

الجزء الثالث
الكيمياء الفيزيائية العملية

التقطير البخارى

Stem Distillation

يمكن الاستفادة من عملية تقطير مخلوط من سائلين غير قابلين للامتزاج (Immiscible) فى تقدير الوزن الجزئى التقريبى لأحد السائلين فى الخليط وغالباً ما يكون السائل الآخر هو الماء ، وتسمى هذه العملية بالتقطير البخارى .

وفى مخلوط مكون من سائلين عديمى الامتزاج يحتفظ كل منهما بصفاته الذاتية الخاصة ، ويسلك كما لو كان السائل الآخر غير موجوداً .

وتبعاً لذلك فإن الضغط البخارى الكلى للخليط عند درجة حرارة معينة تساوى مجموع الضغوط البخارية لكل من السائلين النقيين عند نفس درجة الحرارة أى أن :

$$P = P^{\circ}_A + P^{\circ}_B$$

حيث P الضغط البخارى الكلى للخليط .

P°_A , P°_B الضغوط البخارية للسائلين النقيين A , B على الترتيب . وحيث أن نقطة الغليان لأى نظام هى درجة الحرارة التى عندها يكون الضغط البخارى الكلى للنظام مساوياً للضغط الخارجى ، فإن مخلوط سائلين عديمى الامتزاج سوف يغلى عند درجة حرارة أقل من نقطة غليان أى من السائلين النقيين . وتبقى كل نقطة غليان الخليط وتركيب التقطير ثابتين ، مادام كلاً من السائلين موجوداً فى الخليط .

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P^{\circ}_A M_A}{P^{\circ}_B M_B} \quad \text{وتبين العلاقة التالية تكوين التقطير :}$$

W_B , W_A وزن السائلين فى حجم يعطى .

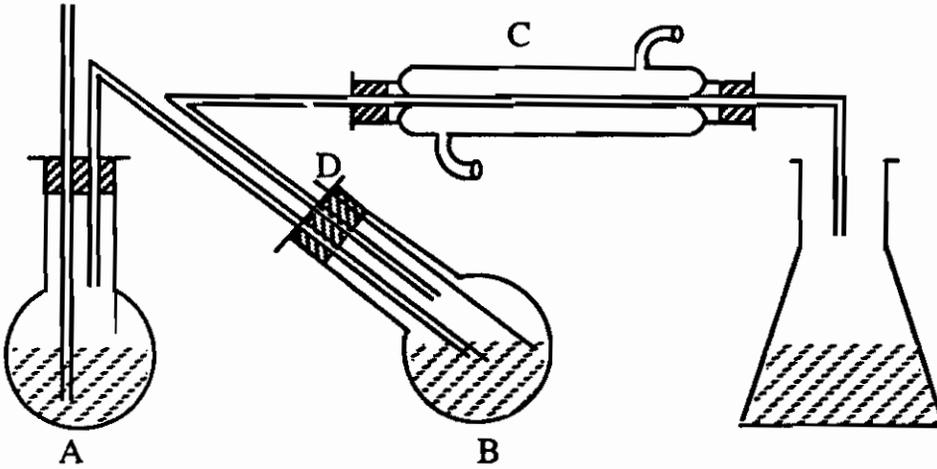
M_B , M_A الأوزان الجزيئية لسائلين A , B على الترتيب .

التجربة الأولى

تعيين الوزن الجزيئي التقريبي لسائل ثقيل

كالكلوروبنزين Chlorobenzene (نقطة غليانه = 132°C) بواسطة التقطير البخاري :

Exp. (1) Determination of the approximate molecular weight of a heavy liquid (like chlorobenzene, B. P = 132°) by steam distillation



طريقة العمل :

١ - تجهز جهاز كالوضح في الرسم ، يتكون من مولد للبخار (A) ، وقارورة مستديرة القاع سعة 500 مل (B) ، ومكثف (C) وقارورة التقطير (B) مزودة بترمومتر (D) مغموس مستودعه حتى منتصف الفراغ الذي يحتوى على البخار .

٢ - نعاير الترمومتر بإمرار بخار من مولد البخار إلى قارورة التقطير (B) الفارغة ونسجل درجة الحرارة الثابتة التي يحددها الترمومتر . ثم نقرأ الضغط الجوى بواسطة ترمومتر ، ونعين درجة حرارة البخار الحقيقية من جداول العلاقة بين نقطة الغليان والضغط (أو بطريقة أخرى يمكن اعتبار أن كل تغير قدره 1°C ، ينتج عنه تغير ي الضغط قدره 27 مم / ز) والفرق بين نقطة الغليان التي يسجلها الترمومتر والدرجة الحقيقية هو عبارة عن التصحيح الذي يجب إضافته أو طرحه من قراءة الترمومتر ، لتنتج القيمة الحقيقية لدرجات الحرارة .

٣ - نضع فى قارورة التقطير (B) كمية من السائل (مثل الكلورينزين) قدرها 100 مل وكذلك 50 مل من الماء ، ثم نسخن القارورة للهب المباشر حتى 80° م ، (درجة غليان الخليط) ثم بعد ذلك نستعيض عن اللهب بتيار من البخار لكى يتلافى عملية تكثيف كميات كبيرة من البخار ، أثناء المراحل الابتدائية ثم نضبط معدل دخول البخار ، لكى تسرى عملية التكثيف الناتجة بمعدل قطرة فى كل ثانية ، ونجمع التقطير فى كأس كما هو موضح بالشكل .

٤ - عندما تصبح درجة الحرارة ثابتة ، يستبدل الكأس بقارورة ذات سعة محدودة قياسية (Measuring Flask) حجمها 250 مل لكى تمتلىء حتى العلامة بالقطير ، ونسجل درجات الترمومتر كل دقيقة أثناء جمع القطير . ثم نعين متوسط قراءة الترمومتر ، ومعها نستنتج متوسط القراءة الصحيحة (الحقيقية) .

٥ - تترك القارورة المحدودة السعة لتسكن مدة حتى تنفصل طبقتا السائلين عن بعضهما ثم نتخلص من معظم كمية الماء ، ونسكب باقى القطير الذى يشتمل على الكلورينزين وقليل من الماء فى مخبار مدرج مع ملاحظة ضرورة جمع السائل الملتصق على جوانب الإناء بحرص فى المخبار المدرج .

٦ - نعين حجم السائل (الكلورينزين) الذى حصلنا عليه ، ومنه يمكن تقدير حجم الماء المتجمع فى التقطير وذلك عن طريق الفرق .

ويمكن استعمال قمع فصل للحصول على الكلورينزين فقط الذى يمكن تعيين حجمه بمفرده بواسطة مخبار مدرج .

وبعد ذلك تحسب حجم الماء المتجمع مع الكلورينزين فى التقطير فى القارورة محدودة السعة .

الحسابات :

يمكن إيجاد الضغط البخارى للماء P°_A عند درجة حرارة التقطير المصححة من جداول العلاقة بين الضغط البخارى ودرجات الحرارة .

الضغط البخارى للكلورينزين $P = P^{\circ}_A$ (الضغط الجوى من البارومتر P°_B)

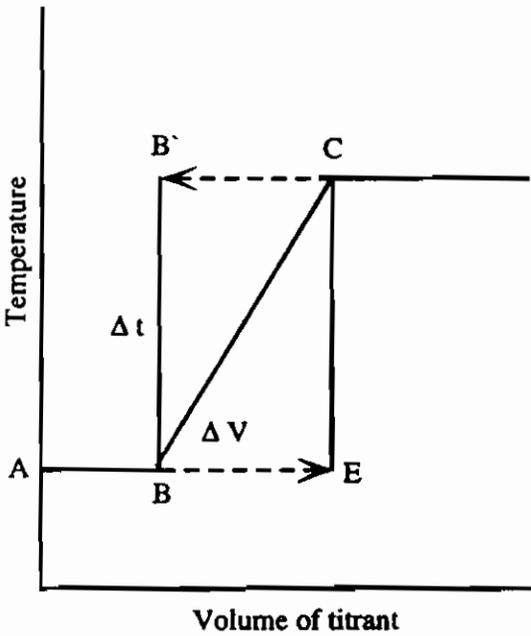
\times نسب الأوزان فى القطير $= \frac{W_A}{W_B}$ = النسبة الحجمية $\times 1.106$ (كثافة الكلورينزين عند 15° م)

$$\frac{W_A}{W_B} \times \frac{P_B}{P_A} \times 18 = \text{الوزن الجزيئي للكولوربنزين}$$

Thermometric Titrations

حيث أن جميع التفاعلات الكيميائية يصحبها تأثير حرارى ، فإنه من الممكن سريان تفاعل معين ، من ملاحظة الحرارة المنبعثة .

وبذلك ، فإن المعايرة الترمومترية تشتمل على التغيرات فى درجة حرارة محلول ، والتي يمكن توضيحها بيانياً مقابل حجم كمية سائل آخر يضاف من السحاحة ويختلف حينئذ معدل الارتفاع فى درجة الحرارة قبل نقطة التكافؤ عنه بعد تلك النقطة .



وتشير نقطة تقاطع الخطين إلى نقطة التكافؤ كما هو موضح بالشكل ، وعادة ترتفع درجة الحرارة حتى تصل إلى نقطة التكافؤ ثم تبقى بعد ذلك ثابتة عملياً .

يوضح منحنى المعايرة الترمومترية قبل إضافة أى حجم من السحاحة (AB)

بداية المعايرة .

B بداية المعايرة

C نقطة التكافؤ

إضافة زيادة من السحاحة CD

الحجم اللازم للحصول على نقطة التكافؤ BE (Δ V)

وقد أمكن تقدير البنزين بسرعة ، وبدقة كبيرة ، فى وجود السيلوهكسان وذلك من قياس حرارة النترة (Heat of nitration) .

وفى هذه التجربة يضاف مخلوط نترته حجم قياسى إلى خليط البنزين ، والسيلوهكسان ويعتبر الارتفاع فى درجة الحرارة دالة مباشرة لكمية البنزين الموجودة . كما استخدمت المعايرة الترمومترية فى تفاعلات التعادل ، وتكون المركبات المتراكبة وتفاعلات الأكسدة والاختزال ، وكذلك تفاعلات الترسيب .

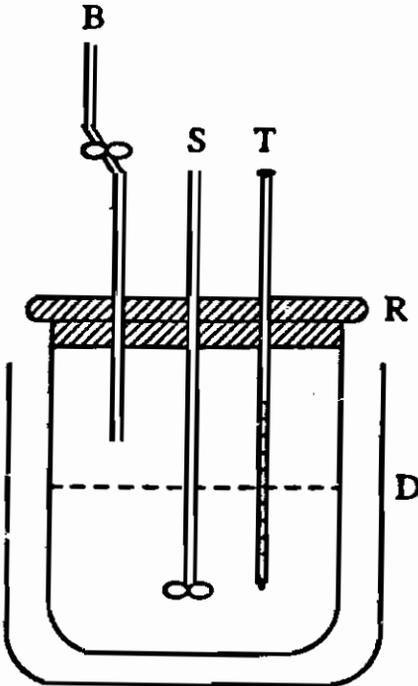
التجربة الثانية

تقدير كمية البنزين في مخلوطه مع السيكلوهكسان
باستخدام حرارة التفاعل

Exp. (2) Determination of the quantity of benzene in its mixture with cyclohexene through the heat of Reaction.

خطوات العمل :

- ١ - حضر مخلوط النترنة بالطريقة الآتية :
اخلط حجمين من حمض النترريك المركز (68% ، $d = 1.4$) مع حجم واحد من حمض الكبريتيك المركز (95% ، $d = 1.82$) .
- ٢ - حضر عدداً من مخاليط البنزين في السيكلوهكسان (خمسة مخاليط) تحتوي على نسب وزنية من البنزين تتراوح بين 25% - 5 .
- ٣ - زن 10 مل من العينة في دورق مخروطي ، وضعها في حمام مائي عند 25°م مع قارورة تحتوي على محلول النترنة ، واتركهما لكي يكتسب كل منهما درجة حرارة الترموستات (أو الحمام المائي) .
- ٤ - انقل 20 مل من مخلوط النترنة إلى زجاجة ديوار (Dewar's flask) كما في الشكل ، وابدأ التقليب .



بعد حوالي 3 دقائق ، سجل الحرارة الابتدائية ، ثم أوقف التقليب وبعد ذلك صب العينة الموجودة في الدورق المخروطي خلال قمع ، ثم أبدأ التقليب ، سجل درجات الحرارة بعد فترات قدرها 1 ، 2 ، 3 ، ... إلى خمس دقائق ويعتبر الفرق بين درجتى الحرارة الابتدائية والنهائية (في فترة 3 دقائق) مقياساً لمحتوى البنزين في العينة .
كرر العينة السابقة مع كل العينات المحضرة ، وكذلك عينة مجهولة التركيب .

- | | |
|---|---------------|
| B | نهاية السحاحة |
| D | زجاجة ديوار |
| S | قلاب ميكانيكى |
| T | ترمومتر |
| R | سدادة مطاطة |

الحسابات :

- ١ - ارسم منحنى العلاقة بين درجتى الحرارة بعد فترة 3 دقائق ، مقابل النسبة المثوية للبنزين فى السيكلوهكسان . (Calibration Curve)
- ٢ - حدد تركيب البنزين فى العينة المجهولة من المنحنى المرسوم .
- ٣ - كرر التجربة مرتين وسجل النتائج .
- ٤ - استخدم العلامة ($N^{\wedge} \times V^{\wedge}_{(Oxalic)}$) $N \times V_{(NaOH)}$ ومنها يمكن إيجاد عيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم . وحيث أن :
قوة المحلول = العيارية \times الوزن المكافئ
 $\therefore S_{NaOH} = N \times 40$ جم / لتر

ذوبانية المواد الصلبة في الماء - تعيين الذوبانية وحرارة الذوبان

مقدمة :

إذا تشبع محلول عند درجة حرارة معينة ، تحدث حالة من الإتزان بين المادة الصلبة والمحلل ، حيث تترك الجزيئات المادة الصلبة وتتم إلى المحلول بنفس السرعة التي ترسب بها جزيئات المحلول على المادة الصلبة ، وعليه يمكن اعتبار ذوبانية المادة الصلبة وكأنها حالة خاصة لثابت الإتزان .

ويمكن تمثيل الاتزان بين المادة الصلبة ومحلل مشبع منها كما يلي :



ويمكن استخدام ثابت الاتزان K_s للتعبير عن هذا الإتزان كما يلي :

$$K_s = \frac{[\text{Disolved solute}]}{[\text{Solide solute}]} \propto C_s$$

حيث C_s - التركيز المولالي (Molal concentration) للمادة المذابة (dissolved solute) بالمول / 1000 جم مذيب (Mole/1000 gm solvent)

فإذا كانت ΔH هي التغيير في المحتوى الحرارى عند إذابة ١ مول من المذاب في حجم كبير من محلول مشبع (حرارة الإذابة Heat of Solution) فإنه وطبقاً لمعادلة فانت هوف :

$$\frac{d \ln K_s}{d T} = \frac{\Delta H}{R T^2} \quad \text{or} \quad \frac{d \ln C_s}{d T} = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

وحيث أن ΔH لا تعتمد على T وبإجراء التكامل نحصل على :

$$\ln C_s = 2.303 \log C_s = \frac{-\Delta H}{R T} + \text{constant}$$

$$\therefore \log C_s = \frac{\Delta H}{2.303RT} + \text{constant}$$

وعليه فيرسم علاقة بين $\log C_s$ مقابل $\frac{1}{T}$ نحصل على خط مستقيم ميله

يساوى :

$$\text{Slope} = - \frac{\Delta H}{2.303RT}$$

التجربة الثالثة

تعيين حرارة الذوبانية لحمض الاكساليك في الماء

Exp. (3) Determine the heat of solution of oxalic acid in water.

الأجهزة والمواد المستخدمة :

حمام مائي ، أنابيب اختبار كبيرة ، محلول حمض اكساليك قياسي ، حمض اكساليك (0.1 ع) ، محلول برمنجنات البوتاسيوم (0.1 ع تقريباً) ، ترمومتر ، ماصة 10 مل ، زجاجة وزن سعة 15 مل ، ماء مقطر ، صوف قطنى ، دورق قياسى 100 مل ، حمام ثلجى .

خطوات العمل :

١ - نحضر محلول مشبع من حمض الاكساليك فى الماء المقطر وذلك فى أنبوبة اختبار واسعة (70 جم حمض فى 70 مل ماء) عند 70°م ، ثم نبرد تدريجياً لدرجة الحرارة المطلوبة (ولتكن 50°م) فى ترموستات مائى حتى يتبلر بعض من المادة الذائبة ، وتحرك المحلول بمحرك لمدة 15 - 20 دقيقة حتى تثبت درجة الحرارة ونصل إلى حالة الإتزان .

٢ - بواسطة الماصة تسحب 10 مل من المحلول الرائق ونقلها بسرعة إلى زجاجة وزن سبق وزنها إلى أقرب (0.01 جم) (من المستحسن سد طرف الماصة بقطعة صغيرة من الصوف القطنى أو ورق الترشيح) لمنع تسرب بللورات من الحمض مع المحلول ومن الأفضل أيضاً تسخين الماصة فى ماء ساخن عند استعمالها منعاً لبلورة الحامض بها قبل نقله إلى زجاجة الوزن .

٣ - عين وزن المحلول ثم انقله كمياً إلى دورق قياسى 100 مل واكمله إلى العلامة .

٤ - عاير 10 مل من المحلول مع محلول البرمنجنات القياسى ، واحسب عيارية الحمض .

٥ - كرر هذه الخطوات عند درجات 10°م ، 20 ، 30 ، 40 .

الحسابات :

١ - أوجد وزن المحلول عند درجة حرارة .

٢ - احسب عيارية حمض الاكساليك N من العلاقة : $N \times V = N' \times V'$

٣ - وزن حمض الاكساليك فى اللتر = $N \times$ الوزن المكافئ .

الأجهزة والمواد :

الجهاز الموضح بالرسم ، مزود بترموتر مدرج بين الصفر ، 50°م بفارق 0.1°م ، سدادات ، موقد بنزين ، شبكة وحوامل ، قائم ومواسك ، كبريتات الصوديوم المائية $Na_2 SO_4 \cdot 10 H_2 O$ ، كلوريد صوديوم ، كلوريد بوتاسيوم ، يوريا ، أسيتون .

خطوات العمل :

أولاً : تعيين درجة حرارة التحول لكبريتات الصوديوم المائية النقية ، يمكن تحضير بللورات كبريتات الصوديوم عند تبلر محلول مشبع بالملح عند 30°م ثم تبريده في حمام ثلجى ، وترشح البللورات على قمع وتضغط حتى الجفاف .

١ - تخلط بعض البللورات المائية مع قليل من الملح اللامائي الناتج عن ترك المحلول المائي يتزهر فى الهواء ثم يجفف .

٢ - تملأ أنبوبة الاختبار الداخلية التى تليها بكبريتات الصوديوم المائية ويضاف إليها بعض البللورات اللامائية ، ثم تغلق الأنبوبة بالسدادة ذات الترمومتر والمقلب بحيث يعطى غلى الخليط مستودع والترمومتر .

٣ - نسخن الأنبوبة بمحتوياتها فى كأس به ماء ساخن إلى درجة حرارة أعلى بمقدار 10°م من درجة حرارة التحول أى إلى درجة 34 - 35°م مع تجنب التسخين الشديد .

٤ - سخن الأنبوبة من الخارج وعندما تصل درجة حرارة محتوياتها إلى 35°م توضع الأنبوبة فى أنبوبة خارجية أوسع ثم يوضع الجهاز فى كأس به ماء عند درجة حرارة الغرفة .

٥ - تقلب المحتويات بشدة وانتظام مع قراءة درجات حرارة الترمومتر كل 30 ثانية حتى يصبح الخليط صعب التقليب ، مع الاحتراس من عدم كسر الترمومتر .

٦ - تنخفض درجة الحرارة بانتظام حتى 32.4°م وتبقى عندئذ لمدة محسوسة نتيجة لأن التحول من الشكل اللامائي إلى الشكل المائي يصحبه انبعاث حرارة ، ثم بعد ذلك تنخفض درجة الحرارة بانتظام ، وإذا انخفضت درجة الحرارة إلى أقل من 32.4°م دون أن تصبح ثابتة يقال حينئذ أن المحلول قد أصبح فوق مبرد ، ومن الضروري إضافة بللورة من الملح المائي إلى الخليط .

- ٧ - ارسم منحنى التبريد الذى يوضح العلاقة بين درجة الحرارة والزمن .
٨ - أوجد درجة حرارة التحول لكبريتات الصوديوم .

ثانياً : تأثير الإضافات على درجة حرارة التحول :

- ١ - يعاد صهر كبريتات الصوديوم ويسحب الترمومتر والمقلب بعد ذلك ثم يغسل الجهاز ويجفف .
٢ - يوضع فى الأنسوبة 2 جم من اليوريا لكل 40 جم من كبريتات الصوديوم المائية ثم تصهر المحتويات ويرسم منحنى التبريد بالطريقة السابق ذكرها ، ومنها توجد درجة حرارة التحول .
٣ - تعاد التجربة بإضافة 2 جم من كلوريد الصوديوم بدلاً من اليوريا ويرسم منحنى التبريد ومنه نعين درجة حرارة التحول .
٤ - يحسب الإنخفاض فى درجة حرارة التحول عند إضافة واحد مل من المادة المذابة فى 1000 جم من الكبريتات .

Phase Equilibria **اتزان الأصناف**

منحنيات العلاقة بين التركيب ودرجات الحرارة .

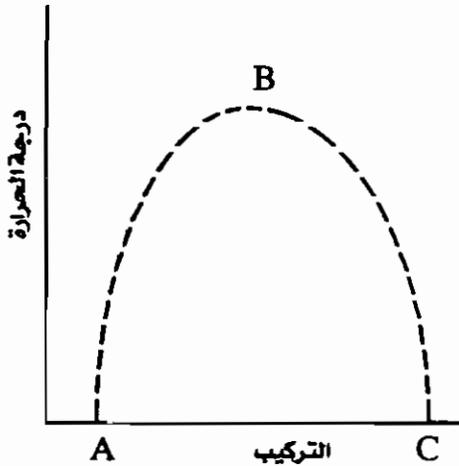
Composition - Temperature Diagrams

تحدث إحدى الحالات التالية عند خلط سائلين :

(أ) قد يكون السائلين تامي الامتزاج بجميع النسب ، وينتج عنها صنف سائل واحد متجانس مثل مخلوط الكحول والماء .

ويوضح الشكل المرافق منحنى العلاقة بين التركيب ودرجات الحرارة لنظام مكون من الفينول والماء وخارج المساحة التي يحدها المنحنى A B C يوجد صنف واحد عبارة عن محلول غير متجانس ، أما داخل هذه المساحة فيوجد صنفان سائلان متزانان مع بعضهما أحدهما عبارة عن محلول مشبع من الماء في الفينول ، والآخر محلول مشبع من الفينول في الماء .

وتمثل أى نقطة على المنحنى صنف واحد متجانس مشبع .



التجربة الخامسة

رسم منحني الذوبانية المتبادلة للفينول والماء

Exp. (5) Determination of the mutual solubility curve of phenol and water .

الأجهزة والأدوات :

8 أنابيب اختبار كبيرة طول كل منها 6 بوصات ومزودة بغطاء ينفذ منه قلاب له حلقة في طرفه ، ترمومتر ، فينول ، حمام مائي .

طريقة العمل :

١ - زن أنبوبة اختبار ، ثم زن بداخلها 1 جم فينول جاف ، أضف إليها 4 مل من الماء ثم زنها مرة أخرى واغلقها .

٢ - حضر بنفس الطريقة أنابيب تحتوي على الأوزان التالية :

هينول (Phenol) (g)	0.5	1.0	2.0	2.5	3.0	3.25	3.5
ماء (Water) (g)	4.5	4.0	3.0	2.0	2.0	1.75	1.5
نسبة الفينول (Phenol Percentage)	10	20	40	50	60	60	70

٣ - اغمس أحد الأنابيب في كأس به ماء ، وارفح درجة حرارته تدريجياً ، وقلب السائل بشدة ولاحظ درجة الحرارة التي يزول عندها تعكر السائل ويصبح المحلول رائقاً ، حينئذ اترك الحمام المائي ليبرد ، ولاحظ درجة الحرارة التي يبدأ عندها السائل (مع التقليب باستمرار) في التعكير مرة ثانية .

ومتوسط درجتى الحرارة - عند زوال العكارة بالتسخين وتلك التي عندما يبدأ السائل في التعكير بالتبريد هي عبارة عن درجة حرارة امتزاج المخلوط المدرس .

الحسابات :

ارسم منحني العلاقة بين درجتى حرارة الامتزاج مقابل النسبة المئوية للتكوين ، وأوجد الدرجة الحرجة والتركيب عند هذه الدرجة .

ملاحظات :

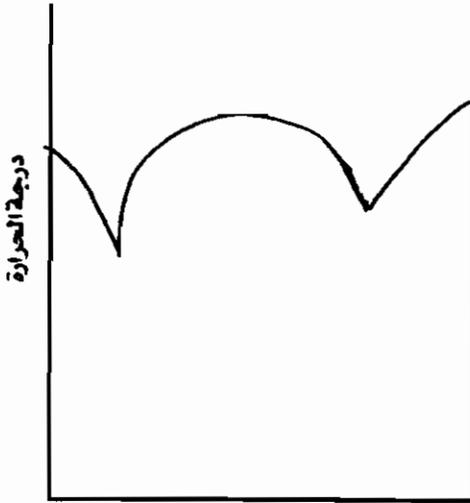
يمكن إعادة الخطوات السابقة مع استبدال الماء بمحاليل مختلفة التركيز على سبيل المثال من حمض الاكساليك لنرى كيف يؤثر ذلك على الدرجة الحرجة .

مخططات نقط التجمد للمخاليط الثنائية Freezing Point Diagrams of Binary Mixtures

إذا برد سائل متجانس مكون من مخلوط ثنائي (تكون مكوناته تامتى الامتزاج وهما فى الصنف السائل) يفصل منهما صنف صلب ، ويعتمد تركيب الصلب على طبيعة المكونتين .

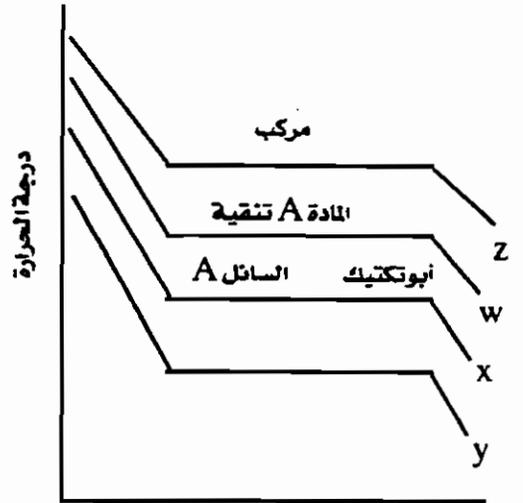
وتعتمد درجة حرارة الاتزان ، أو نقطة التجمد على تركيب السائل وليس على الكميات أى النسبة بين السائل والصلب .

وعندما يفصل الصلب من سائل نقي فإن تركيبه يكون هو نفس تركيب الصنف السائل الذى انفصل عنه ، وبذلك سوف لا يحدث أى تغيير فى تركيب الصنف السائل أثناء التجمد ، وينتج عن ذلك أن تبقى درجة التجمد ثابتة أثناء هذا التغيير وينطبق ذلك أيضاً على انفصال مخلوط التصلد أو مركب له درجة انصهار متطابقة من مخلوط سائل ثنائي المكونة ، أما إذا اختلف تركيب الصنف الصلب عن تركيب السائل ، فإن نقطة التجمد سوف تتغير كلما انفصلت زيادة من الصنف الصلب وتعتمد طريقة التحليل الحرارى ، أى دراسة منحنيات التبريد الناتجة عندما يبرد مخلوط سائل على هذه المبادئ .



التركيب الجزئى

(أ) منحنى الصنف للنظام الثنائى



الزمن

(ب) منحنى التبريد

ويوضح منحنى التبريد للمخلوط (x) النقص التدريجي في درجة الحرارة حتى يبدأ الصلب (A) في الانفصال ، ثم بعد ذلك يقل معدل التبريد نظراً للحرارة المتصاعدة عند التبلر . وبذلك نرى أن التحول نادراً ما يكون محدداً Sharp وغالباً ما يحدث ظاهرة فوق تبريد (الخط المنقط على المنحنى x) ويحدث ارتفاع مفاجيء في درجة الحرارة نتيجة لأن عملية تبلر A يصحبها تصاعد حرارة . وبفرض أن فوق التبريد هذا ليس كبيراً فإنه يمكن مد جزئي المنحنى حتى نحصل على نقطة الانكسار. وينتج عن توالى التبريد أن يصبح المحلول مشبعاً بالمكونة B وكذلك بالمكونة A ، وهاتان المكونتان سوف تتبلران بنفس نسبتتهما الموجودة .

التجربة السادسة

تقدير درجة حرارة الذوبانية الحرجة لنظام الفينول - الماء

Exp. (6) Determination of the critical solution temperature of the phenol - water system.

خطوات العمل :

- ١ - فى أنبوبة اختبار نظيفة وجافة زن بالضبط حوالى 3 - 4 جم فينول .
- ٢ - أضف كمية محسوبة من الماء بحيث نحصل على خليط مكون من ٧٠٪ فينول ، 30% ماء بالوزن .
- ٣ - أقلل الأنبوبة بسدادة مطاطية تحمل ترمومتراً ومقلب ثم أغمسها فى حمام مائى .
- ٤ - سخن أو برد بالتدريج بحيث يكون المخلوط دائم التقليب وحتى زوال الطبقتين وتكوين طبقة واحدة متجانسة .
- يجل درجتا الحرارة التى يحدث عندها تمام الإمتزاج مروراً من الحرارة المنخفضة إلى المرتفعة والعكس ولا بد من تطابق درجتا الحرارة ومتوسط هاتان القراءتان تمثل درجة حرارة الإمتزاج للخليط المستخدم .
- ٥ - أضف حجم من الماء إلى الفينول بحيث يعطى خليط يحتوى على 60% فينول . عين درجة حرارة الإمتزاج للخليط الجديد .
- ٦ - كرر التجربة السابقة مستخدماً مخاليط مختلفة النسب : 50 ، 45 ، 35 ، 25 ، 15% بالوزن فينول .

الحسابات :

- سجل حجم الماء المستخدم فى كل تركيز .
- ١ - ارسم علاقة تربط بين درجة حرارة الإمتزاج مع نسبة الفينول المستخدم فى كل خليط .
- ٢ - من المنحنى الناتج أوجد درجة حرارة المحلول الحرجة والتركيز المقابل .

التجربة السابعة

تحديد منحنى نقطة التجمد لمخاليط النفتالين وثنائي الفينيل

Exp. (7) Determination of the freezing point curve for mixtures of naphthalene and diphenyl.

الأجهزة والمواد :

جهاز تبريد ، أنابيب غليان واسعة ، ترمومترات بدرجة من صفر إلى 100° م ،
نفتالين ، ثنائي الفينيل .

خطوات العمل :

١ - حضر أنابيب الغليان التي تحتوي على مخاليط الأوزان التالية :

Naphthalene (g)	15	15	15	15	10	7.5	5	2	0
Diphenyl (g)	0	5	10	15	15	15	15	15	15

ضع على كل أنبوبة سدادة مطاط يمر منها ترمومتر ، ومقلب حلقى
(يمكن حفظ هذه الأنابيب ليستعملها طلاب آخريين) .

٢ - اصهر العينة بغمس الأنبوبة في كأس به ماء ساخن ، قلب جيداً حتى تحقن
تمام الاختلاط .

٣ - ضع الأنبوبة في أنبوبة أخرى أوسع (air jacket) ثم علق الجهاز في كأس به
جليد مجروش ليتحقق تبريد منظم .

٤ - قلب جيداً وسجل درجات الحرارة كل نصف دقيقة حتى تبقى درجة الحرارة
ثابتة وتصلب كل الكتلة (يكفي مدى من درجات الحرارة بين 80 إلى
30° م .

٥ - كرر العملية مع كل عينة .

الحسابات :

ارسم منحنى التبريد لكل عينة ومن كل منحنى عين درجة الحرارة العظمى
للتوقف وسجل درجة حرارة التصلد .

ارسم منحنى العلاقة بين التركيب (الكسر الجزئي) مقابل قيم درجات التجمد
وناقش هذا المنحنى .

نقطة الغليان للنظام ثنائي المكونات

Boiling Point of Binary System

غليان مخلوط مزدوج مكون من سائلين تامى الإمتزاج طبقاً لطبيعة الخليط .
ويمكن تلخيص ذلك فيما يلي :

(أ) مخلوط زيوتروبي Zeotropic ، يعطى محلولاً مثالياً ليس له نهاية عظمى أو صفرى ويقع منحنى نقطة الغليان بين نقطتى غليان المكونتين النقيطين ومثال ذلك البنزين - ، والهكسان العادى .

(ب) المخلوط الأزيوتروبي Azeotropic Mixture ، وهناك نوعان :

١ - ذى نهاية عظمى على منحنى نقطة الغليان مثل المخلوط المكون من الماء و HCl (حيث أن المخلوط الأزيوتروبي المكون من 20.32% بالوزن HCl يغلى عند 108.58° م) وكذلك مخلوط الاسيتون والكلو فورم (المخلوط الأيزوتروبي المكون من 78.5% كلوروفورم يغلى عند 64.4° م) .

٢ - ذى نهاية صفرى على منحنى درجة الغليان مثل خليط الكلورفورم والكحول الميثيلى (المخلوط الأيزوتروبي الذى يشتمل على 87.4% كلوروفورم يغلى عند 53.4° م) وكذلك مخلوط رابع كلوريد الكربون والكحول الايثيلى (يغلى المخلوط الأزيوتروبي الذى يحتوى على 74.3% من رابع كلوريد الكربون عند 65° م) .

وتستخدم طريقة سيمولوبوف Simoleboffis فى توضيح العلاقة بين درجة غليان وتركيب نظام مزدوج مكون من مكونتين Boiling Point - Composition Curve وتستخدم هذه الطريقة فى تحديد نقط غليان عينات صغيرة من السوائل النقية ومخايطها وفى هذه الطريقة تكون النهاية المفتوحة لأنبوبة شعرة قصيرة (ملحومة من الطرف الآخر) مغموسة فى السائل المراد دراسته وتعمل هذه الأنبوبة كما نومتر يساعد على تحديد درجة الحرارة التى عندها يتساوى الضغط البخارى للسائل مع الضغط الجوى .

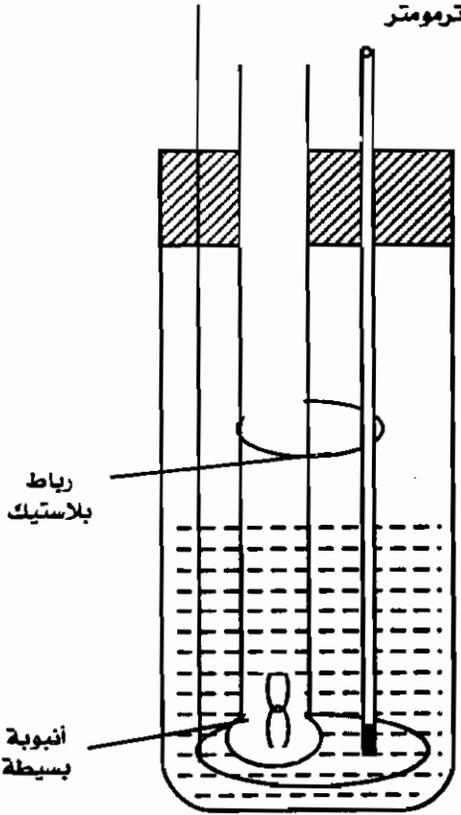
التجربة الثامنة

تعيين منحنى العلاقة بين نقطة الغليان
وتركيب نظام سائل ثنائي المكونات

Exp. (8) Determination of the boiling point Composition curve for binary liquid systems.

خطوات العمل :

- ١ - املا أنبوبة الاختبار الكبيرة إلى منتصفها بالماء .
- ٢ - جفف أنبوبة العينة واملأها إلى منتصفها بأحد السوائل النقية ثم ادخل فيها أنبوبة شعيرية بحيث يكون طرفها المفتوح إلى أسفل .
- ٣ - اربط الترمومتر إلى أنبوبة العينة بواسطة رباط مطاط ، مع ملاحظة أن يكون انتفاخ الزئبق في نفس مستوى انتفاخ أنبوبة العينة ثم علق الأنبوبتين في أنبوبة اختبار كبيرة كما هو موضح بالشكل مع مراعاة أن تكون كل الأنبوبة الشعيرية تحت مستوى سطح الماء في الحمام .



- ٤ - سخن وقلب باستمرار مع ملاحظة الأنبوبة الشعيرية داخل أنبوبة العينة وكلما ارتفعت درجة الحرارة تتصاعد فقاعات الهواء وتهرب من قاع الأنبوبة ومن الطرف الأسفل للأنبوبة الشعيرية . وعندما تزيد نقطة غليان العينة قليلاً يحدث تيار سريع من فقاعات البخار الذي يتصاعد وعند ملاحظة ذلك أبعدهم اللهب واترك الحمام ليبرد مع استمرار التقليب وعندما يقف خروج البخار من الأنبوبة الشعيرية ويبدأ السائل في العودة ثانية وينتظم اهتزاز

الأنسوبة الشعرية ، سجل درجة الحرارة حيث تكون هذه عبارة عن نقطة غليان السائل .

- ٥ - عندما يبرد الحمام بدرجة كافية أعد التجربة مع نسب مختلفة من مخاليط السائلين ولتكن 20 - 80 ، 30 - 50 ، 80 - 20 ، 100 - 0
- ٦ - أعد التجربة مرة أخرى بالنسبة للمخاليط 20 - 80 ، 30 - 50 ، 80 - 20 حيث أنه قد يتغير التركيب بالغليان .

الحسابات :

- ١ - اترسم منحنى العلاقة بين درجة الحرارة مقابل النسبة المئوية للتركيب بالوزن وأيضاً العلاقة بين درجات الحرارة مقابل النسبة المئوية للمحلول .
- ٢ - زوجد نقطة غليان المخلوط الأيزوتروبي وتركيبه .

الإتزان فى أنظمة مكونة من ثلاث مكونات سائلة

Equilibrium in Three - Component Liquid System

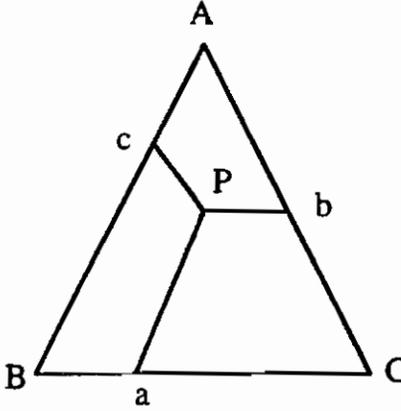
فى النظام المكون من ثلاث مكونات ، يحتمل وجود أربع متغيرات هى : الضغط ، درجة الحرارة ، تركيزين من تركيزات المواد المشتركة فى التكوين (وحينئذ يمكن معرفة تركيز المكونة الثالثة) .

الخواص الصنفية :

يعامل النظام كأنه نظام مكثف عند درجة حرارة ثابتة ، وحينئذ يكون الضغط ودرجة الحرارة هما التغيران غير الموجودين . وحينئذ تختصر معادلة الصنف إلى :

$$F = C - P$$

ويستحسن عند هذه الظروف التعبير عن النظام بمثلث متساوى الأضلاع وفيه تمثل الرؤوس A , B , C المكونات النقية (كل منها 100%) وتمثل أى نقطة على أى جانب مخلوطاً من مكونين فقط .



وتمثل النقطة P داخل المثلث مخلوطاً مكوناً من المكونات A , B , C بنسب تتناسب مع أطوال الخطوط P_C , P_B , P_A المرسومة موازية لأضلاع المثلث ويتأتى هذا للتركيز من حقيقة أن مجموع $P_c + P_b + P_a$ (وكذلك بالنسبة لأى نقطة غير P) تكون دائماً مساوية لطول أى جانب (وهذا يمثل مجموع 100%) وإذا كانت المكونات A , B , C تامة الإمتزاج مع بعضها عند جميع النسب ، فإن أى نقطة داخل المثلث تمثل نظاماً من ثلاث مكونات ، وصنف واحد .

وحينئذ يكون عدد درجات الطلاقة F يساوى 2 ويعنى ذلك زن تركيز أى مكونين يمكن تغييره بالنسبة لبعضهما حينما يبقى تركيز المكونة الثالثة ثابتاً .

وإذا كونت المكونتان B , C زوجاً من السوائل محدودة الامتزاج ، فإن مخلوط المكونين X (الشكل الثانى) سوف ينفصل إلى طبقتين يتحدد تركيبهما بالنقط a , b (قارن بنظام الفينول - ماء) .

وإذا أضيفت المكونة A بالتدرج إلى المخلوط السائل ، فإن التركيب سوف يتغير على طول الخط A_x .

وإذا كانت تامة الإمتزاج مع كل من B , C فإنها سوف توزع نفسها من الطبقتين ، حتى تصل إلى تركيب يرادف النقطة M التي يحدث عندها الإمتزاج التام وبالمثل بالنسبة لأي مخلوط آخر من A , B يقع تركيبه بين a , b سوف يصل إلى نقطة يحدث عندها امتزاج تام والخط الذى يصل النقطة المختلفة يسمى الخط المنحنى ، Binodal Curve وداخل هذا المنحنى (منطقة عدم الإمتزاج) فإن أى نقطة تمثل نظاماً يكون له $C = 3$ ، $L = 2$ وبذلك فإن $F = 1$ ، ويعنى ذلك أنه عند تغيير تركيز أحد المكونات ، فإن تركيز المكونتين الأخرين لابد أن يتغير .
وخارج هذا المنحنى توجد منطقة الإمتزاج التام .

التجربة التاسعة

رسم منحنى باوندال لنظام مكون من كلوروفورم وحمض الخليك والماء

Exp. (9) Construction binodal curve for the system : chloroform + acetic Acid + and water.

الأجهزة والأدوات :

6 زجاجات بسدادات سعة كل منها 70 - 80 مل ، 3 ساحات ، حمام مائي مضبوط عند 18° م .

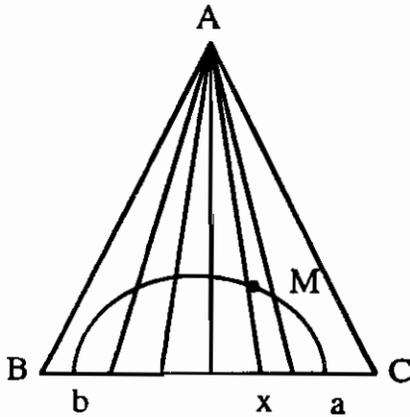
خطوات العمل :

كون مخاليط من الكلوروفورم وحمض الخليك ذات نسب مختلفة في خمس أنابيب اختبار بسدادات (سعة 70 - 80 مل) .

وقد تشتمل هذه المخاليط على 10 ، 20 ، 40 ، 60 ، 80% كلورفورم بالوزن على الترتيب .

وحيث أن كثافة الكلورفورم وحمض الخليك هي :

1.05 ، 1.3 على التركيب ، فإن الخليط يمكن تحضيرها بإمرار الحجم التالي من الساحات وهي :



كلورفورم :	1.67	3.33	6.66	9.98	13.32
حمض خليك :	19.05	19.05	14.30	9.53	4.77
ماء :	38	14	7	3	0.8
Chloroform مل	13.32	9.98	6.66	3.33	1.67
Acetic Acid مل	4.77	9.53	14.30	19.05	19.05
Water مل	0.8	3	7	14	38

وتوضع الزجاجات المحتوية على المخاليل في حمام مائي عند 18° م (مثلاً) وبعد أن تكتسب درجة الحرارة الحمام بمرور الماء بكميات صغيرة كل كمية مرة واحدة في كل زجاجة ، وبعد كل إضافة ترج الزجاجة جيداً .

ونستمر في إضافة الماء بحيث أنه عند الرج يظهر التعكير ويجب أن تكون الإضافة النهائية للماء على هيئة نقطة ويجب الحرص من إضافة كمية كبيرة من الماء خصوصاً بالنسبة للمحاليل التي تحتوي على نسب كبيرة من الكلورفورم .

الحسابات :

من معرفة كمية الماء المضافة ، والكميات الابتدائية من الكلورفورم وحمض الخليك يمكن حساب النسبة المئوية بالتركيب للمخلوط عندما يظهر التعكير ، ونوضح النتائج على مخطط على هيئة مثلث متساوي الأضلاع ، وتوصل النقط الناتجة بواسطة منحنى منتظم .

$$\text{كثافة الكلورفورم} = 1.05 \text{ جم سم}^{-3}$$

$$\text{كثافة حمض الخليك} = 1.05 \text{ جم سم}^{-3}$$

ويتكون المثلث متساوي الأضلاع عادة من جوانب كل منها مقسم إلى 110 جزء أى مجموع النسب المئوية للمكونات ، وكل ركن فى المثلث يمثل 100% لأحد المكونات .

برسم الأيزوتيرم الكامل برسم فقط على أحد جوانب المثلث الذى يمثل كميات مكونتين ومن هذه النقط ترسم خطوط موازية للجانب الاخر للمثلث .

وتعطى نقط التقاطع تركيب النظام الثلاثى (وكل نقطة داخل المثلث تمثل 3 مكونات) والمنحنى الناتج يمثل الحدود بين المخاليط المتجانسة وغير المتجانسة .

ومخلوط CHCl_3 ، وحمض الخليك CH_3COOH ، والماء المثل بأى نقطة خارج المنحنى ناحية ركن حمض الخليك فى المثلث سوف يمثل مخلوط متجانس واحد ، بينما يفصل أى مخلوط ممثلاً بأى نقطة داخل المنحنى إلى طبقتين .

التجربة العاشرة

رسم منحني باوندال للنظام ثلاثي المركبات
(خلات الايثيل - الكحول الايثيلي - الماء)

Exp. (10) Construction binodal curve for the system : Ehyllacelate - Ethyl alcohol - water.

نظرية التجربة : (Three - component system)

وجد في النظام ثلاثي المركبات أن هناك احتمال لأربع متغيرات هي الضغط - درجة الحرارة - تركيز مركبتين (يكون تركيز المركبة الثالثة بالطبع ثابت) .

ولتبسيط دراسة خواص الصنف يعامل النظام كنظام مكثف عند درجة حرارة ثابتة وفي مثل هذه الحالة يصبح الضغط ودرجة الحرارة متغيرات مؤثرة .

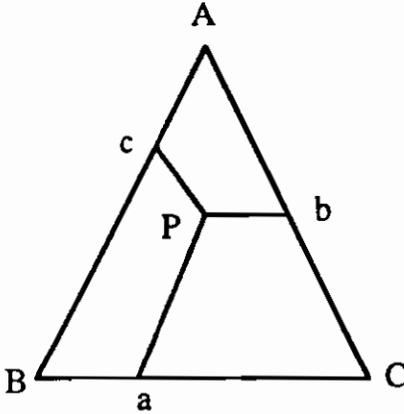


Fig. (1)

وعلى ذلك تختزل قاعدة الصنف إلى الصورة $F = C - P$ ، تحت هذه الظروف فإن خواص الصنف تحدد جيداً بمنحني على مثلث متساوي الأضلاع Fig. (1) المحاور A, B, C تعبر عن مركبات نقية (100%) وأي نقطة على أي جانب تعبر عن خليط مركبتين فقط ، النقطة P داخل المثلث تمثل تركيب الخليط المكون من A, B, C بنسب مئوية تتناسب مع الأطوال Pc, Pb, Pa

المرسومة موازية لأضلاع المثلث ومن المعروف أنه في المثلث متساوي الأضلاع يكون مجموع $Pa + Pb + Pa$ لأي نقطة داخل المثلث دائماً طول أحد أضلاع المثلث (يقابل المجموع الكلي 100%) فإذا امتزجت المركبات A, B, C امتزاجاً تاماً مع بعضها بأى نسب فأى نقطة داخل المثلث تعبر عن نظام ذو ثلاث مركبات وصنف واحد لذلك فإن عدد درجات الحرارة الطلاقة يساوي (2) .

$F = C - P = 3 - 1 = 2$.. وهذا يعني أن التركيزات لأي من المركبتين يمكن أن تتغير بالنسبة لتركيز الآخر بينما يظل تركيز المركبة الثالثة ثابتاً .. إذا كانت المركبتين C, B تمثل زوج من سوائل شحيحة الإمتزاج فإن الخليط يمثل بالنقطة X في Fig. (2) (منحني بانودال) وسوف ينفصل هذا الخليط إلى طبقتين يمكن تعيين تركيبهما بالنقطتين a, b .

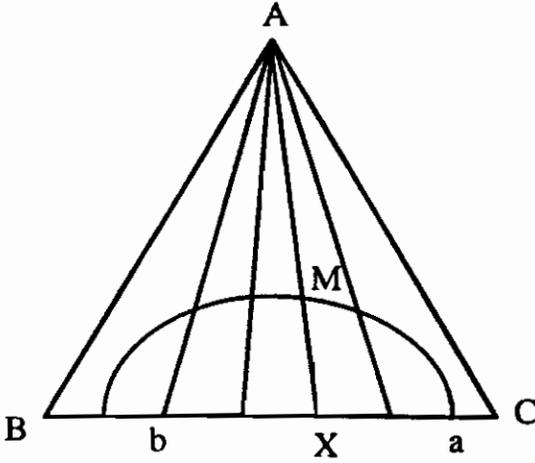


Fig (2)

- فإذا أضيفت المركبة A تدريجياً إلى الخليط السابق (B, C) فإن المكونات سوف تختلف طبقاً للنقط التي على محور AX فإذا كانت المركبة A تمتزج تماماً مع كل من B, C فإنها سوف توزع نفسها بين الطبقتين ويصبح تركيزها مثلاً بالنقطة M والتي عندها يصبح الامتزاج تماماً .. بالمثل لأي خليط آخر مكوناً من A, B وتركيبه يقع بين a, b فالنقطة التي يكون عندها الإمتزاج تام هي أي نقطة على منحنى aMb

∴ أي نقطة داخل المنحنى aMb (منطقة عدم الامتزاج) تمثل نظام له $C = 3$, $P = 2$, لذلك تصبح درجات الطلاقة $F + 1$ وهذا يعني أن تغير تركيز أحد المكونات يتبعه تغير في تركيز المركبتين الأخرتين .

وأي نقطة خارج المنحنى aMb (منطقة امتزاج تام) تعامل كما شرح سابقاً .

خطوات العمل :

١ - حضر 5 دوارق . ضع بها خلطات الإيثيل والماء على النحو التالي :

Bottle	1	2	3	4	5
Ethyl acetate, ml.	10	8	6	4	2
Water, ml.	2	4	6	8	10

نتيجة لهذا الخلط سوف يتعكر المحلول .

٢ - ضع الدوارق الخمسة في حمام مائي عند 30°C ، أضف من السحاحة إلى كل دوارق على حدة كمية من الكحول الإيثيلي حتى تزول العكارة ويصبح الخليط رائق .

الحسابات :

١ - احسب النسب المئوية الوزنية (w/w) لمكونات الخليط ودون الحجم المأخوذة من المكونات الثلاثة في الجدول المقابل :

Table (1)

Bottle / ml.	1.	2.	3.	4.	5.
Ethyl acetate					
H ₂ O					
Ethyl alcohol					

بمعرفة كثافة السوائل يمكن الحصول على الأوزان اللازمة .

d (Ethyl acetate) = 0.864 gm/cc , d (Ethyl alc) = 0.789 gm/cc.

d (H₂O) = 1 gm/cc

دون كتل المركبات الثلاثة في الجدول التالي :

Table (2)

Bottle / wt.gm.	1.	2.	3.	4.	5.
Ethyl acetate					
H ₂ O					
Ethyl alcohol					
Total weight					

من حسابات النسب المئوية الوزنية دون النسبة المئوية بالوزن لكل مكون على حدة دونها في الجدول التالي :

Table (3)

Bottle / wt.%	1.	2.	3.	4.	5.
Ethyl acetate					
Water					
Ethyl alcohol					

ارسم مثلث متساوي الأضلاع طول ضلعه 10 سم بحيث كل ضلع من أضلاعه يمثل النسبة المئوية لأحد المكونات .

ثم مثل النتائج المدونة في الجدول رقم (3) على المنحنى .

ثم وصل النقاط الخمس ببعضها تحصل على منحنى بانيدوال .

التجربة الحادية عشر
تعيين المنحنى الصنفي للنظام (نفتالين - بارانيتروطولوين)

Exp. (11) Determination of phase curve for the system : Naphthalene - p - nitrotolwean

خطوات العمل :

- ١ - في الأنبوبة A زن بدقة كمية من النفثالين كافية عند إنصهارها لتغطية مستودع الترمومتر .
- ٢ - ضع الغطاء على فوهة الأنبوبة واغمسها في ماء يغلي عند درجة حرارة 90°م إلى تمام الانصهار . إنزع الأنبوبة ثم جففها من الخارج وضعها في غرفة باردة B .
- ٣ - تتبع في الحال التغير في درجة الحرارة على فترات تتراوح بين نصف دقيقة مع التقليب المستمر إلى تمام التصلب .
- ٤ - ارسم منحنى التبريد واستنتج نقطة التجمد وذلك للنفثالين النقي .
- ٥ - اخرج الأنبوبة A من غرفة التبريد B وأعد صهر المحتويات في حمام مائي . أنزع غطاء الأنبوبة برفق وضع وزناً مناسباً من بارانيتروطولوين النقي لتحصل على خليط يحتوى على 80% بالوزن من النفثالين . أعد الخطوة (2) ، (3) كما سبق وارسم منحنى التبريد للمخلوط . من المنحنى المرسوم استنتج درجة التصلب الأولى .
- ٦ - كرر الخطوة (5) خليط يحتوى على 60 ، 40 ، 20% بالوزن من النفثالين .
- ٧ - نظف الأنبوبة وعين نقطة التجمد لمركب الباراميتروطولوين تبعاً للخطوات (1) ، (2) ، (3) ، (4) .

الحسابات :

- ١ - ارسم العلاقة بين نقطة التجمد والتركيب المئوي للخليط . ثم ارسم منحنيات الإسالة والتصلد للحصول على رسم كامل للمنحنى الصنفي .
- ٢ - وضع كل منطقة في المنحنى .. ووضح درجة الأيويتيكتي والتركيب المقابل .

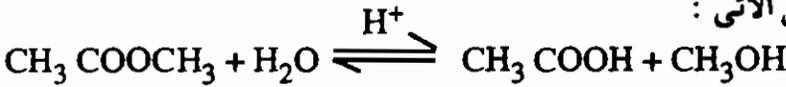
التجربة الثانية عشر

تعيين رتبة وثابت معدل التحلل المائي لخلات الميثيل

Exp. (12) Hydrolysis of methyl acetate.

نظرية التجربة :

التحلل المائي لخلات الميثيل في الماء يعطى (في وسط حمضي) ميثانول وحمض خليك تبعاً للتفاعل الآتي :



هذا التفاعل لا يسرى بمقياس محدد في الماء النقي لكي يحفزّه ويسرع من معدله وجود أيونات الهيدروجين ويعتقد أنه من الرتبة الثانية لكنه في الحقيقة يعتبر من الرتبة الأولى . حيث أن وجود الماء في الوسط بكمية كبيرة وكذا وجود أيون الهيدروجين كعامل حفاز لا يؤثران على معدل سير التفاعل . لذلك يطلق على هذا التفاعل تفاعلاً من الرتبة الأولى الكاذبة . وثابت معدل تفاعل الرتبة الأولى يعبر عنه كالتالي :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}$$

حيث $a =$ التركيز الابتدائي لخلات الميثيل & $(a-x) =$ التركيز بعد فترة زمنية

قدرها t

خطوات العمل :

- ١ - حضر 100 مل 0.1 ع HCl & 25 مل 0.1 ع NaOH .
- ٢ - انقل الحمض إلى دورق وأضف إليه 5 مل من خلّات الميثيل مع الرج المستمر .
- ٣ - سجل الوقت لحظة الإضافة واعتبره زمن بداية التفاعل .
- ٤ - بعد حوالي 5 دقائق اسحب 10 مل من المحلول المتفاعل وانقلها إلى دورق يحتوي على 20 مل ماء بارد (لإيقاف التفاعل) .
- ٥ - عاير المحلول بسرعة مع 0.1 ع NaOH مستخدماً الفينولفثالين ph. ph كدليل .
- ٦ - كرر الخطوات (4 ، 5) بعد فترات زمنية مختلفة ولمدة ساعتين .
- ٧ - ويقدر التركيز الابتدائي للاستمر المتحلل من خلال معرفة تركيز حمض الخليك المتكون نتيجة التحلل التام للأستر ويتم بالطريقة التالية خطوة (2) .
- ٨ - ضع 10 مل من المحلول في دورق يحتوي على كمية من الماء . ركب مكثف هوائي على الدورق وسخن في حمام مائي عند درجة غليان المحلول لمدة ساعة ، اترك المحلول حتى يبرد ثم عايره مع NaOH (0.1 N) .

الحسابات :

١ - فى كل معايرة تكافئ كمية القلوى (x مل) كل من حمض HCl المضاف أولاً وحمض الخليك المتحرر .. كمية القلوى المستخدم فى نهاية التفاعل خطوة (8) وهى a مل .

٢ - نقطة نهاية التحلل تقابل كمية القلوى المستهلك (a مل) وهذه تكافئ كمية حمض HCl + كل كمية حمض الخليك المتحرر والتي تكافئ تركيز الإستر وتكون القيمة (a - x) وهى كمية الإستر المتبقى .

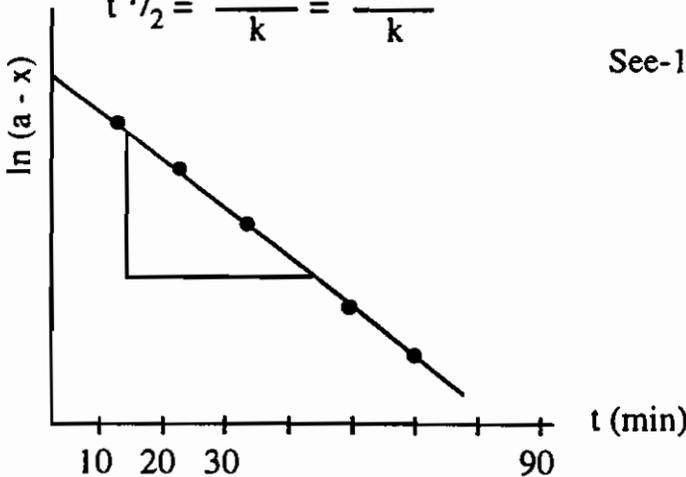
٣ - ارسم العلاقة بين لوغاريتم (a - x) والزمن t ثم عين رتبة التفاعل . من حساب ميل الخط المستقيم عين ثابت السرعة K وفترة نصف العمر $t_{1/2}$ للتفاعل .

النتائج : دون النتائج فى جدول كالتالى :

مسلسل	t (min)	X ml	a ml	(a - x)	ln (a - x)	
1	3					
2	10					
.	20					
.	.					
.	.					
.	.					
10	90					

Slope = - k

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$



حيث وحدات k هي See-1

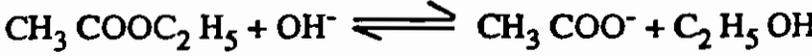
التجربة الثالثة عشر

تعيين ثابت معدل تصبن خلاص الإيثيل في وسط قلوي

Exp. (13) Saponification of ethyl acetate

نظرية التجربة :

تصبن خلاص الإيثيل في وسط قلوي تبعاً للمعادلة الآتية :



ويتضح من المعادلة السابقة ومن النتائج العملية أن معدل تصبن خلاص الإيثيل يتناسب طردياً مع تركيز كلا من الإستر والقلوي .. ويكون التفاعل من الرتبة الثانية وتكون معادلة المعدل هي :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (b - x)$$

حيث a ، b هي التركيزات الابتدائية لكل من الإستر والقلوي ، k = ثابت معدل التفاعل . وبتكامل العلاقة السابقة نحصل على :

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

أما إذا تساوت التركيزات الابتدائية لكل من الإستر والقلوي فيمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

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

خطوات العمل :

١ - حضر 100 مل من محلول $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ (0.1 N) ، 100 مل من (0.1 N)

HCl ، 100 مل من NaOH (0.1 N) اضبط عيارية الحمض بالكربونات ،

الهيدروكسيد بالحمض .

٢ - بالتخفيف حضر 100 مل من HCl (0.025 N) ، 100 مل من (0.05 N)

NaOH ، 0.05 .

٣ - حضر 100 مل من 0.05 N من خلاص الإيثيل (كثافتها 0.901 جم / مل) .

٤ - انقل بالماصة إلى دورق جاف ونظيف 50 مل من خلاص الإيثيل (0.05 N)

وفي دورق آخر ضع 50 مل من NaOH (0.05 N) احفظ الدورقين في حمام

مائي عند 25° م .

٥ - أضف NaOH إلى الإستر واخلطهما جيداً مع تسجيل زمن الخلط .. نتيجة

الخلط يتغير تركيز كل من الإستر وهيدروكسيد الصوديوم (0.025) ع .

- ٦ - بعد مرور دقيقتين من بداية الخلط انقل بالماصة 10 مل من الخليط إلى دورق يحتوى على 100 مل ماء مقطر ، 10 مل من HCl (0.025 N) .
- ٧ - عاير للزيادة من HCl باستخدام NaOH (0.025 N) فى وجود الفينونفتالين .
- ٨ - كرر الخطوات (6 ، 7) بعد فترات زمنية متفاوتة وحتى 100 دقيقة .

الحسابات :

- ١ - حيث أن a هي كمية HCl المكافئة للتركيز الابتدائي لأى من القلوى أو الإستر ، X هي كمية القلوى المكافئة للزيادة من HCl بعد مرور زمن قدره t ، $(a - x)$ هي كمية القلوى أو الإستر المتبقية .
- ٢ - دون النتائج فى جدول على النحو التالى :

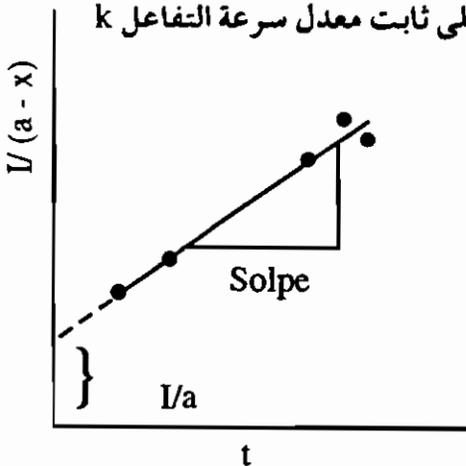
مسلسل	t	x	a - x	$I/(a - x)$
	5			
	10			
	15			
	.			
	20			
	.			
	.			
	.			
	90			

- ٣ - ارسم العلاقة البيانية بين $I/(a - x)$ مع t وعين رتبة التفاعل .

من ميل الخط المستقيم يمكن الحصول على ثابت معدل سرعة التفاعل k

حيث $\text{Solpe} = k$

$$k = \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$



التجربة الرابعة عشر
تعيين معدل التحلل الحفزي لفوق أكسيد الهيدروجين
باستخدام ثاني أكسيد المنجنيز

Exp. (14) Catalytic decomposition of hydrogen peroxide

نظرية التجربة :

بتفكك فوق أكسيد الهيدروجين معطياً الأوكسجين طبقاً للمعادلة التالية :



ويمكن لمعدل التفكك أن يصل لدرجة كبيرة وذلك بإضافة مادة حفازة مثل ثاني أكسيد المنجنيز أو البلاتين الغروي ويمكن تتبع خط سير التفاعل إما بمعايرة فوق أكسيد الهيدروجين ببرمنجنات البوتاسيوم في وسط حمضي أو بجمع غاز الأوكسجين المتصاعد.

خطوات العمل :

١ - حضر 250 مل من $KMnO_4$ (0.1 N) ، 250 مل من محلول H_2O_2 1.2% (يمكن كتابة طريقة التخفيف للحصول على هذه النسبة) .

٢ - يحفظ محلول فوق أكسيد الهيدروجين في حمام مائي عند $30^\circ C$.

٣ - أضف حوالي 0.05 جرام من الفا - ثاني أكسيد المنجنيز (بيروليوزين) إلى المحلول السابق وسجل زمن الإضافة .

٤ - بعد حوالي 3 دقائق من الإضافة انقل بالمصاصة 10 مل من الخليط المنحل إلى دورق يحتوي على 10 مل H_2SO_4 (2 N) ، ثم عاير المخلوط بسرعة بمحلول برمنجنات البوتاسيوم (0.1 ع) .. دون زمن متوسط العيارية (متوسط زمن المعاييرة) .

٥ - كرر الخطوات السابقة لفترات زمنية متزايدة وحتى 90 دقيقة .

الحسابات : سجل النتائج في جدول كالاتي :

مسلسل	t	a - x	log a - x
	3		
	10		
	20		
	30		
	.		
	.		
	.		
	.		
	90		

حيث t : متوسط زمن المعايرة بالدقائق .

$a - x$ = كمية فوق أكسيد الهيدروجين المتبقية والمكافئة لحجم البرمنجنات
المأخوذة من السحاحة .

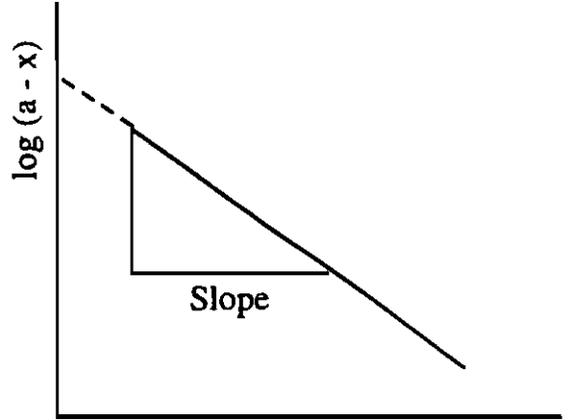
ارسم العلاقة البيانية بين لوغاريتم $(a - x)$ والزمن لتعيين رتبة التفاعل .. ثم
احسب قيم ثابت معدل التفاعل k وكذا فترة نصف العمر $t^{1/2}$

$$\begin{aligned} \therefore k &= \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} \\ &= \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)} \end{aligned}$$

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

$$\therefore k = - 2.303 \cdot \text{Slope} = \text{Sec}^{-1}$$

$$t^{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$



التجربة الخامسة عشر
تعيين معامل توزيع اليود بين رابع كلوريد الكربون والماء

Exp. (15) Distribution Coefficient

نظرية التجربة :

عند إذابة مادة في خليط من سائلين عديمي الإمتزاج فإنهما عادة ما توزع نفسها بطريقة ما بحيث أن نسبة تركيز هذه المادة في طبقتي السائل تكون ثابتة عند درجة حرارة ثابتة ولا تعتمد على التركيز ويرمز لهذه النسبة بالرمز D ويعرف بمعامل التوزيع ويعبر عنه بالعلاقة الآتية :

$$D = \frac{C_1}{C_2}$$

حيث C_1 : تركيز المادة في السائل I ، C_2 : تركيز الماء في السائل 2 .

فمثلاً : عند توزيع اليود بين رابع كلوريد الكربون والماء النقي يصبح معامل توزيع اليود :

$$D = \frac{(I_2)_c}{(I_2)_w}$$

الرمز (c) الصغير يرمز إلى رابع كلوريد الكربون .

والرمز (w) الصغير يرمز إلى الماء النقي .

حيث $(I_2)_c$: التركيز المولاري لليود في رابع كلوريد الكربون .

$(I_2)_w$: التركيز المولاري لليود في الماء النقي .

خطوات العمل :

١ - حضر 100 مل من محلول مشبع من اليود في رابع كلوريد الكربون ، 250

مل من (0.01 N) ثيوكبريتات الصوديوم .

٢ - ضع في خمس دوارق نظيفة المحاليل الآتية على الترتيب .

Mixture Composition	1.	2.	3.	4.	5.
ml. sat. Soln. of I_2/CCl_4	25	10	5	5	5
ml. CCl_4	0	0	5	10	15
ml. distilled water.	200	200	200	200	200

٣ - سد الدوارق جيداً ثم ضعها في حمام مائي عند 25°C .

٤ - رج محتويات كل دورق كل خمس دقائق لمدة نصف ساعة . ثم اتركه حتى

ينفصل الخليط إلى طبقتين .

- ٥ - اسحب بالماصة 2 مل من صنف رابع كلوريد الكربون (الطبقة السفلى) خليط رقم (1) وانقلها إلى دورق آخر يحتوى على 2 جم يوديد بوتاسيوم KI + 10 مل ماء مقطر + 2 مل حمض كبريتيك مخفف .
- ٦ - عاير اليود المتصاعد بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم مستخدماً النشا كدليل .
- ٧ - انقل بالماصة 50 مل من الصنف المائي (الطبقة العليا) إلى دورق نظيف وعاير اليود الذائب بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم مستخدماً النشا كدليل .
- ٨ - كرر الخطوات (5 ، 6 ، 7) للدوارق الأخرى (2 - 5) .

الحسابات :

١ - $(I_2)_c$: التركيز المولارى يمكن تعيينه من العلاقة :

$$(N \cdot V) = N' \cdot V' \quad I_2 \text{ in } CCl_4 \text{ Soln}$$

ثيوكبريتات الصوديوم

وبهذا يمكن تعيين N ، ∴ الوزن المكافئ ليود = وزنه الذرى

$$\therefore (I_2)_c = \frac{N'}{2} \text{ (mole/L.)}$$

٢ - بنفس الطريقة يمكن حساب التركيز المولارى لليود فى الماء .

٣ - احسب معامل توزيع اليود باستخدام العلاقة :

$$D = \frac{(I_2)_c}{(I_2)_w}$$

التجربة السادسة عشر
تعيين ثابت الإتزان الكيميائي
لتفاعل اليود / يوديد البوتاسيوم بمعلومية معامل التوزيع

Exp. (16) Determination of the equilibrium Constant for the reaction
 $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$ by means of the Partition Coefficient

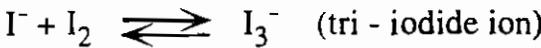
نظرية التجربة :

يستخدم مثل هذا النوع من التجارب في معرفة طبيعة الأيون المتراكب وكذا ثابت التفكك للمتراكب .

اليود مثلاً يمكن أن يوزع نفسه بين رابع كلوريد الكربون ومحللول يوديد البوتاسيوم المائي .

والزيادة الواضحة في الذوبانية اليود في محللول يوديد البوتاسيوم تعود إلى

التفاعل العكسي السريع التالي :



حيث يصبح ثابت الإتزان الكيميائي بمعلومية التركيزات الجزيئية للمواد المشتركة

في التفاعل .

$$K_c = \frac{(I_3^-)_w}{(I_2)_w (I^-)_w} = \frac{(KI_3)_w}{(KI)_w (I_2)_w}$$

كمية اليود المنطلق من محللول مائي من يوديد البوتاسيوم لا يمكن تقديرها بالمعايرة المباشرة مع محللول ثيوكبريتات القياسي وذلك لأنه بمجرد تصاعد اليود يتفكك متراكب ثلاثي يوديد البوتاسيوم الموجود ليعطى اليود أما تركيز اليود الغير متحد والموجود في الصنف المائي فيمكن الحصول عليه من معايرة طبقة رابع كلوريد الكربون وبمعرفة معامل التوزيع لليود بين السائلين :

- اليود الكلي الموجود على الصورتين I_2 ، I_3^- يمكن تعيينه بالمعايرة مع محللول

ثيوكبريتات الصوديوم القياسية .

من التجربة العملية يمكن معرفة التركيز الكلي لأيون اليود ومعامل توزيع اليود

يمكن حسابه من العلاقة :

$$D = \frac{(I_2)_c}{(I_2)_{aq}} = \frac{(N_{I_2})_c}{(N_{I_2})_{aq}}$$

خطوات العمل :

- ١ - حضر 250 مل بالضبط من محلول KI (0.05 M) ، 250 مل من $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.01 N) ، 100 مل محلول مشبع من اليود في CCl_4 .
- ٢ - أحضر ثلاث دوارق مخروطية وضع بها المحتويات الآتية :

Mixture Composition	1	2	3
ml. 0.05 M KI	100	50	25
ml. distilled water	100	50	25
ml. sat. Soln. of I_2/CCl_4	25	25	25

بعد تمام المزج تصبح تركيزات يوديد البوتاسيوم (1) هي 0.025 M ، 0.05 M ، 0.0125 M ، M على الترتيب .

- ٣ - سد الدوارق جيداً وضعها في حمام مائي عند 25°C .
 - ٤ - رج محتويات كل دورق كل خمس دقائق ولمدة نصف ساعة ثم اتركه حتى ينفصل الخليط إلى طبقتين .
 - ٥ - اسحب بالماصة 5 مل من طبقة رابع كلوريد الكربون (الطبقة السفلى) للمخلوط الأول وانقلها إلى دورق مخروطي يحتوي على 2 جم من يوديد البوتاسيوم مع 10 مل ماء مقطر وقطرتين من حمض الكبريتيك المخفف ثم عاير اليود المتصاعد بواسطة الثيوكبريتات مستخدماً النشا كدليل (يضاف النشا بالقرب من نقطة التعادل والتي عندها يكون لون المحلول مائل للإصفرار) .
 - ٦ - انقل بواسطة الماصة 25 مل من المحلول المائي (الطبقة العليا) إلى دورق جاف وعاير اليود الذائب بواسطة الثيوكبريتات مستخدماً النشا كدليل .
 - ٧ - كرر ما سبق بالنسبة إلى الدورق الثاني والثالث .
- ملحوظة : عند أخذ عينة من طبقة رابع كلوريد الكربون (الطبقة السفلى) يجب سد الماصة بالأصبع حتى يصل طرفها إلى مستوى الطبقة السفلى وذلك لتجنب صعود جزء من الطبقة المائية في الماصة .

الحسابات :

$$K_c = \frac{[I_3^-]_w}{[I_2]_w [I^-]_w} \dots\dots\dots (1)$$

١ - لتعيين $[I_2]_w$ نعوض في المعادلة التالية :

$$\therefore D = \frac{[I_2]_c}{[I_2]_w} \dots\dots\dots (2)$$

$$\therefore [I_2]_w = \frac{[I_2]_c}{D} \dots\dots\dots (3)$$

أولاً ، بالنسبة لطبقة CCl_4 :

١ - إذا استهلكت 5 مل من هذه الطبقة V_1 مل من (0.01) ثيو كبريتات الصوديوم فيمكن تعيين عيارية اليود الموجود حيث :

$$N_1 = \frac{0.01 \cdot V_1}{2} \text{ gm equiv/L}$$

ويكون تركيز اليود في CCl_4 بوحدهات مول / لتر

$$[I_2]_c = \frac{N_1}{2} = \frac{0.01 \cdot V_1}{5 \cdot 2} \text{ gm. mole/L}$$

بالتعويض في المعادلة (2) عن قيمة D ، $[I_2]_c$ نحصل على $[I_2]_w$

٢ - لتعيين قيمة $[I_3^-]$ نعوض عن قيمة $[I_2]_w$ في المعادلة التالية :

$$[\Sigma I_2]_w = [I_2]_w + [I_3^-]_w \dots\dots\dots (4)$$

ثانياً ، بالنسبة للطبقة المائية :

١ - إذا احتاجت 25 مل من هذه الطبقة إلى V_2 مل من (0.01 N) ثيو كبريتات الصوديوم ، فإن التركيز الكلي لليود $[\Sigma I_2]_w$ بوحدهات مول / لتر يمكن حسابه كالتالي :

$$[\Sigma I_2]_w = \frac{0.01 \cdot V_1}{5 \cdot 2} \text{ gm. mole/L}$$

$$[I_3^-]_w = [\Sigma I_2]_w - [I_2]_w \dots\dots\dots (5)$$

٣ - يمكن حساب $[I^-]_w$ من العلاقة الآتية :

$$[KI]_w = [I^-]_w + [I_3^-]_w$$

$$0.05 - [I_3^-]_w = [I^-]_w$$

٤ - بالتعويض عن قيمة $[I_2]_w$ ، $[I_3^-]$ ، $[I^-]_w$ في المعادلة (١) يمكن حساب ثابت الإتزان الكيميائي K_c للتفاعل .

٥ - من قيمة K_c يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل ΔG°

$$\Delta G^\circ = - RT \text{ Ln } K_c \quad \text{من العلاقة :}$$

$$R = 8.314 \text{ J/mole } K^\circ$$

$$R = 8.314 \cdot 10^7 \text{ erg/mole } K^\circ$$

التجربة السابعة عشر

تعيين ثابت السرعة ورتبة تفاعل الكبريتيت مع الأيودات

خطوات العمل :

- ١ - يحضر محلول الكبريتيت الحمض كما يلي :
يخلط 2 جم من النشا مع 10 مل من الماء المقطر ويضاف المعلق المتكون نقطة نقطة إلى 100 مل من الماء المقطر المغلي . يبرد المحلول وينقل إلى دورق عيارى سعته 250 مل ويحتوى على 25 مل من الماء المقطر المضاف إليه 1 مل من حمض الكبريتيك المركز - زن بالضبط 0.315 جم من ملح كبريتيت الصوديوم . أذيبها فى كمية قليلة من الماء المقطر - ثم انقلها باحتراس إلى دورق العيارية الذى يكمل بالماء المقطر إلى العلامة الموضحة على الدورق - حضر 100 مل من محلول 0.02 مولر من محلول يودات البوتاسيوم .
- ٢ - فى دوارق صغيرة وذات قاع منبسط . كون مجموعتين من تراكيز مختلفة من محلول الكبريتيت .

مجموعة (2)		مجموعة (1)	
مل ماء	مل كبريتيت	مل ماء	مل كبريتيت
68	25	70	25
73	20	75	20
78	15	80	15
83	10	85	10

- حجم المخلوط من المجموعة (1) = 95 مل + 5 مل يودات .
- حجم المخلوط من المجموعة (2) = 93 مل + 7 مل يودات .
- ٣ - أضف لكل مخلوط من المجموعة (1) بالترتيب 5 مل من محلول اليودات (بحيث يصير المحلول الكلى 100 مل) أخلط جيداً بالرج الشديد ثم شغل ساعة إيقاف . عين زمن الخمول وذلك مع بداية ظهور اللون الأزرق فى المحلول .
- ٤ - أضف لكل مخلوط من المجموعة (2) وعلى الترتيب 7 مل من محلول اليودات (بحيث يصير الكلى 100 مل) أجرى التجارب بنفس الطريقة المتبعة فى الخطوة (3) .

الحسابات :

١ - عند تركيز ثابت من اليودات يعطى قانون السرعة بالصورة الآتية :

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

حيث k = ثابت السرعة النوعى للتفاعل .

C = تركيز الكبريتيت فى المخلوط معبراً عنه بالجرام . مول / لتر .

n = رتبة التفاعل بالنسبة للكبريتيت .

٢ - بالاستفادة من الحقيقة بأن كل الكبريتيت يجب أن يستهلك عند ظهور اللون الأزرق ، فإن متوسط معدل سرعة التفاعل يمكن حسابه من العلاقة :

$$k = C/t$$

حيث C = تركيز الكبريتيت . t = فترة الخمول .

٣ - ارسم العلاقة بين $\text{Log } R$ ، $\text{Log } C$ لكل مجموعة من الخليط المتفاعل .

ومن ميل الخط المرسوم استنتج رتبة التفاعل n وكذا قيمة k من مقطع المنحنى المرسوم مع المحور الرأسى .

$$\text{Log } R = \text{Log } k + n \text{ log } C$$

باستخدام العلاقة التالية :

احسب قيمة k

التجربة الثامنة عشر
تعيين ثابت السرعة ورتبة تفاعل الكبريتيت مع الأيودات
في وجود نسب مختلفة من الإيثانول

خطوات العمل :

- ١ - يحضر محلول الكبريتيت كما في التفاعل السابق في الخطوة الأولى .
- ٢ - في دوارق صغيرة وذات قاع منبسط كون ثلاث مجموعات تحتوى على نسب مئوية مختلفة من المذيب العضوى « الإيثانول » .
- ٣ - تكمل باقى خطوات التجربة كما في التجربة السابقة خطوة (3) .

الحسابات :

تجرى الحسابات كما في التجربة السابقة في الخطوات (1 ، 2 ، 3) .

تفسير النتائج :

تفسر النتائج تبعاً لتأثير نوع المذيب على الوسط وتقارن هذه النتائج بالتجربة السابقة في وجود الماء فقط .

45% إيثانول V/V				30% إيثانول V/V				15% إيثانول V/V				
يودات	كمول	ماء	كبريتيت	يودات	كمول	ماء	كبريتيت	يودات	كمول	ماء	كبريتيت	
5	45	25	25	5	30	40	25	5	15	55	25	1
5	45	30	20	5	30	45	20	5	15	60	20	2
5	45	35	15	5	30	50	15	5	15	65	15	3
5	45	40	10	5	30	55	10	5	15	70	10	4

● ملحوظة هامة : تجري نفس التجارب بدون المذيب المضوي أي في وجود الماء فقط لتكرن المقارنة واضحة .

التجربة التاسعة عشر تعيين ثابت الانسياب

خطوات العمل :

- ١ - ضع سحاحة 50 مل عمودياً على حامل وأملأها إلى صفر التدريج بالماء وأضبط الصنبور بحيث تنساب الخمس ملليمترات الأولى في فترة زمنية من 20 - 30 ثانية .
- ٢ - أضبط الصنبور وسجل الزمن اللازم لإنسياب الحجم التالية :
10 ، 15 ، 20 ، 25 ، 30 ، 35 ، 40 ، 45 مل
- شغل ساعة الإيقاف طول الوقت وسجل نقطة الزمن اللازم لنزول كل حجم .
- ٣ - باستخدام مخبر مدج صغير عين الحجم x مل للجزء غير المدرج في السحاحة وذلك لتصحيح الحجم الابتدائي V_0 بمعنى أن :
 $V_0 = 50 + x$ ml.

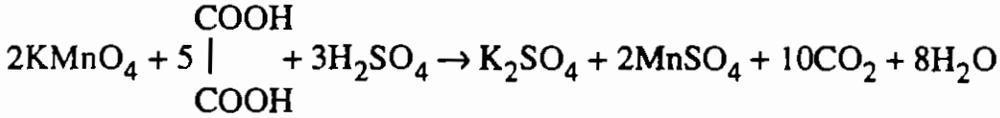
الحسابات :

- ١ - رتب النتائج في النظام كالتالي : $V, t, V_0, \text{Log } V_0/V, D$
حيث V حجم السائل المتبقى في السحاحة بعد فترة زمنية قدرها t ، V_0 هو الحجم الابتدائي بعد التصحيح .
 D هو ثابت نزول الماء من السحاحة ويمكن حسابه من العلاقة :
 $2.303 \text{ Log } V_0/V = Dt$
- ٢ - ارسم العلاقة بين $\text{Log } V_0/V$ مع t ومنها احسب قيمة D من الشكل المرسوم .
- ٣ - احسب فترة نصف العمر لانسياب السائل وتأكد من القيمة بيانياً .

التجربة العشرون

دراسة الحفز الذاتي للتفاعل بين برمنجنات البوتاسيوم وحمض الأوكساليك

التفاعل بين برمنجنات البوتاسيوم وحمض الأوكساليك كالاتي :



يحفز التفاعل السابق بواسطة أيون المنجنيز المتكون .

والمنحنى الذى يوضح العلاقة بين تغير تركيز البرمنجنات مع الزمن بشرح الشكل العام للمنحنى الناتج لتفاعلات الحفز الذاتي .

خطوات العمل :

١ - حضر 250 مل من كل من المحاليل الآتية :

(0.1 M) حمض أوكساليك ، (0.02 M) برمنجنات بوتاسيوم ، (0.1 M)

حمض كبريتيك ، (0.2 M) كبريتات منجنيز ، (0.01 M) محلول قياسى

من ثيو كبريتات الصوديوم ، (10%) يوديد بوتاسيوم .

٢ - حضر المحاليل الآتية وضعها فى حمام مائى عند 25° م .

Composition ml.	I	II	III	IV
0.1 M Oxalic acid	100	100	100	100
0.02 M KMnO ₄	50	25	25	50
0.2 M Mn SO ₄	0	0	25	025
1 M H ₂ SO ₄	10	10	10	10
Distilled water	40	65	40	15
Total Volume	200	200	200	200

٣ - بعد كل فترة زمنية أنقل بالماصة 10 مل من كل خليط إلى دورق يحتوى على

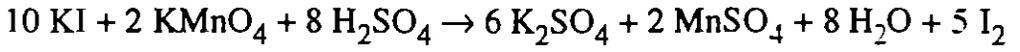
زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم .

٤ - عاير اليود المتصاعد فى الحال مع محلول قياسى من ثيو كبريتات الصوديوم

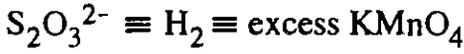
مستخدماً النشا كدليل .

الحسابات :

ارسم علاقة بيانية بين كمية ثيوكبريتات الصوديوم المكافئة لكمية البرمنجنات في الخليط والزمن . يلاحظ أنه عند إضافة زيادة من أيون Mn^{+2} في المخاليط III ، IV يحدث تغيراً في شكل المنحنى وهو الجزء الخاص بالحفز الذاتى وهذا لا يظهر في المنحنيات الخاصة بالمخاليط I ، II .



يعاير I_2 المتصاعد مع $S_2O_3^{2-}$



التجربة الحادية والعشرون

تقدير الفعل الحفزي لمخ كلوريد الصوديوم
على ثابت سرعة تفاعل أيوني البيرسلفات، واليوديد

خطوات العمل :

- ١ - حضر 250 مل من محلول 0.04 ع من كل من بيرسلفات البوتاسيوم ، ويوديد البوتاسيوم ، 250 مل من = 0.01 ع ثيوكبريتات الصوديوم .
عاير محلول ثيوكبريتات الصوديوم بواسطة محلول البيرسلفات (10 مل من $K_2S_2O_8 + 1$ جم $KI + 5$ مل من محلول HCl المخفف ، ثم يعاير اليود المنطلق بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم) .
- ٢ - يمكن تتبع خط سير التفاعل في كل من المخاليط الخمسة التالية :

تركييب المخلوط	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
مل من الماء المقطر	50	40	30	20	10
مل من 4 ع من $NaCl$	-	10	20	30	40
مل من 0.04 ع من KI	25	25	25	25	25
مل من 0.04 من $K_2S_2O_8$	25	25	25	25	25

- في كل مخلوط من الخمسة يكون تركيز كل من $S_2O_8^{--}$ ، I^- هو 0.01 عياري .
- ٣ - في دورق نظيف وجاف أخلط المخاليل في المخلوط رقم (1) بالترتيب وسجل لحظة إضافة المحلول الأخير كبداية للتفاعل . إقفل الدورق واتركه عن 25 طم .
بعد حوالي 30 دقيقة . إنقل 25 مل من المخلوط في دورق مخروطي وعاير اليود المنطلق بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم مستخدماً النشا كدليل للمعايرة . كرر التجربة السابقة باستخدام 25 مل من المخلوط بعد فترة زمنية تتراوح من 50 - 60 دقيقة .

٤ - أجرى نفس الخطوات على المخاليط الأربعة الأخرى .

الحسابات :

- ١ - حيث أن عيارية كل من $S_2O_8^{--}$ ، I^- في المخلوط هي نفسها عيارية محلول الثيوكبريتات المستخدمة وهي 0.01 عياري وحيث أن الحجم المعاير من المخلوط هو 25 مل فيكون التركيز الابتدائي لكل من $S_2O_8^{--}$ ، I^- مكافئة

25 مل من الشيوكبريتات . وإذا كان حجم الشيوكبريتات المستخدمة في المعايرة هو x مل بعد زمن قدره t دقيقة يكون التركيز المتبقى لكل متفاعل هو (25 - x) مل من الشيوكبريتات وبالتعويض في (معادلة التفاعل) ثنائي الرتبة حيث $a = b$

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

ويعبر عن ثابت السرعة للتفاعل بوحدات $l \text{ جم مكافئ}^{-1} \text{ زمن}^{-1}$
■ يؤخذ متوسط قراءتان لكل خليط .

٢ - احسب القوى الأيونية μ لكل خليط من العلاقة : $\mu = \sum 1/2 mZ_2$

حيث m = مولارية الأصناف الأيونية الموجودة في خليط التفاعل .

Z = تكافؤ الأصناف الأيونية الموجودة في خليط التفاعل .

٣ - رتب النتائج لكل خليط تبعاً للنظام التالي :

$t, x, k, \text{mean } k, \text{Log } k, \mu, \sqrt{\mu}$

٤ - ارسم العلاقة بين $\text{Log } k, \sqrt{\mu}$ وفسر النتائج .

التجربة الثانية والعشرون

تعيين منحني الإمتزاز الأيزوثيرمي لحمض الأوكساليك
على الفحم النباتي عند 25° م

نظرية التجربة :

القوى الجزيئية على أسطح الأجسام الصلبة أو السائلة عادة ما تكون غير متزنة أو غير متشعبة ونتيجة لهذا النقص في القوى فإن الأسطح الخارجية تميل إلى إشباع القوى المتبقية عن طريق جذب بعض المواد إليها على السطح وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة الإمتزاز (الادمصاص) .

ولا تقتصر ظاهرة الإمتزاز على الغازات فحسب بل أن بعض المواد الصلبة يمكنها إمتزاز المواد الذائبة في المحاليل .. إمتزاز المواد الذائبة في المحاليل ينتج عنه حالة إتران بين الكمية الممتزة للمادة وتركيزها في المحلول والعلاقة بين كمية المادة الممتزة لوحدة الكتل من السطح الماز والتركيز يعبر عنها بايزوثيرم فرندلش (Freundlich isotherm) :

$$\frac{x}{m} = K_c^{1/n}$$

حيث x هي كمية المذاب الممتز لكل m جرام من المادة المازة .

c التركيز المتزن للمذاب في المحلول ، n ، k ثوابت بأخذ لوغاريتم العلاقة السابقة

$$\text{Log } \frac{x}{m} = \text{Log } k + (1/n) \text{ log } C$$

نحصل على :

برسم علاقة بيانية بين $\text{Log } \frac{x}{m}$ ، $\text{Log } C$ نحصل على خط مستقيم ميله هو

1/n والجزء المقطوع من محور الصادات هو $\text{Log } k$

خطوات العمل :

١ - حضر 500 مل (0.1 N) من KMnO_4 . 500 مل (0.5 N) من حمض الأوكساليك . أضبط عيارية البرمنجنات بمعايرتها بحمض الأوكساليك في وسط حامضي عند 60 - 90 م .

٢ - حضر أربع دوارق ذات أغطية واملأها كالاتي :

- | | |
|------------|----------------------------|
| (1) 100 ml | oxalic acid. |
| (2) 75 ml | oxalic acid + 25 ml water. |
| (2) 50 ml | oxalic acid + 50 ml water. |
| (4) 25 ml | oxalic acid + 75 ml water. |

تصبح عيارية الحمض فى الدوارق الأربعة على الترتيب :

0.125 N , 0.25 N , 0.375 N , 0.5 N

نتيجة للتخفيف .. وتعتبر هذه القيم عيارية الحمض قبل الإمتزاز وتعطى الرمز (N)

٣ - سد الدوارق بالسداة وأحفظها فى حمام مائى عند 25° م .

٤ - ضع فى كل دورق واحد جرام من الفحم النباتى ثم رج الدوارق كل خمس دقائق ولمدة 1/2 ساعة .

٥ - رشح محتويات كل دورق عبر ورقة ترشيح جافة مع مراعاة استبعاد النقاط الأولى من الرشيع .

٦ - انقل 10 مل من الرشيع إلى دورق مخروطى نظيف به 10 مل من حمض الكبريتيك (2 N) ثم سخن من 60° - 90° م ، أضف برمنجنات البوتاسيوم حتى نقطة النهاية .

الحسابات :

١ - (أ) قدر عيارية المحاليل الأربعة قبل الإمتزاز = N

(ب) قدر عيارية المحاليل الأربعة بعد الإمتزاز = N` باستخدام القانون

$$(N_1 \cdot V_1) \text{KMnO}_4 = (N_2 \cdot V_2)_{\text{ox}}$$

٢ - احسب وزن حمض الأكساليك الممتز (gm/100 ml) حيث x

$$x \text{ (gm/100 ml)} = (N - N`) \cdot (\text{wq.wt})_{\text{ox}} \cdot (100/1000)$$

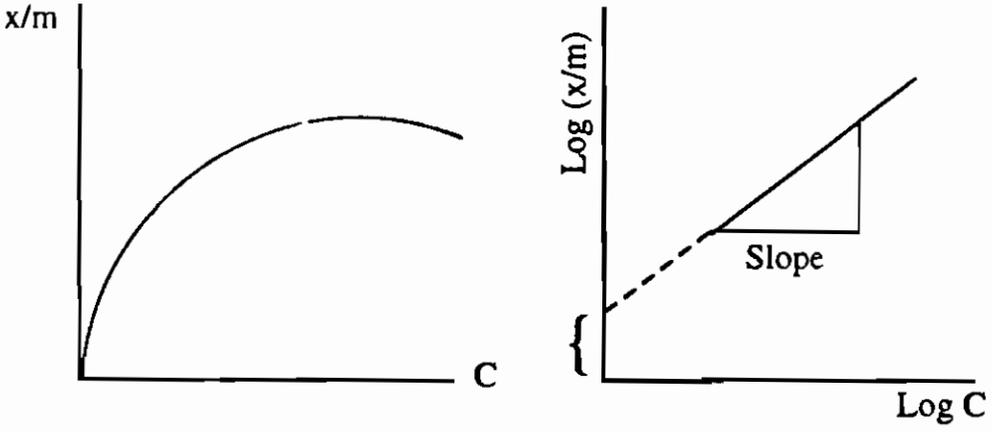
٣ - أوجد التركيز المتزن لحمض الأكساليك بعد الإمتزاز (gm / 100 ml) حيث c

$$C_{\text{(gm/100ml)}} = (N` \cdot (\text{eq.wt})_{\text{ox}} \cdot (100/1000))$$

٤ - ارسم علاقة بيانية بين x/m , c وعلاقة بيانية أخرى بين Log x/m و Log c

٥ - من المنحنى الأخير احسب قيم الثوابت k , n

مسلسل	وزن الفحم m	V, ml KMnO ₄	N before	N` after	X/m	C	Log x/m	Log C
1	1 gm		1 gm					
2	“		“					
3	“		“					
4	“		“					



النتائج ، دون النتائج في جدول كالاتى :
من ميل الخط المستقيم يمكن حساب قيمة n
حيث $1 > n > 0$
والجزء انقطع من محور الصادات هو $\text{Log } k$
بإيجاد مقابل اللوغاريتم نحصل على k

التجربة الثالثة والعشرون
تقدير معامل الفعالية لإليكتروليت
ضعيف من قياسات الذوبانية

نظرية التجربة :

معامل الفعالية لإليكتروليت ضعيف في محاليل مائية ذات قوة أيونية مختلفة ، يمكن تعيينه من قياسات الذوبانية ، فإذا كان لدينا مذاب صلب إضافي إلى سلسلة من محاليل مائية تحتوى على تراكيز مختلفة من هذا الملح الغير نشط مثل NaCl أو KNO_3 ، فإن فعالية الملح الصلب والمذاب الذائب في المحاليل المختلفة يجب أن تكون متساوية .

$$a_{solid} = a_0 = a_1 = a_2 \dots\dots\dots (1)$$

بالتجارب العملية وجد أن إضافة ملح متعادل إلى محلول مائي مشبع لإليكتروليت ضعيف ربما يزيد أو ينقص من ذوبانيته ولذلك فإن تأثير الذوبانية يكون نوعياً أى أنه يعتمد على الطبيعة الجزيئية للملح المتعادل .

فيما أن فاعلية المذاب لا تتغير فإن معامل الفاعلية "F" في العلاقة الآتية يجب أن يتغير بتغير التركيز "C" $a_{solid} = C_0F_0 = C_1F_1 = C_2F_2 \dots\dots\dots (1)$ بما أننا نستطيع تعيين تركيز المذاب عملياً ، $F_0 = 1$ (M = 0) في حالة القوة الأيونية أنها تساوى الصفر . فإن معامل الفعالية F يمكن تعيينه بالتعويض في المعادلة رقم (2)

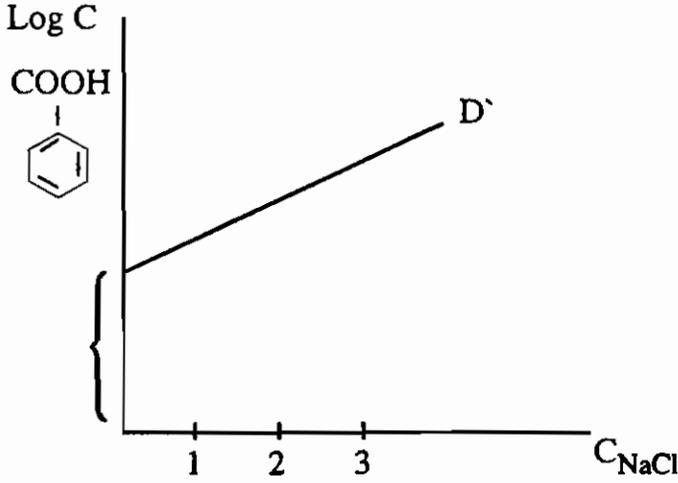
خطوات التجربة :

- ١ - حضر 100 مل من محاليل كلوريد الصوديوم الآتية وذلك عن طريق تخفيف محلول 3 m من كلوريد الصوديوم .
0.00 0.50 1.00 1.50 2.00 2.50 3.00 M
- ٢ - حضر 100 مل من محلول 0.05 N من حمض الأوكساليك ، 500 مل من محلول 0.05 N من هيدروكسيد الصوديوم . مع ضبط عيارية هيدروكسيد الصوديوم مع الحمض .
- ٣ - انقل 100 مل من الماء أو محلول الملح إلى دورق جاف ونظيف ، ثم ضع في كل دورق مما سبق واحد جرام من حمض البتريك . ثم رج بشدة كل خمس دقائق ولمدة ساعة ، نرشح المحاليل باستخدام ورق ترشيح جاف .

٤ - اسحب بالماصة 50 مل من كل رشيح وأنقلها إلى دورق جاف ونظيف ثم عاير الرشيح باستخدام 0.05 N من هيدروكسيد الصوديوم مستخدماً الفينولفثالين كاشفاً .

الحسابات :

- ١ - احسب تركيز حمض البترويك (مول / لتر) لكل محلول .
- ٢ - ارسم علاقة بيانية بين لوغاريتم تركيز حمض البترويك وتركيز كلوريد الصوديوم . مرر الخط حتى يقابل محور الصادات ($M = 0$) في نقطة . تقابل هذه النقطة ذوبانية الحمض في الماء النقي .
- ٣ - احسب معامل الفعالية لحمض البترويك في كل محلول مستخدماً المعادلة رقم (2) .



Determination of Catalytic Coefficient

التجربة الرابعة والعشرون

تعيين جهد قطب قياسى من الفضة

خطوات التجربة :

- ١ - حضر 250 مل من محلول (0.2 N) من نترات الفضة وبالتخفيف حضر 100 مل من التركيزات الآتية : 0.01 N , 0.02 , 0.05 , 0.1
- ٢ - كون مزدوج الخلية ويتكون من قضب الفضة مغمور فى أحد المحاليل السابقة والقطب الآخر وهو المرجع عبارة عن القطب الكالوميلى باستخدام القنطرة الملحية المملوءة بمحلول من نترات البوتاسيوم المشبع .

$$e_{\text{cal. r. t. H. E}} = 0.242 \text{ volt (at 25)}$$

فى كل حالة قس emf ثم احسب قيمة e

- ٣ - احسب قيمة الحد Y لكل من المحاليل السابقة وذلك من العلاقة :

$$(Y = e - 0.059 \text{ Log C})$$

ثم احسب قيمة \sqrt{m} عند كل تركيز .

- ٤ - ارسم علاقة بين Y ، \sqrt{m} ومن هذه العلاقة أوجد قيمة الجهد القياسى e_0

التجربة الخامسة والعشرون
تعيين حاصل إذابة كلوريد الفضة

خطوات العمل :

- ١ - حضر 100 مل من المحاليل الآتية : 0.01 ع نترات فضة ، 0.01 ع كلوريد بوتاسيوم .
- ٢ - كون خلية مستخدماً سلكين من الفضة كأقطاب . (يمكن ترسيب AgCl بإضافة قطرتين من محلول نترات الفضة إلى كلوريد البوتاسيوم .
- ٣ - قس القوة الدافعة الكهربية للخلية السابقة .

الحسابات :

- ١ - بمعرفة فاعلية $AgNO_3$ (0.1 N) هي 0.075 احسب فاعلية Ag^+ في كلوريد البوتاسيوم مستخدماً العلاقة :

$$E = 0.059 \text{ Log } \frac{(a_{Ag^+})_{AgNO_3}}{(a_{Ag^+})_{KCl}}$$

- ٢ - مفترضاً التآين التام لكلوريد البوتاسيوم . احسب K_s من العلاقة :

$$K_s = (a_{Ag^+})_{KCl} \cdot 0.1$$

- ٣ - قارن بين النتائج التي حصلت عليها بالتجربة والأخرى المحسوبة نظرياً .

التجربة السادسة والعشرون

تعيين فولتية التفكك لمحلول ا عيارى من حمض الكبريتيك بين قطبى بلاتين

خطوات العمل :

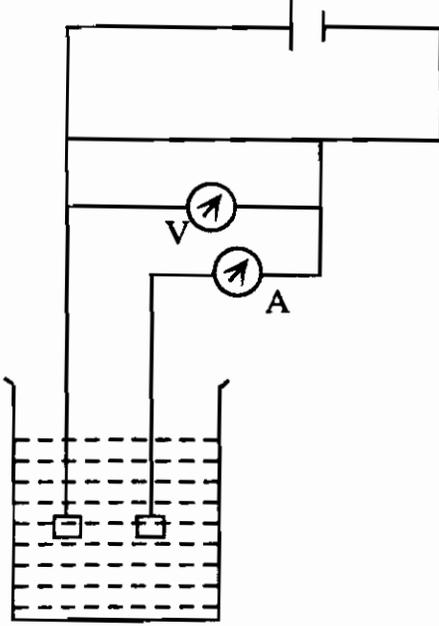
- ١ - حضر 50 مل من محلول ≈ 1 عيارى من حمض الكبريتيك . ضع الحمض فى كأس ثم أغمس قطبى بلاتين (ينتهى كل سلك بصفيحة مساحتها 1 سم لكل منها) يقلب المحلول باستمرار وذلك بإمرار تيار مستمر من غاز الهيدروجين النقى وذلك تلافياً لتداخل الأكسجين المذاب .
 - ٢ - صل القطبين ببطارية (4 فولت) كمصدر للتيار وذلك خلال مقسم جهد (مقاومة منزقة R) . أدخل للدائرة فلتميتر (V) ومللى أمبير (A) .
 - ٣ - يوضع سلك المنزلق (R) قريباً من النهاية (a) فى البداية وذلك للحصول على قيمة صغيرة من emf يسجل كل من التيار وفرق الجهد .
 - ٤ - حرك المنزلق على خطوات تجاه النهاية (b) وسجل التيار وفرق الجهد عند كل خطوة .
- استمر إلى أن تشاهد تصاعد غازات عند الأقطاب .

الحسابات :

- ١ - ارسم منحنى التيار - فرق الجهد وذلك برسم التيارات الملاحظة عند جهود مختلفة .
- ٢ - مد الجزء المستقيم من المنحنى على استقامته إلى التيار = صفر .
نحصل على قيمة فولتية التفكك للمحلول .

التجربة السابعة والعشرون تقدير قوة محلول اليود بالمعايرة الأمبيرومترية

خطوات العمل :



١ - حضر محلول قياسي ≈ 0.1 عيارى من ثيوكبريتات الصوديوم . وكذلك ≈ 0.1 عيارى من محلول اليود (يستخدم كمجهول) .

٢ - وصل الدائرة كما هو موضح فى الشكل المقابل . انقل 25 مل من محلول اليود فى كأس زجاجى وأغمس فيه قطبى البلاتين (مساحة سطح الصفيحة 0.25 سم²) .

٣ - أضبط مقسم الجهد إلى أن نحصل على فرق جهد قدره (50 مللى فولت) كما نشير بذلك الفولتميتر (V) .

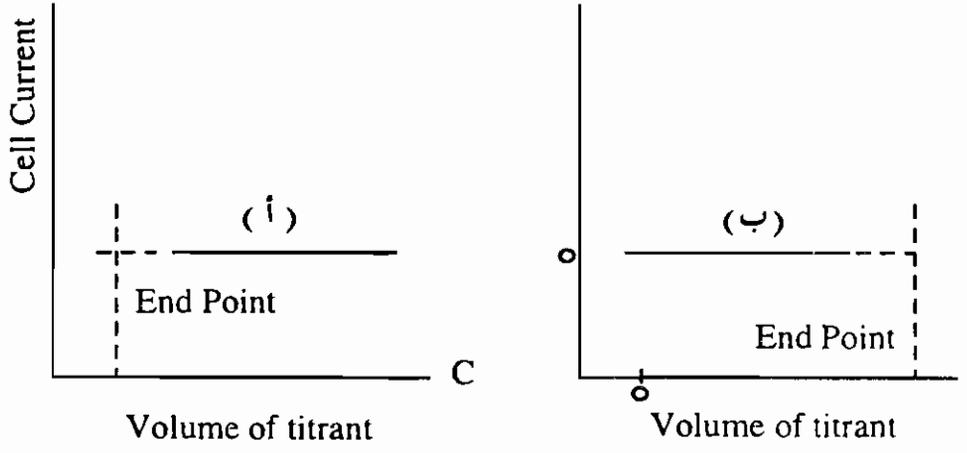
٤ - أضف محلول ثيوكبريتات الصوديوم من السحاحة وسجل التيار بعد كل إضافة . أكمل الإضافة إلى أن تتأكد من أن نقطة التكافؤ قد وصلت .

٥ - كرر الخطوات 2 ، 3 ، 4 . وفى كل حالة عاير 25 مل من ثيوكبريتات الصوديوم باليود .

الحسابات :

١ - ارسم منحنيات المعايرة وذلك يرسم التيار المشاهد ضد حجم المعايرة . المنحنى فى المعايرة الأولى يشبه ذلك الموضح فى الشكل (١٢) . المنحنى للمعايرة الثانية يشبه الموضح فى الشكل (٢ ب) .

٢ - أوجد متوسط العيارية لمحلول اليود وذلك من متوسط قراءة نقطة النهاية للمعايرة فى الحالتين الأولى والثانية . ثم احسب من ذلك قوة المحلول .



شکل (۲)