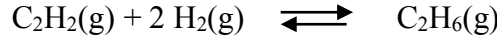


(أنتروبي التفاعلات)

سلسلة رقم 5**تمرين 1:**

ليكن التفاعل التالي:



- أحسب التغير في الأنتروبي لهذا التفاعل:

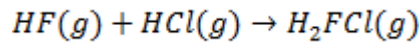
1- عند $T=298 \text{ K}$ 2- عند $T=350 \text{ K}$ يعطى عند 298 K :

المركب	$S^\circ (\text{J/K.mol})$	$C_p (\text{J/K.mol})$
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	200,8	46,6
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	229,5	57,2
$\text{H}_2(\text{g})$	130,6	29,0

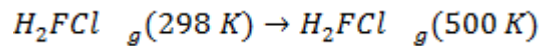
نشير إلى أن السعة الحرارية هنا تعتبر ثابتة.

تمرين 2:

نعتبر التفاعل التالي:

1) أحسب أنتالبي التكوين القياسية لـ H_2FCl عند 298 K .2) أحسب أنتروبي H_2FCl عند 298 K .

3) نعتبر التحول التالي عند ضغط ثابت:

أ) أحسب كمية الحرارة Q_p المتبادلة خلال هذا التحول.ب) أحسب السعة الحرارية C_p للجزيء H_2FCl .

ت) أحسب التغير في الأنتروبي لهذا التحول (تحول عكوس).

يعطى:

الأنتالبي القياسية للتفاعل: $\text{HF}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{FCl}(\text{g})$

$$\Delta H_1^0 = -6,6 \text{ KJ.mol}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}, \Delta H_2^0 = -5,4 \text{ KJ.mol}^{-1} \text{ à } 500 \text{ K}$$

التغير في الأنتروبي للتفاعل: $\text{HF}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{FCl}(\text{g})$ (à 298 K)

$$\Delta S^0 = -70,1 \text{ J.K}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت (مستقلة عن درجة الحرارة):

$$\text{HF}(\text{g}) C_p = 29,1 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}, \text{HCl}(\text{g}) C_p = 29,1 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

الأنتروبي عند 298 K :

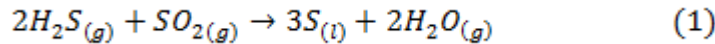
$$S^0(HF_{(g)}) C_p = 173,5 J.K^{-1}.mol^{-1}, \quad S^0(HCl_{(g)}) C_p = 186,6 J.K^{-1}.mol^{-1},$$

أنتالبي التكوين القياسية عند 298 K:

$$\Delta H_f^0(HF_{(g)}) = -270,9 KJ.mol^{-1}, \quad \Delta H_f^0(HCl_{(g)}) = -92,2 KJ.mol^{-1}$$

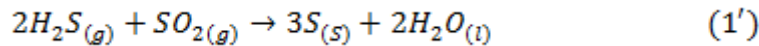
تمرين 3:

تعتبر مصانع معالجة الغاز الطبيعي مصدر للتلوث الجوي من خلال إنتاجها لغازي H_2S و SO_2 و من أجل التقليل من هذا التلوث يمكن تحويل هذين الغازين إلى الكبريت السائل و بخار الماء وفقا للمعادلة التالية:



هذه المعادلة تتم عند $130^\circ C$ تحت الضغط الجوي و بوجود محفز صلب (alumine activé ou charbon).

1- أحسب التغير في أنتالبي التفاعل ΔH^{0r} عند $25^\circ C$ للتفاعل التالي:



2- أحسب التغير في أنتالبي التفاعل القياسي عند $130^\circ C$ للتفاعل (1).

3- أحسب الأنتروبي المطلق القياسي لمول من الكبريت السائل عند $130^\circ C$.

4- أحسب التغير في الأنتروبي للتفاعل عند $130^\circ C$ مع افتراض أن التفاعل تام.

يعطى: أنتالبي التكوين القياسية (KJ/mol):

$$\Delta H_f^0(H_2S_{(gaz)}) = -20,15; \quad \Delta H_f^0(SO_{2(gaz)}) = -296,8; \quad \Delta H_f^0(H_2O_{(liq)}) = -286$$

السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت (يفترض أنها مستقلة عن درجة الحرارة في المجال الحراري المعطى):

المركب	H_2S_{gaz}	SO_{2gaz}	H_2O_{liq}	H_2O_{gaz}	S_{solide}	S_{liq}
$C_p(J/K.mol)$	35,25	39,90	75,24	34,30	23,41	75,31

• درجة حرارة انصهار الكبريت: $T_f(S) = 119^\circ C$ sous 1 atm

• أنتالبي انصهار الكبريت: $\Delta H_f^0(S) = 1,23 KJ.mol^{-1}$

• الأنتروبي المولي للكبريت عند $25^\circ C$: $S^0(S) = 31,85 J.K^{-1}.mol^{-1}$

• أنتالبي التبخر للماء: $\Delta H_{vap}^0(H_2O) = 37,54 KJ.mol^{-1}$

المركب	H_2S_{gaz}	SO_{2gaz}	H_2O_{gaz}
الأنتروبي المولية المطلقة عند $130^\circ C(J/K.mol)$	215,9	260,33	198

تمرين 4:

عند إضافة قطعة من معدن الحديد وزنها 4 Kg عند $982^\circ C$ إلى وعاء يحتوي على 4.5 Kg من الماء و 2.2 Kg من الجليد درجة حرارته $0^\circ C$.

- أحسب درجة الحرارة النهائية و التغير في الأنتروبي مع العلم أن الوعاء معزول عن الوسط الخارجي.
يعطى:

$$Cp_{fer} = 0,122 \text{ cal. K}^{-1}.g^{-1}; \quad Cp_{eau} = 1 \text{ cal. K}^{-1}.g^{-1}$$

$$L_{fusion} = 80 \text{ cal. g}^{-1} \text{ :حرارة انصهار الجليد}$$

تمرين 5:

نضع داخل أنبوب مغلق غير قابل للتشوه 36 g من الماء درجة حرارته 20°C . نضع هذا الأنبوب داخل مسعر حراري درجة حرارته ثابتة و هي -10°C .

- (1) أحسب كمية الحرارة المعطاة من طرف الماء للمسعر الحراري، ما هو التغير في الأنثروبي الموافق؟
- (2) هل نستطيع استنتاج ما إذا كان التحول عكوسا أم غير عكوس؟
- (3) ما هو التغير في الأنثروبي للمسعر الحراري؟
- (4) هل التحول عكوس أم لا؟
يعطى عند (0°C , 1 atm):

$$Cp_{H_2O(l)} = 75,3 \text{ J. K}^{-1}.mol^{-1}; \quad Cp_{H_2O(s)} = 37,7 \text{ J. K}^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta H_{fusion}(H_2O) = 6,03 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

تمرين 6:

مسعر حراري سعته الحرارية $C = 150 \text{ J. K}^{-1}$ ، يحتوي على $m_1 = 200 \text{ g}$ من سائل عند درجة حرارة $T_1 = 20^{\circ}\text{C}$ ، نضيف و بسرعة قطعة من النحاس كتلتها $m_2 = 250 \text{ g}$ عند درجة حرارة $T_2 = 80^{\circ}\text{C}$.

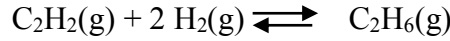
- (1) أحسب درجة حرارة الاتزان.
- (2) أحسب التغير في الأنثروبي لهذه العملية.

يعطى:

$$Cp_{liquides} = 2850 \text{ J. K}^{-1}.Kg^{-1}; \quad Cp_{cuiivre} = 390 \text{ J. K}^{-1}.Kg^{-1}$$

حلول سلسلة رقم 5

تمرين 1:



(1) حساب التغير في أنتروبي التفاعل عند 298 K:

$$\Delta S_R(298 \text{ k}) = S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}, 298 \text{ K}) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) - 2S^\circ(\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K})$$

$$\Delta S_R(298 \text{ k}) = 229,5 - 200,8 - 2 \times 130,6 = -232,5 \text{ J/K}$$

(2) حساب التغير في أنتروبي التفاعل عند 350 K:

لحساب التغير في أنتروبي التفاعل عند 350 K نستعمل علاقة Kirchhoff:

$$\Delta S_R(350 \text{ k}) = \Delta S_R(298 \text{ k}) + \int_{298}^{350} \Delta n C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta n C_p = C_p(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}, 298 \text{ K}) - C_p(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) - 2C_p(\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) \text{ و:}$$

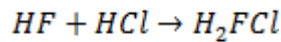
$$\Delta n C_p = 57,2 - 46,6 - 2 \times 29 = -47,4 \text{ J/K}$$

و منه:

$$\Delta S_R(350 \text{ k}) = -232,5 - \int_{298}^{350} 47,4 \cdot \frac{dT}{T} = -232,5 - 47,4 \cdot \text{Ln} \frac{350}{298} = -240,1 \text{ J/K}$$

تمرين 2:

(1) إذا قمنا بتطبيق المبدأ الأول للترموديناميك على شكل قانون Hess على التفاعل التالي:



عند 298 K:

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{FCl}) - \Delta H_f^0(\text{HCl}) - \Delta H_f^0(\text{HF})$$

و منه:

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{FCl}) = \Delta H_1^0 + \Delta H_f^0(\text{HCl}) + \Delta H_f^0(\text{HF})$$

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{FCl}) = -6,6 - 92,2 - 270,9 = -369,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) بتطبيق قانون Hess

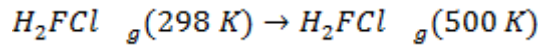
$$\Delta S^0 = S^0(\text{H}_2\text{FCl}_{(g)}) - S^0(\text{HCl}_{(g)}) - S^0(\text{HF}_{(g)})$$

و منه:

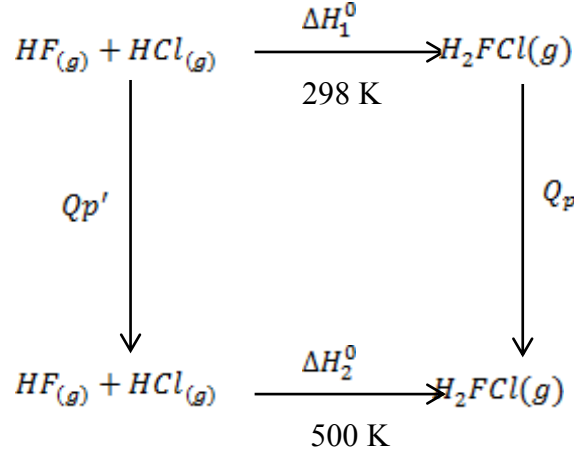
$$S^0(\text{H}_2\text{FCl}_{(g)}) = \Delta S^0 + S^0(\text{HCl}_{(g)}) + S^0(\text{HF}_{(g)})$$

$$S^0(\text{H}_2\text{FCl}_{(g)}) = -70,1 + 186,6 + 173,5 = 290 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) لدينا عند ضغط ثابت التحول التالي:



يخضع هذا التحول للخطوات التالية:



عند ضغط ثابت يمكن كتابة:

$$\Delta H_1^0 + Q_p = Q_{p'} + \Delta H_2^0$$

$$\Delta H_1^0 = -6,6 KJ \text{ à } 298 K, \quad \Delta H_2^0 = -5,4 KJ \text{ à } 500 K$$

$Q_{p'}$: هي كمية الحرارة المتبادلة خلال عملية تسخين غازي HCl و HF من 298 إلى 500K:

$$Q_{p'} = Q_{HCl} + Q_{HF}$$

نعلم أن:

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} Cp \cdot dT = Cp [T]_{T_1}^{T_2} = Cp(T_2 - T_1)$$

ومنه:

$$Q_{HCl} = Q_{HF} = Cp(T_2 - T_1)$$

$$Q_{HCl} = Q_{HF} = 29,1(500 - 298) = 5878,2 J = 5,88 KJ$$

$$Q_{p'} = Q_{HCl} + Q_{HF} = +11,76 KJ \text{ (حرارة ممتصة)}$$

$$Q_p = Q_{p'} - \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = +11,76 - (-6,6) - 5,4 = 12,96 KJ$$

حسب الحلقة المبينة أعلاه Q_p هي كمية الحرارة اللازمة لتسخين H_2FCl :

$$Q_p = Cp_{(H_2FCl)}(T_2 - T_1)$$

ومنه:

$$Cp = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{12,96 \cdot 10^3}{500 - 298} = 64,16 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

بما أن التحول $H_2FCl_g(298 K) \rightarrow H_2FCl_g(500 K)$ يتم بصفة عكوسة يمكن كتابة:

$$\Delta S^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot \frac{dT}{T} = C_p [\ln T]_{T_1}^{T_2} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 64,16 \cdot \ln \frac{500}{298} = 33,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

تمرين 3:

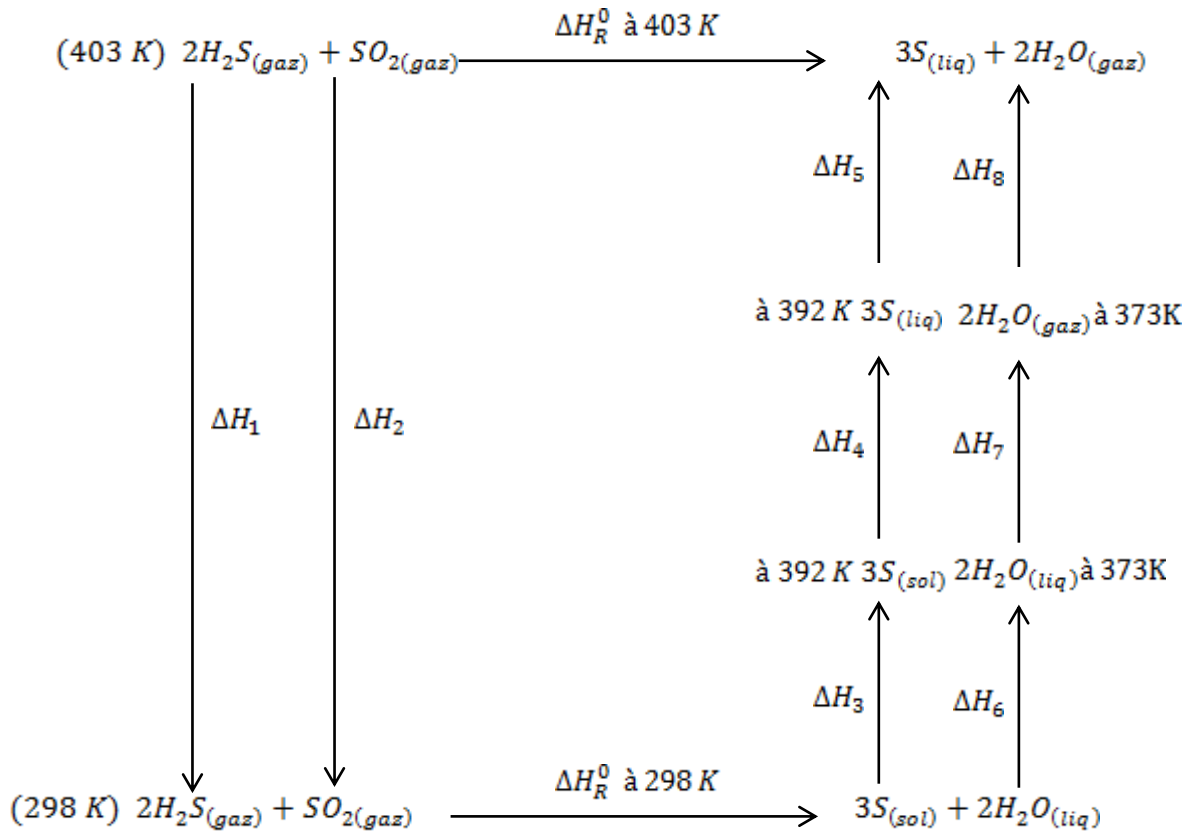
بما أن التفاعل الكيميائي يتم عند الضغط الجوي (ضغط ثابت) فإن الحرارة المنتشرة تساوي إلى التغير في الأنتالبي:

(1) نستطيع من أجل التفاعل (1') كتابة:

$$\Delta H_R^0 = 2 \Delta_f^0(H_2O_{(liq)}) + 3 \Delta_f^0(S_{(solids)}) - 2\Delta_f^0(H_2S_{(gaz)}) - \Delta_f^0(SO_2_{(gaz)})$$

$$\Delta H_R^0 = 2(-286) + 0 - (-20,15) - (-296,8) = -234,9 \text{ KJ}$$

(2) عند 130°C (403 K) يكون الماء على شكل بخار و الكبريت على شكل سائل، الحلقة التالية تسلط الضوء على مختلف التحولات الممكنة:



$$\Delta H_R^0(403 \text{ K}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_R^0(298 \text{ K}) + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8$$

$$\begin{aligned}\Delta H_R^0(403 K) &= \int_{403}^{298} 2Cp(H_2S)dT + \int_{403}^{298} Cp(SO_2)dT + \Delta H_R^0(298) + \int_{298}^{392} 3Cp(S_{Sol})dT \\ &+ 3\Delta H_f(S) + \int_{392}^{403} 3Cp(S_{liq})dT + \int_{298}^{373} 2Cp(H_2O_{liq})dT + 2\Delta H_{vap}(H_2O) \\ &+ \int_{373}^{403} 2Cp(H_2O_{gaz})dT\end{aligned}$$

ومنه:

$$\Delta H_R^0(403 K) = -145,29 KJ$$

(3) الأنتروبي دالة حالة:

$$S_{403}^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^{392} \frac{Cp(S_{Sol})}{T} dT + \frac{\Delta H_f^0}{392} + \int_{392}^{403} \frac{Cp(S_{liq})}{T} dT$$

و منه:

$$S_{403}^0 = S_{298}^0 + Cp(S_{Sol}) \ln \frac{392}{298} + \frac{\Delta H_f^0}{392} + Cp(S_{liq}) \ln \frac{403}{392} = 43,49 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

(4) نستطيع من أجل التفاعل (1) عند 403 K كتابة:

$$\Delta S_R^0(403) = 2S^0(H_2O_{(gaz)}) + 3S^0(S_{(liq)}) - S^0(SO_{2(gaz)}) - 2S^0(H_2S_{(gaz)})$$

$$\Delta S_R^0(403) = -165,66 J \cdot K^{-1}$$

تمرين 4:

التحول عبارة عن تبادل حراري بسيط بين الحديد و الماء.
 • كمية الحرارة المقدمة (perdus) من طرف الحديد هي:

$$Q_f = m_{fer} \cdot Cp_{fer} \cdot (T_{finale} - 1255) = 4.10^3 \times 0,122 (T_{finale} - 1255)$$

كمية الحرارة الممتصة (reçue) من طرف الماء هي:

$$\begin{aligned}Q_R &= m_{glas} \cdot L_f + (m_{glas} + m_{eau}) \cdot Cp_{H2O(l)} (T_{finale} - 273) \\ Q_R &= 2,2 \cdot 10^3 \cdot 80 + (2,2 + 4,5) \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot (T_{finale} - 273)\end{aligned}$$

بما أن الوعاء معزول عن الوسط الخارجي فإن:

$$Q = Q_f + Q_R = 0$$

و منه:

$$\begin{aligned}4.10^3 \times 0,122 (T_f - 1255) + 2,2 \cdot 10^3 \cdot 80 + (2,2 + 4,5) \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot (T_f - 273) &= 0 \\ T_f &= 315,18 K\end{aligned}$$

- التغير في الأنتروبي:

$$\Delta S_T = \Delta S_{eau} + \Delta S_{fer}$$

حيث:

$$\Delta S_{eau} = \frac{m_{glass} \cdot L_f}{273} + \int_{273}^{T_f} (m_{glass} + m_{eau}) \cdot C_{p_{H_2O(l)}} \frac{dT}{T}$$

ومنه:

$$\Delta S_{eau} = \frac{m_{glass} \cdot L_f}{273} + (m_{glass} + m_{eau}) \cdot C_{p_{H_2O(l)}} \cdot \ln \frac{T_{finale}}{273}$$

$$\Delta S_{eau} = \frac{2,2 \cdot 10^3 \cdot 80}{273} + (2,2 + 4,5) \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot \ln \frac{315,18}{273} = 1,6 \text{ Kcal} \cdot K^{-1}$$

بالنسبة للحديد:

$$\Delta S_{fer} = \int_{1255}^{T_{finale}} m_{fer} \cdot C_{p_{fer}} \frac{dT}{T} = m_{fer} \cdot C_{p_{fer}} \cdot \ln \frac{T_{finale}}{1255}$$

و منه:

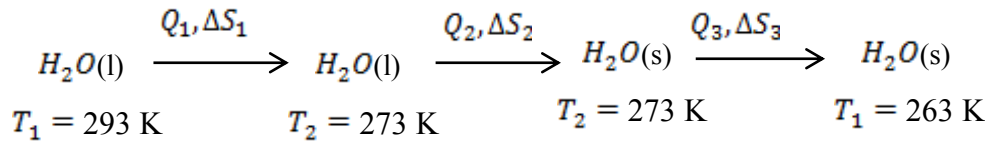
$$\Delta S_{fer} = 4 \cdot 10^3 \times 0,122 \cdot \ln \frac{315,18}{1255} = -0,674 \text{ Kcal} \cdot K^{-1}$$

في الأخير:

$$\Delta S_T = \Delta S_{eau} + \Delta S_{fer} = 1,6 - 0,674 = 0,926 \text{ Kcal} \cdot K^{-1}$$

تمرين 5:

تبريد الماء من 20°C إلى -10°C:



(1) كمية الحرارة المعطاة من طرف الماء للمسعر الحراري تعطى بـ:

- تبريد متساوي الضغط من $T_1 = 293 \text{ K}$ إلى $T_2 = 273 \text{ K}$:

$$Q_1 = n \cdot C_{p_{H_2O(l)}} (T_2 - T_1) = \frac{36}{18} \cdot 75,3 (273 - 293) = -3012 \text{ J}$$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ_p}{T} = \int \frac{dH_1}{T} = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p_{H_2O(l)}} \frac{dT}{T} = n C_{p_{H_2O(l)}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_1 = \frac{36}{18} \cdot 75,3 \cdot \ln \frac{273}{293} = -10,65 \text{ J} \cdot K^{-1}$$

- تغير الحالة الفيزيائية لـ 2 مول من الماء:

$$Q_2 = -n \cdot \Delta H_{fusion(H_2O)} = -2 \times 6030 = -12060 \text{ J}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-12060}{273} = -44,17 \text{ J} \cdot K^{-1}$$

- تبريد متساوي الضغط من $T_1 = 273$ إلى $T_2 = 263K$:

$$Q_3 = n \cdot Cp_{H_2O(s)}(T_3 - T_2) = \frac{36}{18} \cdot 37,7 \cdot (263 - 273) = -754 J$$

$$\Delta S_3 = \int \frac{dQ_p}{T} = \int \frac{dH_3}{T} = \int_{T_2}^{T_3} n Cp_{H_2O(s)} \frac{dT}{T} = n Cp_{H_2O(s)} \ln \frac{T_3}{T_2}$$

$$\Delta S_3 = \frac{36}{18} \cdot 37,7 \cdot \ln \frac{263}{273} = -2,814 J \cdot K^{-1}$$

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 = -3012 - 12060 - 754 = -15826 J$$

$$\Delta S_{systeme} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -10,65 - 44,17 - 2,814 = -57,63 J$$

- (2) لا نستطيع استنتاج ما إذا كان التحول عكوسا أم لا لأننا ركزنا فقط على التغير في أنتروبي النظام.
(3) الحرارة الممتصة من طرف المسعر الحراري هي:

$$Q_{TH} = -Q_T = +15826 J = 15,826 KJ$$

أما التغير في الأنتروبي للمسعر الحراري هو:

$$\Delta S_{TH} = \frac{Q_{TH}}{T_{TH}} = \frac{+15826}{263} = 60,175 J \cdot K^{-1}$$

لاستنتاج ما إذا كان التحول عكوسا أم لا يجب حساب التغير في الأنتروبي الكلي:

$$\Delta S_T = \Delta S_{systeme} + \Delta S_{TH} = -57,63 + 60,175 = +2,54 J \cdot K^{-1}$$

- بما أن التغير في الأنتروبي الكلي موجب ($\Delta S_T > 0$) نستطيع استنتاج أن التحول غير عكوس.

تمرين 6:

- (1) لتكن Q_1 الطاقة الحرارية الممتصة من طرف السائل و المسعر الحراري للمرور من $T_1 = 20^\circ C$ إلى T_e :

$$Q_1 = (m_1 Cp_{(liquide)} + C) \cdot (T_e - T_1)$$

$$Q_1 = (200 \times 10^{-3} \times 2850 + 150) \cdot (T_e - 20) = 720 T_e - 14400 J.$$

- لتكن Q_2 الطاقة الحرارية المفقودة من طرف قطعة النحاس للمرور من $T_2 = 80^\circ C$ إلى T_e :

$$Q_2 = m_2 Cp_{(cuivre)} \cdot (T_e - T_2)$$

$$Q_2 = (250 \times 10^{-3} \times 390) \cdot (T_e - 80) = 97,5 T_e - 7800 J.$$

النظام (سائل، نحاس و المسعر) نظام معزول ومنه:

$$Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow 720 T_e - 14400 + 97,5 T_e - 7800 = 0 \Rightarrow 817,5 T_e = 22200$$

ومنه:

$$T_e = 27,16^\circ C.$$

(2) التغير في الأنتروبي خلال هذه العملية:

- التغير في الأنتروبي خلال عملية تسخين السائل و المسعر من 293 إلى 300,16 K:

$$\Delta S_1 = (m_1 C_{p(\text{liquide})} + C) \int_{293}^{300,16} \frac{dT}{T} = (200 \times 10^{-3} \times 2850 + 150) \text{Ln} \frac{300,16}{293}$$

$$\Delta S_1 = 17,38 \text{ J.K}^{-1}$$

- التغير في الأنتروبي خلال عملية تبريد النحاس من 353 إلى 300,16 K:

$$\Delta S_2 = m_2 C_{p(\text{cuivre})} \int_{353}^{300,16} \frac{dT}{T} = 250 \times 10^{-3} \times 390 \text{Ln} \frac{300,16}{353} = -15,8 \text{ J.K}^{-1}$$

الأنتروبي الكلي:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 17,38 - 15,8 = 1,58 \text{ J.K}^{-1}$$

القيمة المتحصل عليها موجبة، و منه نستنتج أن العملية غير عكوسة.