

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

مقدمة

اعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة

- وجد من التجربة أن معدل سرعة تفاعل كيميائي ما، يتناسب طردياً مع درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل، وبالتالي فإن التفاعلات الكيميائية تسير بسرعة أكبر في درجات الحرارة العالية عنها في درجات الحرارة المنخفضة أي أن درجة الحرارة تؤثر تأثيراً إيجابياً على معدل سرعة التفاعل بغض النظر عن كون التفاعل ماصاً أو طارداً للحرارة.
- وهذا يعني أنه كلما زادت درجة الحرارة التي يتم عندها التفاعل زاد معدل سرعة التفاعل، وذلك طبقاً لقانون **«فانت هوف»**، والذي ينص على أنه :
«عند زيادة درجة الحرارة بمقدار عشر درجات مئوية فإن سرعة التفاعل الكيميائي تزداد بمقدار مرتين (الضعف) أو أربع مرات، وفي المتوسط ثلاث مرات.
- **ويمكن تفسير ذلك** بالقول إن ازدياد درجة الحرارة من شأنه أن يحرك الجزيئات بسرعات أكبر فيزيد بذلك من احتمالات تصادمها بفعالية أكبر وتكون نسبة التصادمات المؤثرة والمؤدية الى التفاعل كبيرة مما يزيد في سرعة التفاعل. وعند درجات حرارة مرتفعة تنتج نسب مئوية أكبر من التصادمات من تفاعل

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

كيميائي لأن نسب مئوية أكبر من الجزيئات لها سرعة أكبر، وعليه تتوفر طاقة كافية للتفاعل.

وإذا أجري تفاعل عند درجات حرارة مختلفة، فإنه عند رسم العلاقة بين درجة الحرارة وثابت سرعة التفاعل (k) نحصل على الشكل (1).



شكل (1) : تغير ثابت سرعة التفاعل مع درجة الحرارة.

ويعتبر هذا السلوك نموذجاً عاماً لمعظم التفاعلات الكيميائية وهو يدل على أن سرعة التفاعل تزداد بسرعة كتابع لدرجة الحرارة ويلاحظ أن العلاقة غير خطية.

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

ويمكن شرح تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية عن طريق

النظرية الحركية للغازات، والتي تبرهن على أن متوسط الطاقة الحركية لمجموعة

من الجزيئات يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة.

• ولذلك فإن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من عدد الجزيئات التي لديها طاقة حركية عالية جداً. وهذه الجزيئات العالية الطاقة يمكن أن تتفاعل عند تصادمها.

• فعند أي درجة حرارة (T_1) يوجد عدد من الجزيئات يمتلك طاقة حركية متوسطة والبعض الآخر لديه طاقة أقل أو أكثر من المتوسط عند تلك الدرجة. لذلك فإن عدداً محدوداً من الجزيئات عند هذه الدرجة لديه الطاقة الكافية للتفاعل وهذه الطاقة تسمى

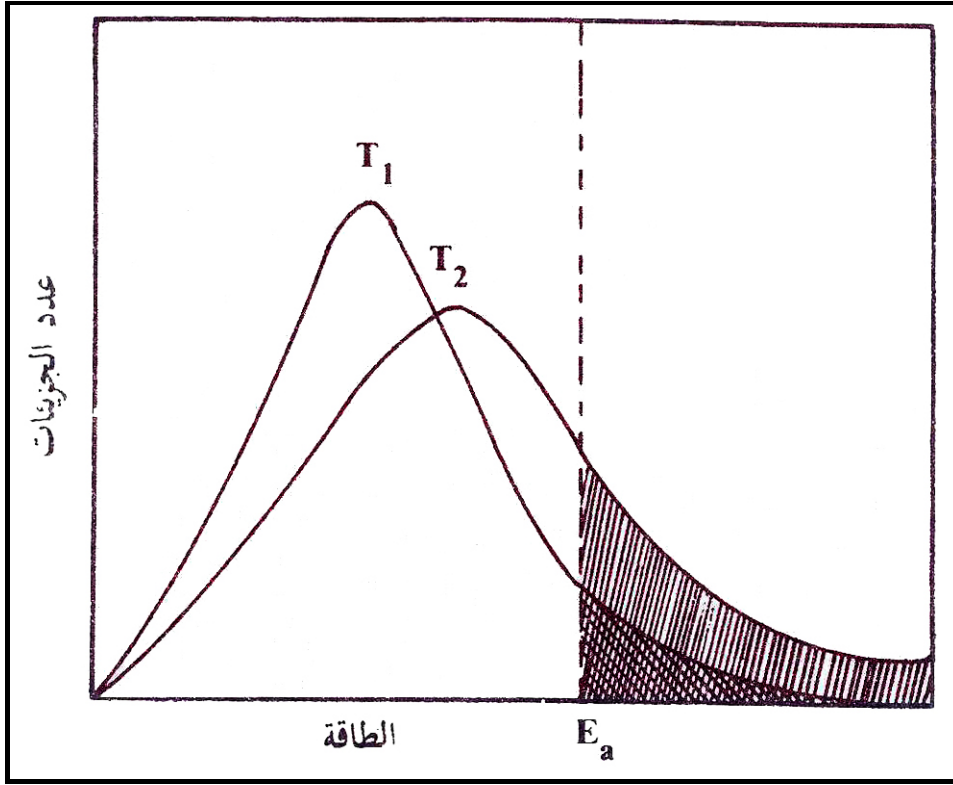
طاقة التنشيط ويرمز لها بالرمز E_a .

• وعند درجة حرارة أعلى من (T_2) فإن عدداً أكبر من الجزيئات سوف يكون لديه طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل وبالتالي فإن التفاعل سوف يحدث بسرعة أكبر. ويمكن إيضاح هذا التأثير بواسطة الشكل (٢).

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة



شكل (٢) : ارتفاع درجة الحرارة يؤدي الى زيادة ملحوظة في عدد الجزيئات التي لها طاقات عالية. وهذا معناه أن عدد الجزيئات التي لديها طاقة تساوي طاقة التنشيط أو أكثر سوف يزداد.

حيث يوضح الشكل (٢) توزيع الطاقة الحركية بين الجزيئات عند درجتى حرارة مختلفتين (T_1) و (T_2) حيث (T_2) هي درجة الحرارة الأكبر. وتمثل المساحة المظللة تحت المنحنيين عدد الجزيئات التي لديها طاقة حركية تساوي طاقة التنشيط أو أكثر.

• ويمكن ملاحظة أن المساحة تكون أكبر عند درجات الحرارة العالية منها عند

المنخفضة.

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

طاقة التنشيط (Activation Energy)

تحتاج جزيئات المواد المتفاعلة كي تتفاعل مع بعضها مقداراً من الطاقة يختلف باختلاف الجزيئات. تسمى هذه الطاقة بطاقة التنشيط (activation energy) ويرمز لها بالرمز (E_a) كما ذكرنا آنفاً.

تعريف طاقة التنشيط

• طاقة التنشيط هي الطاقة اللازمة :

لتكسير الروابط الموجودة في الجزيئات المتفاعلة

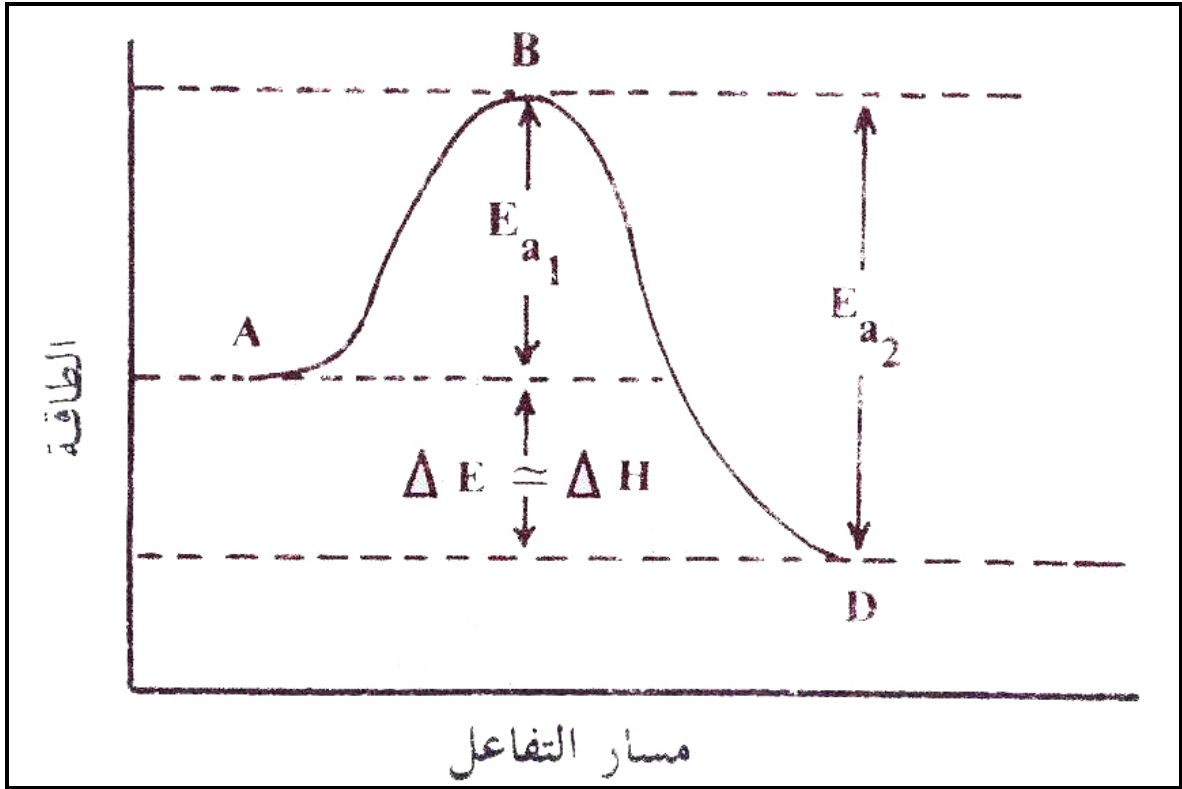
أو لتحرير الإلكترونات الخارجية كي تنتقل من ذرة الى أخرى.

- كلما كانت طاقة التنشيط كبيرة يكون التفاعل بطيئاً
- بينما يكون التفاعل سريعاً كلما كانت طاقة التنشيط صغيرة.
- ووفقاً لهذه الفكرة فإن الجزيئات المتفاعلة لا تتحول مباشرة الى مواد ناتجة بل يجب أن تكون لديها طاقة كافية للتغلب على حاجز طاقة التنشيط (energy barrier of activation) وهي تشبه التل الذي يجب أن نصل الى قمته قبل الانتقال الى الجهة الأخرى. ويمكن توضيح هذه الفكرة بالنظر إلى الشكل (٣).

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة



شكل (٣) : منحنى الطاقة لتفاعل طارد للحرارة.

- تمثل النقطة (A) في الشكل (٣) معدل طاقة المواد المتفاعلة
- أما النقطة (D) فتمثل طاقة المواد الناتجة
- كما تمثل النقطة (B) طاقة الجزيئات المنشطة وتكون الجزيئات عندئذ موجودة في الحالة المنشطة (activated state) أو الحالة الانتقالية (transition state) وهي حالة الجزيئات التي تصادمت وأصبحت لديها طاقة كافية لأن تتحول إلى مواد

ناتجة.

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

• وتمثل المسافة (AB) حاجز طاقة التنشيط وتساوي قيمتها طاقة التنشيط (E_{a1}) والتي يمكن تعريفها بأنها : أقل مقدار من الطاقة تحتاجه الجزيئات المتفاعلة عند النقطة (A) لتصل الى الحالة المنشطة وتكون قادرة على تكوين النواتج، فالجزيئات التي تتصادم دون أن تكون لديها طاقة مساوية على الأقل لمستوى طاقة النقطة (B) لا يمكن أن تتحول الى مواد ناتجة.

• ويعرف التصادم الذي يؤدي الى مواد ناتجة بالتصادم المثمر أو النشط.

يتضح مما سبق أن الجزيئات المتفاعلة لا بد وأن تعبر الطريق (ABD) لتكوين النواتج، وأنه لا يمكنها المرور من النقطة (A) الى (D) مباشرة، وبتعبير آخر لا بد وأن تتغلب الجزيئات المتفاعلة على حاجز طاقة التنشيط قبل أن تتحول الى نواتج، والطاقة (E_{a1}) هي الطاقة اللازمة للتفاعل ($A \rightarrow D$) وهي تساوي الفرق بين طاقة الحالة النشطة (E_B) وطاقة المواد المتفاعلة (E_A).

$$E_{a1} = E_B - E_A$$

وبنفس الطريقة فإن (E_{a2}) هي طاقة التنشيط للتفاعل المعاكس ($D \rightarrow A$) وهي تساوي :

$$E_{a2} = E_B - E_D$$

وبذلك يكون الفرق بين (E_{a2} , E_{a1}) كالآتي :

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

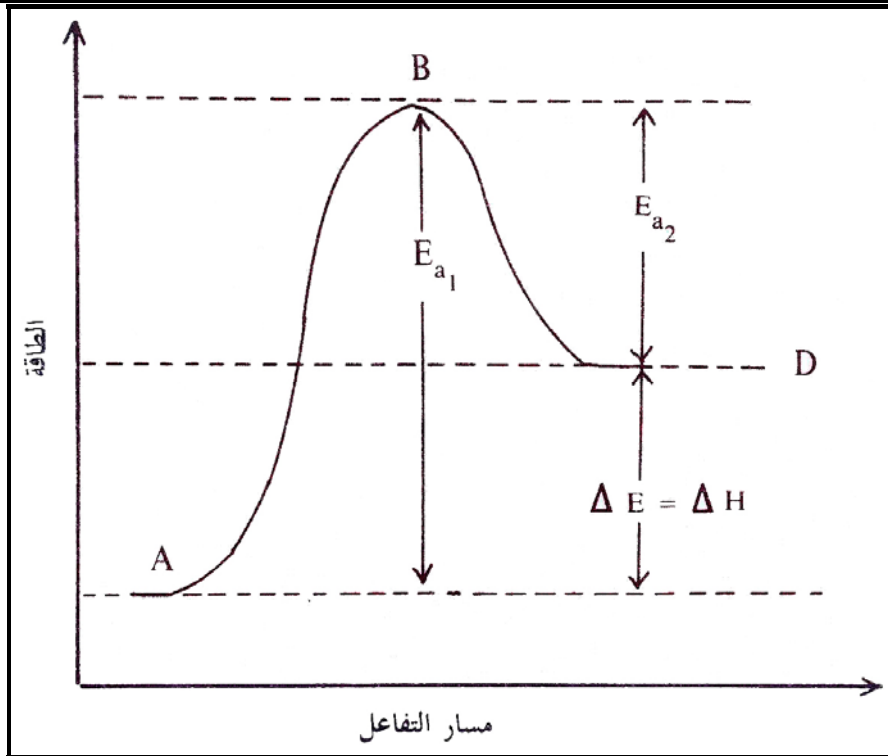
$$\Delta E = (E_{a1} - E_{a2})$$

$$\Delta E = E_D - E_A$$

• وتمثل (ΔE) الفرق بين طاقة المواد الناتجة والمواد المتفاعلة وهي عبارة عن

التغير في حرارة التفاعل (ΔH) وتكون كمية سالبة لأن $(E_A > E_D)$ وفي هذه الحالة فإن التفاعل ناشر للحرارة.

• أما إذا كان التفاعل ماصاً للحرارة فإنه يمثل بالشكل (٤) أدناه.



شكل (٤) : طاقة التنشيط لتفاعل ماص للحرارة.

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

وتكون :

$$\Delta H = E_D - E_A$$

ويتضح من الشكل (٤) أن $(E_D > E_A)$ وبذلك تكون قيمة (ΔH) موجبة ويكون التفاعل ماصاً للحرارة.

تعيين طاقة التنشيط عن طريق التجربة وقيمها للتفاعلات

- لكل تفاعل طاقة تنشيط معينة يمكن تعيين قيمتها بدقة عن طريق التجربة، وذلك بإجراء التفاعل عند درجات حرارة مختلفة.
- وتتراوح قيمة طاقة التنشيط لمعظم التفاعلات بين (40) و (200) كيلو جول/مول وتصل في بعضها الى حوالي (625) كيلو جول/مول، وقد تكون ذات قيمة قليلة قريبة من الصفر.
- والعامل الرئيس الذي يحكم قيمة طاقة التنشيط هو طبيعة المواد المتفاعلة.

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

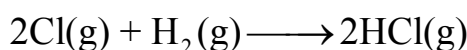
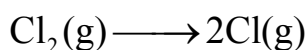
التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

أمثلة توضيحية لبيان أثر طبيعة المواد المتفاعلة على طاقة التنشيط

مثال توضيحي (1)

لو كان لدينا خليط من الهيدروجين (H_2) والكلور (Cl_2) فإنه يمكن تركه عند درجة حرارة الغرفة لمدة طويلة دون أن يحدث تغيير، ولكن إذا تعرض الخليط الى شرارة كهربية أو ضوء ذي موجة قصيرة فإن التفاعل سوف يحدث بسرعة هائلة مصحوباً بانطلاق طاقة حرارية (لماذا؟).

وذلك لأن الشرارة الكهربائية أو الضوء أمد (زود) الخليط بكمية من الطاقة كافية لتنشيط قليل من جزيئات الكلور لتصل الى الحالة المنشطة حيث يمكن أن تنشط لتكوين الكلور الذري (Cl) الذي يمكن أن يتفاعل بعد ذلك بسهولة مع الهيدروجين.



ويطلق التفاعل الأخير ($2Cl(g) + H_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$) كمية من الطاقة كافية لتنشيط مزيد من جزيئات الكلور. وحالما تتمكن الجزيئات القليلة الأولى من الوصول الى الحالة المنشطة فإن التفاعل يستمر في الحدوث تلقائياً.

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

مثال توضيحي (٢)

في حالة التفاعل بين البروم (Br_2) والهيدروجين (H_2) فإن الطاقة المنطلقة لا تكون كافية لتنشيط كثير من الجزيئات الإضافية من البروم وبذلك يكون التفاعل بطيئاً جداً على الرغم من أن ميكانيكية التفاعل تشبه ميكانيكية تفاعل الكلور والهيدروجين السابقة.

والخلاصة أنه إذا كان لدينا كثير من الجزيئات عند درجة حرارة معينة ولديها طاقة كافية لتصل إلى الحالة المنشطة عندما تتصادم فإن التفاعل يكون سريعاً عند تلك الدرجة من الحرارة.

ملخص لحالات التفاعلات وطاقت التنشيط لها

مما سبق فإن بعض المواد تتفاعل :

(١) **عند درجة حرارة الغرفة** بمجرد خلطها مع بعضها، لأنه يوجد عدد كاف من

الجزيئات المنشطة عند درجة حرارة الغرفة.

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

٢) وفي حالات أخرى لا بد من إعطاء كمية معينة من الطاقة كافية لتنشيط عدد قليل

من الجزيئات التي يمكن أن تتفاعل مصحوبة بانطلاق كمية من الطاقة كافية لتنشيط الجزيئات المتبقية بحيث يستمر حدوث التفاعل.

٣) وفي بعض الحالات الأخرى لا بد من إمداد التفاعل بالطاقة بصورة مستمرة كي

تتمكن الجزيئات من الوصول الى الحالة المنشطة وتحافظ على استمرارية التفاعل.

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

معادلة أرهينيوس The Arrhenius Equation

استطاع العالم أرهينيوس عام (1889) التوصل الى علاقة رياضية هامة يمكن بواسطتها حساب أو معرفة الأثر الكمي لدرجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي وتعرف هذه المعادلة الآن بمعادلة أرهينيوس ويعبر عنها كما يلي :

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

وتصبح المعادلة بعد أخذ اللوغاريتم الطبيعي (ln) لكلا الطرفين :

$$\ln k = \ln(A e^{-E_a/RT})$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

حيث :

(E_a) : طاقة التنشيط.

(R) : ثابت مقداره ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$).

(T) درجة الحرارة المطلقة (حيث درجة الحرارة المطلقة = الحرارة بالدرجة المئوية مضاف إليها 273).

$$K = ^\circ\text{C} + 273$$

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

و (A) : يمثل تردد التصادم (collision frequency) ويسمى بمعامل التردد (frequency factor) ويمكن أن يعامل كثابت لتفاعل معين في نطاق واسع نسبياً من درجة الحرارة.

$$\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right) \text{ استنتاجات من المعادلة}$$

يلاحظ من المعادلة $\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right)$ أن ثابت سرعة التفاعل (k) :

• يتناسب طردياً مع (A) أي مع تردد التصادم.

• يتناقص مع زيادة طاقة التنشيط

• يزداد مع زيادة درجة الحرارة.

أي أن سرعة التفاعلات تتناقص كلما كان حاجز الطاقة كبيراً وتزداد مع زيادة درجة

الحرارة.

$$\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right) \text{ الرسم البياني للمعادلة}$$

المعادلة $\left(\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \right)$ هي معادلة خط مستقيم $(y = a x + b)$ حيث يمكن أن

تصاغ بالصورة التالية :

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

حيث $(\ln k)$ يرسم على محور الصادات و $(1/T)$ يمثل على محور السينات، فنحصل على خط مستقيم :

• ميله $(- E_a/R)$

• والجزء المقطوع من محور الصادات يمثل $(\ln A)$ ومنه يمكن حساب الثابت (A) .
ويمكن تحويل (\ln) إلى (\log) كما يلي :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$2.303 \log k = 2.303 \lg A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\log k = \lg A - \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \log k = - \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} \right) + \lg A$$

وبتمثيل المعادلة الأخيرة بيانياً $\left(\log k = \lg A - \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} \right) \right)$ بالشكل (٥) حيث

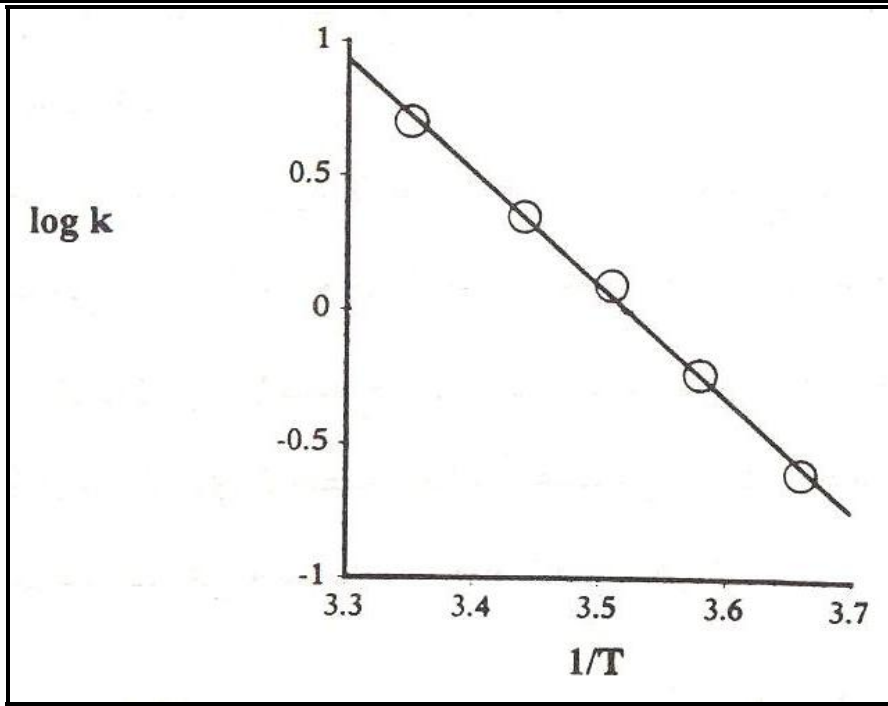
$(\log k)$ يرسم على محور الصادات و $(1/T)$ يمثل على محور السينات، فنحصل على

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

خط مستقيم ميله $(-E_a/2.303R)$ والجزء المقطوع من محور الصادات يمثل $(\log A)$ ومنه يمكن حساب الثابت (A) وطاقة التنشيط (E_a) .



شكل (٥) : العلاقة الخطية بين $\log k$ و $(1/T)$.

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

معادلة أرهينيوس عند درجتين حرارة مختلفتين

عند درجتين حرارة مختلفتين (T_1, T_2) نحصل على ثابتي سرعة مختلفين (k_1, k_2)،
وبتمثيل هذه القيم في معادلة أرهينيوس :

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right)$$

وبطرح المعادلة الأولى من الثانية نحصل على :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right) - \ln A + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right) + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

وبترتيب المعادلة $\left(\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)$ وتوحيد مقامات $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ نحصل

على :

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

والتي يمكن كتابتها باللوغاريتمات كما يلي :

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$2.303 \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساباً حساب طاقة التنشيط من خلال معرفة (k_1, k_2) .

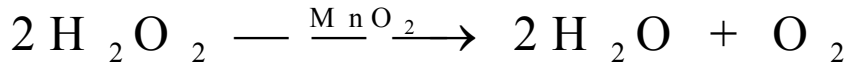
تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

الهدف من تجربتنا الثانية

سندرس في هذه التجربة حركية تفاعل أحادي الرتبة سبق أن أخذناه في التجربة الأولى وهو فوق أكسيد الهيدروجين في وجود حفاز ثاني أكسيد المنجنيز والذي يتفكك وفقاً للمعادلة التالية :



- وسنقوم بدراسة تفككه مع الحفاز عند درجات حرارة مختلفة
- وفي كل درجة حرارة سنحسب ثابت سرعة التفاعل بيانياً وفقاً للعلاقة :

$$\ln (a - x) = - kt + \ln a$$

والتي تؤول في حالة استخدام (log) إلى :

$$\log (a - x) = - \frac{k}{2.303} t + \log a$$

أو باستخدام العلاقة :

$$\ln \frac{a}{(a - x)} = kt$$

والتي تؤول في حالة استخدام (log) إلى :

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

$$\log \frac{a}{(a-x)} = \frac{k}{2.303} t$$

- وبعد تعيين ثابت سرعة التفاعل من إحدى العلاقتين السابقتين نحسب طاقة التنشيط من خلال الرسم البياني لمعادلة أرهينيوس :

$$\log k = \lg A - \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

والتي يمكن كتابتها على الصورة :

$$\log k = - \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} \right) + \lg A$$

أو وفقاً للعلاقة :

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

- ومن المعلوم من خلال التجربة أن زيادة درجة الحرارة ستقلل من طاقة التنشيط اللازمة لحدوث التفاعل كما سنثبتها في تجربتنا هذه.

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

الأدوات والمواد المطلوبة في التجربة

أولاً : الكيماويات والمحاليل

- ١) (0.05 N) من برمنجنات البوتاسيوم (KMnO_4) (في حجم قدره لتر).
- ٢) (2 N) من حمض الكبريت (H_2SO_4) في حجم قدره لتر.
- ٣) (7 ml) من فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) المركز في (250 ml) من الماء المقطر.
- ٤) ثاني أكسيد المنجنيز الصلب (MnO_2) كعامل حفاز.

ثانياً : الأدوات

- ١) ميزان حساس
- ٢) سحاحة
- ٣) ماصة
- ٤) ورق مخروطي
- ٥) حمام مائي
- ٦) قنينة حجمية (Volumetric flask) ذات أحجام (250 ml, 1000 ml)

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

الحسابات اللازمة لتحضير المحاليل المطلوبة

أولاً/ تحضير محلول تركيزه (0.05 N) من برمنجنات البوتاسيوم (KMnO_4) الصلبة :

$$m_{\text{KMnO}_4} = N \cdot Ew \cdot V_L$$

$$m = 0.05 \text{ N (eq L}^{-1}\text{)} \times \left(\frac{158.03 \text{ g mol}^{-1}}{5 \text{ eq mol}^{-1}} \right) \times 1 \text{ L}$$

$$m = 1.5803 \text{ g}$$

ثانياً/ الحجم اللازم أخذه من قارورة حمض (H_2SO_4) المركزة لتحضير

محلول تركيزه (2 N) في حجم قدره (1 L) :

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{ml}) = \frac{N \cdot Ew \cdot V_{\text{ml}}}{\% \cdot d \times 1000}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{ml}) = \frac{2 \text{ N} \times \left(\frac{98}{2} \right) \times 1000 \text{ ml}}{\left(\frac{98}{100} \% \right) \times 1.84 \times 1000}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 54.34 \text{ ml}$$

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

خطوات التجربة

أولاً : تعيين تركيز (H_2O_2) الذي حضرته باتباع الخطوات التالية :

خطوة (١)

خذ سحاحة نظيفة واغسلها بمحلول برمنجنات البوتاسيوم ذي التركيز (0.05 N) ثم املاها به.

خطوة (٢)

خذ (7 ml) من فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وضعها في قنينة حجمها (250 ml) ثم املا القنينة بالماء المقطر حتى العلامة الدالة على الحجم (250 ml).

خطوة (٣)

خذ ورقاً مخروطياً للمعايرة وضع به (20 ml) من حمض الكبريت ذي التركيز (2 N).

خطوة (٤)

ضع (10 ml) من محلول فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) في الدورق المخروطي الذي به (20 ml) من حمض الكبريت.

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

خطوة (٥)

ضع الدورق أسفل السحاحة ثم بالتدريج ابدأ المعايرة بإضافة البرمنجنات الى محلول الدورق المخروطي واستمر في المعايرة حتى نقطة النهاية (ظهور لون البرمنجنات البنفسجي الفاتح).

ملحوظة : لون البرمنجنات قبل نقطة النهاية يختفي بسبب تفاعل البرمنجنات

(اختزالها الى Mn^{2+} عديم اللون) مع فوق أكسيد الهيدروجين، وعند استهلاك جميع

H_2O_2 فإن البرمنجنات الساقطة لن تختزل الى (Mn^{2+}) وتظل كما هي لذلك يظهر

لونها البنفسجي.

خطوة (٦)

حساب تركيز (H_2O_2) وفقاً لحجم البرمنجنات في الخطوة (٥) السابقة :

$$(N \cdot V)_{KMnO_4} = (N \cdot V)_{H_2O_2}$$

$$N_{H_2O_2} = \frac{(N \cdot V)_{KMnO_4}}{V_{H_2O_2}}$$

$$N_{H_2O_2} = \frac{0.05 \times V_{KMnO_4}}{10}$$

$$N_{H_2O_2} = \dots\dots\dots$$

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

خطوة (٧)

خذ (35 ml) من محلول (H_2O_2) المحضر، وضعه في قنينة في حمام مائي لمدة (7) دقائق.

خطوة (٨)

بعد مرور (7 دقائق) أضف إليه (0.02 g) من (MnO_2) وابدأ حساب الزمن بعد الإضافة مباشرة باستخدام ساعة توقيت أو ساعة التوقيت التي بجوالك جوالك.

خطوة (٩)

في أزمنة بالدقائق مختلفة (٥ - ١٠ - ٢٠ - ٣٠ - ٤٠ - ٥٠) دقائق، اسحب (5 ml) من خليط التفاعل (H_2O_2) الموجود بالحمام المائي وأضفها لدورق مخروطي به (10 ml) من حمض الكبريت (H_2SO_4) ذي التركيز (2 N).

خطوة (١٠)

ابدأ المعايرة باستخدام برمنجنات البوتاسيوم حتى نقطة النهاية وهي عبارة عن ظهور اللون البنفسجي الخفيف.

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

خطوة (١١)

أوجد في كل زمن تركيز (H_2O_2) المتبقي بعد التفاعل باستخدام القانون :

$$(N \cdot V)_{KMnO_4} = (N \cdot V)_{H_2O_2}$$

$$N_{H_2O_2} = \frac{(N \cdot V)_{KMnO_4}}{V_{H_2O_2}}$$

$$N_{H_2O_2} = \frac{0.05 \times V_{KMnO_4}}{5}$$

$$N_{H_2O_2} = \dots\dots\dots$$

وهذا التركيز المحسوب يمثل القيمة ($a - x$) في قانون تفاعل الرتبة الأولى.

خطوة (١٢)

كرر الخطوات السابقة (من ٧- ١١) عند درجات حرارة مختلفة ($40, 50 \text{ }^\circ\text{C}$) واملأ الجداول بالنتائج وحتى يسهل الانتهاء من التجربة في وقت قياسي يمكن تقسم المجموعة الى مجاميع وكل مجموعة تؤدي التجربة على درجة حرارة مختلفة وهذا طبعاً مرهون بتوفر أكثر من حمام مائي وتوفر الأدوات والأجهزة الأخرى.

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

النتائج والحسابات

(١) سجل البيانات المحسوبة والمقاسة في جداول كالاتي (عند درجات الحرارة التالية :
درجة حرارة المعمل، درجة حرارة ٤٠ م، درجة حرارة ٥٠ م).

أولاً : عند درجة حرارة المعمل :

Time (min)	حجم البرمنجنات اللازم للمعايرة	تركيز H_2O_2 (a - x)	$\log (a - x)$
5			
10			
20			
30			
40			
50			

ثانياً: عند درجة حرارة (٤٠ م°)

Time (min)	حجم البرمنجنات اللازم للمعايرة	تركيز H_2O_2 (a - x)	$\log (a - x)$
5			
10			
20			
30			
40			
50			

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

ثالثاً : عند درجة (٥٠ م°)

Time (min)	حجم البرمنجنات اللازم للمعايرة	تركيز H_2O_2 (a - x)	$\log (a - x)$
5			
10			
20			
30			
40			
50			

(٢) أرسم على ثلاث أوراق خارجية العلاقة بين الزمن (t) والذي ستمثله على محور السينات و $\log (a - x)$ على محور الصادات لكل جدول من الجداول السابقة.
(٣) أوجد من الرسوم البيانية التي رسمتها وفقاً للفقرة (٢) السابقة قيمة ثابت سرعة التفاعل (k) عند كل درجة حرارة وفقاً للعلاقة التالية :

$$\log (a - x) = - \frac{k}{2.303} t + \log a$$

حيث الميل يمثل $(-k/2.303)$ ، والجزء المقطوع من محور الصادات يمثل $(\log a)$

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

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

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

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

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

$$k = \dots$$

٤) بعد إيجاد قيمة (k) بيانياً عند درجات الحرارة السابقة أكمل الجدول التالي :

temperature (t) °C	T, K	1/T	k	log k
درجة حرارة المعمل				
40				
50				

٥) بتطبيق معادلة أرهينيوس والتي يمكن كتابتها على الصورة :

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

ارسم على ورقة رسم بياني العلاقة بين (1/T) و (log k) وفقاً للبيانات في الجدول السابق بالفقرة ٤)

تجارب في كيمياء الحركية والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

(٦) من الرسم البياني وفقاً للفقرة (٥) سنحصل على خط مستقيم ميله يساوي

$$\left(- \frac{\Delta E_a^*}{2.303 R} \right) \text{ والجزء المقطوع من محور الصادات يساوي } (2.303 \log A). \text{ ومن}$$

الميل يمكن حساب طاقة التنشيط كما يلي :

$$\text{Slope} = - \frac{\Delta E_a^*}{2.303 R}$$

$$\Delta E_a^* = \text{Slope} (- 2.303 \times 8.314)$$

لذلك أوجد الميل من الرسم البياني في الفقرة (٥) ومنه أوجد طاقة التنشيط وفقاً للعلاقة :

$$\text{Slope} = - \frac{\Delta E_a^*}{2.303 R}$$

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

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

$$\Delta E_a^* = \dots \times (- 2.303 \times 8.314)$$

$$\Delta E_a^* = \dots$$

تجارب في كيمياء الحركة والحفز

إعداد/ د. عمر بن عبد الله الهزازي

التجربة الثانية : دراسة حركية تفاعل أحادي الرتبة

(٧) احسب طاقة التنشيط رياضياً من خلال قانون أرهينيوس $\left(\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \right)$

عند درجتى حرارة مختلفتين (٤٠ و ٥٠ م) وقارنه بطاقة التنشيط التي عينتها من خلال الرسم البياني في الفقرة (٦) السابقة.

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\log \left(\frac{\dots\dots\dots}{\dots\dots\dots} \right) = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{323 - 313}{313 \times 323} \right)$$

$$\dots\dots\dots = \frac{E_a \times 9.89 \times 10^{-5}}{19.147}$$

$$E_a = \dots\dots\dots$$