

\* Products :-

□ prep:-

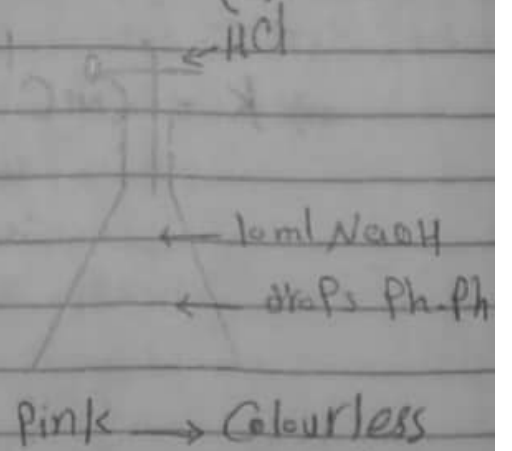
- ester → 250ml → 0.1N ( $d = 0.99 \text{ g/ml}$ )  $P = 99\%$
- NaOH → 250ml → 0.1N
- $H_2C_2O_4$  → 250ml → 0.1N
- HCl → 250ml → 0.1N ( $d = 1.16 \text{ g/ml}$ )  $P = 35\%$

← فائدة  $HCO_3^-$  تستخدم لتقدير NaOH لأنها مادة غير ضارة أولية (لأن NaOH تنتج حرارة هواء بخار الماء فتزيد كثافتها لذلك فهي غير أولية).

← فائدة HCl تستخدم لتوقف التفاعل لأنه يتفاعل مع NaOH  
← الزيادة من HCl يتم معايرتها مع NaOH (تتفاعل مع NaOH)  
الرجوع إلى غاز كلور الماء لزيادة التفاعل مع HCl.

□ 2] Determination The initial Concentration of NaOH (a) on Throu titrate against stand of HCl

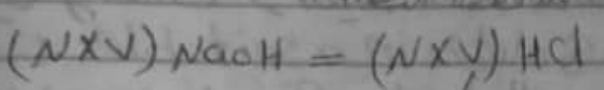
$$V_{HCl} = a_{NaOH}$$



□ 3] take 10ml of ester + 10ml of NaOH in a clean reagent Bottle and swich on stop watch.

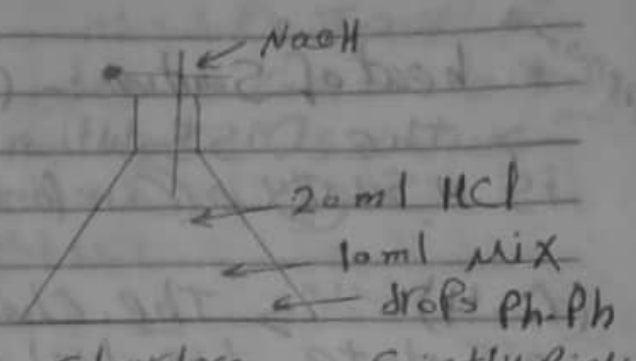
- ← 10ml ester
- ← 10ml NaOH
- ← swich on stop watch

Time . take 10ml of mix and excess volume



$\downarrow$   $V_{excess}$

يقابل 10ml HCl مع mix NaOH ولا يضاف  
 يتم تقديره باستخدام NaOH من الـ 10ml  
 colourless  $\rightarrow$  faintly pink  
 NaOH في المخلوط (الحجم المتبقى أو الترتيب NaOH)



$V_T = V_{reactive} + V_{excess}$  (HCl)

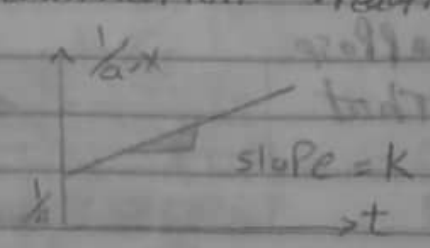
$20 = V_{reactive} (a-x) + V_{excess}$

$V_{reactive} = 20 - V_{excess}$

يقال  $\leftarrow$  القليل  $\rightarrow$  يزيد

repeat step (ii) after T time and determination  $V_{reactive}$

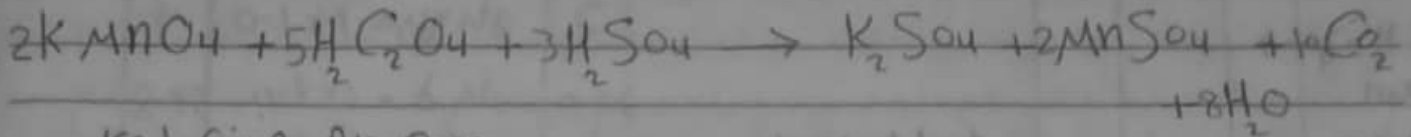
Plot relation between  $t$  and  $\frac{1}{a-x}$  and  
 determine slope (K)  $conc^1$ ,  $time^{-1}$   
 termination  $t_{1/2}$



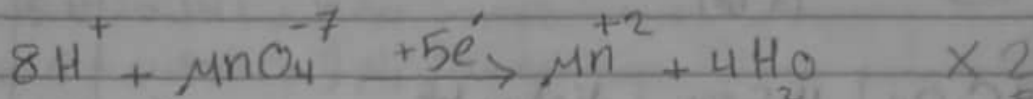
$t$	$N \times V (NaOH) = N \times V (HCl)$	$V_{excess}^{HCl}$	$V_{reactive} = 20 - V_{excess}$	$\frac{1}{a-x}$
5	$0.1 \times 12.5 = V \times 0.1$	12.5	7.5	0.13
5	$0.1 \times 13.5 = V \times 0.1$	13.5	6.5	0.15
8	$0.1 \times 13.8 = V \times 0.1$	13.8	6.2	0.16
7	$0.1 \times 14.7 = V \times 0.1$	14.7	5.3	0.188
3	$0.1 \times 15.3 = V \times 0.1$	15.3	4.7	0.21

initial  $conc(a) = 11.95$

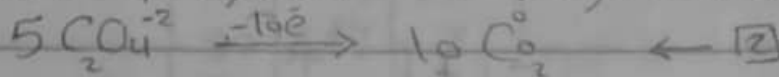
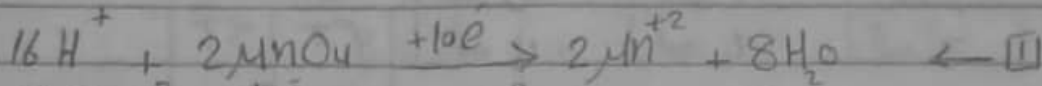
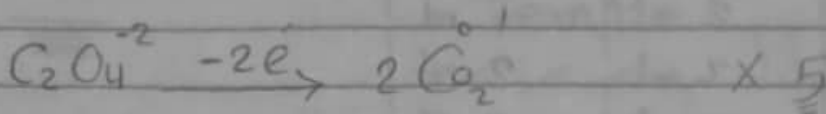
effect of Conc and Temp on rate of reaction of  $KMnO_4$  with  $H_2C_2O_4$



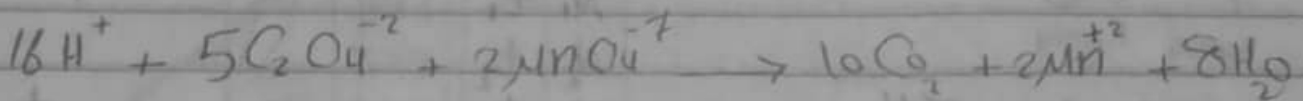
reducing process



oxidation process

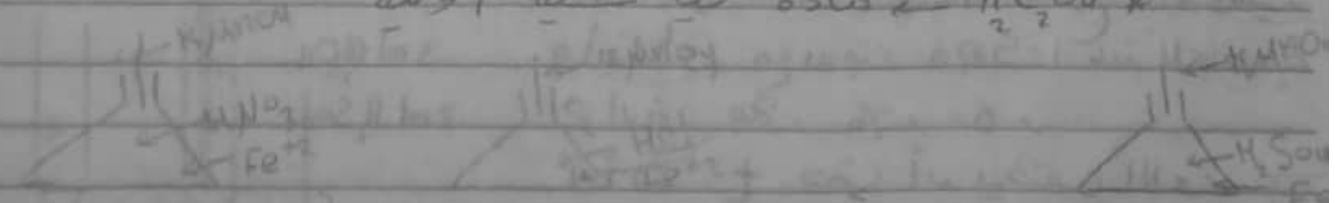


[2] + [1] جمع



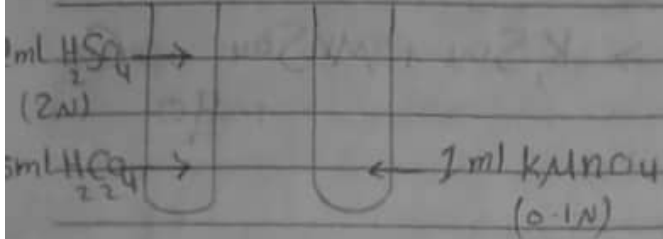
notes: استخرجنا  $H_2SO_4$  لرفع جهد التأكسد  
 $KMnO_4$  مادة غير صلبة

لانها مادة حبيبية وكذلك نشأ أثر البصر والحرارة  
 $H_2C_2O_4$  مادة صلبة اولية



في هذه الحالة  $KMnO_4$  تفاعل مع  $HCl$  لذلك ملوكة عامل مختزل وبالتالي تبيد منه محلول البرمنجنات، وتعمل في تقدير  $HCl$  ويوجد نسبة خطا في المعايير  
 ويعتبر عامل مؤكسد  $H_2O_2$  ويعتبر عامل مؤكسد ويؤكسد  $Fe^{+2}$  إلى  $Fe^{+3}$  وبالتالي تبيد منه محلول البرمنجنات، وتعمل في تقدير  $HCl$  ويوجد نسبة خطا في المعايير

«تأثير Conc»



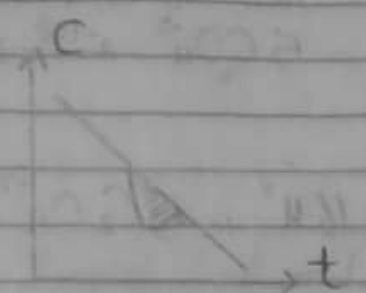
KMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dist water
1 ml	3 ml	2 ml	0
1 ml	3 ml	2 ml	1 ml
1 ml	3 ml	2 ml	2 ml
1 ml	3 ml	2 ml	3 ml
1 ml	3 ml	2 ml	4 ml

امد ايضا في كل مرة

على البرسحطاس

$\rightarrow 0.1 \times 1 = 6N_1$   
 N<sub>1</sub>

C	t
N <sub>1</sub>	t <sub>1</sub>
N <sub>2</sub>	t <sub>2</sub>
N <sub>3</sub>	t <sub>3</sub>

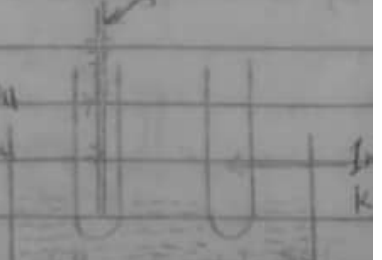


$\rightarrow 0.1 \times 1 = 7N_2$   
 N<sub>2</sub>

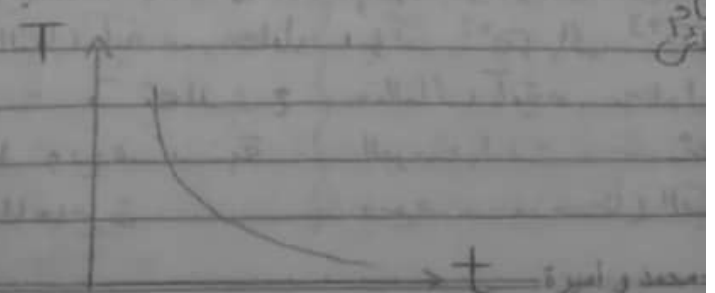
«تأثير Temp»

اول ما نصل  $T = 90^\circ\text{C}$  نرفع الكوبيت  
 واخلطهم مودعة و  $50^\circ\text{C}$  عند كل درجة  
 حرارة  $80, 70, 60$   
 واذت  $t$  حتى ان يطفئ اللون  
 البنيضيب

كبريت مشوي



T <sub>k</sub>	t
273 + 90	t <sub>1</sub>
273 + 80	t <sub>2</sub>
273 + 70	t <sub>3</sub>





(2020-21) 14 July

Partition Coefficient, it's the Ratio of a solute between Two immisible liquid.  $K > 1$

\* substance (A) react according to first order reaction with  $k = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

1) if the initial conc of (A)  $\rightarrow$  (1M) what is the initial rate.

$x=0 \quad t=0$   
 $\frac{dx}{dt} = k(a-x) \rightarrow \frac{dx}{dt} = k \cdot a = 5 \times 10^{-5} \times 1 \text{ gmol} \cdot \text{dm}^{-3}$

2) after 2 hours calculate the rate of reaction  $\frac{dx}{dt}$

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

$\ln\left(\frac{1}{a-x}\right) = 5 \times 10^{-5} \times 1 \times 60 \times 60$

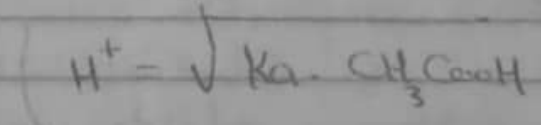
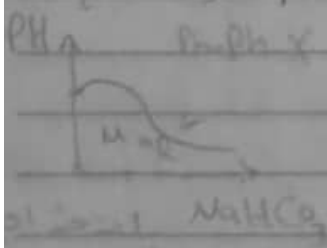
$\rightarrow \ln\left(\frac{1}{a-x}\right) = 0.18$

$\rightarrow a-x \rightarrow e^{-0.18} = e^{-0.18} \rightarrow \frac{1}{a-x} = e^{0.18}$

$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \rightarrow a-x = \frac{1}{e^{0.18}} = 1 \cdot e^{-0.18}$

$\frac{dx}{dt} = 4.2 \times 10^{-9} \text{ gmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$   
 $a-x = 0.84$

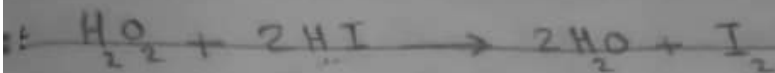
$\eta \rightarrow \text{Poise} \rightarrow \text{Dyn} \cdot \text{s} / \text{M}^2 \rightarrow \text{N} \cdot \text{s} / \text{M}^2 \rightarrow \text{Pa} \cdot \text{sec}$



\* Calculate the no. of molecules of acetone (200ml)

$d = 0.8 \text{ g/cm}^3$ ,  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$

$d = \frac{m}{v} \rightarrow m = 0.8 \times 200 = 160 \text{ gm}$



$$\text{Reaction rate} = k [H_2O_2]^{n_1} [HI]^{n_2}$$

$$\text{Total reaction order} = n_1 + n_2$$

→ Isolation method (Ostwald's method) :-

1) Determination  $n_1$

Conc of HI Constant

$$\log \frac{1}{T} = \log k + n_1 \log C$$

$$y = c + mx$$

$\log \frac{1}{T}$

$\log k$

$\log C$

slope =  $n_1$

$C \rightarrow$  Conc of  $H_2O_2$

$T \rightarrow$  Time

$k \rightarrow$  reaction rate constant

$n_1 \rightarrow$  order of  $H_2O_2$

2) Determination  $n_2$

Conc of  $H_2O_2$  Constant

$$\log \frac{1}{T} = \log k + n_2 \log C$$

$\log \frac{1}{T}$

$\log k$

$\log C$

slope =  $n_2$

$C \rightarrow$  Conc of HI

$T \rightarrow$  Time

$k \rightarrow$  reaction rate constant

$n_2 \rightarrow$  order of HI

$$n = n_1 + n_2$$

\* Preparation :-

1.  $H_2SO_4$  0.1N in 250 ml

2. KI 0.05N in 250 ml

3.  $H_2O_2$  0.3% V/V (100ml)

4.  $Na_2S_2O_3$  0.01N in 100 ml

5. Starch

\* Procedure: المطبات

1) Determination of  $n_1$   
 in a clean bottle take in order  $n_1$

← in work

المكونات	①	②	③	④		$V_{H_2O_2}$	T	$\log V_{H_2O_2}$	$\log \frac{1}{T}$
$H_2SO_4$	10	10	10	10					
KI	10	10	10	10					
$Na_2SO_3$	2	2	2	2					
Starch	4	3	2	1	←				
$H_2O_2$	1	2	3	4					

" 27 ml "

→ record the time from the addition of  $H_2O_2$  till blue colour

2) Determination of  $n_2$

← in work

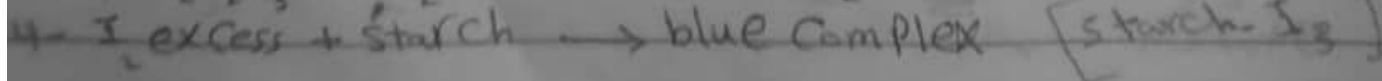
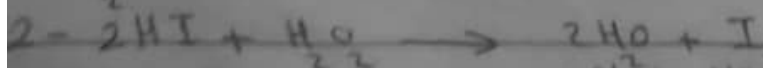
المكونات	①	②	③	④		$V_{KI}$	T	$\log V_{KI}$	$\log \frac{1}{T}$
$H_2SO_4$	10	10	10	10					
$Na_2SO_3$	2	2	2	2					
$H_2O_2$	1	1	1	1					
Starch	8	6	4	2	←				
KI	6	8	10	12					

" 27 ml "

→ record the time from addition of KI till blue colour

notes :-

$Na_2SO_3$  → determination of Time to form the colour

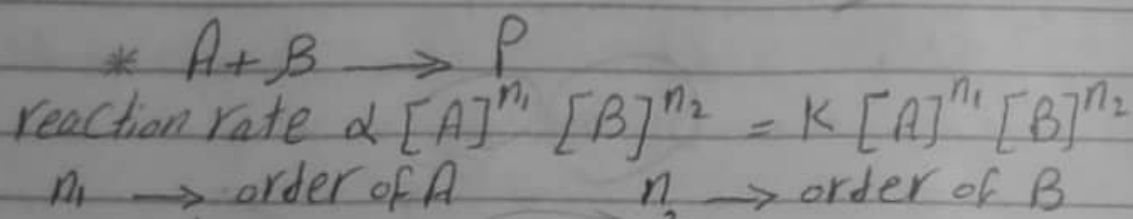
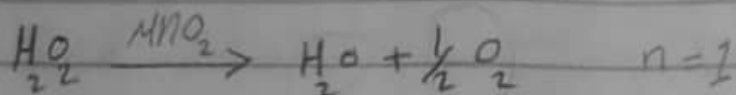
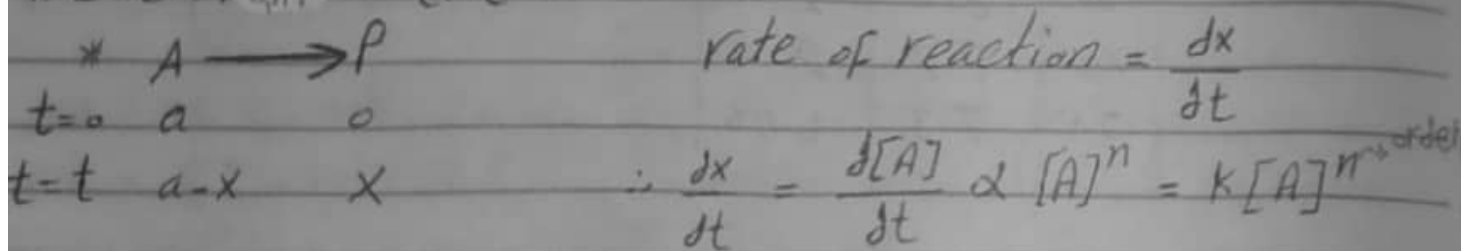


\* To determination the reaction order for the reaction between " $H_2O_2$ " and " $HI$ ".

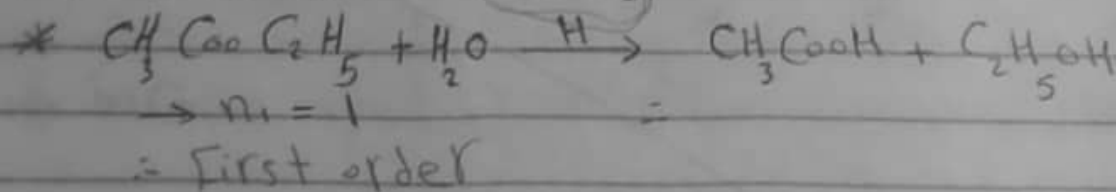
\* reaction order :- no. of molecules that effects on the reaction rate (concentration).

\* molecularity :- The Total no. of molecules in the chemical reaction.

\* reaction order :- The sum of powers which are raised on the reactant conc.



\* reaction order =  $n_1 + n_2$



$n_1 + n_2 = 2$

$\therefore$  second order



$$\text{moles} = \frac{m}{M}$$

$$\text{moles} = \frac{160}{58} = 2.75 \text{ mole}$$

$$\text{molecules} = \text{No. of moles} \times \text{No. of Avogadro}$$

$$= 2.75 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ molecule}$$

Calculate the number of molecule of acetone (200ml)  
 $\rho = 0.8 \text{ g/cm}^3$      $N_A = 6.02 \times 10^{23}$

Solution:

$$\frac{m}{V} = \rho \Rightarrow m = \rho V = 0.8 \times 200 = 160 \text{ gm}$$

$$\text{molecules} = \text{No. of moles} \times \text{no. of Avogadro}$$

$$\text{of moles} = \frac{m}{M.Wt} = \frac{160}{58} = 2.75 \text{ mole}$$

$$\text{M.Wt of } \text{CH}_3\text{C(=O)CH}_3 \text{ (3C, 6H)} = 58$$

$$\text{No. of molecules} = \text{no. of moles} \times \text{Avogadro no.}$$

$$= 2.75 \times 6.02 \times 10^{23} = 1.65 \times 10^{24} \text{ molecule}$$



Notes:

← إذا طهر اللون مباشرة ولم أصل على زمن من هذه الحالة تقوم بزيادة حجم  $Na_2S_2O_3$  عند الموجد لكي أزيد الزمن وفي ألبت يكون هالك فروق من الزمن بالنسبة للأربعة bottle.

← إذا لم يظهر اللون بضائياً هذا معناه أن كل كمية الأيودين  $I_2$  تفاعل مع الثيوكربونات  $Na_2S_2O_3$  واليود  $I_2$  زيادة لكي يتفاعل مع starch إذ أن هذه الحالة تقوم بتقليل (تحقيق) كمية  $Na_2S_2O_3$  أو لا نضيفها بضائياً إذا لزم الأمر (تقليل الحجم).

\* Preparation :-

$$\frac{0.1 \times 250}{1000} \times \frac{H_2SO_4 \text{ liquid}}{2 + 32 + (4 \times 16)} \times \frac{1}{1.84} \times \frac{100}{98} = 0.679 \text{ ml}$$

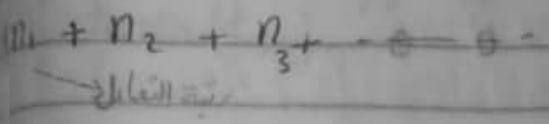
$$\frac{0.05 \times 250}{1000} \times \frac{KI \text{ Solid}}{39 + 127} = 2.075 \text{ gm}$$

$$\frac{0.01 \times 250}{1000} \times \frac{Na_2S_2O_3 \text{ Solid}}{(23 \times 2) + (2 \times 32) + (3 \times 16)} = 0.1975 \text{ gm}$$

$$\begin{aligned} & H_2O_2 \text{ liquid } 30\% \text{ Purity} \\ & 100 \rightarrow 30 \\ & x \rightarrow 0.3 \quad \therefore x = 1 \text{ ml in } 100 \text{ ml (mesury)} \\ & \text{or} \\ & \quad \quad \quad 1 \rightarrow 100 \text{ ml} \\ & \quad \quad \quad x \rightarrow 250 \text{ ml} \end{aligned}$$

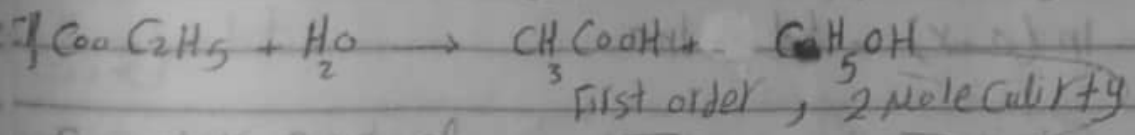
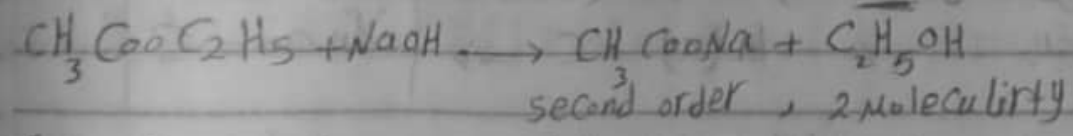
of reaction s:- رتبة التفاعل  $n_1 B + n_2 C + \dots \rightarrow \text{Product}$

$$= k [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} \cdot [C]^{n_3}$$



of Reactions :- The summation of Power to which the Concentration of reactants must be raised to determine the Reaction Rate.

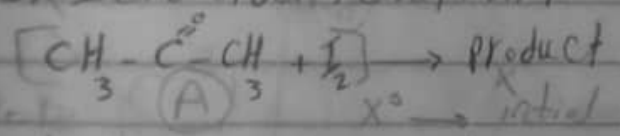
The no. of molecule of reactant that affect on the Rate of reaction.



of order of reactions:-

order reaction

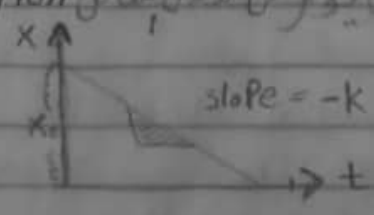
for zero order reaction:-



Reactants affect the rate of reaction

$$[A]^{x_0} \rightarrow \int_{x_0}^x dx = \int_0^t k dt$$

$$kt \Rightarrow x = x_0 - kt$$



ion whose rate independent on the conc of any reactant.

« لا يعتمد على تركيز أي متفاعل »

التراكبات الابتدائية غير متساوية  $a \neq b$

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

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int k dt \quad \text{by integration}$$

$$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt + \text{Const}$$

عند  $t=0$   $x=0$

$$\ln \frac{ab}{ab} = \text{Const} \quad \therefore \text{Const} = \ln(1)$$

$$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt + \ln(1)$$

المعادلة العامة  
second order

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

$$\Rightarrow k = \text{ConC}^{1-n} \text{Time}^{-1}$$

حيث  $n$  رتبة التفاعل

$$\text{if } n=0 \rightarrow k = \text{ConC} \cdot \text{Time}^{-1}$$

$$n=1 \rightarrow k = \text{Time}^{-1}$$

$$n=2 \rightarrow k = \text{ConC}^{-1} \cdot \text{Time}^{-1}$$

$$n=3 \rightarrow k = \text{ConC}^{-2} \cdot \text{Time}^{-1}$$



Chemical kinetics is concerned with study of rate of reaction and factors affecting them and mechanism by which it's occurred.

\* Rate of Reaction  $A + B \rightarrow C + D$

The rate of change of the conc of the reactant or product with time.

$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = \frac{+dC}{dt} = \frac{+dD}{dt}$$

→ Rate of decrease of the conc of reactant with time

→ Rate of increase of the conc of product with time

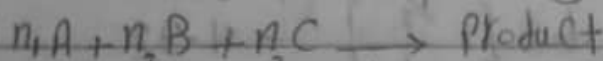
→ Rate  $d[A][B]$

∴ Rate =  $k[A][B]$

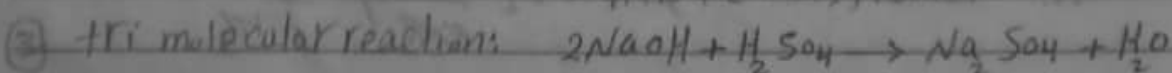
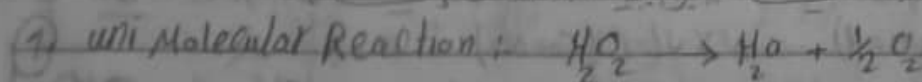
$k$  → reaction rate constant

$k$  → Rate at unit conc of the reactant

→ Molecularity of reaction



total no. of molecules of all reactants that part in chemical reaction



\* The factors affect on the rate of reaction are:

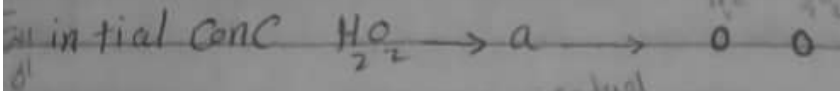
- ① Temp
- ② Conc
- ③ Catalysts

example for first order reaction:

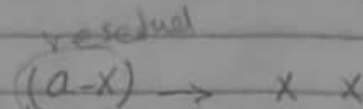
التحلل التحفيزي لمؤكس الهيدروجين بواسطة ثاني أكسيد المنغنيز



$t = 0$



after time = t



$$\frac{dx}{dt} \propto (a-x) \rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad \text{by integration}$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = \int k dt \rightarrow -\ln(a-x) = kt + C \quad \text{integration}$$

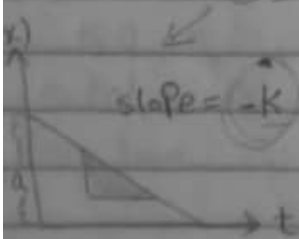
at  $x=0 \quad t=0$

$$-\ln(a) = C \rightarrow -\ln a = C$$

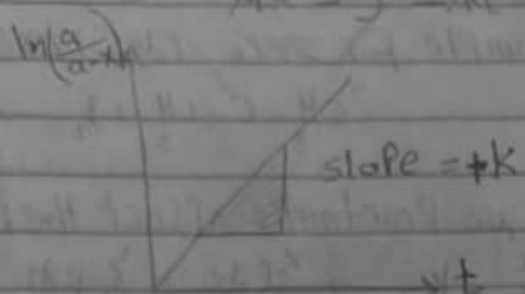
$$\therefore -\ln(a-x) = kt - \ln a$$

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

$$y = -kx + C$$



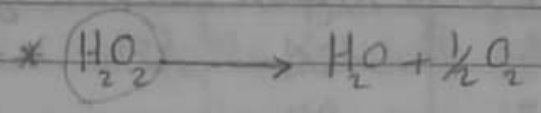
or  $kt = \ln a - \ln(a-x)$



فترة نصف العمر هو الزمن اللازم لتحويل التركيز الابتدائي إلى نصف قيمته

→ half life time: time Required to reduce the initial conc to its half value ( $\frac{a}{2}$ ) ←

half life time ( $t_{1/2}$ )

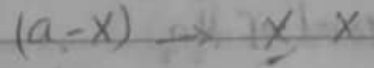


t=0



$x = \frac{a}{2}$

time = t



time =  $t_{1/2}$



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

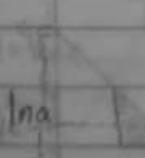
$\therefore \ln\left(\frac{a}{a-\frac{a}{2}}\right) = kt_{1/2}$

$\ln\left(\frac{a}{\frac{a}{2}}\right) = kt_{1/2} \rightarrow \ln 2 = kt_{1/2}$

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

لا تعتمد على التركيز الابتدائي ( $t_{1/2}$ )  
الابتدائي هي قيمة ثابتة

$\ln(a-x)$

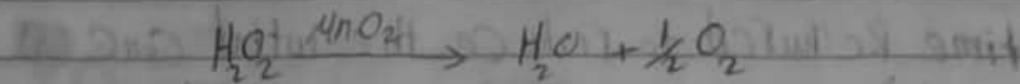


slope = -k

خاصية مميزة لـ  $t_{1/2}$

تقريباً  $\ln a = 10$  تتغير  $\ln a = 5$  وغير قيمة  $x$  المتبقية لـ  $y = 5$  وقيمة  $x$  المتبقية  $\ln a = 10$  تتغير  $t_{1/2}$  تتغير

\* Catalytic decomposition of  $H_2O_2$

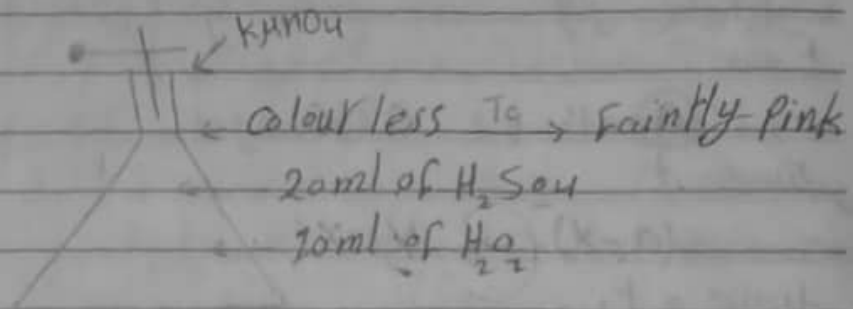


\* Procedures :-

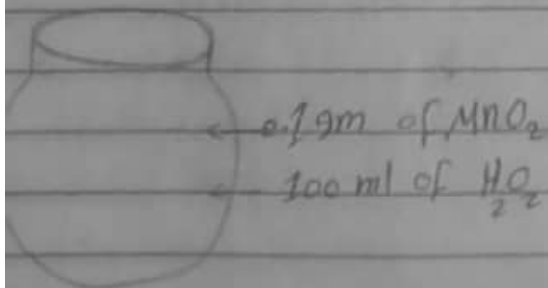
1] Prep 250 ml of  $H_2O_2$  0.15 N

2] Prep 250 ml of  $KMnO_4$  0.05 N

3] take 10 ml of  $H_2O_2$  then titrate with  $KMnO_4$  till faintly pink.  $V_{mean}(KMnO_4) = a$



4] take 100 ml of  $H_2O_2$  in DRY Reagent Bottle. Add 0.1 gm of  $MnO_2$  and switch on the stopwatch.

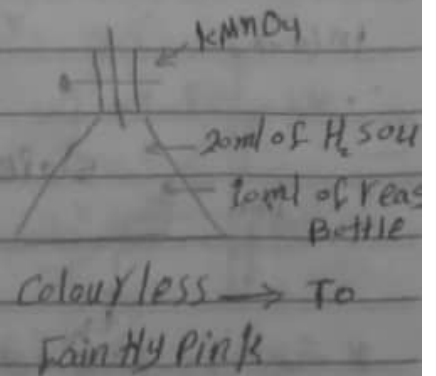
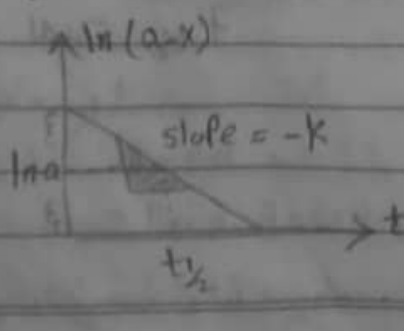


5] take 10 ml of Reagent Bottle after  $t = 5$  min

6] then titrate with  $KMnO_4$  ( $V_{mean}(KMnO_4) = (a-x)$ )

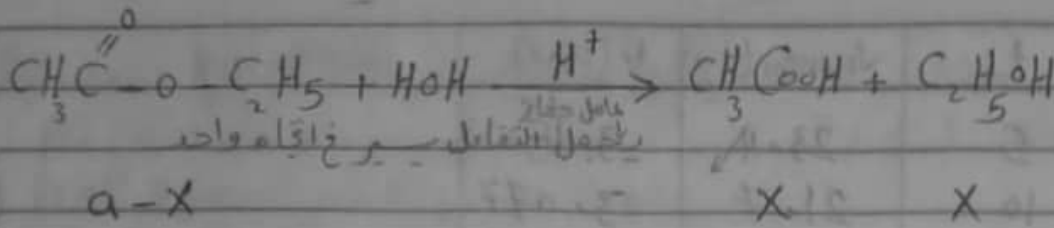
7] Repeat step (5) after different time  
5, 10, 15, 20 min

8] draw (Plot) relation between  $\ln(a-x)$  and time



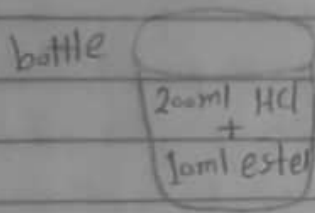


تحليل الأسترات في وسط حمضي acidic hydrolysis of ester



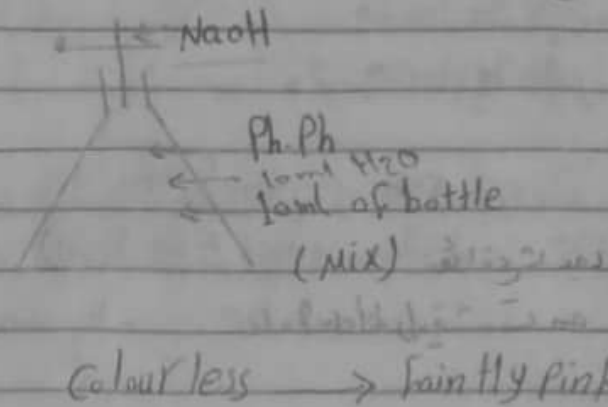
Preparations:-

- HCl 0.1N in 250 ml  $d = 1.16 \text{ g/ml}$   $P = 35\%$
- NaOH 0.1N in 250 ml



عند إضافة 10ml ester في 5 دقائق stop watch  
 الأسترات في وسط حمضي - تغير وقت كسر الكتل

t	V <sub>NaOH</sub> (x)	a-x
0	-	-
20	-	-
30	-	-



$$V_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} + x$$

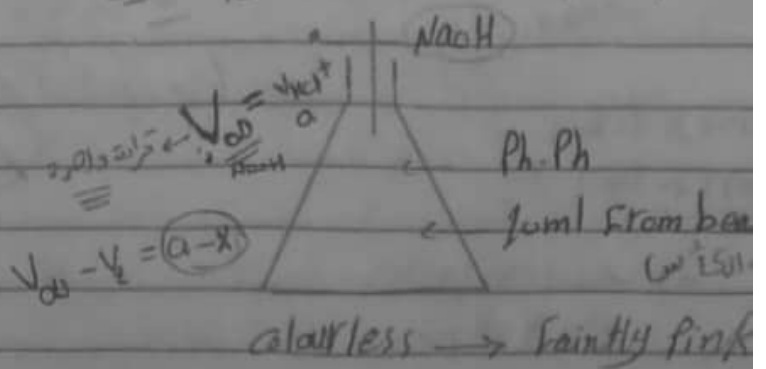
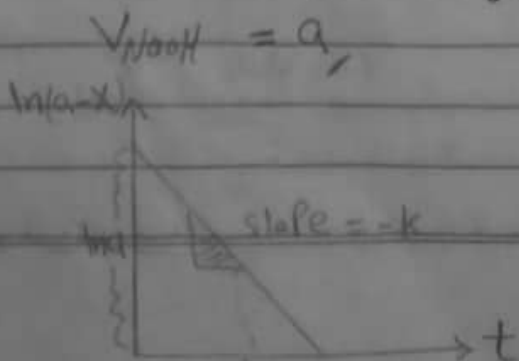
$$V_{\text{NaOH}} \equiv V_{\text{HCl}} + V_{\text{acetic}} (\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$V_{\text{NaOH}} \equiv V_{\text{HCl}} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

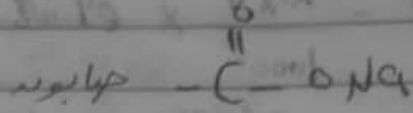
تتم الخطوات الآتية لإيجاد a التركيز الابتدائي ل NaOH  
 بعدالة حيث يتم التبريد تمامًا ثم إضافة 10ml mix من الأس و يتم المراقبة

تخين على الرضا	40 ml
حتى قبل الغليان	Mix

heat before boiling



# Basic hydrolysis of ester (Saponification)



الزيت ← أظلمة > صبغة حمضية إلى لائقة

Second order reaction



at  $t=0$   $a$   $b$  →  $0$   $0$   
 at time =  $t$   $(a-x)$   $(b-x)$  →  $x$   $x$

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

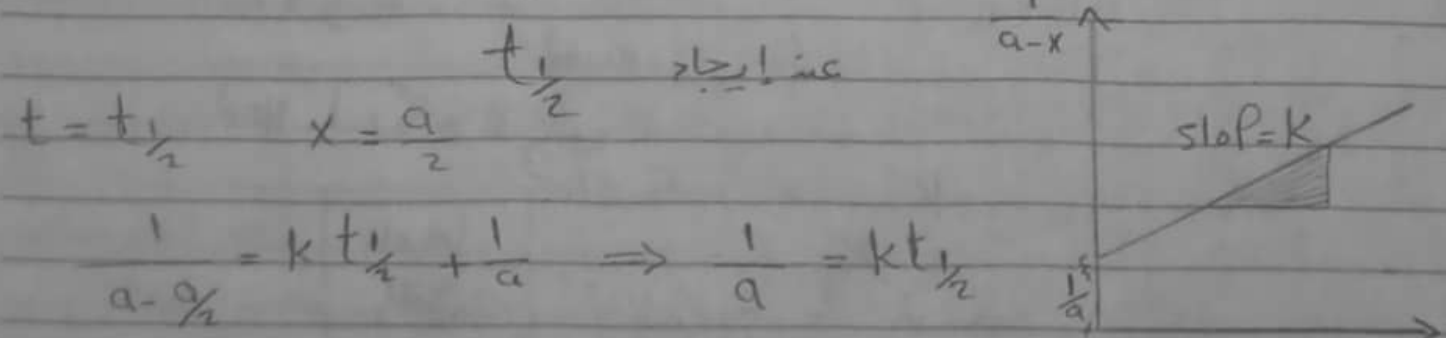
$$\frac{dx}{dt} \propto (a-x)^2 \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int dt \quad \text{by integration}$$

$$\frac{1}{a-x} = kt + C$$

$$\frac{1}{a} = C$$

$$\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \Rightarrow y = mx + c$$



$$t = t_{1/2} \quad x = \frac{a}{2}$$

$$\frac{1}{a - \frac{a}{2}} = k t_{1/2} + \frac{1}{a} \Rightarrow \frac{1}{a} = k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak}$$

تفاعل الإرتز ووسط قاعد سريع على سبب تفاعل الإرتز  
 في وسط حامض