

- لخصب ΔH° عند 1273K للتفاعل التالي

$$\Delta U_{298K} (\text{التفاعل}) = -22063 \text{ cal}$$

2- الحرارة المطلقة من التفاعل السابق ΔH°_{1273K} تستخدم لتحويل كمية من الماء عند الدرجة $25^\circ C$ إلى بخار عند $120^\circ C$. ماهي كتلة هذه الكمية من الماء. الضغط ثابت ويساوي 1 جو

$$R = 2 \text{ cal / mol.K} \quad \Delta H_{\text{vap}}(H_2O) \text{ at } 100^\circ C = 540 \text{ cal / g.K}$$

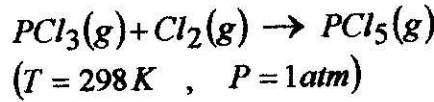
يعطى

$$Cp(H_2)_g = 8,8 + 0,3 \times 10^{-3}T \quad Cp(Cl_2)_g = 6,9 + 0,3 \times 10^{-3}T$$

$$Cp(HCl)_g = 6,8 + 0,6 \times 10^{-3}T \quad (cal / mol.k), \quad Cp(H_2O)_l = 1 \text{ cal / g.K}, \quad Cp(H_2O)_g = 0,45 \text{ cal / g.K}$$

قرن 2

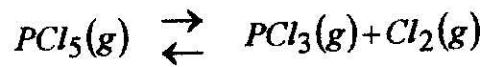
1- ليكن التفاعل التالي



ا- اكمل الجدول التالي مع تبرير كل إجابة

المركب	$\Delta H_f^\circ \text{ KJ / mol}$	$S^\circ \text{ J / K}$	$\Delta G_f^\circ \text{ KJ / mol}$
$PCl_3(g)$	-287.0	311.7	-267.0
$Cl_2(g)$		223.0	
$PCl_5(g)$	-374.9		-305.0

ب- هل هذا التفاعل تلقائي في الشروط المعطاة.
2- عند $500^\circ M$ تحقق التوازن التالي



وكان ثابت التوازن $K_c = 0.04$.

في وعاء حجمه 5ل تدخل 0.2 مول من PCl_5 و 0.1 مول من PCl_3 يطلب:

- تركيب الخليط عند التوازن.
- الضغط الكلي في الوعاء عند التوازن.
- الضغوط الجزئية لمكونات الخليط عند التوازن.
- الثابت K_p عند $500^\circ M$.

يعطى: $R = 0.082 \text{ l.atm/mol.K}$

3- كيف يتزاح التوازن:

- عند زيادة درجة الحرارة.
- عند إضافة غاز خامل.
- عند زيادة تركيز $Cl_2(g)$.

جامعة منتوري قسنطينة
امتحان في كيمياء-STB-II

2009-06-03
ساعة ونصف

التمرين-1-

غاز مثالي يوجد على الحالة A المعرفة $P_A=5At, V_A=2l, T_A=305k$ اخضع للتحويلات العكوسة التالية :

1- تمدد تحت ضغط ثابت $(B \leftarrow A)$ T. isobare حيث $V_B=4l$

2- تمدد كظوم $(C \leftarrow B)$ T. adiabatique

3- انضغاط ثابت درجة الحرارة T. isotherme يعيد الجملة الى الحالة الابتدائية $(A \leftarrow C)$

* احسب n عدد مولات هذا الغاز

* احسب (P, V, T) عند نقاط التحول (C, B, A)

* مثل التحويلات السابقة على مخطط كلايرون (P, V)

* احسب $\Delta S, \Delta H, \Delta U, Q, W$ لكل تحول وللحقة (cycle) بالحريرة

يعطى

$$C_p = 7cal / mol.k, C_v = 5cal / mol.k, R = 2cal / mol, R = 0.082l.At / mol.k, 1lAt = 24.2cal$$

التمرين-2-



* احسب $\Delta H^0, \Delta S^0$ لهذا التفاعل عند الدرجة 298^0k

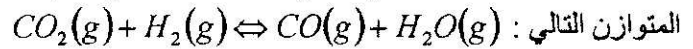
* باعتبار $\Delta H^0(R), \Delta S^0(R)$ مستقلتين عن درجة الحرارة احسب $\Delta G(R)$ لهذا التفاعل عند الدرجة 373^0k

* باعتبار التفاعل السابق غير تلقائي حدد درجة الحرارة الدنيا التي يكون عندها التفاعل المذكور تلقائيا عند نفس الضغط.

	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$	$CO(g)$	$H_2(g)$	يعطى
$S^0(j / mol.k)$	186.2	188.7	197.6	130.6	
$\Delta H_f^0(kj / mol)$	-74.8	-241.8	-110.5	0	

التمرين-3-

عند تسخين 2 مول من الغاز CO_2 مع 3 مول من غاز H_2 في اناء سعته 16.4 لتر عند الدرجة 400^0k ينتج التفاعل



1- احسب الضغط الجزئي الابتدائي للغازين H_2, CO_2 وكذلك الضغط الكلي في الاناء

2- باستخدام الجزء المتفكك (X) من الغازات المتفاعلة احسب الضغوط الجزئية لكل غاز (اربعة غازات) عند

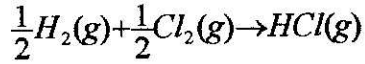
حالة الاتزان علما ان $Kp = 2$ عند 400^0k

3- احسب Kc لنفس الاتزان عند نفس الدرجة .

بالتوفيق للجميع

الحل النموذجي للامتحان الأول

تمرين 1 08 نقاط



1- حساب ΔH° عند 1273K للتفاعل التالي

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta U_{298}^\circ + RT\Delta n, \quad \Delta n = 1 - \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) = 0$$

$$\Delta H_{298} = \Delta U_{298} = -22063 \text{ cal}$$

حسب قانون كيرشوف

$$\Delta H_T = \Delta H_{T=298} + \int_{298}^T \Delta n C_p dT$$

$$\Delta n C_p = \sum n C_p(\text{produits}) - \sum n C_p(\text{réactifs})$$

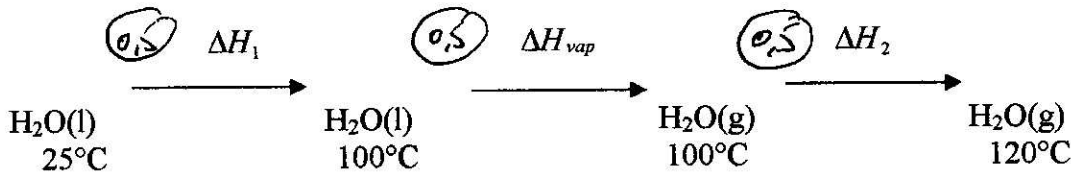
$$= 6,8 + 0,6 \times 10^{-3} T - \left[\frac{1}{2}(6,9 + 0,3 \times 10^{-3} T) + \frac{1}{2}(8,8 + 0,3 \times 10^{-3} T) \right] = -1,05 - 0,3 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta H_{1273} = -22063 - \int_{298}^{1273} (1,05 + 0,3 \times 10^{-3} T) dT$$

$$= -22063 - \left[1,05T + \frac{0,3 \times 10^{-3}}{2} T^2 \right]_{298}^{1273}$$

$$= -22857 \text{ cal}$$

2- حساب كمية الماء التي تم تسخينها باستعمال الحرارة السابقة تحويل الماء من الدرجة 25°C الى بخار عند 125°C



$$\sum \Delta H_i = 0 \Rightarrow \Delta H + \Delta H_1 + \Delta H_{vap} + \Delta H_2 = 0$$

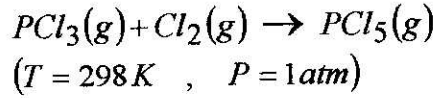
$$\Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_{vap} + \Delta H_2 = 22875 \text{ cal}$$

$$\Rightarrow m C_p H_2O_l (100 - 25) + m \times 540 + m C_p H_2O_g (120 - 100)$$

$$\Rightarrow 75m + 540m + 9m = 22875 \Rightarrow m = 37 \text{ g}$$

تمرين 2 (12 نقطة)

1- ليكن التفاعل



أ- لدينا :

(0,5) $\Delta H^\circ_f(Cl_2)_g = 0$ <

(0,5) $\Delta G^\circ_f(Cl_2)_g = 0$ <

لحساب $S^\circ(PCl_5)$ نحسب أولا ΔS لهذا التفاعل :

(0,5) $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = S^\circ(PCl_5) - S^\circ(PCl_3) - S^\circ(Cl_2)$ (0,5)

نحسب ΔH° و ΔG° لهذا التفاعل :

$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(PCl_5) - \Delta H^\circ_f(PCl_3)$ (0,5)

$\Delta H^\circ = -374.9 - (-287) = -87.91 KJ$ (0,5)

و

$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f(PCl_5) - \Delta G^\circ_f(PCl_3)$ (0,5)

$\Delta G^\circ = -305 - (-267) = -38 KJ$ (0,5)

ومنه :

$$\Delta S = \frac{-87.9 - (-38)}{298} = S^\circ(PCl_5) - 311.7 - 223$$

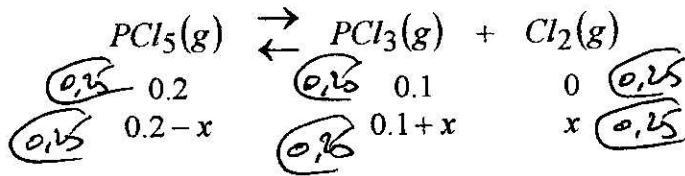
(0,5) $S^\circ(PCl_5) = 367.25 J / K$ بالتالي :

ب- بما ان $\Delta G^\circ < 0$ إذن فالتفاعل تلقائي عند هذه الشروط. (0,5)

2- الجواب على السؤال الثاني :

أ- حساب تركيب المزيج عند التوازن :

لدينا :



ومنه :

(0,5) $K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{0.1+x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{0.2-x}{V}} = \frac{x(0.1+x)}{0.2-x} \times \frac{1}{5} = 4 \times 10^{-2}$

الذي يستلزم : $x^2 + 0.3x - 0.04 = 0$

ويكون : $\Delta = 0.25$ أي $\sqrt{\Delta} = 0.5$

$$\text{فإن: } x = \frac{-0.3 + 0.5}{2} = 0.1 \quad (0.5)$$

ومنه يكون تركيب المزيج على النحو التالي :

$$\begin{cases} Cl_2 = x = 0.1 \text{ mole} & (0.25) \\ PCl_3 = 0.1 + x = 0.2 \text{ mole} & (0.25) \\ PCl_5 = 0.2 - x = 0.1 \text{ mole} & (0.25) \end{cases}$$

ب- الضغط الكلي في الوعاء عند التوازن P_t .

$$P_t V = n_t RT \quad \text{بما أن:}$$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V} = \frac{0.4 \times 0.082 \times 773}{5} = 5.07 \text{ atm} \quad (0.5)$$

ت- الضغوط الجزئية لمكونات الخليط عند التوازن.

$$P_i = X_i P_t \quad \text{حيث} \quad X_i = \frac{n_i}{n_t} \quad \text{لدينا} \quad (0.25)$$

ومنه

$$\begin{cases} P(PCl_3) = \frac{0.2}{0.4} \times 5.07 = 2.53 \text{ atm} & (0.25) \\ P(PCl_5) = P(Cl_2) = \frac{0.1}{0.4} \times 5.07 = 1.26 \text{ atm} & (0.25) \end{cases}$$

ث- حساب الثابت K_p عند 500°C .

لدينا :

$$K_p = \frac{P(PCl_3)P(Cl_2)}{P(PCl_5)} = \frac{1.26 \times 2.53}{1.26} = 2.53 \quad (0.5)$$

4- نحسب أولا ΔH° لهذا التفاعل :

$$\begin{cases} \Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(PCl_3) - \Delta H^\circ_f(PCl_5) \\ \Delta H^\circ = -287 - (-374.9) = 87.91 \text{ KJ} \end{cases}$$

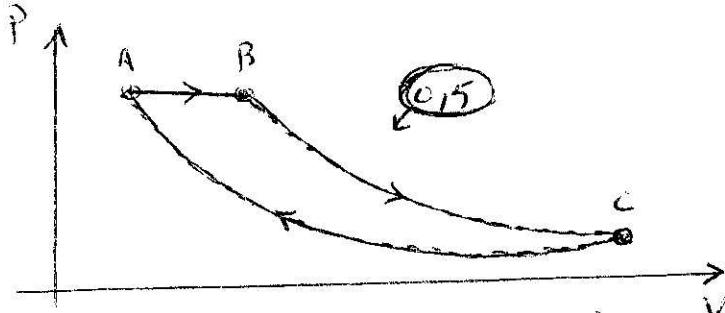
أ- بما أن التفاعل ماص للحرارة فإن إضافة الحرارة لرفع درجة الحرارة سينزاح التفاعل نحو اليمين " (0.5)

سيسهل التفاعل الأمامي " أي سيؤدي إلى تزايد تفكك PCl_5 .

ب- إضافة غاز خامل لن يؤثر على وضعية التوازن. (0.5)

ت- إن تزايد تركيز أي مركب سيزيح التوازن في الاتجاه الذي يؤدي الى تخفيض تركيز المركب المضاف وعليه فإن زيادة تركيز عند النواتج سينتج عنه استهلاك المزيد من تركيز عند المتفاعلات، أي أن التوازن ينزاح جهة المتفاعلات. (0.5)

توضیح امتحان کیمیا II
~ STB ~



صاحبان (A → B) : $P = 5 \text{ At}$
 قور (B → A) : $P = 5 \text{ At}$

0,15

$$W_{AB} = -P \Delta V = -5(4-2) = -10 \text{ lAt}$$

$$= -10 \cdot 24,2 = -242 \text{ cal.}$$

$$Q_{AB} = n c_p \Delta T = 854 \text{ cal.}$$

$$\Delta H_{AB} = Q_p = n c_p \Delta T = 854 \text{ cal.}$$

$$\Delta U_{AB} = n c_v \Delta T = 610 \text{ cal.}$$

$$dS_{AB} = \frac{dQ}{T} \Rightarrow ds_{AB} = n c_p \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{AB} = n c_p \ln \frac{T_B}{T_A} = 1,94 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$$

1,25

قور (C → B) : $P = 5 \text{ At}$

$$W_{BC} = n c_v \Delta T = -610 \text{ cal.}$$

$$Q_{BC} = 0$$

$$\Delta H_{BC} = n c_p \Delta T = -854 \text{ cal.}$$

$$\Delta U_{BC} = n c_v \Delta T = -610 \text{ cal.}$$

$$\Delta S_{BC} = 0$$

1,25

قور (A → C) : $P = 5 \text{ At}$

$$W_{CA} = -n R T_A \ln \frac{V_C}{V_A} = 591,6 \text{ cal.}$$

$$Q_{CA} = -W_{CA} = -591,6 \text{ cal.}$$

$$\Delta H_{CA} = \Delta U_{CA} = 0$$

$$\Delta S_{CA} = \frac{Q_{CA}}{T_A} = -1,94 \text{ cal.}$$

1,25

$$W_{ABCA} = -242 - 610 + 591,6 = -260,4 \text{ cal}$$

$$Q_{ABCA} = 854 + 0 - 591,6 = 262,4 \text{ cal}$$

$$\Delta H_{ABCA} = 854 - 854 + 0 = 0$$

$$\Delta U_{ABCA} = 610 - 610 + 0 = 0$$

$$\Delta S_{ABCA} = 1,94 + 0 - 1,94 = 0$$

1,25

القورين الاول >> 10 قور

$$P_A V_A = n R T_A$$

$$\Rightarrow n = \frac{P_A V_A}{R T_A} = \frac{5 \cdot 2}{0,082 \cdot 305} = 0,399 \approx 0,4 \text{ mol}$$

(P, V, T) صاحبان

A نيس

$$P_A = 5 \text{ At}, V_A = 2 \text{ l}$$

$$T_A = 305 \text{ K}$$

0,15

B نيس

$$P_B = P_A = 5 \text{ At}, V_B = 4 \text{ l.}$$

$$T_B = \frac{P_B V_B}{n R} \approx 610 \text{ K.}$$

C نيس

قور (C → B) : $P = 5 \text{ At}$

قور (A → C) : $P = 5 \text{ At}$

$$T_C = T_A = 305 \text{ K}$$

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{T_B}{T_C} = \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{\gamma-1}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5}$$

$$\frac{610}{305} = \left(\frac{V_C}{4} \right)^{\frac{7}{5}-1} \Leftrightarrow \frac{610}{305} = \left(\frac{V_C}{4} \right)^{0,4}$$

$$\Rightarrow V_C = 22,6 \text{ l}$$

0,15

$$P_C V_C = n R T_C \Rightarrow P_C = 0,44 \text{ At}$$

	A	B	C
P (At)	5	5	0,44
V (l)	2	4	22,6
T (°K)	305	610	305

التوازن الكيميائي (5 نقاط)

$$P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} RT}{V} = \frac{2 \cdot 0,082 \cdot 400}{16,4}$$

$$\Rightarrow P_{CO_2} = 4 \text{ At} \leftarrow (0,5)$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 400}{16,4}$$

$$\Rightarrow P_{H_2} = 6 \text{ At} \leftarrow (0,5)$$

$$P_{TOT} = P_{CO_2} + P_{H_2} = 10 \text{ At} \leftarrow (0,5)$$

* عند التوازن

	CO_2	H_2	CO	H_2O
	(g)	(g)	(g)	(g)
t_{20}	4	6	0	0
t_{eq}	4-x	6-x	x	x

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}$$

$$\Rightarrow K_p = \frac{x \cdot x}{(4-x)(6-x)} \leftarrow (0,5)$$

$$\Rightarrow \frac{x^2}{(4-x)(6-x)} = 2$$

$$\Rightarrow x^2 - 20x - 48 = 0$$

$$\Rightarrow x = 2,8 \text{ At} \leftarrow (0,5)$$

إذن!

$$P_{CO} = P_{H_2O} = x = 2,8 \text{ At} \leftarrow (0,25)$$

$$\leftarrow (0,25) \Rightarrow P_{CO_2} = 4 - x = 1,2 \text{ At}$$

$$\leftarrow (0,25) \Rightarrow P_{H_2} = 6 - x = 3,2 \text{ At}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_c (RT)^0 \leftarrow (0,5)$$

$$\Rightarrow K_p = K_c = 2$$

التوازن الكيميائي (5 نقاط)

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum n_p S^\circ - \sum n_r S^\circ$$

نواتج متفاعلات

$$\Delta S_{298}^\circ = S^\circ(CO) + 3S^\circ(H_2) - S^\circ(CH_4) - S^\circ(H_2O)$$

$$\Rightarrow \Delta S_{298}^\circ = 214,5 \text{ J/K} \leftarrow (1)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum n_p \Delta H^\circ - \sum n_r \Delta H^\circ$$

نواتج متفاعلات

$$\Delta H_{298}^\circ = 206,1 \text{ KJ} \leftarrow (1)$$

$$\Delta G(R) = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta G(R) = 206,1 - 373(214,5 \cdot 10^{-3})$$

$$\Delta G(R) = 126,09 \text{ KJ/K} \leftarrow (1)$$

يكون التفاعل تلقائي إذا كان

$$\Delta G(R) < 0 \leftarrow (1)$$

$$\Leftrightarrow \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ < 0$$

$$\Rightarrow T > \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \Leftrightarrow T > \frac{206,1}{214,5 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Leftrightarrow T > 960 \text{ K}$$

ومن هنا يكون درج الحرارة الدنيا التي يكون عندها التفاعل تلقائي

$$T_{\min} = 960 \text{ K}$$

(1)