قسم الكيمياء الحيوية

نموذج استرشادى لإجابة امتحان نظري لمادة الكيمياء الطبيعية
لطلاب الفرقة الثالثة شعبة الكيمياء
العام الجامعي 2013/2012 الفصل الدراسي الاول

أجابة السؤال الأول:-

(أ) حلل المفاهيم العلمية التالية مع ذكر الاساس العلمى :-

1- الغاز وحيد الذرة Monoatomic gas تمثل له صورة فقط للحركة الانتقالية هذاراجع الى ان عدد الصورالمختالفة لحركة الجزئ تساوى 3 ×عدد ذرات الجزئ ولذلك فيكون عدد صور الحركة للغاز وحيد الذرة ثلاثة .

2- العلاقات للسعة الحرارية Heat Capacity عند ثبوت الحجم والضغط والعلاقة بينهما تعرف بأنها كميةالحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة واحدة مئوية ويرمز لها بالرمز(C) حيث ان Cp = dH\ dT
Cv =dU\dT . Cp = Cv+R

3- العامل المحدد لانثالبى تفاعل ما يعتمد على طبيعة المتفاعلات والنواتج يعبرعن قانون الجمع الحرارى (قانون هس) الذى ينص على ان مقدار التغير الحرارى لاى تفاعل عند ثبوت الضغط لايتغير سواء أرى هذا التفاعل على دفعة واحدة او على عدة خطوات متتالة 0 مثال H1 = H2+ 2 + H3 H

4- العلاقات بين التغير فى الطاقة الداخلية والتغير فى الانثالبى فى كل من التفاعلات التى تتضمن سوائل ومواد صلبة متفاعلة وناتجة وكذلك المواد الغازية - ويمكن توضيح العلاقة بينهما من المعادلة التالية :-

H = U + (PV)

- أذا اجريت التجربة فى جهاز ذو حجم ثابت مثل المسعر الحرارى ليكون هناك شغل مبذول فأن حرارة التفاعل تكون ما فى المعادلة H = U
- وكذلك اذا استخدم جهازتحت ضغط ثابت وفى التفاعلات التى تتضمن سوائل ومواد صلبة متفاعلة او ناتجة فان الحد PV صغير جدالدرجة الاهمال 0
- اما اذا تضمن التفاعل مواد غازية فان المعادلة تكون H = U+ R Tng

5 - الحرارة والشغل ما هما الا صورتان مختلفتان للطاقة هذا يعبر عن القانون الاول للديناميكا الحرارية ويمكن التعبير عن التغيرات فى الطاقة لاجزاءالنظام بالمعادلة التالية :- U = Q + W

(ب) التفاعلات العكسية :- تعتبر التفاعلات عكسية من حيث المبدأ ويقوم الطالب بشرح وتوضيح هذة المفاهيم العلمية 0

(ج) بما ان تركيزالموادالتفاعلة (تركيز كل من الاستر والقاعدة) واحد ويساوى4و0 مولرفان المعادلة التى تستخدم يقوم الطالب بحساب المطلوب

اجابة السؤال الثانى

1- أحسب الطاقة الداخلية (U)، C_v، C_p لغاز رابع أكسيد النتروجين ثم أحسب التغير فى الأنثالبى لانحلال هذا الغاز إلى NO والأكسجين وذلك على درجة حرارة 500م°. هل هذا التفاعل طاردا أم ماصا وما هى كمية الحرارة الناتجة عن انحلال 460 جم من هذا الغاز. (الحل)

الغازهو رابع اكسيد النيتروجين (N O4) خماسى - ذراتة فى وضع منحنى فان عدد صور الحركة = 3× ن حيث ن = عدد ذرات الغاز
=3 × 5 = 15 ثم يقوم الطالب بحساب كمية الطاقة الناتجة عن جميع انواع الحركة لهذا الغاز 0

2- المعادلات التى تعبر عن سرعة التفاعل والعلاقة بين التغير فى التركيز مع الزمن ونصف عمر التفاعل وذلك فى تفاعلات الرتبة الأولى والرتبة الثانية مع ذكر الأمثلة المناسبة لهذه التفاعلات ويقوم الطالب بكتابة المعادلات التى تعبر عن ذلك0

اجابةالسؤال الثالث:-

1- عند ادمصاص بخار الماء على 2جرام من أكسيد الالمونيوم كان الادمصاص يتبع قانون B.E.T. اذا كان ميل الخط 0.4والقاطع 0.8 أحسب السطح النوعى لاكسيد الالمونيوم علما بأن مساحة مقطع جزىء الماء 10 Å .

Surface area (m^2/g) = A n σ
$= (6.023 \times 10^{23}) \times n \times 10/ 10^{20}$
القاطع $= 1/ {}^{a}m\ C$
${}^{a}m\ C = 1/ 0.8 = 1.25$ gram
$C-1 / {}^{a}m\ C = 0.4$ $C-1 /1.25 = 0.4$ الميل
$C-1 = 1.25 \times 0.4 = 0.5$
$C = 0.5 + 1 = 1.5$
$1/ {}^{a}m\ C = 0.8$ القاطع
$1/ {}^{a}m \times 1.5 = 0.8$ ${}^{a}m = 1/ 1.5 \times 0.8 = 0.83$ gram
$n = W/ M = 0.83 / 18 =$ الكمية بالمول
بالتعويض فى القانون يمكن حساب السطح النوعى
Surface area (m^2/g) $=(6.023 \times 10^{23}) \times 0.04 \times 10/ 10^{20}$

1- أذكر أهم الافترضات التى بنيت عليها نظرية لانجمير لادمصاص الغازات مع شرح اثبات النظرية .

الحل

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

ومن اهم الافتراضات التى بنيت عليها النظرية :-

1- 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 .

2- كل مركز من مراكز الادمصاص يدمص علية جزيء واحد منالغاز وبذلكلا يتكوناكثر من طبقة واحدة من جزيئات الغاز على سطح مادة الادمصاص monomolecular layer.

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

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

5- 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 سطحمادة 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 = K2θ

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

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

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 $1/\theta$ 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

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

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 + 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)

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

1- **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 10 كيلو كالورى .

ج- يعتبر التفاعل فى هذا الحالة تفاعل عكسى Reversible بمعنى ان منحنى الادمصاص Adsorption curve ينطبق على منحنى الازاحة Desorption curve

2- **ادمصاص كيميائى Chemisorptions وفية :-**

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

ب- الطاقة المصاحبة للادمصاص الكيميائى 20- 100 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 .

1- اجابةالسؤال الرابع:-

توجد نظريات مختلفة تفسر حدوث عملية الادمصاص اذكر هذة النظريات مع شرح المظرية الجهدية

توجد ثلاث نظريات مختلفة لتفسير اسباب حدوث عملية الادمصاص وهى :-

1- النظرية الجهدية Potential theory

وتفترض هذة النظرية وجود قوى تجاذب Attraction force على سطح الحبيبات المختلفة لمواد الادمصاص Adsorbents والتى تؤدى الى نشؤ جهد ادمصاص Adsorption potential يمتد من السطح الى مسافة محدودة ولذلك فان المواد المدصة Adsorbents تكون متراكمة على شكل طبقات يتزايد عددها كلما أقتربنا من سطح مادة الادمصاص .

وبالتالى نجد ان الوحدات البنائية على سطح لجسم مادة الادمصاص الصلبة تقع تحت تأثير قوى جذب غير متكافئة (الا انها لاتنجذب الى داخل الجسم الصلب كما فى السوائل)

ولكى تتعادل قوى الجذب هذة فأنها تلجأ الارتباط بدقائق اخرى من الوسط المحيط لذلك فأنها تجذب على سطحها مواد مدمصة مثل الغازات أو السوائل .

2- النظرية الكيميائية Chemical theory

يفترض حدوث تفاعل كيميائى بينمادة الادمصاص Adsorbent والمادة التى يحدث لها ادمصاص Adsorbate بحيث يكون المركب الناتج لة حاصل اذابة Solubility product أقل من اى مركب اخر يمكن تكوينة .

3- النظرية الكهربائية Electrical theory

عند اقتراب جسم قطبى من مادة الادمصاص التى تحمل شحنة فأن يحدث تجاذب كهربائى بينهما نتيجة لاختلاف الشحنات وبالتالى تدمص الجزيئات أو الايونات فى المحلول على سطح مادة الادمصاص .

ويلاحظ ان القوى الكهربائية يمكن تقسيمها الى قسمين رئيسين احدهما يعملفى مجالقصير وتشمل الروابط الكيميائية والهيدروجينية والقوى الاخرى التى تشمل الروابط الاللكتروستاتيكية وقوى فاندر فالس

2-أذكر المعادلات التجربية التى توصف عملية الادمصاص مع شرح معادلة فرندلش

ومن المعادلات التجربيية المستخدمة فى الادمصاص :

معادلة فرندلش Freundlich adsorption isotherm

$$X / m = K C^{1/n}$$

حيث ان :

X / m = الكمية المدمصة لكل جرام مادة ادمصاص

C = تركيز المادة المدمصة بعد الادمصاص (التركيز المولر)

$K, {}^{1/n}$ = ثوابت المعادلة

X = وزن المادة المدمصة بالجرام

C = وزن مادة الادمصاص بالجرام

يؤخذ اللوغاريتم لطرفى المعادلة :-

$$\text{Log } X / m = \log K + {}^{1/n} \log C$$

حيث تمثل هذة المعادلة معادلة خط مستقيم اى يوضع $\text{Log } X / m$ على المحور الصادى ، $\log C$ على المحور السينى فى رسم بيانى فأنة ينتج خط مستقيم ميلة يساوى $1/n$ والقاطع يساوى $\log K$

معادلة فيجنر و جنى Wiegner and Jenny adsorption isotherm

—

وهى معادلة قريبة الشبة منمعادلة فرندلش وهى :-

$$(a- c) = K \left(\frac{c}{a - c} \right) \frac{1}{P}$$

حيث ان :-

a = تركيز المادةالمدمصة قبل عملية الادمصاص

C = تركيز المادة المدمصة بعدعملية الادمصاص

$K , 1/p$ = ثوابت

ويأخذ اللوغاريتم لطرفى المعادلة تصبح

$$\log(a- c) = \log K + \frac{1}{P} \log \left(\frac{c}{a - c} \right)$$

ويرسم $\log (a- c)$ على المحمور الصادى ، على المحور السينى $\log \left(\frac{c}{a - c} \right)$

ينتج خط مستقيم ميلة $1/P$ وقيمة القاطع تساوى $\log K$