

امتحان الفصل الثاني للعام الدراسي 2016/2015

أجب باختصار على الأسئلة الثلاثة التالية (36 درجة - 12 درجة لكل سؤال):

- السؤال الأول: تتعلق قيم كل من تابع الطاقة الحرة (G) والإنتروبيا (S) وثابت التوازن (K_p) للغاز المثالي (أو لمجموعة منه)، تتعلق هذه القيم بعوامل حالة المجموعة، وهي: الضغط ودرجة الحرارة والحجم (V, T, P)، والمطلوب:
- بين كيف يتم استنتاج العلاقة: $G = H - TS$ ، والتي تبين مقدار طاقة جيبس الحرة لمجموعة عند ضغط ثابت.
 - إذا أخذت بالحسبان كلاً من المعادلة: $\delta q = dU + \delta A$ والمعادلة $dS = \frac{\delta q}{T}$ ، كيف تكون علاقة الإنتروبيا لهذا الغاز بكل من درجة الحرارة والحجم من جهة، وبكل من درجة الحرارة والضغط من جهة أخرى.

السؤال الثاني: بهدف استخدام التوابع G و ΔG لإجراء بعض الحسابات في حالات التوازن، لا بد من إيجاد معادلات هذه التوابع في حالة الغاز المثالي من خلال استخدام عوامل حالة المجموعة، وهي: V, T, P. بين مراحل استنتاج معادلة جيبس-هيلم هولتس $\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p$ ، والتي تبين علاقة كل من G و ΔG بدرجة الحرارة، وماذا تكافئ معادلة التابع ΔG . بين مراحل تكامل هذه المعادلة، وكيف تصبح بعد تكاملها.

السؤال الثالث: جرى التفاعل التالي بين غازين مثاليين: $CH_4(gas) + H_2O(gas) = CO(gas) + 3H_2(gas)$ ، وبفرض أن المزيج الداخل في التفاعل ذا تركيب اختياري، ويحدث التفاعل عند درجة الحرارة T، وأن الضغوط الموضعية للمواد المشاركة في هذا التفاعل كالتالي: P_{CH_4} , P_{H_2O} , PCO , P_{H_2} ، بين كيف يتم استنتاج العلاقة بين ثابت التوازن (K_p) لهذا التفاعل والمجموع الجبري لقيم G^0 الثابتة (أي المقدار ΔG^0). وإذا جرى التفاعل السابق بين جزيئة واحدة فقط من غاز الميثان (CH₄) ومثيلاتها من بخار الماء، وتشكلت بنتيجة هذا التفاعل (x) جزيئة من غاز أكسيد الكربون (CO) و (3x) جزيئة من غاز الهيدروجين عند ضغط عام مقداره (P₀)، كيف تبدو علاقة حساب عدد الجزيئات الكلي في هذا المزيج الغازي؟ وعلاقة ثابت التوازن (K_p) بالضغوط الموضعية لهذه الغازات؟

حل المسائل التالية (34 درجة - 12 درجة لكل من المسألتين الأولى والثانية و 10 درجات للمسألة الثالثة):

مسألة (1): وُجد أن مقدار السعة الحرارية عند ضغط ثابت لعينة من الغاز المثالي يتغير بتغير درجة الحرارة وفقاً للمعادلة: $\frac{C_p}{(JK^{-1})} = 20.17 + 0.3665(T/K)$ ، والمطلوب: أوجد: كمية الحرارة والعمل المنجز من هذه العملية وفارق الطاقة الداخلية: أي $(\Delta U, A, q)$ عند ازدياد درجة الحرارة من (25°C) إلى (200°C)، وذلك عندما يكون: (1) الضغط ثابتاً، (2) الحجم ثابتاً.

مسألة (2): عينة عبارة عن (1.0 mole) من ذرات من الغاز المثالي، وتسوي سعته الحرارية الأولية $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ ، وذلك عند ضغط مقداره (1.0 atm.) ودرجة حرارة مقدارها (300K)، حيث تم تسخين هذه العينة عكسياً إلى درجة حرارة (400K) من أجل حجم ثابت. والمطلوب: أوجد مقدار الضغط النهائي وقيم كل من العمل المنجز من هذه العملية وكمية الحرارة وفارق الطاقة الداخلية: أي قيم كل من: $\Delta U, q, A$.

مسألة (3): عند تسخين (3.0 mol) من غاز الأكسجين عند ضغط ثابت مقداره (3.25 atm.)، ارتفعت درجة حرارة العينة من هذا الغاز من (260 K) إلى (285 K)، والمطلوب: أوجد قيم كل من: $\Delta U, \Delta H, q$ إذا علمت أن السعة الحرارية الجزيئية لهذا الغاز عند ضغط ثابت تساوي المقدار التالي: $C_{p,m} = 29.4 J K^{-1} mol^{-1}$.

أ. د. محمد علي سلامة

انتهت الأسئلة

دمشق في 16/حزيران/2016



سليم تصحيح أسئلة امتحان الفصل الثاني للعام الدراسي 2016/2015

أجب باختصار على الأسئلة الثلاثة التالية (36 درجة - 12 درجة لكل سؤال):

السؤال الأول: تتعلق كل من قيم تابع الطاقة الحرة (G) والإنتروبيا (S) وثابت التوازن (Kp) للغاز المثالي (أو لمجموعة

(منه)، تتعلق هذه القيم بعوامل حالة المجموعة، وهي: الضغط ودرجة الحرارة والحجم (V,T,P)، والمطلوب:

- بين كيف يتم استنتاج العلاقة: $G = H - TS$ ، والتي تبين مقدار طاقة جيبس الحرة لمجموعة عند ضغط ثابت.

- إذا أخذت بالحسبان كلاً من المعادلة: $\delta q = dU + \delta A$ والمعادلة $dS = \frac{\delta q}{T}$ ، فكيف تكون علاقة الإنتروبية

لهذا الغاز بكل من درجة الحرارة والحجم من جهة، وبكل من درجة الحرارة والضغط من جهة أخرى.

الحواب:

- يتم استنتاج العلاقة $G = H - TS$ لحالة المجموعة من خلال المطابقة: $G \equiv F + PV$ (درجة)،

وبما أن: $U + PV = H$ ، وأن: $F = U - TS$ (درجة)، نجد أن: $G = U - TS + PV \Rightarrow G = H - TS$ (درجة)

- إذا أخذت بالحسبان كلاً من المعادلة: $\delta q = dU + \delta A$ والمعادلة $dS = \frac{\delta q}{T}$ ، فإن علاقة الإنتروبي لهذا الغاز

بكل من درجة الحرارة والحجم من جهة، وبكل من درجة الحرارة والضغط من جهة أخرى تكون على الشكل التالي:

علاقة الإنتروپيا بدرجة الحرارة والحجم: بما أن: $TdS = dU + \delta A$ ، وأن: $dU = C_v dT$ ، وأن: $\delta A = PdV$ (3 درجات)

نجد أن: $dS = (C_v dT)/T + (PdV)/T$ ، وإذا أخذ بالحسبان أن: $PV = RT$ ، نجد أن:

$dS = C_v \cdot dT/T + R \cdot dV/V$ (درجة)، وهكذا نجد أن الانتروبيا لجزيئة من الغاز المثالي:

$$S = C_v \cdot \ln T + R \cdot \ln V + C \quad \text{حيث: } C - \text{ثابت التكامل (درجة)}$$

علاقة الإنتروپيا بكل من درجة الحرارة والضغط: بما أن $C_p - C_v = R$ ، وأن $V = RT/P$ (درجة)، تأخذ علاقة الإنتروپيا

S بكل من درجة الحرارة T و الضغط P، تأخذ الشكل التالي: $S = C_p \cdot \ln T - R \cdot \ln p + C'$ (درجة)،

حيث: C' - ثابت جديد يتميز عن C بالمقدار $R \ln R$ (درجة).

السؤال الثاني: بهدف استخدام التوابع G و ΔG لإجراء بعض الحسابات في حالات التوازن، لا بد من إيجاد معادلات هذه

التوابع في حالة الغاز المثالي من خلال استخدام عوامل حالة المجموعة، وهي: V, T, P . يبين مراحل استنتاج معادلة جيبس -

هيلم هولتس $\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p$ ، والتي تبين علاقة كل من G و ΔG بدرجة الحرارة، وماذا تكافئ معادلة

التابع ΔG ، وكيف تصبح هذه المعادلة بعد تكاملها.

الجواب: بهدف استخدام التابع G لإجراء بعض الحسابات في حالات التوازن لا بد من إيجاد معادلة هذا التابع في حالة الغاز

المثالي من خلال استخدام عوامل حالة المجموعة، وهي: V, T, P . ويمكن في البداية كتابة المعادلة التالية للأنثالي:

حيث: H_0 - إنتالبيا المادة عند درجة حرارة الصفر المطلق. فإذا تم إدخال قيم H و S

من هذه المعادلة للإنثالبي والمعادلة التالية للإنتروبيا: $S = C_p \cdot \ln T - R \cdot \ln p + C'$ (درجة)، في المعادلة:

نجد أنه في حال جزيئة الغاز المثالي تكون المعادلة السابقة على الشكل التالي: $G = H - TS$

$$(درجة) \quad G = H_0 + \int_0^T C_p dT - C_p T \ln T - C' T + RT \ln p = G^0 + RT \ln p$$

حيث: $G^0 = H_0 + \int_0^T C_p dT - C_p T \ln T - C'T$ (درجة)، هي قيمة ثابتة عندما تكون درجة الحرارة ثابتة (T const)، وتنتمى هذه القيمة بمعنى الطاقة الحرة الجزيئية للغاز عندما تكون: (p=1atm). وبهذا الشكل، يتم تحديد قيمة الطاقة الحرة للغاز. ويهدف إيجاد علاقة G بدرجة الحرارة يتم تفاضل العلاقة التالية: $G = U - TS + PV$ ، حيث تصحح على الشكل التالي: $dG = dU - TdS - SdT + PdV + dP$ (درجة)، وبما أن: $TdS = \delta q = dU + PdV$ ، نجد أن: $dG = -SdT + VdP$ (درجة)، ويمكن من هذه المعادلة استنتاج المعادلتين:

$(\partial G / \partial P)_T = V$ ، $(\partial G / \partial T)_P = -S$ (درجة)، فإذا تم تعويض قيم S من المعادلة السابقة في المعادلة $G = H - TS$ يمكن الحصول على المعادلة: $G = H + T(\partial G / \partial T)_P$ ، حيث تأخذ هذه المعادلة الشكل التالي في حل العمليات (أو التفاضلات): $\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_P$ (درجة)، وتدعى هذه المعادلة، والتي تبين علاقة ΔG بدرجة الحرارة، تدعى معادلة جيبس-هيلم هولتس، وتعد هذه الأخيرة مكافئة للمعادلة التالية: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. إذا تم تكامل معادلة جيبس-هيلم هولتس يمكن الحصول على المعادلة التالية: $\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT$ حيث: I - ثابت التكامل غير المحدد، وذلك كما يلي:

يمكن كتابة العلاقة $\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_P$ على الشكل التالي: $\Delta G = \Delta H - T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) + \Delta G$ (درجة) وتوحيد المقامات، وضرب العلاقة بإشارة (-) تصبح هذه العلاقة كما يلي: $\frac{T d\Delta G - \Delta G dT}{dT} = -\Delta H$ (درجة) ويمكن كتابة هذه العلاقة على الشكل التالي: $d \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \cdot T^2 = -\Delta H dT$ (درجة) وبعد تكامل الطرفين تصبح العلاقة على الشكل التالي: $\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT$ (درجة)

السؤال الثالث: جرى التفاعل التالي بين غازين مثاليين: $CH_4(gas) + H_2O(gas) = CO(gas) + 3H_2(gas)$ ، وفرض أن المزيج الداخل في التفاعل ذا تركيب اختياري، ويحدث التفاعل عند درجة الحرارة T، وأن الضغوط الموضعية للمواد المشاركة في هذا التفاعل كالتالي: P_{CH_4} ، P_{H_2O} ، P_{CO} ، P_{H_2} ، بين كيف يتم استنتاج العلاقة بين ثابت التوازن (K_p) لهذا التفاعل والمجموع الجبري لقيم G^0 الثابتة (أي المقدار ΔG^0). وإذا جرى التفاعل السابق بين جزيئة واحدة فقط من غاز الميثان (CH_4) ومثيلتها من بخار الماء، وتشكلت بنتيجة هذا التفاعل (x) جزيئة من غاز أكسيد الكربون (CO) و (3x) جزيئة من غاز الهيدروجين عند ضغط عام مقداره (P_0)، كيف تبدو علاقة حساب عدد الجزيئات الكلي في هذا المزيج الغازي؟ وعلاقة ثابت التوازن (K_p) بالضغوط الموضعية لهذه الغازات؟

الجواب: تتعين قيم الطاقة الحرة الجزيئية في هذه الحالة باستخدام المعادلة: $G = G^0 + RT \ln p$ (درجة)، حيث يتم الحصول على العلاقة التالية (درجة): $\Delta G = G_{CO} + 3G_{H_2} - G_{CH_4} - G_{H_2O} = G_{CO}^0 + RT \ln P_{CO} + 3G_{H_2}^0 - RT \ln P_{CH_4} - G_{H_2O}^0 - RT \ln P_{H_2O}$ فإذا تم دمج قيم G^0 في المعادلة معاً $\Delta G_0 = G_{CO}^0 + 3G_{H_2}^0 - G_{CH_4}^0 - G_{H_2O}^0$ (درجة)، وتم دمج قيم أجزاء المعادلة، التي تحوي قيم الضغط P، معاً أيضاً، يمكن الحصول على المعادلة التالية:

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}}$ (درجة)، ولنفرض الآن أن التفاعل تم في هذا المزيج الغازي، وأن حالة التوازن قد تحققت، بحيث أصبحت قيم الضغوط الموضعية في حالة التوازن هذه التالية: P'_{CH_4} ، P'_{H_2} ، P'_{CO} ، P'_{H_2O} ، وهي تختلف عن قيم الضغوط الأولية. وعندما تتحقق حالة التوازن ($\Delta G=0$)، نحصل على:

Syrian Dama Mech Med Fun

الغاز.
في
شكل

$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P'_{CO}(P'_{H_2})^3}{P'_{CH_4}P'_{H_2O}}$ (درجة)، وبما أن الطرف اليساري من هذه المعادلة هو عبارة عن مجموع جبري قيم G^0 الثابتة، ولهذا عندما تكون درجة الحرارة ثابتة، فإن النسبة $\frac{P'_{CO}(P'_{H_2})^3}{P'_{CH_4}P'_{H_2O}}$ الموجودة في الطرف اليميني من المعادلة هي ثابتة أيضاً. وتدعى هذه النسبة ثابت التوازن في المعادلة، ويرمز له بالرمز K_p . وهذا يعني أن: $K_p = \frac{P'_{CO}(P'_{H_2})^3}{P'_{CH_4}P'_{H_2O}}$ (درجة)، وبهذا الشكل نجد أن: $\Delta G^0 = RT \ln K_p$ ، وبالتالي تأخذ المعادلة الشكل التالي: $\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_{CO}P_{H_2}^3}{P_{CH_4}P_{H_2O}}$ (درجة)، ويلاحظ أن قيم الثابت K_p والتي

تعني النسبة بين تراكيز نواتج التفاعل والمواد الداخلة فيه عندما تتحقق حالة التوازن آنفة الذكر.

- وإذا جرى التفاعل السابق بين جزيئة واحدة فقط من غاز الميثان (CH_4) ومثيلتها من بخار الماء، وتشكلت بنتيجته (x) جزيئة من غاز أكسيد الكربون (CO) و ($3x$) جزيئة من غاز الهيدروجين عند ضغط عام (P_0)، كيف تبدو علاقة حساب عدد الجزيئات الكلي في هذا المزيج؟ وعلاقة ثابت التوازن (K_p) بالضغوط الموضعية لهذه الغازات؟

- الحواب: يكون عدد الجزيئات الكلي في المزيج الغازي مساوياً:

$$(1-x) + (1-x) + x + 3x = 2 + 2x$$

والذي ينص على أن:

يكون الضغط الموضعي لأي غاز رمزه (i) موجود في مزيج من الغازات المثالية مساوياً: $P_i = P_0 \cdot N_i$ ، حيث: N_i - النسبة الجزيئية للغاز، أي النسبة بين عدد جزيئات الغاز (i) والمجموع الكلي لجزيئات الغازات كلها في المزيج (بما فيها الغاز ذي الرمز i). ومنه نجد أن:

$$P_{CH_4} = P_0 \frac{1-x}{2+2x}, P_{H_2O} = P_0 \frac{1-x}{2+2x}, P_{CO} = P_0 \frac{x}{2+2x}, P_{H_2} = P_0 \frac{3x}{2+2x}$$

فإذا تم إدخال هذه القيم في المعادلة، التي من خلالها يمكن حساب قيم الثابت K_p ، نجد أن:

$$K_p = \frac{(P_0 \frac{3x}{2+2x})^3 P_0 \frac{x}{2+2x}}{P_0 \frac{1-x}{2+2x} P_0 \frac{1-x}{2+2x}} = P_0^2 \frac{27x^4}{4(1-x^2)^2}$$

حل المسائل التالية (34 درجة - 12 درجة لكل من المسألتين الأولى والثانية و 10 درجات للمسألة الثالثة):

مسألة (1): وجد أن مقدار السعة الحرارية عند ضغط ثابت لعينة من الغاز المثالي يتغير بتغير درجة الحرارة وفقاً للمعادلة:

$$\frac{C_p}{J K^{-1}} = 20.17 + 0.3665(T/K)$$

أوجد: كمية الحرارة والعمل المنجز من هذه العملية وفارق الطاقة الداخلية: أي ($\Delta U, A, q$) عند ازدياد درجة الحرارة من ($25^\circ C$) إلى ($200^\circ C$)، وذلك عندما يكون: (1) الضغط ثابتاً، (2) الحجم ثابتاً.

الحل: (1) عندما يكون الضغط ثابتاً، فإن: $q = \Delta H$ ، ومنه نجد أن:

$$q = \int C_p dT = \int_{25+273}^{200+273} [20.17 + (0.3665)T/K] dT \text{ J K}^{-1} =$$

$$= \left[(20.17)T + \frac{1}{2} (0.3665) x \left(\frac{T^2}{K} \right) \right]_{298K}^{473K} \text{ J K}^{-1}$$

$$= \left[(20.17) x (473 - 298) + \frac{1}{2} (0.3665) x (473^2 - 298^2) \right] \text{ J} = 28.255 x 10^3 \text{ J} = \Delta H$$

$$A = -P\Delta V = -nR\Delta T = -(1.00 \text{ mole}) x (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) x (175 \text{ K}) = -1455 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + A = (28.255 - 1.455) \text{ KJ} = 26.8 \text{ KJ}$$

