المدرسة العليا للأساتذة بالأغواط
قسم العلوم الدقيقة
السنة الأولى علوم دقيقة

Ecole Normale Supérieure de Laghouat
السنة الدراسية 2016- 2017
22 ماي 2017 (1سا و 30 د)

الإمتحان الثاني في مقرر الثرموديناميك

التمرين الأول: (5 نقاط) يتم التفاعل بين غاز الميثان CH_4 والنشادر NH_3 عند ضغط ثابت وفق المعادلة التالية:

$$CH_{4(g)} + NH_{3(g)} \rightarrow HCN_{(g)} + 3H_{2(g)}$$

1- أعط نص قانون هس (Hess)؟

2- أحسب التغير في أنثالبية التفاعل ΔH_r° عند 298K ؟

3- أحسب كمية الحرارة في الظروف القياسية عندما يتم التفاعل عند حجم ثابت؟

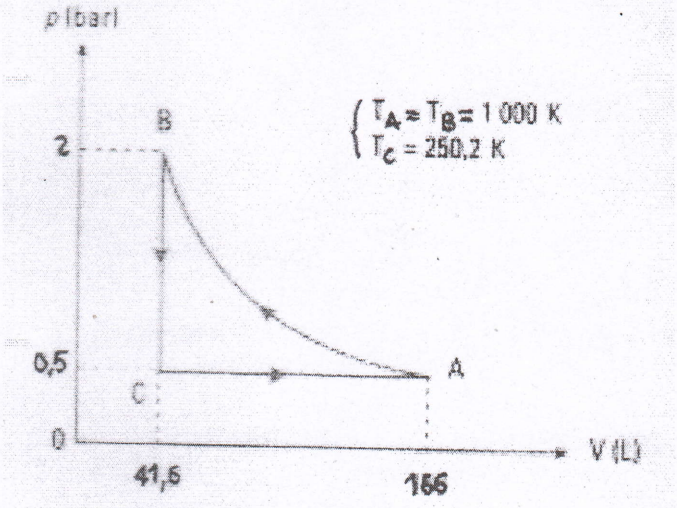
4- أحسب التغير في أنثالبية التفاعل عند 393K؟

المعطيات: نعتبر أن السعة الحرارية عند ضغط ثابت لا تتعلق بدرجة الحرارة في المجال [393K – 298].

ثابت الغازات المثالية $R = 8{,}314\ j.K^{-1}.mol^{-1}$

	$CH_{4(g)}$	$NH_{3(g)}$	$HCN_{(g)}$	$H_{2(g)}$
$\Delta H_f^\circ (kj.mol^{-1})$	-74,4	-45,9	135,1	0
$C_p^\circ (j.K^{-1}.mol^{-1})$	35,3	35,1	35,9	28,8

التمرين الثاني: (5 نقاط) يخضع 1mol من غاز مثالي ثنائي الذرة ($\gamma = 1{,}4$) إلى التحولات العكوسة المبينة في مخطط كلابيرون (الضغط بدلالة الحجم) حيث: AB تحول إيزوثرمي، BC تحول إيزوكوري، CA تحول إيزوباري.



1- أعط نص المبدأ الثاني في الثرموديناميك؟

2- أحسب التغير في أنتروبي الجملة ΔS للتحولات العكوسة الثلاث ثم إستنتج التغير في الأنتروبي للحلقة؟

المسألة: (10 نقاط) يتم تفاعل متجانس لتفكك خماسي كلور الفوسفور (Pentachlorure de phosphore) PCl_5 في الطور الغازي داخل إناء مغلق وفق المعادلة التالية:

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

1- أعط عبارة كسر التفاعل في المعادلة الإيزوثرمية للتفاعل $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RTLnQ_r$ ؟

2- أحسب كل من التغير في أنثالبية التفاعل القياسية ΔH_r°، التغير في الأنتروبي القياسية للتفاعل ΔS_r°، ثم إستنتج التغير في طاقة جبس ΔG_r° عند 298K ؟

3- أحسب قيمة ثابت التوازن K عند 298K و عند500K .

4- بين تأثير العوامل التالية عن **طريق الدراسة الثرموديناميكة** على التوازن الكيميائي للتفاعل:

- زيادة الضغط الكلي مع ثبات درجة الحرارة.
- زيادة درجة الحرارة مع ثبات الضغط الكلي.
- ثبات الضغط الكلي ودرجة الحرارة وإضافة كمية مادة من: غاز خامل، $PCl_{5(g)}$ ، $PCl_{3(g)}$ أو $Cl_{2(g)}$.

نفاعل 1 mol من PCl_5 عند درجة الحرارة 500K فكانت قيمة الضغط الكلي عند التوازن 2 bar .

5- أعط التركيبة الكيميائية للمزيج (أي عدد مولات مواد التفاعل) عند التوازن ؟

المعطيات: نعتبر أن التغير في أنثالبية وأنتروبي التفاعل ثابتة في المجال $[298-500K]$.

	$Cl_{2(g)}$	$PCl_{3(g)}$	$PCl_{5(g)}$
$S_m^\circ(j.K^{-1}.mol^{-1})$	223,0	311,7	364,5
$\Delta H_f^\circ(kj.mol^{-1})$	0	-287,0	-374,9

بالتوفيق

التصحيح النموذجي للامتحان الثاني في مقرر الثرموديناميك

2017 ماي 22

التمرين الأول: [5 نقاط]

1 - نص قانون هس: " الأثر الحراري للتفاعل الكيميائي عند حجم أو ضغط ثابتين لا يتعلق بطريق سوت التحول. وإذا تم التفاعل على عدة مراحل فإن الأثر الحراري لهذا يساوي مجموع الآثار الحرارية للتفاعلات الوسطية." (1,5)

2 - بتطبيق قانون هس:

$$\Delta H_r^\circ = \sum b_j \Delta H_{f,\text{نواتج}}^\circ - \sum a_i \Delta H_{f,\text{متفاعلات}}^\circ$$ (0,5)

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{f\,HCN(g)}^\circ - \left(\Delta H_{f\,CH_4(g)}^\circ + \Delta H_{f\,CH_4(g)}^\circ\right)$$

$$\Delta H_r^\circ = 255,4\ kJ.$$ (0,5)

3 -

$$Q_V = \Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ - RT\,\Delta n_{(g)}$$

$$\Delta n_{(g)} = 3+1-2 = 2$$ (0,5)

$$\Delta U_r^\circ = \Delta H_r^\circ - 2RT$$ (0,5)

$$Q_V = \Delta U_r^\circ = 250,45\ kJ$$

4 - بتطبيق قانون كيرشوف Kirchoff

$$\Delta H(T_f) = \Delta H(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} \Delta_r C_p\, dT$$ (0,5)

$$\Delta H_r^\circ(393) = \Delta H_r^\circ(298) + \int_{298}^{393} \Delta_r C_p^\circ\, dT$$

$$\Delta_r C_p^\circ = 3C_{pH_2}^\circ + C_{pHCN}^\circ - \left(C_{pCH_4}^\circ + C_{pNH_3}^\circ\right)$$

$$\Delta_r C_p^\circ = 51,9\ j.K^{-1}.mol^{-1}$$ (0,5)

$$\Delta H_r^\circ(393) = 255,4 + 51,9.10^{-3}.95$$

$$\Delta H_r^\circ(393) = 260,33\ Kj$$ (0,5)

التمرين الثاني = [5 نقاط]

1 - نص المبدأ الثاني في الثرموديناميك:

" عندما يتم تحول الجملة تلقائياً من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية تبقى المتزوبية الكون ثابتة في حالة التحولات العكوسة وتزداد في حالة التحولات اللاعكوسة $\Delta S_{univ} \geq 0$ "

2 - التحول AB إيزوثرمي

$$T_A = T_B = 1000K$$

$$\Delta S_A^B = nR\,Ln\frac{V_B}{V_A}$$ (0,5)

$$\Delta S_{AB} = 1 \times 8,31 . Ln\frac{41,6}{166} = -11,51\ j.K^{-1}$$ (0,5)

التحول BC تحول إيزوكوري

$$V_B = V_C = 41,6L$$

$$\Delta S_{BC} = C_V . Ln\frac{T_C}{T_B}$$ (0,5)

لدينا: $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, $C_p - C_V = nR$

ومنه: $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$

$$\Delta S_{BC} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\frac{T_C}{T_B}$$ (0,5)

$$\Delta S_{BC} = \frac{1 \times 8,31}{1,4-1} \cdot \ln \frac{250,2}{1000} = -28,82 \ J.K^{-1}$$ (0,1)

التحول CA إيزوبار ي-

$$\Delta S_{CA} = C_V \ln \frac{T_A}{T_C} + n R \ln \frac{V_A}{V_C}$$

$$\Delta S_{CA} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T_A}{T_C} + nR \ln \frac{V_A}{V_C}$$ (0,1)

$$\Delta S_C^A = +49,33 \ J.K^{-1}$$ (0,1)

$$\Delta S_{\text{حلقة}} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0 \ J.K^{-1}$$ (0,25)

التمرين الثالث : 10 نقاط

1 - عبارة Q_r كسر التفاعل :

$$Q_r = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$ (0,5)

$$\Delta H_r^\circ = \sum b_j \Delta H_{f,j}^\circ - \sum a_i \Delta H_{f,i}^\circ \quad -2$$

$$= (\Delta H_{f Cl_2}^\circ + \Delta H_{f PCl_3}^\circ) - \Delta H_{f PCl_5}^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = 87,9 \ KJ$$ (1)

$$\Delta S_r^\circ = \sum b_j S_{m\,j}^\circ - \sum a_i S_{m,i}^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = S_{m\,PCl_3}^\circ + S_{m\,Cl_2}^\circ - S_{m\,PCl_5}^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = 170,2 \ J.K^{-1}$$ (1)

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

$$= 87,9 - 298 \cdot 170,2 \times 10^{-3}$$

$$\Delta G_{r\,(298K)}^\circ = 37,18 \ KJ$$ (0,5)

3- قيمة ثابتة التوازن K_{298K} ، K_{500K}

عند التوازن $\Delta G_r = 0$ و منه :

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$ (0,5)

$$K = e^{-\Delta G_r^\circ / RT}$$

$$K_{298} = e^{-37,18.10^3 / 8,31 \times 298}$$

$$K_{298} = 3 \times 10^{-7}$$ (0,5)

ثابتة التوازن عند 500K حسب علاقة فانت هوف

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$$ (0,5)

$$\ln K_{500} = \ln K_{298} + \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$K_{500} = 0,51$$ (0,5) ت.ع :

4- عن طريق الدراسة الترمودينامية أي

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{Q_r}{K}$$

- تأثير الضغط $P_t \uparrow$ ، $Q_r \uparrow$ و منه يتقدم التفاعل في الاتجاه العكسي (0,5) (0,5)

$$Q_r = \frac{x_{PCl_3} \cdot x_{Cl_2}}{x_{PCl_5}} \cdot P_t^{\Delta \upsilon_i}$$

$$\Delta \upsilon_i = 1+1-1 = 1$$

- زيادة درجة الحرارة حسب فانت هوف : $dT > 0$

$\Delta H_r^\circ > 0$ ، $K \uparrow$ و منه يتقدم التفاعل في الاتجاه المباشر. (1)

- زيادة كمية مادة من غاز خامل $n_t \uparrow$

$$Q_r = \frac{n_{PCl_3} \cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}} \cdot \frac{1}{n_t} \cdot P_t$$

$n_t \uparrow$ ، $Q_r \downarrow$ ليتقدم التفاعل في الاتجاه المباشر. (0,25)

- زيادة $n_{PCl_5} \uparrow$ ، $P_{PCl_5} \uparrow$ ، $Q_r \downarrow$ ليتقدم التفاعل في الاتجاه المباشر. (0,25)

- زيادة $n_{PCl_3} \uparrow$ ، $P_{PCl_3} \uparrow$ ، $Q_r \uparrow$ ليتقدم التفاعل في الاتجاه العكسي. (0,25)

5-

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

$t=0$	1	0	0
t_{eq}	$1-\xi_{eq}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}

(0,5)

عند التوازن : $n_{total} = 1 + \xi_{eq}$

كسر التفاعل عند التوازن هو K_{500}

$$K_{500} = \frac{\xi_{eq}^2}{(1-\xi_{eq})(1+\xi_{eq})} \cdot P_t$$ (0,5)

ومنه نجد : $\xi_{eq} = 0,89 mol$. (0,25)

التركيبة الكيميائية للمزيج عند التوازن :

$n_{PCl_3} = n_{Cl_2} = 0,89 mol$.

$n_{PCl_5} = 0,11 mol$. (0,25)