المدرسة العليا للأساتذة طالب عبد الرحمان بالأغواط — Ecole Normale Supérieure – Laghouat

قسم الفيزياء / قسم الرياضيات — الموسم الجامعي 2022-2023

السنة الأولى متوسط – ثانوي — 29 ماي 2023 (المدة: ساعة ونصف)

امتحان السداسي الثاني في مقرر الترموديناميك

التمرين الأول: (5 نقاط)

لدينا كتلة $m_1 = 150\ g$ من الماء عند درجة الحرارة $\theta_1 = 22{,}4\ °C$، تحت ضغط ثابت $P^0 = 1\ bar$ وفي شروط أديباتيكية، نضيف لها كتلة $m_2 = 34\ g$ من الجليد عند درجة الحرارة $\theta_2 = -7{,}4\ °C$.

1- أحسب درجة الحرارة النهائية (ذوبان كلي لقطعة الجليد)؟

2- أحسب التغير في الأنتروبية ΔS للجملة بعد المزج.

معطيات

$C^0_{P,s}(H_2O) = 2{,}10\ J/K.g$	$\Delta_{fus}H°\ (H_2O) = 334{,}4\ J/g$
$C^0_{P,l}(H_2O) = 4{,}18\ J/K.g$	$T_{fus} = 0$

التمرين الثاني: (5 نقاط)

يتواجد القصدير Sn في الحالة الصلبة في شكلين تآصليين (Allotropiques) هما: الشكل α (القصدير الرمادي) والشكل β (القصدير الأبيض). يتم الانتقال بين الشكلين عند ضغط $P^0 = 1\ bar$ ودرجة حرارة $\theta_t = 13{,}2\ °C$ وعندها يحدث التوازن بين الشكلين.

1- عبر عن الكمون الكيميائي القياسي $\mu°$ لكل من الشكلين α وβ بدلالة درجة الحرارة، ثم احسب عند $25\ °C$ قيمة الفرق بين الكمونين الكيميائيين: $\mu°(\beta, 298) - \mu°(\alpha, 298)$، ماذا تستنتج؟

2- ما هو الضغط الأدنى الواجب تطبيقه عند $0°C$ على بلورة القصدير لتتحول من الشكل α إلى β؟

معطيات:

	$Sn\ (\alpha)$	$Sn\ (\beta)$
$\rho\ (g/cm^3)$	5,750	7,280
$S^0_m(J/K.mol)$	44,80	51,50
$C^0_{p,m}(J/K.mol)$	25,8	26,4
$M(Sn)$	$118{,}71\ g/mol$	

نعتبر أن السعات الحرارية $C^0_{p,m}$ تبقى ثابتة ومستقلة عن درجة الحرارة، وأن الكتل الحجمية ρ مستقلة عن الضغط.

التمرين الثالث: (10 نقاط)

ندرس التفكك الحراري لكربونات الباريوم الصلبة $BaCO_3$ داخل مفاعل مغلق حجمه $100\ mL$

$$BaCO_{3\,(s)} \rightleftharpoons BaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$$

1- أكتب عبارة التوازن الكيميائي K_{298}

2- أحسب أنثالبية التفاعل المعيارية $\Delta_r H°$ عند $298K$.

3- أحسب أنتروبية التفاعل المعيارية $\Delta_r S°$ عند $298K$.

4- استنتج الأنثالبية الحرة للتفاعل المعيارية $\Delta_r G°$ عند $298K$.

5- أحسب ثابت التوازن الترموديناميكي K_{298} لهذا التفاعل. ماذا تستنتج؟

6- في أي اتجاه سينزاح التفاعل عند رفع درجة حرارة المفاعل؟

7- بفرض أن التغير في أنثالبية وأنتروبية التفاعل مهمل مع ارتفاع درجة الحرارة، عند أية درجة حرارة يصبح التفكك الحراري تلقائيا؟

8- أحسب ثابت التوازن عند $1600K$.

9- نضع في المفاعل عند $1600K$ كتلة من كربونات الباريوم $m = 450\ g$. أوجد التركيبة المولية لمواد التفاعل (المتفاعلات والنواتج) عند التوازن؟

معطيات:

	$\Delta_f H°_{298}\ (kJ/mol)$	$S°_{f,298}\ (J/K.mol)$
$BaCO_{3\,(s)}$	-1216	112
$BaO_{(s)}$	-553	70
$CO_{2\,(g)}$	-393	213
	$M\left(BaCO_{3\,(s)}\right) = 197\ g/mol$ $R = 8{,}31\ J/K.mol$	

تصحيح امتحان السداسي الثاني في مقرر الترموديناميك 2022-2023

التمرين الأول: (5 نقاط)

1- أحسب درجة الحرارة النهائية (ذوبان كلي لقطعة الجليد)؟

0.5 التبادل الحراري تم عند ضغط ثابت وأدياباتيكي، إذن: $\sum Q_P = 0$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$$

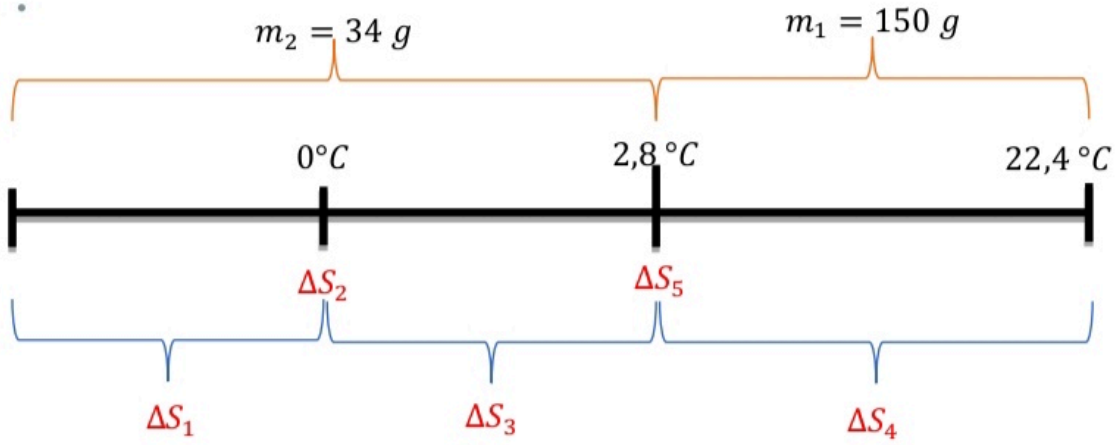
0.5
$$m_1 C^0_{P,l}(\theta_1 - \theta_{éq}) + m_2 C^0_{P,s}(0 - \theta_2) + m_2 \Delta_{fus} H°_{H_2O} + m_2 C^0_{P,l}(0 - \theta_{éq}) = 0$$

0.5
$$\theta_{éq} = \frac{m_1 C^0_{P,l}\theta_1 + m_2 C^0_{P,s}(\theta_2 - 0) - m_2 \Delta_{fus} H°_{H_2O} + m_2 C^0_{P,l}(0 + 273)}{(m_1 + m_2) C^0_{P,l}}$$

$$= \frac{150 \times 4{,}18 \times (273 + 22{,}4) + 34 \times 2{,}1 \times (-7{,}4) - 34 \times 334{,}4 + 34 \times 4{,}18 \times (273)}{(150 + 34) \times 4{,}18}$$

0.5
$$\theta_{éq} = 275{,}8K = 2{,}8\,°C$$

2- أحسب التغير في الأنتروبية ΔS للجملة بعد المزج.



0.5
$$\Delta S_1 = m_2 C°_{p,s} \ln \frac{T_{fus}}{T_2} = 34 \times 2{,}1 \times \ln \frac{273}{(273 - 7{,}4)} = 2\ J/K$$

0.5
$$\Delta S_2 = m_2 \frac{\Delta_{fus} H°_{H_2O}}{T_{fus}} = 34 \times \frac{334{,}4}{273} = 41{,}6\ J/K$$

0.5
$$\Delta S_3 = m_2 C°_{p,l} \ln \frac{T_{éq}}{T_{fus}} = 34 \times 4{,}18 \times \ln \frac{275{,}8}{273} = 1{,}5\ J/K$$

0.5
$$\Delta S_4 = m_1 C°_{p,l} \ln \frac{T_{éq}}{T_1} = 150 \times 4{,}18 \times \ln \frac{275{,}8}{(273 + 22{,}4)} = -43 J/K$$

0.5
$$\Delta S_5 = (m_1 + m_2) C°_{p,l} \ln \frac{T_{éq}}{T_{éq}} = 0$$

0.5
$$\Delta S = \sum \Delta S_i = 2 J/K$$

التمرين الثاني: (5 نقاط)

1- عبر عن الكمون الكيميائي القياسي $\mu°$ لكل من الشكلين α وβ بدلالة درجة الحرارة، ثم احسب عند $25\ °C$ قيمة الفرق بين الكمونين الكيميائيين: $\mu°(\beta,298)-\mu°(\alpha,298)$، ماذا تستنتج؟

0.5
$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P=-\frac{S}{n}=-S_m$$

0.25
$$\int_{T°}^{T}d\mu=\int_{T°}^{T}S_m°(T)dT$$

0.25
$$S_m°(T)=S_m°(T°)+\int_{T°}^{T}C_P°\frac{dT}{T}$$

$$T°=298K$$

$$S_m°(T)=S_m°(T°)-C_P°\ln T°+C_P°\ln T$$

0.25
$$S_m°(\alpha,T)=-102{,}2+25{,}8\ln T$$

0.25
$$S_m°(\beta,T)=-98{,}9+26{,}4\ln T$$

ومنه فإن عبارة الكمون:

$$\mu°(T)=\mu°(298K)+\int_{298}^{T}S_m°(T)\,dT$$

فإن:

$$\mu°(\alpha,T)=\mu°(\alpha,298K)+\int_{298}^{T}(-102{,}2+25{,}8\ln T)\,dT$$

0.25
$$\mu°(\alpha,T)=\mu°(\alpha,298K)+128T-25{,}8T\ln T+5657$$

كذلك:

$$\mu°(\beta,T)=\mu°(\beta,298K)+\int_{298}^{T}(-98{,}9+26{,}4\ln T)\,dT$$

0.25
$$\mu°(\beta,T)=\mu°(\beta,298K)+125{,}3T-26{,}4T\ln T+7481$$

عند التوازن والانتقال بين الشكلين عند: $\theta_t=13{,}2°C$

$$\mu°(\alpha,298K)=\mu°(\beta,298K)$$

0.25
$$\Delta\mu=\mu°(\beta,298)-\mu°(\alpha,298)=2{,}7T+0{,}6T\ln T-1824$$

$$\Delta\mu=-79{,}9\ J/mol$$

0.25
عند درجة حرارة $25°C$ نجد: $\mu°(\beta,298)<\mu°(\alpha,298)$ ومنه فإن الشكل β مستقر عند $25°C$.

2- ما هو الضغط الأدنى الواجب تطبيقه عند $0°C$ على بلورة القصدير لتتحول من الشكل α إلى β؟

عند درجة حرارة ثابتة: $d\mu = V_m dP$

0.25 $$d\mu\,(\alpha) = V_m(\alpha)dP$$

0.25 $$d\mu(\beta) = V_m(\beta)dP$$

بما أن الضغط ثابت بين الشكلين عند $273K$ فإن:

$$\mu(\alpha, 273K, P) - \mu(\beta, 273K, P) = 0$$

0.5 $$\int_{P°}^{P} d\big(\mu(\beta) - \mu(\alpha)\big)dP = (V_m(\beta) - V_m(\alpha))dP = (V_m(\beta) - V_m(\alpha))[P - P°]$$

0.5 $$P = P° - \frac{\mu°(\alpha, 273K, P) - \mu°(\beta, 273K, P)}{V_m(\beta) - V_m(\alpha)}$$

0.25 $$V_m(\beta) = \frac{\mu(Sn)}{\rho_\beta} = 1{,}63 \times 10^{-5} m^3/mol$$

0.25 $$V_m(\alpha) = \frac{\mu(Sn)}{\rho_\alpha} = 2{,}06 \times 10^{-5} m^3/mol$$

0.5 $$P = 205{,}6\ bar$$

<u>التمرين الثالث: (10 نقاط)</u>

1- أكتب عبارة التوازن الكيميائي K_{298}

0.5 $$K_P = \frac{\tilde{a}_{CO_2}\tilde{a}_{BaO}}{\tilde{a}_{BaCO_3}} = P_{CO_2}$$

2- أحسب أنثالبية التفاعل المعيارية $\Delta_r H°$ عند $298K$.

0.5 $$\Delta H_r^\circ = \sum_{j=0}^{j} b_j\, \Delta H_{f\,B_j}^\circ - \sum_{i=0}^{i} a_i\, \Delta H_{f\,A_i}^\circ$$

0.5 $$\Delta H_r^\circ = \left(\Delta H_{f\,(BaO)}^\circ + \Delta H_{f\,(CO_2)}^\circ\right) - \left(\Delta H_{f\,(BaCO_3)}^\circ\right) = 270\ KJ/mol$$

3- أحسب أنتروبية التفاعل المعيارية $\Delta_r S°$ عند $298K$.

0.5 $$\Delta S_r^\circ = \sum_{j=0}^{j} b_j\, S_{f\,B_j}^\circ - \sum_{i=0}^{i} a_i\, S_{f\,A_i}^\circ$$

0.5 $$\Delta S_r^\circ = \left(S_{f\,(BaO)}^\circ + S_{f\,(CO_2)}^\circ\right) - \left(S_{f\,(BaCO_3)}^\circ\right) = 171\ J/mol.K$$

4- استنتج الأنثالبية الحرة للتفاعل المعيارية $\Delta_r G°$ عند $298K$.

$$\Delta_r G°_T = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$$

$$\Delta_r G°_{298} = 270 - 298 \times 0{,}171 = 219\ KJ/mol$$

5- أحسب ثابت التوازن الترموديناميكي K_{298} لهذا التفاعل. ماذا تستنتج؟

$$K_{298} = e^{-\frac{\Delta_r G°}{RT}} = 3{,}07 \times 10^{-39}$$

التفاعل غير تلقائي في الاتجاه المباشر.

6- في أي اتجاه سينزاح التفاعل عند رفع درجة حرارة المفاعل؟

حسب علاقة Van't Hoff: K_T دالة متزايدة لدرجة الحرارة T. ينزاح التفاعل في الاتجاه 1 عند ارتفاع درجة الحرارة، حيث:

$$\ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_2}} = \frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

7- بفرض أن التغير في أنثالبية وأنتروبية التفاعل مهمل مع ارتفاع درجة الحرارة، عند أية درجة حرارة يصبح التفكك الحراري تلقائيا؟ يصبح التفاعل تلقائيا عندما يتحقق الشرط:

$$\Delta_r G°_T = \Delta_r H° - T\Delta_r S° \leq 0$$

$$T = \frac{\Delta_r H°}{\Delta_r S°} = \frac{270}{0{,}171} = 1579\ K$$

8- أحسب ثابت التوازن عند $1600K$: حسب علاقة Van't Hoff:

$$\ln\frac{K_{1600}}{K_{298}} = \frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1600}\right)$$

$$K_{1600} = K_{298}\exp\left(\frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1600}\right)\right) = 1{,}04 \gg K_{298}$$

9- نضع في المفاعل عند $1600K$ كتلة من كربونات الباريوم $m = 450\ g$. أوجد التركيبة المولية لمواد التفاعل (المتفاعلات والنواتج) عند التوازن؟

$$BaCO_{3\,(s)} \rightleftharpoons BaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$$

n	0	0
$n - x$	x	x

$$K_{1600} = P_{1600} = 1{,}04\ bar$$

$$x = \frac{P_{CO_2}V}{RT} = \frac{1{,}04 \times 10^5 \times 100 \times 10^{-6}}{8{,}314 \times 1600} = 8 \times 10^{-4}\ mol$$

$$n_{BaCO_3} = \frac{m}{M} = \frac{450}{197} = 2{,}28\ mol$$

التركيبة المولية لمواد التفاعل:

$BaCO_{3\,(s)}$	$BaO_{(s)}$	$CO_{2\,(g)}$
$2{,}27\ mol$	$8 \times 10^{-4}\ mol$	$8 \times 10^{-4}\ mol$