيز الماء والخلات **<u>والحقيقة أنه لا يعتمد إلا على تركيز الخلات</u>** لذلك سمي بالتفاعل الكاذب أو تفاعل أحادي الرتبة كاذب.

وإذا نظرنا لمعادلة التفاعل :

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{HCl} CH_3COOH + CH_3OH$$

نرى أن التفاعل قد يكون من الرتبة الثانية وبالتالي فإن معدل سرعة التفاعل تعتمد على تركيز الماء والخلات :

$$rate = k\ [CH_3COOCH_3][H_2O]$$

وقد وجد أن الماء يكون كبيراً بحيث أن التغير في تركيزه قليل جداً لذا فإنه يمكن تحويل معدل سرعة التفاعل للشكل التالي :

$$rate = k'[CH_3COOCH_3]$$

حيث (k') ثابت سرعة التفاعل الكاذب والذي يمثل :

$$k' = k\ [H_2O]$$

- إن كمية حامض الخليك(CH_3COOH) المتكونة في نهاية التفاعل سنرمز لها بالرمز (V_∞) وهي تكافئ التركيز الابتدائي (a) لخلات الميثيل وفقاً للتفاعل :

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{HCl} CH_3COOH + CH_3OH$$

- وإن كمية هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) المستخدمة في المعايرة والمعادلة لكمية (HCl) الكلية سنرمز لها بالرمز (V_0).
- وإن كمية الخلات (x) المتبقية عند زمن (t) تحسب من حجم القاعدة الكلي المستخدم للمعايرة (V_t) مطروحا منه حجم القاعدة المستخدم لمعايرة الحمض فقط (V_0) أي أن :

$$x = V_t - V_0$$

- ويمكن معرفة كمية الخلات (a) التي ابتدأنا بها التفاعل من العلاقة :

$$a = V_\infty - V_0$$

- وبالتالي فإن كمية الخلات المتبقية (a-x) بعد زمن (t) تحسب من العلاقة :

$$a - x = (V_\infty - V_0) - (V_t - V_0)$$
$$a - x = V_\infty - \cancel{V_0} - V_t + \cancel{V_0}$$
$$a - x = V_\infty - V_t$$

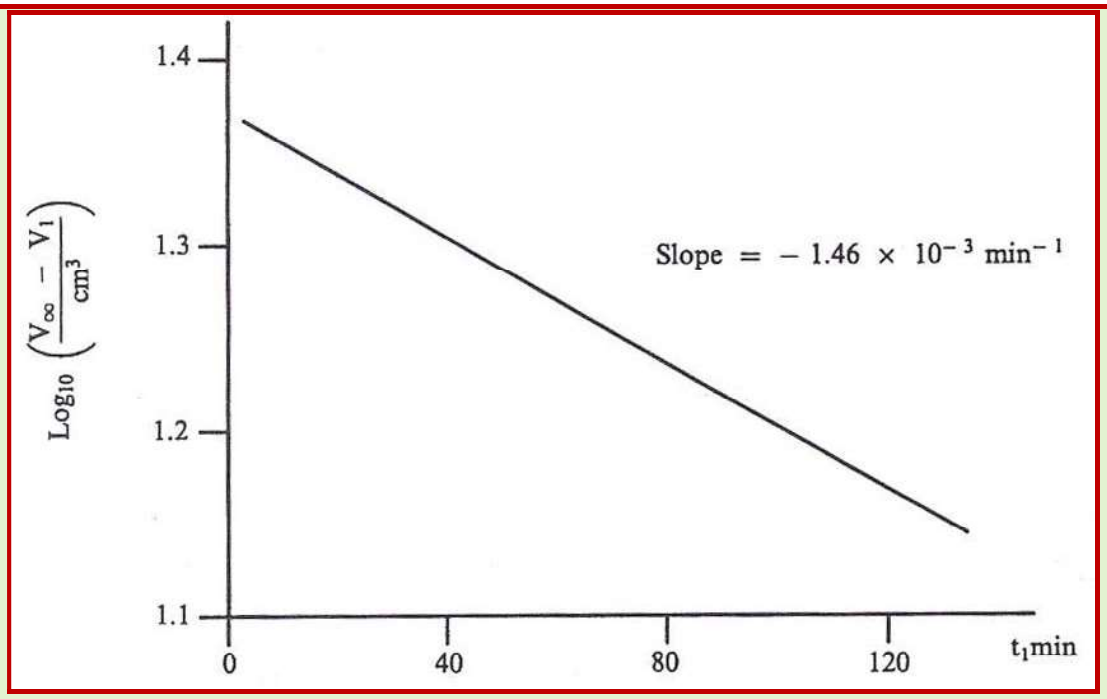
وباستخدام قانون الرتبة الأولى $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}\right)$ الذي يؤول في هذه التجربة إلى الصورة $\left(k = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}\right)$ والتي نجعلها على صورة خط مستقيم كالتالي :

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$
$$\frac{k\,t}{2.303} = \frac{\cancel{t} \times \cancel{2.303}}{\cancel{t} \times \cancel{2.303}}\log\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$
$$\left(\frac{k}{2.303}\right)t = \log\frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$
$$\left(\frac{k}{2.303}\right)t = \log(V_\infty - V_0) - \log(V_\infty - V_t)$$
$$\Rightarrow \log(V_\infty - V_t) = \left(\frac{-k}{2.303}\right)t + \log(V_\infty - V_0)$$

وبرسم العلاقة $\left(\log(V_\infty - V_t) = \left(\frac{-k}{2.303}\right)t + \log(V_\infty - V_0)\right)$ بتمثيل $(\log(V_\infty - V_t))$ على محور الصادات، والزمن (t) على محور السينات نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (k/2.303 -) (شكل ١).

من قيم (k) الثابتة تقريباً من الجدول السابق يظهر جلياً أن التفاعل من الرتبة الأولى.

وبما أن العلاقة هي علاقة خطية فإن التفاعل من الرتبة الأولى.



شكل (١)

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

التجربة الرابعة / دراسة حركية تفاعل أحادي كاذب

أهداف التجربة

١) حساب قيمة k "ثابت سرعة التفاعل بيانياً" عند درجات حرارة :

(30, 40, 50 °C)

٢) حساب قيمة طاقة التنشيط برسم العلاقة بين (log k) و (1/T) .

الأدوات والمواد المطلوبة في التجربة

أولاً/ الكيماويات والمحاليل

١) (0.1 N NaOH)

٢) (0.1 N HCl)

٣) دليل الفينولفثالين (Ph.Ph)

ثانياً / الأدوات

١) ميزان حساس

٢) سحاحة

٣) ماصة

٤) دورق مخروطي

٥) "قنينة تفاعل"

٦) حمام مائي ذي درجات حرارة مختلفة "30, 40 , 50 °C".

٧) قنينة حجمية (Volumetric flask) ذات أحجام (250 ml, 1000 ml).

الحسابات اللازمة لتحضير المحاليل المطلوبة

أولاً/ تحضير (0.1 N) من NaOH

$$m_{NaOH} = N.\ Ew.\ V_L$$

$$m_{NaOH} = 0.1\ N\ (eq\ L^{-1}) \times \left(\frac{40\ g\ mol^{-1}}{1\ eq\ mol^{-1}}\right) \times 1\ L$$

$$m_{NaOH} = 4\ g$$

ثانياً) الحجم اللازم أخذه من قارورة حمض (HCl) المركزة لتحضير محلول تركيزه (0.1 N) في حجم قدره (1000 ml) :

$$V_{HCl}(ml) = \frac{N.\ Ew.V_{ml}}{\%\ \times\ d\ \times\ 1000}$$

$$V_{HCl}(ml) = \frac{0.1\ \times \left(\frac{36.5}{1}\right) \times\ 1000}{\left(\frac{35.4}{100}\%\right)\ \times\ 1.18\ \times\ 1000}$$

$$V_{HCl} = 8.74\ \ ml$$

خطوات التجربة

خطوة (١)

ضع (35 ml) من الحمض (HCl) المحضر ذي التركيز "0.1 N" في "قنينة التفاعل" وضعها في حمام مائي لمدة عشر دقائق".

خطوة (٢)

أضف "7 ml" من خلات الميثيل "CH_3COOCH_3" الى قنينة التفاعل الموضوعة في الحمام المائي ثم ابدأ حساب الزمن باستخدام ساعة توقيت أو ساعة الهاتف المحمول "الجوال".

خطوة (٣)

بعد انقضاء أزمنة مختلفة بالدقائق مثل :

"5, 10, 20, 30, 40, 50 minutes"

اسحب في كل زمن "5 ml" من خليط التفاعل الموجود في قنينة التفاعل الموضوعة في الحمام المائي وضعها بالدورق المخروطي.

خطوة (٤)

أضف بضعة قطرات من دليل الفينولفثالين الى المحلول بالدورق المخروطي.

خطوة (٥)

عاير هذا الخليط بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ذي التركيز "0.1 N" الموضوع في سحاحة، واحرص على أن جميع قطرات هيدروكسيد الصوديوم تسقط في وسط الدورق لا على جداره حتى يكون الحجم المتفاعل من القاعدة (NaOH) دقيقاً. وليكن الحجم اللازم للمعايرة (V_t)

خطوة (٦)

اسحب "5 ml" من الحمض المحضر قبل التفاعل ذي التركيز "0.1 N HCl" وعايره بواسطة (NaOH) في وجود دليل الفينولفثالين وليكن الحجم اللازم للمعايرة هو (V_0).

وبالتالي فإن حجم حمض الخل اللازم معايرته في كل مرة بواسطة (NaOH) يحسب من الفرق بين الحجم اللازم لمعايرة الخليط والحجم اللازم لمعايرة حمض (HCl) بمفرده أي :

$$V_{NaOH} \text{ for } CH_3COOH = V_{NaOH} \text{ for mixture}(CH_3COOH + HCl) - V_{NaOH} \text{for } HCl$$

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

التجربة الرابعة / دراسة حركية تفاعل أحادي كاذب

أولاً : النتائج

١-١) عند درجة الحرارة (30 ºC) :

V_o (NaOH) for just (HCl) = ...ml

$a_{(CH_3COOCH_3)} = (V_\infty - V_0) = ...$

Time (min)	$V_{t\ (NaOH)}$ for mixture (HCl + CH_3COOH)	$x_{(CH_3COOH)} = (V_t - V_0)$	$(a - x) = V_\infty - V_t$	$\log (a - x) = \log (V_\infty - V_t)$
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
15				
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				

ملحوظة : طبعا الحجم (V_∞) يمثل حجم حمض الخليك الناتج في نهاية التفاعل والذي يكافيء حينها كل كمية الخلات لأنها في هذه المرحلة كل كمية الخلات تحولت الى حمض خليك، ويعرف هذا الحجم بأن (V_t) تثبت في نهاية المعايرة مع مرور الزمن ومنها يمكن حساب (V_∞) حيث $(V_\infty = V_t - V_0)$.

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

التجربة الرابعة / دراسة حركية تفاعل أحادي كاذب

١-٢) عند درجة الحرارة (40 ºC) :

V_o (NaOH) for just (HCl) = …….ml

$a_{(CH_3COOCH_3)} = (V_\infty - V_0) = ...$

Time (min)	$V_{t\ (NaOH)}$ for mixture (HCl + CH_3COOH)	$x_{(CH_3COOH)} = (V_t - V_0)$	$(a - x) = V_\infty - V_t$	$\log (a - x) = \log (V_\infty - V_t)$
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
15				
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

التجربة الرابعة / دراسة حركية تفاعل أحادي كاذب

١-٣) عند درجة الحرارة (50 ºC)

V_o (NaOH) for just (HCl) = ……ml

$a_{(CH_3COOCH_3)} = (V_\infty - V_0) = ...$

Time (min)	$V_{t\ (NaOH)}$ for mixture (HCl + CH_3COOH)	$x_{(CH_3COOH)} = (V_t - V_0)$	$(a - x) = V_\infty - V_t$	$\log (a - x) = \log (V_\infty - V_t)$
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
15				
20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				

ثانياً :
الرسومات البيانية

٢-١) عند درجة الحرارة (30 °C)

أرسم العلاقة بين ($\log (V_\infty - V_t)$) والزمن (t) في رسمين بيانيين مستقلين لنفس درجة الحرارة

أ) الرسم البياني الأول يشمل جميع الأزمنة التي تم التفاعل عندها فنحصل على المنحنى التالي :

ب) الرسم البياني الثاني :

يشتمل على الأزمنة من (1 – 10 min) وبتكبير قيمة الحجم بضرب الحجم في (10^{-2}).

ج) من الرسم البياني في الفقرة السابقة حدد قيمة الميل (Slope).

.....

.....

.....

د) ومن قيمة الميل (s) الذي أوجدته في الفقرة السابقة حدد قيمة ثابت سرعة التفاعل حيث : $\text{slope} = \left(\frac{-k}{2.303}\right)$

$$\text{slope} = \left(\frac{-k}{2.303}\right)$$

$$-k = \text{slope} \times 2.303$$

$$k = \ldots\ldots\ldots\ldots \times (-2.303)$$

$$k = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

٢-٢) **عند درجة الحرارة** (40 °C)

أرسم العلاقة بين ($\log (V_\infty - V_t)$) والزمن (t) في رسمين بيانيين مستقلين لنفس درجة الحرارة

أ) الرسم البياني الأول يشمل جميع الأزمنة التي تم التفاعل عندها فنحصل على المنحنى التالي :

ب) الرسم البياني الثاني :

يشتمل على الأزمنة من (1 – 10 min) وبتكبير قيمة الحجم بضرب الحجم في (10^{-2}).

ج) من الرسم البياني في الفقرة السابقة حدد قيمة الميل (Slope).

.....

.....

.....

د) ومن قيمة الميل (s) الذي أوجدته في الفقرة السابقة حدد قيمة ثابت سرعة التفاعل حيث : $\text{slope} = \left(\frac{-k}{2.303}\right)$

$$\text{slope} = \left(\frac{-k}{2.303}\right)$$

$$-k = \text{slope} \times 2.303$$

$$k = ... \times (-2.303)$$

$$k = ...$$

٢-٣) **عند درجة الحرارة** (50 °C)

أرسم العلاقة بين ($\log (V_\infty - V_t)$) والزمن (t) في رسمين بيانيين مستقلين لنفس درجة الحرارة

أ) الرسم البياني الأول يشمل جميع الأزمنة التي تم التفاعل عندها فنحصل على المنحنى التالي :

ب) الرسم البياني الثاني :

يشتمل على الأزمنة من (1 – 10 min) وبتكبير قيمة الحجم بضرب الحجم في (10^{-2}).

ج) من الرسم البياني في الفقرة السابقة حدد قيمة الميل (Slope).

.....

.....

.....

د) ومن قيمة الميل (s) الذي أوجدته في الفقرة السابقة حدد قيمة ثابت سرعة التفاعل حيث : $\text{slope} = \left(\frac{-k}{2.303}\right)$

$$\text{slope} = \left(\frac{-k}{2.303}\right)$$

$$-k = \text{slope} \times 2.303$$

$$k = ... \times (-2.303)$$

$$k = ...$$

ثالثاً

عمل جدول لدرجات الحرارة والثابت (k) الذي عرف من خلال الرسومات البيانية السابقة

Temp. (ºC)	Temp. (T ºK)	1/T	k وفقاً للرسومات البيانية في الفقرات السابقة	log k
30				
40				
50				

رابعاً

٤-١) ارسم على ورق رسم بياني العلاقة البيانية بين (log k) بتمثيله على محور الصادات و (1/T) بتمثيله على محور السينات وفقاً للجدول في الفقرة السابقة (رابعاً)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

٤-٢) من الرسم البياني بالفقرة السابقة (٥-١) أوجد الميل الذي سيستخدم في فقرة (سادساً) لحساب طاقة التنشيط.

.....

.....

.....

خامساً

حساب طاقة التنشيط وفقاً للعلاقات الرياضية التالية :

$$\log k = \log A - \frac{\Delta E^*_a}{2.303\ RT}$$

$$\log k = -\left(\frac{\Delta E^*_a}{2.303\ R}\right)\frac{1}{T} + \log A$$

$$\text{Slope} = -\left(\frac{\Delta E^*_a}{2.303\ R}\right)$$

$$\Delta E^*_a = \text{Slope}\ (-2.303 \times R)$$

$$\Delta E^*_a = S\ (-2.303 \times 8.314)$$

$$\Delta E^*_a = \ldots\ldots\ldots\ldots \times\ (-2.303 \times 8.314)$$

$$\Delta E^*_a = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\text{J/mol}$$