

## الاتزان الكيميائي

### سلسلة رقم 7

#### تمرين 1:

يتم تحقيق الاتزان التالي عند درجة حرارة عالية و ضغط كلي مساوي لـ 1atm.  

$$2 \text{CO}(g) \leftrightarrow \text{CO}_2(g) + \text{C}(s)$$
 أحسب عند  $T=298\text{K}$ :

1-التغير في الأنتالبي القياسي للتفاعل  $\Delta H_R^\circ$

2-التغير في أنتروبي التفاعل  $\Delta S_R^\circ$

3-التغير في الأنتالبي الحرة للتفاعل  $\Delta G_R^\circ$

4-ثابت الاتزان  $K_p$

أحسب درجة الحرارة عند ضغط كلي 1 atm عندما يكون لدينا:

1-99% مول من CO.

2-90% مول من CO.

3-50% مول من CO.

(6) - كيف يتطور هذا التوازن:

(أ) إذا قمنا برفع درجة الحرارة.

(ب) إذا قمنا برفع الضغط.

(ت) إذا أضفنا الكربون.

مع العلم أن  $\Delta n_{Cp}(R)=0$  بين 298 و درجات الحرارة المطلوب حسابها.  
 يعطى:

المركب	$\Delta H_f^0(298)(\text{cal. mol}^{-1})$	$S^0(298)(\text{cal. K}^{-1}\text{mol}^{-1})$
$\text{CO}(g)$	-26400	47,32
$\text{CO}_2(g)$	-94050	51,06
$\text{C}(s)$	0	01,36

#### تمرين 2:

إن ثابت اتزان التفاعل التالي:  $\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) \leftrightarrow 2\text{NO}(g)$

يساوي  $6,84 \cdot 10^{-9}$  عند 1000 K و يساوي  $3,61 \cdot 10^{-4}$  عند 2000 K.

أحسب التغير في أنتالبي التفكك لـ 1 مول من أحادي أكسيد الأزوت مع افتراض أن هذه القيمة ثابتة في مجال تغير درجة الحرارة المعطى.

#### تمرين 3:

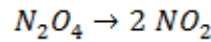
- 1- أكتب تفاعل تشكيل الماء الأكسجيني انطلاقا من  $\text{H}_2(g)$  و  $\text{O}_2(g)$ .
- 2- أحسب أنتالبي التكوين القياسية  $\Delta H_f^\circ$ ، أنتروبي التكوين القياسية  $\Delta S_f^\circ$  وأنتالبي التكوين القياسية الحرة  $\Delta G_f^\circ$  للماء الأكسجيني في الحالة السائلة.
- 3- هل الماء الأكسجيني مستقر مقارنة بعناصره؟
- 4- تستطيع أن تتفكك الجزيئة  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{liq})$  إلى ماء و  $\text{O}_2(g)$ . أكتب معادلة الاتزان (مع العلم أنه يتشكل 1 مول من  $\text{O}_2$ ).
- 5- أحسب التغير في الأنتالبي الحرة لهذا التفاعل.
- 6- أحسب ثابت الاتزان الترموديناميكي لهذا التفاعل.
- 7- هل الماء الأكسجيني مستقر مقارنة مع الماء و الأكسجين؟

يعطى عند 298 K:

المركب	$\Delta H_f^\circ$ (KJ/ mol)	$S^\circ$ ( J/K.mol)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,6	143
H <sub>2</sub> O (l)	-285,6	70
O <sub>2</sub> (g)	0	205
H <sub>2</sub> (g)	0	130

#### تمرين 4:

ليكن الاتزان التالي:



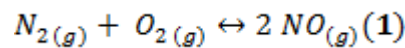
- داخل إناء فارغ حجمه 5,9 l وعند 27°C نضع 18,4 g من  $N_2O_4$ ، عند الاتزان الضغط يبلغ القيمة 1 atm. لنفس الكتلة من  $N_2O_4$  وعند درجة حرارة 110°C، ضغط الاتزان 1 atm نتحصل عليه من أجل حجم قدره 12,14 l.
- أحسب معاملات التفكك لـ  $N_2O_4$  عند درجة حرارة 27°C وعند 110°C.
  - استنتج ثابت الاتزان K لهاتين الدرجتين من الحرارة.
  - أحسب الأنتالبي  $\Delta H^\circ$  لهذا التفاعل.

#### تمرين 5:

- (1) أكمل جدول المعطيات الترموديناميكية التالي عند درجة حرارة  $T_0 = 298 K$ .

المركب	N <sub>2</sub> (gaz)	O <sub>2</sub> (gaz)	NO(gaz)
Cp(J/K.mol)	29,12	29,36	29,86
$S^\circ$ (J/K.mol)	191,49	205,03	210,62
$\Delta H_f^\circ$ (KJ/ mol)	?	?	90,37
$\Delta G_f^\circ$ (KJ/ mol)	?	?	?

- (2) ليكن الاتزان الغازي التالي:



أحسب أنتالبي التفاعل (1) عند درجة الحرارة  $T_1 = 318 K$  باعتبار أن السعة الحرارية للغازات ثابتة في المجال الحراري المعطى.

- (3) أحسب ثبات الاتزان الكيميائي عند درجة الحرارة  $T_1$ .

نفترض أن الهواء يتكون من 20% أكسجين و 80% آزوت.

حلول سلسلة رقم 7

## تمرين 1:

(1) أنتالبي التفاعل تعطى بعلاقة Hess:

$$\Delta H_{R \rightarrow 298}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} CO_{2(g)} - 2\Delta H_f^{\circ} CO_{(g)}$$

و منه:

$$\Delta H_{R \rightarrow 298}^{\circ} = -94050 + 2 \times (-26400) = -146850 \text{ cal. mol}^{-1}$$

(2) أنتروبي التفاعل:

$$\Delta S_{R \rightarrow 298}^{\circ} = S_{CO_2(g)}^{\circ} + S_{C(g)}^{\circ} - 2S_{CO(g)}^{\circ}$$

و منه:

$$\Delta S_{R \rightarrow 298}^{\circ} = 51,06 + 1,36 - 2 \times 47,32 = -42,22 \text{ cal. K}^{-1}$$

(3) الأنتالبي الحرة للتفاعل:

$$\Delta G_{R \rightarrow 298}^{\circ} = \Delta H_{R \rightarrow 298}^{\circ} - T\Delta S_{R \rightarrow 298}^{\circ} = -146850 + 298 \times 42,22 = -134268.44 \text{ cal. mol}^{-1}$$

عبارة ثابت الاتزان:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}_R}{R}}$$

و منه:

$$K_p = e^{\frac{+134268.44}{2 \times 298}} = 1,29 \cdot 10^{-21}$$

(4) يمكن التعبير عن ثابت الاتزان عند T كما يلي:

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = \frac{X_{CO_2} \cdot P}{(X_{CO} \cdot P)^2} = \frac{1 - X_{CO}}{X_{CO}^2} \cdot \frac{1}{P} \quad (p = 1 \text{ atm})$$

• لحساب درجة الحرارة نحسب ثابت الاتزان لكل قيمة معطاة لـ CO.

CO%	99	90	50
Kp	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,123	2

من جهة أخرى ثابت الاتزان مرتبط بالأنتالبي الحرة بالعلاقة:

$$\Delta G_{R \rightarrow T}^{\circ} = -RT \ln K_p$$

أما عبارة الأنتالبي الحرة للتفاعل فتعطى بالعلاقة:

$$\Delta G_{R \rightarrow T}^{\circ} = \Delta H_{R \rightarrow T}^{\circ} - T\Delta S_{R \rightarrow T}^{\circ}$$

لحساب التغير في الأنتالبي التفاعل عند T تطبق علاقة Kirchoff:

$$\Delta H_{R \rightarrow T}^{\circ} = \Delta H_{R \rightarrow 298 K}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta n C_p dT$$

مع العلم أن:

$$\Delta nC_p = 0 \Rightarrow \Delta H^\circ_{R \rightarrow T} = \Delta H^\circ_{R \rightarrow 298 K} = \Delta H^\circ_T$$

بنفس الطريقة نحسب التغير في الأنتروبي:

$$\Delta S^\circ_{R \rightarrow T} = \Delta S^\circ_{R \rightarrow 298 K} = \Delta S^\circ_T$$

و منه نستطيع استنتاج قيمة التغير في الأنتالبي الحرة عند T:

$$\Delta G^\circ_{R \rightarrow T} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

و منه:

$$\Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} = -RT \ln K_p \Rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\Delta S^\circ_{298} - R \ln K_p}$$

نتحصل على القيم التالية:

Kp	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,123	2
T(K)	1248	1084,5	946

(5) تطور التوازن يكون كما يلي:

- (أ) إذا قمنا بالزيادة في درجة الحرارة التوازن ينزاح في الاتجاه الماص للحرارة، يعني في اتجاه تكوين CO.  
 (ب) إذا قمنا بالزيادة في الضغط التوازن ينزاح في اتجاه نقصان عدد المولات، يعني في اتجاه تكوين CO<sub>2</sub>.  
 (ت) إضافة الكربون لا يؤثر على الاتزان.

### تمرين 2:

يمكن حساب  $\Delta H$  باستعمال علاقة Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{K_p_{2000 K}}{K_p_{1000 K}} = \frac{\Delta H}{2} \left( \frac{1}{1000} - \frac{1}{2000} \right)$$

و منه:

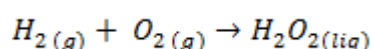
$$\ln \frac{3,61 \cdot 10^{-4}}{6,84 \cdot 10^{-9}} = \frac{\Delta H}{2} \left( \frac{10^3}{2 \cdot 10^6} \right) \Rightarrow \Delta H = 43200 \text{ cal} = 43,2 \text{ Kcal}$$

حسب التفاعل الكيميائي فهو تفاعل تكوين 2 مول من NO، التغير في الأنتالبي لتفكك 1 مول من أكسيد الأزوت NO يساوي:

$$\Delta H = -\frac{1}{2} \cdot 43,2 = -21,6 \text{ Kcal}$$

### تمرين 3:

(1) تفاعل تشكيل H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



(2) حساب أنتالبي التكوين القياسية  $\Delta H^\circ_f$ ، أنثروبيالتكوين القياسية  $\Delta S^\circ_f$  وأنتالبي التكوين القياسية الحرة  $\Delta G^\circ$  للماء الأكسجيني في الحالة السائلة بتطبيق قانون Hess:

$$\Delta H^{\circ}_R = \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{produit}) - \sum \Delta H^{\circ}_f(\text{réactif})$$

$$\Delta H^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_f(H_2O_{2(l)}) - \Delta H^{\circ}_f(H_{2(g)}) - \Delta H^{\circ}_f(O_{2(g)}) = \Delta H^{\circ}_f(H_2O_{2(l)})$$

$$\Delta H^{\circ}_R = -187,6 \text{ KJ.} \text{ منه: } \Delta H^{\circ}_f(H_{2(g)}) = \Delta H^{\circ}_f(O_{2(g)}) = 0$$

$$\Delta S^{\circ}_R = S^{\circ}_f(H_2O_{2(l)}) - S^{\circ}_f(H_{2(g)}) - S^{\circ}_f(O_{2(g)})$$

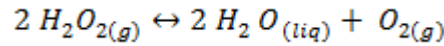
$$\Delta S^{\circ}_R = 143 - 205 - 130 = -192 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - T \cdot \Delta S^{\circ}_R$$

$$\Delta G^{\circ}_R = -187,6 - 298(-192 \cdot 10^{-3}) = -130,36 \text{ KJ.}$$

(3) الماء الأكسجيني مستقر مقارنة مع عناصره، لأن  $\Delta G^{\circ}_R < 0$ . تفاعل تكوين الماء الأكسجيني انطلاقاً من  $H_2$  و  $O_2$  تلقائي.

(4) تفاعل تفكك  $H_2O_2$ :



(5) حساب التغير في الأنتالبي الحررة لـ  $H_2O_{2(liq)}$ :

(6)

بتطبيق قانون Hess:

$$\Delta H^{\circ}_R = 2 \Delta H^{\circ}_f(H_2O_{(liq)}) + \Delta H^{\circ}_f(O_{2(g)}) - 2 \Delta H^{\circ}_f(H_2O_{2(liq)})$$

$$\Delta H^{\circ}_R = 2(-285,6) - 2(-187,6) = -196 \text{ KJ.}$$

$$\Delta S^{\circ}_R = 2 S^{\circ}(H_2O_{(liq)}) + S^{\circ}(O_{2(g)}) - 2 S^{\circ}(H_2O_{2(liq)})$$

$$\Delta S^{\circ}_R = 205 + 2(70) - 2(143) = 59 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - T \cdot \Delta S^{\circ}_R$$

$$\Delta G^{\circ}_R = -196 - 298(59 \cdot 10^{-3}) = -213,6 \text{ KJ.}$$

(7) ثابت الاتزان K:

$$K = \frac{[H_2O]^2 \cdot P_{O_2}}{[H_2O_2]^2}$$

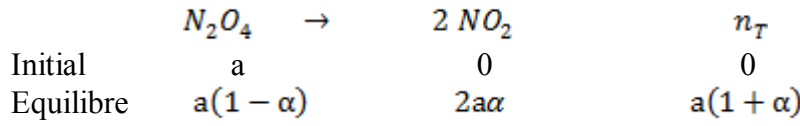
$$K = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}_R}{RT}} = e^{\frac{-213,6}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298}} = 2,7 \cdot 10^{37}$$

(8) الماء الأكسجيني غير مستقر مقارنة مع الماء و الأكسجين، لأن  $\Delta G^{\circ}_R < 0$ . تفاعل تفكك الماء الأكسجيني تلقائي.

تمرين 4:

(1) عدد المولات الابتدائي:

$$a = \frac{18,4}{92} = 0,2 \text{ mole}$$

انطلاقا من قانون الغازات المثالية:  $PV = n_T RT$ 

$$\Rightarrow 1 + \alpha = \frac{PV}{aRT}$$

$$\text{à } T_1 = 300K \Rightarrow \alpha_1 = 0.198 ; \quad \text{à } T_2 = 383K \Rightarrow \alpha_2 = 0.932$$

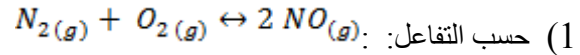
(2) ثابت الاتزان:

$$K = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P$$

عند  $K_1 = 0,163$  و  $\alpha_1 = 0,198$  نجد:  $K_1 = 0,163$  عند  $T_1 = 300 K$ عند  $K_2 = 26,45$  و  $\alpha_2 = 0,932$  نجد:  $K_2 = 26,45$  عند  $T_2 = 383 K$ (3) انطلاقا من قيمتي  $K$ ، نستطيع حساب التغير في الأنتالبي  $\Delta H^\circ$  لهذا التفاعل باستعمال علاقة Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta H^\circ = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = 58,6 \text{ KJ}$$

تمرين 5:



$$\Delta G^\circ_R = \Delta H^\circ_R - T \cdot \Delta S^\circ_R: \quad \text{لحساب } \Delta G^\circ_f, NO_{(g)} \text{ نطبق العلاقة}$$

حساب  $\Delta H^\circ_R$ :

$$\Delta H^\circ_R = 2 \Delta H^\circ_f(NO_{(g)}) - \Delta H^\circ_f(N_{2(g)}) - \Delta H^\circ_f(O_{2(g)})$$

$$\Delta H^\circ_f(N_{2(g)}) = \Delta H^\circ_f(O_{2(g)}) = 0 \text{ (corps simple)}$$

نتحصل على:

$$\Delta H^\circ_R = 2 \Delta H^\circ_f(NO_{(g)}) = 2 \times 90,37 = 180,74 \text{ KJ.}$$

حساب  $\Delta S^\circ_R$ :

$$\Delta S^\circ_R = S^\circ_f(NO_{(g)}) - S^\circ_f(N_{2(g)}) - S^\circ_f(O_{2(g)})$$

$$\Delta S^\circ_R = 2(210,62) - 191,49 - 205,03 = 24,72 \text{ J. K}^{-1}.$$

و منه:

$$\Delta G^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_R - T \cdot \Delta S^{\circ}_R = 180,74 \cdot 10^3 - 298(24,72) = 173,3 \text{ KJ.}$$

من جهة أخرى:

$$\Delta G^{\circ}_R = 2 \Delta G^{\circ}_f(NO_{(g)}) - \Delta G^{\circ}_f(N_{2(g)}) - \Delta G^{\circ}_f(O_{2(g)})$$

$$\Delta G^{\circ}_f(N_{2(g)}) = \Delta G^{\circ}_f(O_{2(g)}) = 0 \text{ (corps simple)}$$

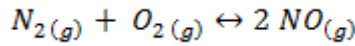
و منه:

$$\Delta G^{\circ}_R = 2 \Delta G^{\circ}_f(NO_{(g)}) \Rightarrow \Delta G^{\circ}_f(NO_{(g)}) = \frac{1}{2} \Delta G^{\circ}_R = 0,5(173,37) = 86,685 \text{ KJ. mol}^{-1}$$

نكمل الجدول:

Composes	N <sub>2(gaz)</sub>	O <sub>2(gaz)</sub>	NO <sub>(gaz)</sub>
Cp(J/K.mol)	29,12	29,36	29,86
S°(J/K.mol)	191,49	205,03	210,62
ΔH <sub>f</sub> °(KJ/ mol)	0	0	90,37
ΔG <sub>f</sub> °(KJ/ mol)	0	0	86,68

(2) ليكن الاتزان:



لحساب أنثالي التفاعل عند T<sub>1</sub> = 318 K، نطبق علاقة Kirchhoff:

$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} (2Cp(NO)_g - Cp(N_2)_g - Cp(O_2)_g) dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_{T_1} = 180,74 + (2 \cdot 29,86 - 29,36 - 29,12)(T)_{298}^{318}$$

و منه:

$$\Delta H_{T_1} = 180,74 + 1,24(318 - 298) \cdot 10^{-3} = 180,76 \text{ KJ.}$$

(3) يحسب ثابت الاتزان الكيميائي بالعلاقة:

$$Kp = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}_{318}}{RT}}$$

عند 318 K:

$$\Delta G^{\circ}_{318} = \Delta H^{\circ}_{318} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{318}$$

إضافة إلى:

$$\Delta S_{T_1} = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \Delta n C_p \frac{dT}{T} = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} (2Cp(NO)_g - Cp(N_2)_g - Cp(O_2)_g) \frac{dT}{T}$$

و منه:

$$\Delta S_{T_1} = 24,72 + 1,24 \ln \frac{318}{298} = 24,80 \text{ J. K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_{318} = \Delta H^{\circ}_{318} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{318} = 180,76 - 318 \cdot 24,80 \cdot 10^{-3} = 172,87 \text{ KJ.}$$

في النهاية نجد:

$$Kp = e^{\frac{-0,1728}{0,832 \cdot 318}} = 4,12 \cdot 10^{-29}$$

و منه:

## المراجع البيبليوغرافية

- 1- Mohammed-Elamine DJEGHLAL. 2014. Thermodynamique Générale, Rappels de Cours et Recueil d'exercices corrigés, 1<sup>ère</sup> année Sciences Exactes et Technologies, Université d'ALGER.
- 2-Nacer HALEM. 2007. Thermodynamique, Rappels de Cours et Recueil d'exercices corrigés, 1<sup>ère</sup> année universitaire, Sciences Exactes, Technologie et Informatique, Université Mouloud MAMMARI (Tizi-Ouzou).
- 3-Khalfallah Assia.2018. Thermodynamique : Recueil d'exercices corrigés, 1<sup>ère</sup> année L.M.D. des Sciences et des technologies, Centre Universitaire de Mila.
- 4-Nadia BOULEKRAS.2010. Thermodynamique : Recueil d'exercices corrigés, 1<sup>ère</sup> année L.M.D. des Sciences de la Matière et des Sciences de la Nature et de la Vie, Université d'ORAN.
- 4-Hocine ABDERRAHIM ; Sara BOUHLAL. 2014. Thermodynamique et Chimie cinétique : exercices corrigés, Université de l'KOBBA-ALGER.
- 5-Nouri Sabrina.2018. Thermodynamique : Résumé de Cours et exercices corrigés, 2<sup>ème</sup> année LMD, Université H.BOUMEDIENE ALGER.
- 6-Rachida OUARGLI-SAKER.2016, Cours de Thermodynamique,1<sup>ère</sup> Année Génie des procédés , Université Mohamed BOUDIAF D'Oran.
- 7-Naous MOHAMED.2019, Résumé de Thermodynamique (cours de chimie 2) ;1<sup>ère</sup> Année sciences et technique, Université IBN KHALDOUN – TIARET
- 8- Rouibah Messaoudene Karima. 2018, Cours de Thermodynamique (Chimie II) ,1<sup>ère</sup> année Tronc Commun Domaine Sciences et Technologie, Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel.



