



قسم الكيمياء الحيوية
نموذج استرشادى لإجابة امتحان نظري لمادة الكيمياء الطبيعية
لطلاب الفرقة الرابعة- برنامج التكنولوجيا الحيوية شعبة الكيمياء - مقرر اجبارى
العام الجامعي ٢٠١٩/٢٠٢٠ الفصل الدراسي الثانى

اجابة السؤال الاول:-

١- أذكر أهم الافتراضات التى بنيت عليها نظرية Bruner Emmett and Teller لادمصاص الغازات مع ذكر المعادلة المستنتجة .

الاجابة

Brunaur Emmett and Teller

معادلة B.E.T

وهى معادلة نظرية تصف ادمصاص غاز ما على سطح مادة الادمصاص فى حالة تكوين اكثر من طبقة واحدة من الغاز المدمص .

ومن اهم الافتراضات التى تبنى عليها النظرية :-

- ١- يتكون سطح مادة الادمصاص من عدة مراكز يحدث عليها الادمصاص .
- ٢- كل مركز من مراكز الادمصاص يمكن ان يدمص عليه اكثر من جزيء واحد من جزيئات الغاز multi molecular layer .
- ٣- لا توجد قوى تجاذب او تنافر بين جزيئات الغاز وبعضها
- ٤- طاقة الادمصاص Adsorption energy المصاحبة لادمصاص الطبقة الاولى تكون اكبر من طاقة الادمصاص المصاحبة للطبقات التالية لها .
- ٥- طاقة الادمصاص المصاحبة للطبقة التالية للطبقة الاولى و مابعدا تكون متساوية وتسمى هذه الطاقة بطاقة التكتيف .

ومعادلة B.E.T توضح الصورة التالية

$$\frac{P/p^{\circ}}{a(1-P/p^{\circ})} = \frac{1}{amC} + \frac{C-1}{-amC} X \frac{P}{p^{\circ}}$$

حيث ان :-

$P =$ ضغط الغاز او البخار (الضغط البخارى للمحلول)
 $p^{\circ} =$ الضغط البخارى للسائل النقي (المذيب)
 $a =$ الكمية الكلية المدمصة (كمية الغاز المدمصة عند ضغط p)
 $am =$ كمية الغاز المدمص على الطبقة الاولى
 والمعادلة السابقة تمثل معادلة الخط المستقيم حيث

$$\frac{P/p^{\circ}}{a(1-P/p^{\circ})}$$
 تمثل المحور الصادى

$$\frac{P/p^{\circ}}{am C}$$
 تمثل المحور السينى
 ويمكن رسم خط مستقيم ميله يمثل بالعلاقة $\frac{C-1}{am C}$ والقاطع يساوى $\frac{1}{am C}$
 ومن الميل والقاطع يمكن حساب قيمة am والثابت C اى انه يمكن حساب كمية الغاز اللازمة لعمل طبقة واحدة على مادة الادمصاص .

٢- عند ادمصاص بخار الماء على ١ جرام من أكسيد الالمونيوم كان الادمصاص يتبع قانون B.E.T. اذا كان ميل الخط ٠,٢ والقاطع ٠,٤ أحسب السطح النوعى لأكسيد الالمونيوم علما بأن مساحة مقطع جزىء الماء ١٠ Å

الاجابة

$$\text{Surface area (m}^2\text{/g)} = A n \sigma$$

$$= (6.023 \times 10^{23}) \times n \times 10/10^{20}$$

$$\frac{1}{am C} = \text{القاطع}$$

$$am C = 1/0.4 = 2.5 \text{ gram}$$

$$C-1 / am C = 0.2 \quad C-1 / 2.5 = 0.2 \quad \text{الميل}$$

$$C-1 = 2.5 \times 0.2 = 0.5$$

$$C = 0.5 + 1 = 1.5$$

$$\frac{1}{am C} = 0.4 \quad \text{القاطع}$$

$$\frac{1}{am} \times 1.5 = 0.4 \quad am = 1/1.5 \times 0.4 = 1.67 \text{ gram}$$

$$n = W/M = 1.67 / 18 = \text{الكمية بالمول}$$

بالتعويض فى القانون يمكن حساب السطح النوعى

$$\text{Surface area (m}^2\text{/g)} = (6.023 \times 10^{23}) \times 1,67 / 18 \times 10 / 10^{20}$$

٣- اذكر الفرق بين الادمصاص الطبيعي والكيميائي مع شرح ميكانيكية هدرجة الايثلين على سطح النيكل .

١- ادمصاص طبيعي Physical adsorption وفيه :-

- أ- القوى المسؤولة عن الادمصاص من النوع الضعيف هي قوى فان دير فالس Van der walls forces وتوجد بين الجزيئات القطبية والجزيئات الغير قطبية .
- ب- الطاقة المصاحبة لهذا الادمصاص صغيرة وتقدر بحوالي ١٠ كيلو كالورى .
- ج- يعتبر التفاعل فى هذا الحالة تفاعل عكسى Reversible بمعنى ان منحنى الادمصاص Adsorption curve ينطبق على منحنى الازاحة Desorption curve

٢- ادمصاص كيميائى Chemisorptions وفيه :-

- أ- توجد رابطة كيميائية أو هيدروجينية بين المادة المدمصة و سطح مادة الادمصاص
- ب- الطاقة المصاحبة للادمصاص الكيميائى ٢٠- ١٠٠ كيلو كالورى
- ج- هذا التفاعل غير عكسى بمعنى ان منحنى الادمصاص لا ينطبق على منحنى الازاحة وبذلك تنشأ ظاهرة Hysteresis

وسبب حدوث الادمصاص الكيميائى يرجع الى ان تكافؤات الذرات السطحية لمادة الادمصاص

لا تكون فى حالة تشبع مع الذرات المحيطة بها لذا فانها تكون رابطة مع جزيئات الغاز أو البخار

الدمصة على السطح مكونة روابط اشتراكية تناسقية Coordinate bonds ومن أمثلة ذلك :

ادمصاص الاوكسجين على سطح التنجستين وادمصاص غاز الايدروجين على سطح النيكل

والذى يستخدم فى هدرجة الزيوت

٣- أذكر أهم الافتراضات التي بنيت عليها نظرية لانجمير لادمصاص الغازات مع شرح اثبات النظرية

Langmuir adsorption isotherm

أ- معادلة لانجمير

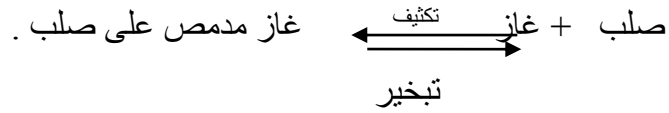
ومن أهم الافتراضات التي بنيت عليها النظرية :-

- ١- يتكون سطح مادة الادمصاص من عدة مراكز center وهي التي يحدث عليها الادمصاص . وان جزء من هذا السطح θ يكون مشغولا بجزيئات الغاز عند درجة حرارة معينة . اما باقى الجزء من السطح $(1-\theta)$ لا يكون مشغولا بجزيئات الغاز .
- ٢- كل مركز من مراكز الادمصاص يدمص عليه جزيء واحد من الغاز وبذلك لا يتكون اكثر من طبقة واحدة من جزيئات الغاز على سطح مادة الادمصاص .
monomolecular layer

٣- الطاقة المصاحبة لادمصاص كل جزيء من الغاز تكون متساوية لجميع الغازات .

٤- لا توجد قوى تجاذب او تنافر بين جزيئات الغاز المدمصة وبعضها .

٥- عند الاتزان يتساوى معدل الادمصاص (تكثيف) مع معدل الازاحة (يتبخر) .



سيتا θ = تمثل الجزء من سطح مادة الادمصاص المشغول بجزيئات الغاز .

$(1 - \theta)$ = تمثل الجزء من السطح والغير مشغول بجزيئات الغاز ومجموع الاثنين يساوى الواحد الصحيح .

بما ان ادمصاص الغاز (تكثيف الغاز) يتناسب طرديا مع الضغط ومع الجزء من السطح الغير مشغول بجزيئات الغاز $(1 - \theta)$

الادمصاص (سرعة التكثيف) $\alpha (1 - \theta) P$

معدل الادمصاص (معدل التكثيف) $= K1 P(1 - \theta)$

بما ان الازاحة تتناسب طرديا مع الجزء المشغول بجزيئات الغاز

الازاحة (سرعة التبخير) $\alpha \theta$

معدل التبخير = $K_2\theta$

عند الاتزان = معدل الادمصاص = معدل الازاحة

$$K_1 P(1 - \theta) = K_2\theta$$

$$K_1 P - K_1 P\theta = K_2\theta$$

$$K_1 P = K_2\theta + K_1 P\theta$$

$$K_1 P = \theta (K_2 + K_1 P)$$

$$\theta = \frac{K_1 P}{K_2 + K_1 P}$$

بالقسمة على K_2

$$\theta = \frac{\frac{K_1}{K_2} P}{1 + \frac{K_1}{K_2} P}$$

$$\theta = \frac{K_1 P}{K_2 + K_1 P}$$

ويسمى K_1/K_2 بمعامل الادمصاص او طاقة الارتباط ويرمز له بالرمز (b)

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP}$$

وبأخذ مقلوب النسبة

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1 + bP}{bP}$$

اذن معادلة لانجمير لادمصاص الغازات

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{bP} + 1$$

$$\Theta = bp$$

حيث b معامل الادمصاص

P ضغط الغاز

وهذه المعادلة توضح العلاقة الطردية بين θ ، وضغط الغاز المستخدم عند درجة حرارة ثابتة وهي تمثل معادلة خط مستقيم حيث تمثل $1/\theta$ قيمة ص ، $1/p$ قيمة س ، $1/b$ ميل الخط المستقيم ، القاطع يساوى الواحد الصحيح

كما يمكن استخدام معادلة لانجمير لادمصاص الغازات في حالة ادمصاص المحاليل على المواد الصلبة

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{bp} + 1$$

ويستخدم تركيز المحلول C بدلا من ضغط الغاز P

يستخدم خارج قسمة قيمة X/m على السعة الادمصاصية لمادة الادمصاص (B) بدلا من الجزء المشغول من الغاز θ

$$\Theta = \frac{X/m}{B}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{1}{bC} + 1$$

$$\frac{B}{X/m} = \frac{1}{bC} + 1$$

بضرب طرفي المعادلة في C

$$\frac{B C}{X/m} = \frac{C1}{bC} + C$$

بالقسمة على B

$$\frac{C}{X/m} = \frac{1}{Bb} + \frac{C}{B}$$

وتسمى بمعادلة لانجمير لادمصاص المحاليل

وتمثل معادلة الخط المستقيم ص = م س + ح

حيث $\frac{C}{X/m}$ تمثل قيمة ص

C تمثل قيمة س

1 / B تمثل قيمة الميل

1 / Bb تمثل قيمة القاطع

عن طريق ميل الخط والقاطع يمكن ايجاد كل من السعة الادمصاصية لمادة الادمصاص (B) وكذلك طاقة الارتباط (b)

وتستعمل معادلة لانجمير فى كل حالات الادمصاص والذى يكون فية سمك الطبقة المدمصة طبقة واحدة من الغاز (ادمصاص كيميائى) لكن لوحظ وجود حالات تكون فيها اكثر من طبقة واحدة من الغاز مدمصة على السطح الصلب (ادمصاص طبيعى بجانب الادمصاص الكيمائى)

٦- اذكر العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعل الكيمائى مع استنتاج معادلة المرتبة الاولى وفترة نصف الحياة

العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعل الكيمائى

طبيعة المواد المتفاعلة

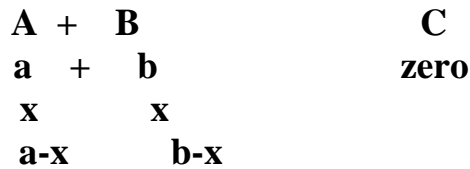
طبيعة التفاعلات الكيمائية

الوسط الذى يتم فية التفاعل الكيمائى

تركيز المواد المتفاعلة

درجة الحرارة

ولايجاد معادلة سرعة التفاعل نفترض أن



التركيز الابتدائى بالمول

التركيز المستهلك

التركيز المتبقى بعد انقضاء فترة من الزمن t

بفرض ان تركيز a=b المادتين متساوى

$$dx/dt \propto (a-x)(b-x)$$

$$dx/dt \propto k(a-x)^2$$

$$dx/(a-x)^2 = kdt$$

$$\int_0^x dx / (a-x)^2 = \int_0^t kdt$$

$$K = 1/t x \quad x/a (a-x)$$

وعند فك تكامل الطرفين

= فترة نصف الحياة

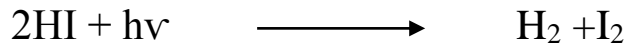
$$T_{0.5} = 1/ka$$

٧- اشرح ماالذى يحدث للتفاعلات الضوئية الاتية مع ذكرميكانيكية التفاعل

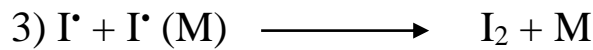
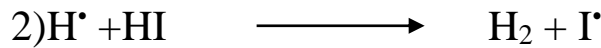
- أ- تفكك يوديد الهيدروجين
ب- تفكك الامونيا
ج - تفكك رباعى كاربونيل النيكل
د- تفكك الاسيتون

١- تفكك يوديد الهيدروجين HI

من خواص جزئى يوديد الهيدروجين أن له طيف مستمر فى مدى الطول الموجى من (٢٠٧-٢٨٢ نانومتر) ويكون التفاعل فى منطقة الطيف المستمر كما يلى:

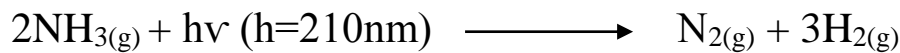


وقد تم معرفة ميكانيكية هذا التفاعل كما يلى:

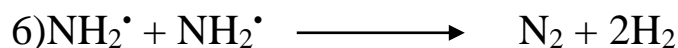
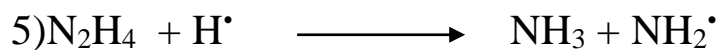
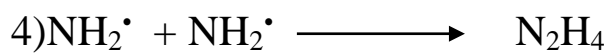
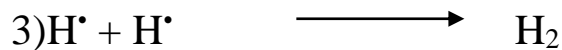
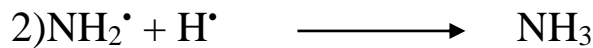
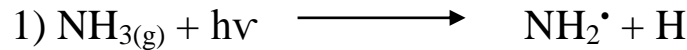


٢- تفكك الأمونيا NH₃

فى هذه الحالة نحتاج الى ضوء موجته اقل من ٢٥٠ نانومتر . نظرا لقوة الرابطة بين النروجين والهيدروجين . ووجد أن تفكك الأمونيا كتفاعل كيميائى ضوئى كما يلى:



وقد اقترح ميكانيكية هذا التفاعل وهى:

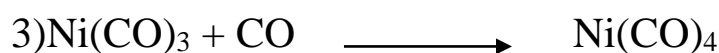
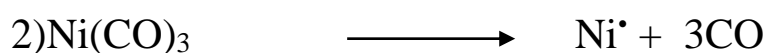
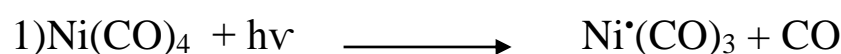


٣- تفكك رباعي كاربونيل النيكل $Ni(CO)_4$

يتفكك رباعي كاربونيل النيكل في محلول رابع كلوريد الكربون CCl_4 الى النيكل وأول أكسيد الكربون بواسطة الضوء له طول موجى من ٣٠١-٣٦٦ نانومتر. كما يلي:



واقترحت الميكانيكية التالية:



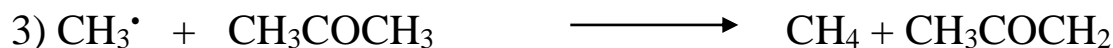
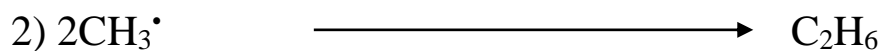
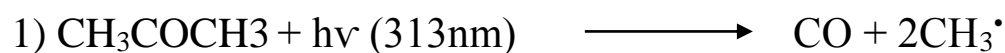
٤- تفكك الأسييتون:

يتفكك الأسييتون عند تعرضه لضوء له طول موجى ٣١٣ نانومتر بحيث يكون الأسييتون فى الحالة البخارية ويتفكك الى أول أكسيد الكربون والإيثان وبعض من الميثان وثنائى الأسييتيل $(CH_3CO)_2$.

تأثير درجة الحرارة على تفكك الأسييتون:

أ- إجراء التفاعل عند درجة حرارة ١٢٠م

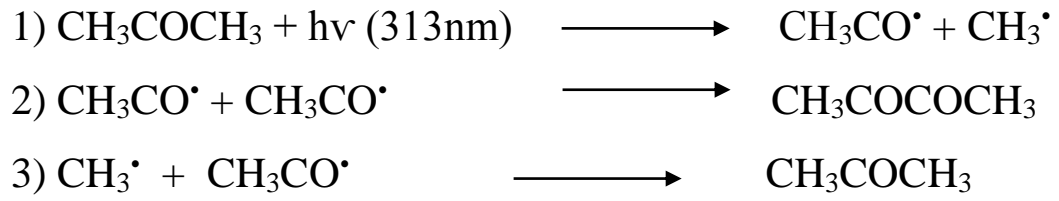
يتكون أول أكسيد الكربون والإيثان وبعض الميثان كما يلي:



ب- إجراء التفاعل عند درجة حرارة أقل من ١٢٠م

فى هذه الحالة يقل كمية أول أكسيد الكربون ويتكون ثنائى الأسييتيل $(CH_3CO)_2$

كمايلي :



ج-اجراء التفاعل عند درجة حرارة أعلى من ١٢٠م

يتفكك شق الأسيتيل الى أول أكسيد الكربون وشق الميثيل الحر بالإضافة الى الخطوات السابقة التي تمت في حالة اجراء التفاعل عند درجة حرارة اقل من ١٢٠م