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

اجابةالسؤال الاول:-

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

الاجابة

معادلة B.E.T **Brunaur Emmett and Teller**

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 مراكزالادمصاص يمكن ان يدمص علية اكثر من جزىء واحد من جزيئات الغاز multi molecular layer .

٣- لاتوجد 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- طاقةالادمصاص المصاحبة للطبقة التالية للطبقة الاولى و مابعدها تكون متساوية وتسمى هذة الطاقة بطاقة التكثيف .

ومعادلة B.E.T توضح الصورة التالية

$$\frac{P/p^o}{a(1-P/p^o)} = \frac{1}{am\ C} + \frac{C-1}{am\ C} \times \frac{P}{p^o}$$

حيث ان :-

P = ضغط الغاز او البخار (الضغط البخارى للمحلول)
p^o = الضغط البخارى للسائل النقى (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

$$\frac{P/p^o}{a(1- P/p^o)}$$

تمثل المحور الصادى

P/p^o تمثل المحور السينى

ويمكن رسم خط مستقيم ميلة يمثل بالعلاقة $\frac{C-1}{am\ C}$ والقاطع يساوى $\frac{1}{am\ C}$

ومن الميل والقاطع يمكن حساب قيمة am والثابت C اى انة يمكن حساب كمية الغاز الازمة لعمل طبقة واحدة على مادة الادمصاص .

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

الاجابة

Surface area (m^2/g) = A n σ

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

القاطع= $1/ {}^a m\ C$

${}^a m\ C = 1/ 0.4 = 2.5$ gram

$C-1 / {}^a m\ C = 0.2$ $C-1 /2.5 = 0.2$ الميل

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

$C = 0.5 + 1 = 1.5$

$1/ {}^a m\ C = 0.4$ القاطع

$1/ {}^a m \times 1.5 = 0.4$ ${}^a m = 1/ 1.5 \times 0.4 = 1.67$ gram

الكمية بالمول = $n = W/ M = 1.67 / 18$

بالتعويض فى القانون يمكن حساب السطح النوعى

Surface area (m^2/g) =(6.023×10^{23}) ×١,٦٧/ 18× 10/ 10^{20}

٣- اذكر الفرق بين الادصاص الطبيعى والكيميائى مع شرح ميكانيكية هدرجة الايثلين على سطح النيكل .

١- **أدمصاص طبيعى Physical adsorption وفية** :-

أ- القوى المسئولة عنالادمصاص من النوع الضعيفوهى قوى فان ديرفالس Van der walls forces وتوجد بين الجزيئات القطبية والجزيئات الغير قطبية .

ب- الطاقة المصاحبة لهذا الادمصاص صغيرة وتقدر بحوالى 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 وفية :-**

أ- توجد رابطة كيميائية أو هيدروجينية بين المادة المدمصة وسطح مادة الادمصاص

ب- الطاقة المصاحبة للادمصاص الكيميائى ٢٠- ١٠٠ كيلو كالورى

ج- هذا التفاعل غير عكسى بمعنى ان منحنى الادمصاص لاينطبق على منحنى الازاحة وبذلك تنشأ ظاهرة Hysteresis

وسبب حدوث الادمصاص الكيميائي 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 المدمصة 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 الافترضات التى بنيت عليها نظرية لانجمير لادمصاص الغازات مع شرح اثبات النظرية .

أ- **معادلة لانجمير** **Langmuir adsorption isotherm**

ومن اهم الافتراضات التى بنيت عليها النظرية :-

١- يتكون سطح مادة الادمصاص من عدة مراكز center وهى التى يحدث عليها الادمصاص . وان جزء من هذا السطح θ يكون مشغولا بجزيئات الغاز عند درجة حرارة معينة . اما باقى الجزء من السطح (1-θ) لايكون مشغولا بجزيئات الغاز .

٢- كل مركز من مراكز الادمصاص يدمص علية 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) .

صلب + غاز $\underset{\text{تبخير}}{\overset{\text{تكثيف}}{\rightleftharpoons}}$ غاز مدمص على صلب .

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

(1- θ) = 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- θ)

الادمصاص (سرعة التكثيف) α (1- θ) P

معدل الادمصاص (معدل التكثيف) = K1 P(1- θ)

بما ان الازاحة تتناسب طرديا مع الجزءالمشغول بجزيئات الغاز

الازاحة (سرعة التبخير) α θ

معدل التبخير = $K2\theta$

عند الاتزان معدل الادمصاص = معدل الازاحة

$$K1\ P(1-\theta) = K2\theta$$

$$K1\ P - K1P\theta = K2\theta$$

$$K1\ P = K2\theta + K1\ P\ \theta$$

$$K1\ P = \theta\ (K2 + K1\ P)$$

$$\Theta = \frac{K1P}{K2 + K1P}$$

بالقسمة على K2

$$\theta = \frac{\frac{K1}{K2}\ P}{\frac{K1}{K2}\ P\ + 1}$$

ويسمى $K1/K2$ بمعامل الادمصاص اوطاقة الارتباط ويرمز لة بالرمز (b)

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

وبأخذ مقلوب النسبة

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

اذن معادلة لانجمير لادمصاص الغازات

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

$$\frac{\Theta}{bp}$$

حيث b معامل الادمصاص

P ضغط الغاز

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

كما يمكن استخدام معادلة لانجمير لادمصاص الغازات فى 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 فى المعادلة السابقة

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

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

بضرب طرفى المعادلة فى C

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

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 + حـ

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 الكيميائى)

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

العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائى

طبيعة المواد المتفاعلة

طبيعة التفاعلات الكيميائية

الوسط الذى يتم فية التفاعل الكيميائى

تركيز المواد المتفاعلة

درجة الحرارة

ولايجاد معادلة سرعة التفاعل نفترض أن

A	**+ B**	**C**
a	**+ b**	**zero**
x	**x**	
a-x	**b-x**	

التركيز الابتدائى بالمول
التركيز المستهلك
التركيز المتبقى بعد انقضاء فترة من الزمن t
بفرض ان تركيز a=b المادتين متساوى

$$dx/dt \alpha (a-x)(b-x)$$
$$dx/dt \alpha k (a-x)^2$$
$$dx/(a-x)^2 = kdt$$
$$\int dx/(a-x)^2 = \int kdt$$

وعند فك تكامل الطرفين

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

فترة نصف الحياة =

$$T0.5 = 1/ka$$

٧- اشرح ماالذى يحدث للتفاعلات الضوئية الاتية مع ذكرميكانيكية التفاعل

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

١-تفكك يوديد الهيدروجين HI

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

$$2HI + h\nu \longrightarrow H_2 + I_2$$

وقد تم معرفة ميكانيكية هذا التفاعل كما يلى:

1) $HI + h\nu\ (\lambda<260nm) \longrightarrow H^{\bullet} + I^{\bullet}$

2) $H^{\bullet} + HI \longrightarrow H_2 + I^{\bullet}$

3) $I^{\bullet} + I^{\bullet}\ (M) \longrightarrow I_2 + M$

٢- تفكك الأمونيا NH_3

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

$$2NH_{3(g)} + h\nu\ (h=210nm) \longrightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

وقد اقترح ميكانيكية هذا التفاعل وهى:

1) $NH_{3(g)} + h\nu \longrightarrow NH_2^{\bullet} + H$

2) $NH_2^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow NH_3$

3) $H^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow H_2$

4) $NH_2^{\bullet} + NH_2^{\bullet} \longrightarrow N_2H_4$

5) $N_2H_4 + H^{\bullet} \longrightarrow NH_3 + NH_2^{\bullet}$

6) $NH_2^{\bullet} + NH_2^{\bullet} \longrightarrow N_2 + 2H_2$

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

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

$$Ni(CO)_4 + h\nu \longrightarrow Ni + 4CO$$

واقترحت الميكانيكية التالية:

$$1)\ Ni(CO)_4 + h\nu \longrightarrow Ni^{\bullet}(CO)_3 + CO$$

$$2)\ Ni(CO)_3 \longrightarrow Ni^{\bullet} + 3CO$$

$$3)\ Ni(CO)_3 + CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

٤- تفكك الأسيتون:

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

تأثير درجة الحرارة على تفكك الأسيتون:

ا-اجراء التفاعل عند درجة حرارة ١٢٠°م

يتكون أول أكسيد الكربون والايثان وبعض الميثان كما يلى:

$$1)\ CH_3COCH3 + h\nu\ (313nm) \longrightarrow CO + 2CH_3^{\bullet}$$

$$2)\ 2CH_3^{\bullet} \longrightarrow C_2H_6$$

$$3)\ CH_3^{\bullet} + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3COCH_2$$

ب-اجراء التفاعل عند درجة حرارة أقل من ١٢٠°م

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

كمايلى :

1) $CH_3COCH_3 + h\nu\ (313nm) \longrightarrow CH_3CO^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$

2) $CH_3CO^{\bullet} + CH_3CO^{\bullet} \longrightarrow CH_3COCOCH_3$

3) $CH_3^{\bullet} + CH_3CO^{\bullet} \longrightarrow CH_3COCH_3$

ج-اجراء التفاعل عند درجة حرارة أعلى من ١٢٠°م

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