



قسم الكيمياء الحيوية  
نموذج استرشادى لإجابة امتحان نظري لمادة الكيمياء الطبيعية  
لطلاب الفرقة الرابعة- برنامج التكنولوجيا الحيوية شعبة الكيمياء – مقرر اجبارى  
العام الجامعي ٢٠١٤/٢٠١٥ الفصل الدراسي الثانى

### اجابة السؤال الاول:-

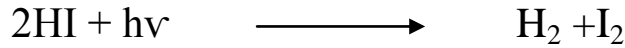
١- اشرح مالذى يحدث للتفاعلات الضوئية الاتية مع ذكر ميكانيكية التفاعل ( اختار ثلاثة فقط ) .

أ- تفكك يوديد الهيدروجين                      ب- تفكك الامونيا

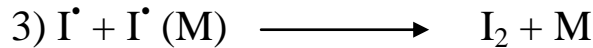
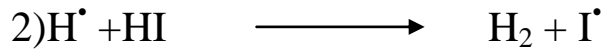
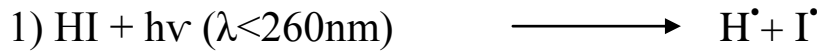
ج- تفكك رباعى كاربونيل النيكل              د- تفكك الاسيتون

### ١- تفكك يوديد الهيدروجين HI

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

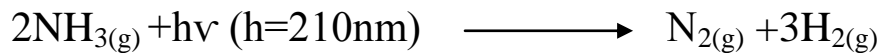


وقد تم معرفة ميكانيكية هذا التفاعل كما يلى:

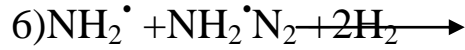
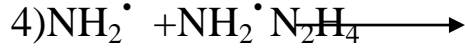
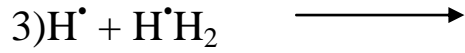
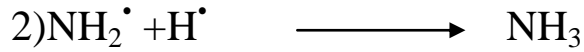
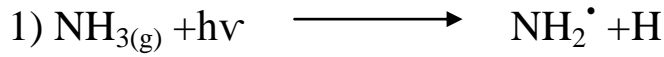


### ٢- تفكك الأمونيا NH<sub>3</sub>

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:

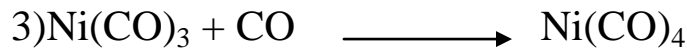
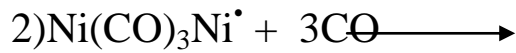
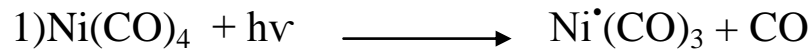


### ٣- تفكك رباعي كاربونيل النيكل $\text{Ni}(\text{CO})_4$

يتفكك رباعي كاربونيل النيكل في محلول رابع كلوريد الكربون  $\text{CCl}_4$  الى النيكل وأول أكسيد الكربون بواسطة الضوء له طول موجى من ٣٠١-٣٦٦ نانومتر. كما يلي:



واقترحت الميكانيكية التالية:



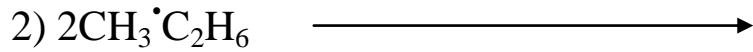
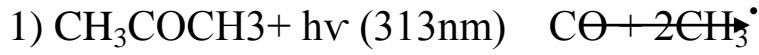
### ٤- تفكك الأسيتون:

يتفكك الأسيتون عند تعرضه لضوء له طول موجى ٣١٣ نانومتر بحيث يكون الأسيتون في الحالة البخارية ويتفكك الى أول أكسيد الكربون والإيثان وبعض من الميثان وثنائى الأسيتيل  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ .

تأثير درجة الحرارة على تفكك الأسيتون:

١- اجراء التفاعل عند درجة حرارة ١٢٠م

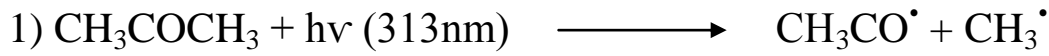
يتكون أول أكسيد الكربون والايثان وبعض الميثان كما يلي:



### ب- إجراء التفاعل عند درجة حرارة أقل من ١٢٠م

فى هذه الحالة يقل كمية أول أكسيد الكربون ويتكون ثنائى الاسيتيل  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$

كمايلى :



### ج- إجراء التفاعل عند درجة حرارة أعلى من ١٢٠م

يتفكك شق الأسيثيل الى أول أكسيد الكربون وشق الميثيل الحر بالإضافة الى

الخطوات السابقة التى تمت فى حالة إجراء التفاعل عند درجة حرارة اقل من ١٢٠م

اذكر الفرق بين الادمصاص الطبيعى والكيميائى مع شرح ميكانيكية هدرجة الايثلين على سطح النيكل .

#### ١- ادمصاص طبيعى Physical adsorption وفيه :-

أ- القوى المسؤولة 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 وفيه :-

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

الادمصاص

ب- الطاقة المصاحبة للادمصاص الكيميائي 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 والذي يستخدم فى هدرجة الزيوت

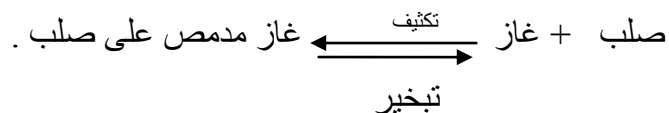
١- أهم الافتراضات التى بنيت عليها نظرية لانجمير لادمصاص الغازات مع شرح اثبات النظرية .

## الحل

### أ- معادلة لانجمير Langmuir adsorption isotherm

ومن اهم الافتراضات التى بنيت عليها النظرية :-

- ١- يتكون سطح مادة الادمصاص من عدة مراكز center وهى التى يحدث عليها الادمصاص . وان جزء من هذا السطح  $\theta$  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 منالغاز وبذلكلا يتكوناكثر 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 ) .



سيتمثل  $\theta$  = تمثل الجزء من سطح مادة الادمصاص المشغول بجزيئات الغاز .

(  $1 - \theta$  ) = تمثل الجزء من السطح والغير مشغول بجزيئات الغاز ومجموع الاثنين يساوي 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 )  $K_1 P(1 - \theta)$

بما ان الازاحة تتناسب طرديا مع الجزء المشغول بجزيئات الغاز

الازاحة ( سرعة التبخير )  $\theta \alpha$

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  $K_2$

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

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

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

حيث b معامل الادمصاص  
P ضغط الغاز

وهذه المعادلة توضح العلاقة الطردية بين  $\theta$  ، 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 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 ادمصاصية لمادة ادمصاص (B) بدلا من الجزء المشغول من الغاز  $\theta$

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

وبالتعويض فى المعادلة السابقة

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

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

بضرب طرفى المعادلة فى C

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

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 )

---

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. احسب السطح النوعى لأكسيد الالمونيوم علما بأن مساحة مقطع جزيء الماء ١٠ Å

الحل

$$\text{Surface area (m}^2/\text{g)} = A n \sigma$$
$$= (6.023 \times 10^{23}) \times n \times 10 / 10^{20}$$

$$\text{القاطع} = 1 / {}^a m C$$

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

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

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

$$C = 0.5 + 1 = 1.5$$

$$1 / {}^a m C = 0.4 \quad \text{القاطع}$$

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

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

بالتعويض فى القانون يمكن حساب السطح النوعى

$$\text{Surface area (m}^2/\text{g)} = (6.023 \times 10^{23}) \times 1.67 / 18 \times 10 / 10^{20}$$

---

السؤال الثانى:-





١- أستنتج رياضياً معادلة سرعة التفاعل للمرتبة الثانية (٧ درجات)

﴿١٣٣﴾

### تفاعلات المرتبة الثانية Second Order Reactions

يلاحظ أن سرعة التفاعلات هنا تعتمد على تركيز مادتين متفاعلتين مثال

ذلك:



ولإيجاد معادلة سرعة التفاعل رياضياً نفترض أن



التركيز الابتدائي بالمول      zero      a      b

التركيز المستهلك      x      x

التركيز المتبقى بعد إنقضاء فترة من الزمن (t)      (a - x)      (b - x)

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

بفرض أن a = b أي أن تركيز المادتين المتفاعلتين متساوي

$$\therefore \frac{dx}{dt} \propto (a - x)^2$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = K (a - x)^2$$

$$\therefore \frac{dx}{(a-x)^2} = K dt$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int K dt$$

و عند فك تكامل الطرفين يكون

$$\frac{1}{(a-x)} = Kt + C \quad \dots \rightarrow (1)$$

C = Constant of integration

ولحساب قيمة الثابت نختار ظروف قياسية فمثلاً عند بدء التفاعل فإن:

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

t = صفر وكذلك x = صفر

وبالتعويض في المعادلة (١) عن قيمة الثابت فنحصل على الآتي:

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = Kt$$

$$K = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \right]$$

$$= \frac{1}{t} \left[ \frac{a - (a-x)}{a(a-x)} \right]$$

$$K = \frac{1}{t} \times \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{sec}^{-1} \text{ mole}^{-1})$$

فترة نصف الحياة لتفاعلات المرتبة الثانية ( $t_{0.5}$ )

$$t_{0.5} = \frac{1}{K} \times \frac{\frac{1}{2}a}{a(a - \frac{1}{2}a)} \quad \text{عند هذه الفترة تكون } x = \frac{1}{2}a$$

$$= \frac{1}{K} \times \frac{\cancel{\frac{1}{2}a}}{a \cancel{\frac{1}{2}a}}$$

$$t_{0.5} = \frac{1}{Ka}$$

وفي حالة عدم تساوي تركيز (a) ، فإن قيمة الثابت تحسب من المعادلة التالية:

$$K = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

---