

الفصل السابع

الحركية الكيميائية

(1) عملية الإضمحلال :

عندما يكون الزمن متغيراً فإن عملية الإضمحلال البسيطة هي تلك التي تتميز بأن هناك كمية مميزة تقل باستمرار مع الزمن بمعدل يكون في أي وقت متناسباً مع جزء من هذه الكمية عند هذا الزمن. ففي التفاعلات الكيميائية يكون التفاعل أحادي الرتبة على سبيل المثال تتناسب سرعة التفاعل مع التركيز بمعنى أن:

$$\frac{dC}{dt} \propto C \quad \text{أو} \quad -\frac{dC}{dt} = KC$$

حيث K هو ثابت التناسب ويسمى ثابت سرعة التفاعل والصورة التكاملية لهذه

$$C = C_0 e^{-Kt} \quad \text{العلاقة تكون كالتالي:}$$

حيث C_0 هو التركيز الأصلي، C التركيز بعد فترة زمنية قدرها t . وتكون فترة نصف العمر للتفاعل $t_{1/2}$ هو ذلك الوقت اللازم للوصول للتركيز C_0 إلى نصف قيمته وتكتب المعادلة الأخيرة في الصورة التالية:

$$\ln \frac{1}{2} = -K t_{1/2}$$

$$2.303 \log 0.5 = -K t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$$

$$\text{أو} \quad K = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

ففي التحلل الإشعاعي يكون معدل التحلل أي عدد الذرات للعنصر النشط إشعاعي التي تتحلل في وحدة الزمن تتناسب مع عدد الذرات للعنصر المشع أي أن:

$$-\frac{dN}{dt} \propto N \quad \text{أو} \quad -\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

حيث λ هو ثابت التفكك أو التحلل ويكون الصورة التكاملية لهذه المعادلة على

النحو التالي :

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

والتي تتول إلى العلاقة التالية :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

حيث $t_{1/2}$ هي فترة العمر النصفى للذرات المتحللة إشعاعياً ويكون معدل خروج عمود من السائل من فتحة على سبيل المثال معدل إنسياب سائل من السحاحة من فتحة ثابتة عليها صنبور يتناسب مع حجم ذلك السائل ويكون معادلة السرعة والصورة التكاملية لها على الصورة التالية :

$$-\frac{dV}{dt} \propto V \quad \text{أو} \quad \frac{dV}{dt} = -DV$$

$$V = V_0 e^{-Dt}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{D}$$

حيث D هو ثابت التصريف

التجربة : قياس معدل تصريف السحاحة

الأدوات المستخدمة فى التجربة :

- (1) سحاحة حجمها 50 ml .
- (2) مياه من الصنبور .
- (3) ساعة إيقاف .
- (4) مخبر مدرج .

طريقة العمل :

- (1) تمسك السحاحة بماسك فى وضع رأسى وتملأ حتى علامة الصفر بالماء. تضبط فتحة الصنبور بحيث تنصرف أول 5 ml فى فترة زمنية تتراوح بين 20 إلى 30 ثانية. تسجل هذا الزمن بالضبط.
- (2) يسجل الزمن اللازم لإنسياب حجوم مختلفة من الماء بدءاً بـ 10، 15، 20، 25، 30، 35، 40، 45 يجب تشغيل ساعة الإيقاف كل هذا الوقت. فقط تسجل الزمن اللازم لإنسياب كل حجم من الحجوم السابقة.
- (3) بواسطة مخبر مدرج صغير يقاس الحجم x ml من الجزء الأسفل من السحاحة (الغير مدرج) حتى يمكن تصحيح الحجم الأصلى V_0 وذلك كالتالى:
 $V_0 = 50 + x \text{ ml}$

الحسابات :

(1) توضع النتائج فى جدول بالترتيب التالى :

V	t (sec)	V ₀	Log V/v ₀	D
الحجم المتبقى بالساحة بالملل	الزمن بالثوانى	الحجم الأصى (50+xml)		ثابت التصريف

(2) نعمل رسم بيانى للعلاقة بين $\log V/V_0$ مع الزمن t. ونحسب من الرسم

الثابت D

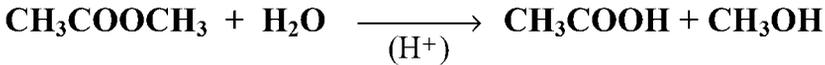
(3) نحسب فترة العمر النصفى للتصريف باستخدام العلاقات السابقة.

(4) يراعى أن وحدة الثابت D فى هذه الحالة هى مقلوب الزمن (1 - sec).

(2) تميؤ خلات الميثيل :

تتمياً خلات الميثيل فى الماء لتعطى الميثانول وحمض الخليك تبعاً للمعادلة

التالية :



لوحظ أن التفاعل لا يسير إلى أى حد فى المياه النقية ولكن يمكن أن يحفز بوجود أيونات هيدروجين. فعلى الرغم من وجود أكثر من متفاعل واحد فى وسط التفاعل فإن التفاعل يعامل كيناتيكيًا على أنه تفاعل أحادى الرتبة حيث الماء موجود بزيادة. وللتفاعلات أحادية الرتبة يمكن التعبير عن K بالعلاقة التالية :

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

حيث إن a هى التركيز الابتدائى، (a-x) هى التركيز بعد زمن قدره t.

التجربة : تقدير رتبة التفاعل وثابت التميؤ لخلات الميثيل

الأدوات والأجهزة المستخدمة فى التجربة :

(1) ساحة حجم 50 ml. (2) دورق مخروطى سعة 250 ml.

(3) دليل المعايرة (فينول فيثالين).

(4) حمض هيدروكلوريك، هيدروكسيد الصوديوم، إستر خلال الميثيل.

طريقة العمل :

- (1) حضر 100 ml من حمض الهيدروكلوريك عياريته (0.1N)، 250 ml من هيدروكسيد الصوديوم عياريته أيضاً (0.1N).
- (2) إنقل كل كمية الحمض إلى دورق مخروطي، وحوالي 10 ml من خلات المثيل إلى دورق آخر، ضع الدورقين في حمام مائي عند درجة 25°C.
- (3) بواسطة ماصة إنقل 5 ml من خلات المثيل إلى الدورق المحتوي على الحمض. رج جيداً وسجل زمن الخلط كنقطة بداية التفاعل.
- (4) بعد حوالي 5 min إسحب 10 ml من المحلول تم صبه على حوالي 20 ml من الماء الناتج وذلك لإيقاف التفاعل وسجل الزمن. عاير المحلول بسرعة مع 0.1N من محلول هيدروكسيد الصوديوم مستخدماً الفينول فتالين كدليل. كرر هذه التجربة على فترات زمنية مختلفة حتى تتم معايرة ما يقرب من عشر عينات على فترة زمنية قدرها ساعتين.
- (5) إجري نفس هذه التجربة بعد فترة زمنية كبيرة تصل إلى 24 hours حيث تمام التميؤ أو يمكن أخذ 10 ml من الأستر في دورق صغير يحتوي على قليل من الماء ثم تثبت عليه مكثف هوائي. يغلى المخلوط على حمام مائي لمدة تصل إلى الساعة حيث تمام التميؤ يغسل المكثف بالماء ويعاير المخلوط مع هيدروكسيد الصوديوم (0.1N).

الحسابات :

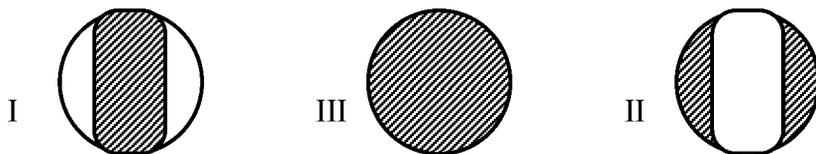
- (1) في أي من المعايرات السابقة تكون كمية هيدروكسيد الصوديوم المستعملة (Xml) هي المكافئة لكمية حمض HCl الموجودة في 10 ml بجانب حمض الخليك المنطلق. بعد تمام التميؤ تكون كمية القلوي المستهلكة (a ml) هي المكافئة لكمية حمض HCl في 10 ml بجانب كمية حمض الخليك المكافئة لكل الأستر. وبالتالي يكون تركيز الأستر المتبقى بعد زمن قدره t min هو (a-x).
- (2) نرسم العلاقة بين $\log(a-x)$ ، الزمن t حتى نتحقق من رتبة التفاعل (إذا كان التفاعل أحادي الرتبة نحصل على خط مستقيم).
- (3) من الرسم إحسب قيمة ثابت السرعة K من ميل المنحنى حيث أن الميل = $K/2.303$ - ثم نحسب فترة العمر النصفى للتفاعل $t_{1/2}$.
- (4) نرسم جدول في الصورة التالية :

(1) أذب حوالي 20 gm من سكر القصب فى الماء وأكمل المحلول إلى 100ml. يمكن الترشيح إذا لزم الأمر ثم حضر 100 ml من حمض الهيدروكلوريك عياريته (1N).

(2) جهز البولاريميتير للعمل وعين نقطة الصفر مستخدماً ماء نقى. مجال الرؤية فى البولاريميتير يكون أحد الأشكال فى الرسم (شكل 27). يتضح الاختيار الصحيح بالمجال III الذى هم معتم.

(3) إخلط 25 ml من الحمض مع 25 ml من محلول السكر. إملأ أنبوبة البولاريميتير ببعض من المخلووط ثم إحتفظ بالباقي فى قارورة مغلقة. وذلك لتحديد الإحراف النهائى A_{∞} .

(4) حيث إن زوايا الإحراف تتغير بسرعة نسبية أثناء الخمس دقائق الأولى تؤخذ سلسلة من خمس أو ست قراءات واحدة تلو الأخرى وسجل الزمن لأول وآخر قراءة. والقيمة المتوسطة لقراءات الزوايا والنقطة الوسطى للفترة الزمنية بين أول وآخر قراءة يؤخذان على أنهما الإحراف الإبتدائى A_0 والزمن الإبتدائى للتفاعل تؤخذ عشر قراءات أخرى عند فترات زمنية متباعدة تمتد إلى ساعتان. تؤخذ قيمة A_{∞} بعد حوالي يومين.



شكل (27)

الحسابات :

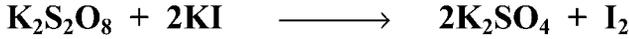
(1) دون النتائج فى جدول بالترتيب التالى :

رقم التجربة	الزمن t	الإتزان $A_n - A_{\infty}$	K
-------------	------------	-------------------------------	---

(2) إرسم العلاقة البيانية بين $\log (A_n - A_{\infty})$ مع الزمن t وعين بيانياً كلاً من $t^{1/2}$ ، K .

(4) تفاعل الفوق كبريتات - اليوديد :

التفاعل بين فوق كبريتات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم يعبر عنه بالمعادلة التالية :



تحدد سرعة التفاعل بمعرفة تركيز كل من الفوق كبريتات واليوديد. وعليه إذا وجد يوديد البوتاسيوم بكمية كبيرة يمكن إعتبار تركيزها ثابتاً ويكون التفاعل حينئذ أحادى الرتبة. والتفاعلات التى يكون فيها أكثر من متفاعل واحد ولا زالت تمثل تفاعل أحادى الرتبة تسمى أحياناً بأحادية الجزيئية الكاذبة.

التجربة : تقدير ثابت السرعة وفترة نصف العمر للتفاعل بين فوق الكبريتات واليوديد.

الأجهزة والكموايات المطلوبة فى التجربة :

- (1) سحاحة سعة 50 ml .
- (2) ماصة 10 ml .
- (3) ورق مخروطى للمعايرة.
- (4) بيكرومات البوتاسيوم ، ثيوكبريتات الصوديوم ، يوديد البوتاسيوم – فوق كبريتات البوتاسيوم، حمام مائى.

الطريقة :

- (1) حضر المحاليل التالية :
 - 100 ml من محلول بيكرومات البوتاسيوم عياريته (0.01N).
 - 500 ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم المائىة تقريباً (0.01N).
 - 250 ml من محلول يوديد البوتاسيوم 0.2 مولارى.
 - 250 ml من محلول فوق كبريتات الصوديوم تركيزه 0.005 مولار.
- (2) ضع الفوق كبريتات البوتاسيوم ومحلول يوديد البوتاسيوم فى حمام مائى عند 25°C.
- (3) عاير الثيوكبريتات مع البيكرومات [ذوب حوالى 2gm KI فى 10 ml ماء ثم أضف 10 ml من HCl المخفف. خفف إلى حوالى 100 ml. أضف 25 ml من محلول بيكرومات البوتاسيوم تركيزه 0.01 عيارى. أترك مدة كافية ثم عاير اليود المنطلق مع ثيوكبريتات الصوديوم مستخدماً النشا كدليل].

(4) فى دورق جاف ونظيف إخلط وبسرعة محاليل اليود وفوق الكبريتات. سجل الزمن وضع الدورق فى حمام مائى عند درجة حرارة معروفة. ويكون تركيز خليط التفاعل حينئذ 0.1M بالنسبة ليوديد البوتاسيوم، 0.0025M بالنسبة لفوق الكبريتات.

(5) بعد حوالى ثلاث دقائق إسحب 25 ml من الخليط وإنقله إلى دورق مخروطى يحتوى على كمية من المياه المقطرة ومحلول النشا. سجل زمن التخفيف وعاير اليود المنطلق بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم.

(6) تابع التفاعل وذلك بإجراء حوالى ثمانى معايرات فى فترة تصل إلى ساعتان يومياً.

الحسابات :

(1) إحسب كمية الفوق كبريتات (x) المنحلة فى نهاية كل فترة زمنية معبراً عنها بالميلليمول من فوق الكبريتات / لتر من المخلوظ.

(2) دون النتائج فى جدول كالتالى :

رقم التجربة	t (min)	a-x	x	log (a-x)
-------------	---------	-----	---	-----------

حيث إن t هو زمن التجربة بالدقائق، x كمية الفوق كبريتات المنحلة، a هى التركيز الابتدائى للخليط المتفاعل لكل تر من المخلوظ الأصلى.

(3) إرسم فى ورقة الرسم البيانى العلاقة بين $\log(a-x)$ والزمن t. إحسب قيمة ثابت السرعة للتفاعل K، فترة نصف العمر للتفاعل $t_{1/2}$.

(5) الإنحلال الحفزي لفوق أكسيد الهيدروجين :

ينحل محلول فوق أكسيد الهيدروجين الخالى من المثبطات تلقائياً معطياً غاز الأوكسوجين كما هو موضح فى المعادلة التالية:



يمكن تسريع عملية التحلل وذلك بإضافة مواد صلبة مثل ثانى أكسيد المنجنيز أو البلاطين الغروى الذى يعمل كعامل حفاز. يمكن متابعة خط سير التفاعل وذلك إما بمعايرة فوق الأوكسيد ببرمنجنات البوتاسيوم فى وسط حمضى أو بجمع غاز الأوكسوجين المتصاعد.

التجربة: تعيين سرعة تحلل فوق أكسيد الهيدروجين المحفز بإضافة ثانى

أكسيد المنجنيز.

الأدوات المستعملة والكيماويات :

- (1) سحاحة سعة 50 ml - ماصة 10 ml - دوق مخروطي المعايرة.
- (2) محلول فوق أكسيد الهيدروجين - حمض كبريتيك - برمنجنات البوتاسيوم - ثاني أكسيد المنجنيز (البيروليوزيت).

الطريقة :

- (1) حضر 250 ml من محلول برمنجنات البوتاسيوم عياريته 0.1N ، 250 ml من 1.2% من فوق أكسيد الهيدروجين 15 حجوم يكافئ تركيز بنسبة 3% .
ضع فوق أكسيد الهيدروجين في حمام مائي عند حوالي 30°C، أضف 0.1 gm من ثاني أكسيد المنجنيز ثم سجل الزمن.
- (2) إسحب 10 ml من خليط التفاعل ثم إنقله إلى دورق مخروطي يحتوى على 10 ml من حمض الكبريتيك عياريته تقريباً 2N ثم عاير وبسرعة بمحلول برمنجنات البوتاسيوم. سجل المعايرة.
- (3) كرر الخطوة السابقة بعد فترات زمنية مختلفة تمتد حتى حوالي 90 دقيقة.

الحسابات :

(1) دون النتائج في جدول حسب الترتيب التالي :

رقم التجربة	t (min)	a-x	log (a-x)	K
-------------	---------	-----	-----------	---

حيث t متوسط زمن المعايرة بالدقائق، (a-x) هو كمية فوق أكسيد الهيدروجين المتبقية معبراً عنها بالميليلتر من برمنجنات البوتاسيوم.

(2) إرسم بيانياً العلاقة بين (a-x) و log والزمن t لتحديد رتبة التفاعل ومنه إحسب قيمة كل من K، 1/2 t للتفاعل.

(6) تعيين خلات الإيثيل :

ينحل خلات الإيثيل (يتصبن) في وجود القلوى وذلك تبعاً للتفاعل التالي:



تتناسب سرعة التصبن مباشرة مع حاصل ضرب تركيز كل من الاستر والقلوى

ويكون التفاعل حينئذ ثنائى الرتبة بمعنى أن :

$$\frac{d x}{d t} = K (a - x) (b - x)$$

حيث a ، b هما التركيز الابتدائي لكل من الاستر والقلوى على الترتيب، K هي ثابت السرعة للتفاعل وتأخذ الصورة التكاملية لمعادلة السرعة الصورة التالية:

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

أما إذا تساوى التركيزان الابتدائيان a ، b لكل من الاستر والقلوى تصير المعادلة السابقة كالتالي:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

التجربة: تقدير ثابت سرعة التصبن لخلات الإيثيل في وسط قلوى

الأدوات والكميماويات المستعملة:

- (1) سحاحة سعة 50 ml - ماصة، ورق مخروطي للمعايرة - ساعة إيقاف.
- (2) خلّات الإيثيل - حمض الهيدروكلوريك - هيدروكسيد الصوديوم - دليل الفينول فتالين - كربونات الصوديوم.

طريقة العمل :

- (1) حضر 100 ml من محلول كربونات الصوديوم عياريته بالضبط 0.1N، 100 ml من حمض HCl عياريته تقريباً 0.1N، 100 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم عياريته تقريباً 0.1N.
- (2) بعملية تخفيف مناسبة حضر 100 ml من حمض HCl N/40، 100 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم عياريته بالضبط N/20، N/40.
- (3) حضر 100 ml من محلول خلّات الإيثيل عياريته بالضبط N/20 (علماً بأن كثافة خلّات الإيثيل هي 0.901 gm/cm^3).
- (4) باستخدام الماصة إنقل 50 ml من خلّات الإيثيل عياريته (N/20) وذلك إلى ورق نظيف وجاف، ثم إنقل في ورق آخر 50 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم عياريته (N/20). ضع غطاء على الدورقين و إنقلهم إلى حمام مائي عند درجة 20°C .
- (5) أضف وبسرعة القلوى إلى الاستر وإخلطهم جيداً ثم سجل زمن الخلط. المخلوط يكون N/40 بالنسبة لكل من الاستر والقلوى.

(6) إسحب 10 ml من المخلوط وسجل الزمن (حوالي 2 min من البداية) ثم ضعهم في الحال في دورق يحتوي على حوالي 100 ml من الماء المقطر وبالضبط 10 ml من N/40 من حمض HCl. عاير الزيادة من حمض HCl بمحلول هيدروكسيد الصوديوم N/40 باستخدام الفينول فتالين كدليل.

(7) كرر الخطوة (6) عند فترات زمنية مختلفة تمتد حتى حوالي 100 min. يكفي ثمان معايرات.

الحسابات :

(1) إذا كانت (a) هي كمية الحمض المكافئة للتركيز الابتدائي لكل من الاستر والقلوى، x هي كمية القلوى المكافئة للزيادة من HCl بعد زمن قدره t، (a-x) هي كمية الاستر والقلوى المتبقية.

(2) دون النتائج في جدول بالترتيب التالي :

t	x	a - x	$\frac{x}{a - x}$
---	---	-------	-------------------

(3) إرسم العلاقة بين $\frac{x}{a - x}$ والزمن t لتحديد رتبة التفاعل.

(4) بمعرفة التركيز الابتدائي a يمكن حساب قيمة ثابت السرعة للتفاعل

بوحدات

$\text{gm mole}^{-1} \text{min}^{-1}$ وذلك من منحنى الخط المستقيم الناتج من الرسم.

(7) التأثير الحفزي للملح :

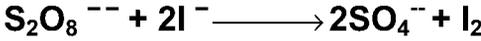
يختص فرض برونشند وبيرم بتأثير إضافة الملح على سرعة التفاعل. فتبعاً لهذا الفرض تسير التفاعلات من الأيونات إلى تكوين مترابك وسطي ثم ينحل هذا المترابك إنحلالاً أحادي الجزيئية ليعطي النواتج. ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة التالية:



حيث إن A ، B هي الأيونات وشحناتها هي Z_A ، Z_B . باستخدام صورة معادلة ديباي وهيكل البسيطة المحدودة تم الوصول إلى العلاقة التالية عن طريق

$$\log K = \text{constant} + Z_A Z_B \sqrt{U} \quad \text{برونشند وبيرم.}$$

حيث K هو ثابت سرعة التفاعل، U هي القوى الأيونية لوسط التفاعل. تبين هذه العلاقة أن التأثير الابتدائي لإضافة ملح متعادل إلى تفاعل يتضمن أيونات لها شحنات متشابهة هي أنها تسرع من ذلك التفاعل (Z_A ، Z_B موجبة). بينما التفاعل الذي يحتوي على أيونات مختلفة الشحنة يثبط. بالنسبة لتفاعل الفوق كبريتات واليوديد الممثل بالمعادلة التالية :



المتوقع أن يكون التأثير هو الإسراع حيث الأيونات لها نفس نوع الشحنات. يمكن لسرعة التفاعل أن تدرس في أوساط مختلفة القوى الأيونية باستخدام كلوريد الصوديوم كإلكتروليت .

التجربة : دراسة التأثير الحفزي لكلوريد الصوديوم على ثابت سرعة

التفاعل بين الفوق كبريتات واليوديد

الأدوات والكميماويات المستخدمة :

- (1) أربع دوارق زجاجية سعة كل منها 200 ml - سحاحة سعة 50 ml - ماصة - ساعة إيقاف.
- (2) برمنجنات البوتاسيوم - ثيوكبريتات الصوديوم - يوديد البوتاسيوم - نشا - كلوريد الصوديوم - فوق كبريتات البوتاسيوم.

الطريقة :

- (1) حضر 250 ml من محلول برمنجنات البوتاسيوم عياريته 0.04N وكذا 250 ml من 0.04N يوديد البوتاسيوم، 250 ml من محلول 0.01N - من ثيوكبريتات الصوديوم. عاير محلول ثيوكبريتات الصوديوم مع الفوق كبريتات (10 ml فوق كبريتات البوتاسيوم + حوالى 1 gm KI + 5 ml حمض HCl المخفف ثم عاير اليود المنطلق بثيوكبريتات الصوديوم).
- (2) يمكن تتبع التفاعل في كل من المخاليط الخمسة التالية :

	رقم الدورق				
تركيب المخلوطة	1	2	3	4	5
ماء مقطر ml	50	40	30	20	10
ml 4N NaCl	-	10	20	30	40
ml 0.04 KI	25	25	25	25	25

ml 0.04N K₂S₂O₈ 25 25 25 25 25

فى كل خليط من المخاليط السابقة يكون تركيز كل من أيونات الفوق كبريتات واليوديد هو 0.01N.

(3) بدءاً بالمخلوط رقم (1) تخلط فى دورق جاف ونظيف المحاليل المذكورة بترتيبها وتسجل اللحظة التى أضيف فيها المحلول الأخير كبداية للزمن (زمن البداية) تغطى الدورق ويوضع فى حمام مائى عند درجة 25°C بعد حوالى 30 min ينقل 25 ml من المخلوط إلى دورق آخر ويعاير اليود المنطلق بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم مستخدماً النشا كدليل.

يكرر ما سبق مع 25 ml أخرى بعد فترة زمنية أطول من 50-60 min.

(4) يكرر نفس العمل مع كل خليط من المخاليط الأخرى.

الحسابات :

(1) حيث إن عيارية الثيوكبريتات S₂O₃²⁻ واليوديد I⁻ فى المخلوط تكون واحدة وهى 0.01N ويؤخذ 25 ml من كل مخلوط للمعايرة . يمكن أن نعتبر التركيز الإبتدائى لكل من الفوق كبريتات واليوديد هو يكافئ 25 ml من الثيوكبريتات إذا كان الثيوكبريتات المعاير به بعد زمن قدره t دقيقة هو x ml فإن التركيز المتبقى لكل متفاعل يكافئ (25-x) ml من الثيوكبريتات. بالتعويض فى المعادلة البسيطة للرتبة الثانية تصير المعادلة كالتالى:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{25}{0.01(25-x)}$$

وحدة K هى $\text{gm equivalent}^{-1} \text{ min}^{-1}$. يؤخذ متوسط قراءتين فى كل مخلوط.

(2) إحسب القوى الأيونية U لكل مخلوط من العلاقة $U = \sum \frac{1}{2} m z^2$ حيث أن z ، m هى على التوالي المولارية والتكافؤ لكل صنف أيونى فى وسط التفاعل.

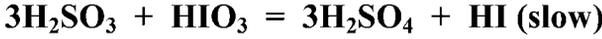
(3) دون النتائج فى جدول لكل خليط على الترتيب التالى :

\sqrt{U} ، $\log K$ ، mean K ، K ، X ، t

(4) إرسم العلاقة بين $\log K$ ، \sqrt{U} وأكتب تعليقاً على النتائج المعطاه.

(8) تفاعلات الساعة :

هناك بعض التفاعلات البطيئة التي تكون متبوعة بتفاعل أسرع والذي لا يحدث إلا بعد تمام التفاعل الأول. الزمن الفاصل من بداية التفاعل الأول وحتى حدوث التفاعل التالى يسمى فترة الحث والمثال على هذا هو التفاعل الذى أجراه هـ - لاندولت والذي فيه يتأكسد الكبريتيت بالأبيودات فى وسط حمضى ويكون التفاعل الأول البطئ هو:



وعندما يتم أكسدة كل الكبريتيت إلى كبريتات يتفاعل حمض الهيدرو أيوديك مباشرة مع حمض الأبيوديك تبعاً للمعادلة التالية :



وبالتالى إذا تواجد النشا فى وسط التفاعل يظهر لون بنفسجى غامق فجأة عند نهاية التفاعل الأول البطيء.

التجربة : تقدير ثابت السرعة ورتبة تفاعل الكبريتيت - الأبيودات الأدوات والكيماويات المستخدمة :

(1) مجموعة مكونة من ثمان دوارق سعة كل منها 150 ml دوارق عيارية سعتها 100 ml.

(2) حمض كبريتيك - كبريتيت الصوديوم - النشا - أيودات البوتاسيوم.

الطريقة :

(1) يحضر حمض الكبريتيت كما يلى :

تخلط 2 gm من النشا جيداً مع 10 ml من الماء ويضاف المعلق نقطة نقطة إلى حوالى 100 ml من الماء المغلى. يبرد المخلوط وينقل إلى دورق عيارية سعته 250 ml يحتوى على 25 ml من الماء المضاف إليه 1 ml من حمض الكبريتيك المركز. يوزن 0.315 gm من كبريتيت الصوديوم ويذاب فى أقل كمية من الماء ثم يصب بحرص فى دورق العيارية التى تكمل إلى العلامة بالماء المقطر. يحضر أيضاً 100 ml من محلول 0.02M من يودات البوتاسيوم.

(2) فى دوارق مسطح القاع يمكن عمل مجموعتين من تركيبات الكبريتيت:

مجموعة I

مجموعة II

ماء (ml)	كبريتيت (ml)	ماء (ml)	كبريتيت (ml)
68	25	70	25
73	20	75	20
78	15	80	15
83	10	85	10

حجم كل خليط من المجموعة الأولى هو 95 ml.

حجم كل خليط من المجموعة الثانية هو 93 ml.

(3) لكل مخلوط من المجموعة الأولى بالترتيب يضاف بالضبط 5 ml من محلول الأيودات (بحيث يصير الحجم الكلى هو 100 ml) يخلط جيداً ثم يبدأ تشغيل الساعة. عين فترة الحث وذلك بظهور اللون الأزرق فجأة.

(4) لكل خليط من المجموعة الثانية على التوالى يضاف بالضبط 7 ml محلول الأيودات (بحيث يصير الحجم الكلى 100 ml). تجرى نفس التجربة بنفس الطريقة المتبعة فى الخطوة (3).

الحسابات :

(1) لتركيز ثابت من الأيودات يمكن كتابة معادلة السرعة على الصورة التالية:

$$\text{Rate} = R = KC^n$$

حيث K ثابت السرعة النوعى، C تركيز الكبريتيت فى خليط معبراً عنه بالحجم مول/لتر، n هو رتبة التفاعل بالنسبة للكبريتيت.

(2) من الحقيقة القائلة بأن كل الكبريتيت لا بد أن تستهلك عند لحظة ظهور اللون الأزرق يمكن حساب متوسط السرعة R من المعادلة التالية $R=C/t$ حيث C تركيز الكبريتيت، t هى فترة الحث.

(3) إرسم العلاقة بين R ، C \log لكل مجموعة من المخاليط ومن ميل الخط الناتج نحصل على رتبة التفاعل n. ومن الجزء المقطوع من المحور الرأسى باستخدام العلاقة :

$$\log R = \log K + n \log C$$

يمكن حساب قيمة K (ثابت السرعة النوعى للتفاعل).

