

دراسة علاقة سرعة التفاعل بالتركيز ودرجة الحرارة

١ - المقدمة

لقد مر معنا سابقا" أن أهم ما يميز التفاعلات الكيميائية سرعتها، ولكن السرعة ترتبط بعوامل عديدة كتركيز المواد المتفاعلة وطبيعتها ودرجة الحرارة ووجود الحفازات ...الخ. فإذا كانت جميع العوامل ثابتة ودرسنا تغير سرعة التفاعل مع تركيز المواد نجد أنهما يتناسبان طردا"، أي كلما كان التركيز للمواد أكبر كانت سرعة التفاعل أكبر.

إن دراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعلات الكيميائية هامة جدا" وقد وجد تجريبيا" أن سرعة التفاعلات الكيميائية تزداد غالبا" بازدياد درجة الحرارة. غير أن ذلك لا يمنع حدوث بعض التفاعلات التي تتناقص سرعتها مع ازدياد درجة الحرارة، حيث تلاحظ هذه الظاهرة عند إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي في اتجاهين متعاكسين حيث تزداد سرعة عودة نواتج التفاعل إلى المواد الأصلية بازدياد درجة الحرارة أكثر من ازدياد سرعة تحول المواد المتفاعلة الأصلية إلى نواتج التفاعل، بحيث يبدو التفاعل الكلي وكأن سرعته الإجمالية تتناقص بازدياد درجة الحرارة.

وبما أن تغير درجة الحرارة لا يؤثر على كميات المواد المتفاعلة أي على تركيزها، فإن تغير سرعة التفاعل ينجم عن تغير قيمة ثابتها (k) فقط.

لقد أوجد الباحثون علاقات تجريبية مختلفة تبين تغير سرعة التفاعل بتغير درجة الحرارة، نذكر منها قاعدة فانت هوف Van't Hoff التجريبية، التي تنص على أن سرعة التفاعل تزداد من مرتين إلى أربع مرات عند رفع درجة الحرارة بمقدار ($10^0 C$). ويدعى الرقم الدال على عدد المرات التي تزداد بها سرعة التفاعل الكيميائي (وبالتالي ثابت سرعة التفاعل) عند رفع درجة الحرارة

بمقدار ($10^0 C$) بعامل التفاعل الحراري أو العامل الحراري لسرعة التفاعل ويرمز له (γ). ويعبر عن ذلك بالعلاقة:

$$\gamma = \frac{v_{t+10^0}}{v_t} = \frac{k_{t+10^0}}{k_t} \quad \dots(1)$$

حيث: v_t - سرعة التفاعل في الدرجة (t).

k_t - ثابت السرعة في الدرجة (t).

v_{t+10^0} - سرعة التفاعل في الدرجة ($t+10^0$).

k_{t+10^0} - ثابت السرعة في الدرجة ($t+10^0$).

إلا أن أفضل تعبير لتأثير درجة الحرارة على سرعة هو علاقة آرينوس التالية:

$$k = A.e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \dots(2)$$

حيث: k - ثابت سرعة التفاعل وواحدها تتعلق بمرتبة التفاعل.

A - ثابت التواتر وله نفس واحدهات ثابت السرعة.

E_a - طاقة التفعيل (التشيط) وواحدها ($K.cal.mol^{-1}$) أو ($KJ.mol^{-1}$).

T - درجة الحرارة المطلقة.

R - ثابتة الغازات العامة.

يمكن كتابة العلاقة (2) بالشكل اللوغاريتمي التالي:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \dots(3)$$

تمكننا هذه العلاقة من حساب قيمة طاقة التفعيل وذلك بعد معرفة قيمة ثابت

السرعة عند درجتين مختلفتين من الحرارة، فإذا كان k_1 و k_2 قيمتي ثابت

السرعة عند الدرجتين T_1 و T_2 ينتج:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \dots(4)$$

كما يمكن إيجاد قيمة طاقة التفعيل بيانيا" وذلك برسم العلاقة (3) بين $(\ln k)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\left(\frac{1}{T}\right)$ ، حيث ينتج خط مستقيم ميله يساوي

$$\left(-\frac{E_a}{R}\right) \text{ وتقاطعه مع محور } (\ln k) \text{ عبارة عن } (\ln A).$$

سندرس في هذه التجربة تفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع حمض الكبريت:



حيث يتحرر الكبريت على هيئة راسب أبيض مصفر، وتتعلق الفترة الزمنية الفاصلة بين بدء التفاعل وظهور العكر بتركيز المواد المتفاعلة وبدرجة الحرارة. حيث أن سرعة التفاعل تتفاعل عكسا" مع زمن ظهور العكر، يمكن عندئذ التعبير عن سرعة هذا التفاعل بالعلاقة التالية:

$$v = \frac{dC}{dt} = k[Na_2S_2O_3] \cdot [H_2SO_4] = \frac{h}{t} \quad \dots(5)$$

حيث: h - ثابت التناسب، t - زمن ظهور العكر.

عندما يكون تركيز حمض الكبريت كبيرا" جدا" فإن سرعة التفاعل تتعلق بتركيز ثيوكبريتات الصوديوم فقط، وبالتالي تأخذ علاقة سرعة التفاعل الشكل التالي:

$$v = K[Na_2S_2O_3] = \frac{h}{t} \quad \dots(6)$$

حيث: $K = k[H_2SO_4]$

وهذا يعني أن (K) في هذه الحالة جداء مقدارين ثابتين، لذا فهو مقدار ثابت.

- الهدف من التجربة

١. دراسة تأثير التركيز و درجة الحرارة على سرعة تفاعل ثيو كبريتات

الصوديوم مع حمض الكبريت.

٢. حساب طاقة تفعيل التفاعل حسابيا" وبيانيا".

- الأدوات والمواد اللازمة

١. كأس زجاجي سعة (100ml) عدد (3)، ماصة سعة (25ml)، أسطوانة مدرجة (سيلندر) سعة (25ml)، مقياس الزمن (ميكاتية)، ميزان حرارة، محرك زجاجي.
٢. محلول ثيو كبريتات الصوديوم (0,15%)، حمض الكبريت (2,5%)، ماء مقطر.

- طريقة العمل**(أ) - تأثير التركيز على سرعة التفاعل**

١. خذ ثلاثة كؤوس زجاجية ، وضع في الأولى (10ml) من محلول ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ، وفي الثاني (20ml)، وفي الثالث (30ml) من هذا المحلول .
٢. أضف (20ml) من الماء المقطر إلى الكأس الأول و (10ml) إلى الكأس الثانية. وبهذا تتشكل لدينا ثلاثة محاليل من ثيوكبريتات الصوديوم بتركيزات مختلفة. فإذا اعتبرنا تركيز $Na_2S_2O_3$ في الكأس الأول مساوياً C_1 ، و C_2 في الكأس الثاني و C_3 في الكأس الثالث.
٣. اضغط على زر مقياس الزمن في الوقت نفسه الذي تضيف فيه إلى الكأس الأولى (20ml) من محلول حمض الكبريت حرك بواسطة قضيب زجاجي، وحدد الزمن اللازم لظهور العكر في الكأس.
٤. أعد التجربة السابقة مع الكأس الثانية، ثم مع الكأس الثالثة.

- الحسابات والمناقشة

١. احسب سرعة التفاعل كمقدار يتناسب عكساً مع الزمن اللازم لظهور العكر من أجل كل تركيز من تراكيز الثيوكبريتات.
٢. دون نتائجك في جدول كالتالي:

رقم الكأس	1	2	3
$V_{Na_2S_2O_3} (ml)$	10	20	30
$V_{H_2O} (ml)$	20	10	0
المضاف			
$V_{H_2SO_4} (ml)$	20	20	20
$[Na_2S_2O_3]$	C_1	C_2	C_3
$t(sec)$			
$v = (t^{-1})(sec^{-1})$			

٣. مثل بيانياً علاقة سرعة التفاعل بدلالة $[Na_2S_2O_3]$ ، واجعل من محور السينات محوراً لتغير تركيز ثيو كبريتات الصوديوم ، ومن محور العيّنات محوراً لتغير السرعة النسبية للتفاعل، أي قيم الفواصل الزمنية العكسية.

(ب)- تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل

١. خذ ثلاثة أنابيب اختبار و ضع في كل منها (5ml) من محلول $Na_2S_2O_3$.
٢. خذ ثلاثة أنابيب اختبار أخرى وضع في كل منها (5ml) من محلول H_2SO_4 .
٣. نظم الأنابيب في ثلاث مجموعات ، بحيث تضم كل مجموعة أنبوبين (أنبوب لثيو كبريتات الصوديوم ، وآخر لحمض الكبريت) .
٤. ضع المجموعة الأولى من الأنابيب وميزان حرارة في كأس زجاجية تحتوي على ماء بدرجة حرارة الغرفة لمدة خمس دقائق ، ثم قس درجة الحرارة .
٥. اسكب محتويات أحد الأنبوبين في الأنبوب الآخر، واضغط في الوقت نفسه على زر مقياس الزمن ، ثم سجل الزمن اللازم لظهور المعكر.

٦. ضع المجموعة الثانية من الأنابيب في الكأس الزجاجية الحاوية على ماء، ثم سخن الكأس حتى ترتفع درجة حرارتها بمقدار ($10^0 C$) عن درجة الحرارة المسجلة في المرة الأولى، ثم دع الحرارة تثبت لمدة خمس دقائق بإحاطة الكأس بقطعة من الورق المقوى أو بوضعه في كأس أخرى.
٧. اسكب محتويات أحد الأنبوبين في الأنبوب الآخر، واضغط في الوقت نفسه على زر مقياس الزمن، ثم سجل الزمن اللازم لظهور العكر.
٨. كرر الخطوتين و مع التسخين إلى درجة حرارة تزيد عن درجة الحرارة السابقة بعشر درجات أخرى.
٩. رتب نتائجك بالجدول التالي:

$T^0 C$	20	30	40	50
$t(\text{min})$				
$v = \frac{1}{t} (\text{sec}^{-1})$				
$\ln\left(\frac{1}{t}\right)$				
$\left(\frac{1}{T}\right)$				

- الحسابات والمناقشة

١. مثل بياناتك $\ln\left(\frac{1}{t}\right)$ بدلالة $\left(\frac{1}{T}\right)$ ، ثم حدد من التمثيل البياني الناتج قيمة طاقة التفعيل (E_a).
٢. احسب طاقة تفعيل (E_a) التفاعل من العلاقة (4) وقارنها مع القيمة المحسوبة بياناتك.
٣. احسب المعامل (γ) من العلاقة (1).