المركز الجامعي عبد الحفيظ بوالصوف ـ ميلة

معهد العلوم و التكنولوجيا **مقياس: الترموديناميك**

السنة الأولى جدع مشترك مهندس دولة: GP/GC/GM **الموسم الدراسي: 2025/2024**

السلسلة رقم 3

التمرين 1:

أحسب التغير في الأنثالبي المرافق لتحول 2 مول من ثاني أكسيد الكبريت SO_2 صلب عند -75°C إلى SO_2 غاز عند 25°C تحت الضغط الجوي.

قبل ذلك مثل مراحل التحول و احسب التغير في الطاقة الداخلية لهذا التحول.

$Cp_{(SO_2)L}$ = 30 cal/mol.K, $Cp_{(SO_2)g}$ = 12 cal/mol.K

ΔH_{fus} = 2 kcal/mol, ΔH_{eb} = 6 kcal/mol

T_{fus}= -75°C, T_{eb}= -10°C

التمرين 2:

ليكن التفاعلين التاليين عند 289°K:

$5HCN_{(g)} \rightarrow C_5H_5N_{5(S)}$ **1**

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

- أحسب $\Delta H°_{R_{(1)289}}$ علما أنه عند 289°K

$$\Delta H°_{f_{(NH_{3(g)})}} = -46\ KJ.mol^{-1}, \Delta H°_{f_{(CH_{4(g)})}} = -74{,}8\ KJ.mol^{-1},$$

$$\Delta H°_{f_{(C_5H_5N_{5(S)})}} = -46\ KJ.mol^{-1}, \Delta H°_{R_{(2)}} = 251.2\ KJ$$

التمرين 3:

أحسب أنثالبي التكوين القياسية لغاز الميثان $\Delta H°_{f(CH_4)}$ اذا علمت أن الأنتالبي القياسي $\Delta H°$ للتفاعلات التالية:

1) $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$ $\Delta H_1° = -891\ KJ$

2) $H_{2(g)} + {}^1/_2\, O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta H_2° = -285.8\ KJ$

3) $C_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H_3° = -393.51\ KJ$

التمرين 4:

ليكن التفاعل التالي:

$$2\ Al_{(S)} + {}^3/_2\, O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(S)}$$

1- أحسب التغير في الأنثالبي لهذا التفاعل عند 500°C و ضغط 1 atm علما أن التغير في الأنثالبي عند 25°C $\Delta H°_R = 1676\ KJ$.

2- إذا علمت أن معدن الألمنيوم Al ينصهر عند الدرجة 660°C، أحسب التغير في الأنثالبي لنفس التفاعل 750°C و ضغط 1 atm.

$$\Delta H_{fus(Al)} = 10{,}8\ KJ.mol^{-1}.K^{-1}, Cp_{Al(S)} = 24{,}2\ J.mol^{-1}.K^{-1}, Cp_{Al(l)} = 29{,}3\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$\mathrm{Cp}_{\mathrm{Al_2O_3}_{(S)}} = 81{,}2\ J.mol^{-1}.K^{-1}, \mathrm{Cp}_{\mathrm{O_2(g)}} = 29{,}3\ J.mol^{-1}$$

التمرين5:

يتم احتراق الإيثان حسب التفاعل التالي:

$$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

1) أحسب حرارة الاحتراق تحت حجم ثابت و في الدرجة 298 K.
2) أحسب أنتالبي التشكيل القياسية لـ C_2H_6.
3) أحسب طاقة الرابطة C − C في المركب C_2H_6.

يعطى:

$$\Delta H°_{C(C_2H_6)} = -336{,}65\ Kcal.mol^{-1}, \Delta H°_{f(H_2O(l))} = -68{,}32\ Kcal.mol^{-1}$$
$$\Delta H°_{vap(H_2O)} = 10{,}53\ Kcal.mol^{-1}, \Delta H°_{f(CO_{2(g)})} = -94{,}05\ Kcal.mol^{-1}$$
$$\Delta H°_{sub(\mathrm{C(gr)})} = 171{,}86\ Kcal.mol^{-1}$$
$$\mathrm{E}_{C-H} = -98{,}8\ Kcal.mol^{-1}, \mathrm{E}_{H-H} = -103{,}2\ Kcal.mol^{-1}$$

التمرين6:

إن تفاعل الهيدروجين مع الكلور عند درجة حرارة 25°C و ضغط 1atm يؤدي إلى تشكيل حمض كلور الهيدروجين مع طاقة قدرها $92.91\ kJ.mol^{-1}$

أحسب طاقة الرابطة H-Cl مع العلم أن طاقة الرابطة للجزيئات H_2 و Cl_2 هي 436 و $242.44\ kJ.mol^{-1}$ على الترتيب.

حل السلسلة رقم 3

حل التمرين1:

$$SO_{2(S)} \xrightarrow{\Delta H_1} SO_{2(l)} \xrightarrow{\Delta H_2} SO_{2(l)} \xrightarrow{\Delta H_3} SO_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_4} SO_{2(g)}$$
$$-75°C \qquad -75°C \qquad -10°C \qquad -10°C \qquad 25°C$$

الحل:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

$$\Delta H = \mathrm{n}\Delta \mathrm{H}_{fus} + \int_{-75}^{-10} nC_{P(SO2)_l}\,\mathrm{dT} + \mathrm{n}\Delta \mathrm{H}_{vap} + \int_{-10}^{25} nC_{P(SO2)_g}\,\mathrm{dT}$$

$$= 2 \times (2.10^3) + 2 \times 30(263 - 198) + 2 \times (6.10^3) + 2 \times 12(298 - 263)$$

$$= 20740 \text{ cal} = 20{,}74\text{Kcal}$$

الطاقة الداخلية:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta nRT,\ \ T = 298°C$$

$$\Delta n = \sum n_{produits\ gazeux} - \sum n_{Réactifs\ gazeux} = 2 - 0 = 2moles$$

$$\Delta U = 20{,}74 - 2 \times 2.10^{-3}(298)$$

$$\Delta U = 19{,}55\ Kcal$$

حل التمرين2:

- حساب $\Delta H^{o}_{\mathrm{R}(1)}$ للتفاعل 1 عند 289 °K :

حسب قانون هاس Hess :

$$\Delta H^{o}_{\mathrm{R}} = \sum \mathrm{x}\, \Delta H^{o}_{\mathrm{f}}\ (\text{للنواتج}) - \sum \mathrm{y}\, \Delta H^{o}_{\mathrm{f}}\ (\text{للمتفاعلات})$$

حيث أن x و y هما المعاملات الستوكيومترية لكل من النواتج و المتفاعلات على الترتيب.

و من أجل التفاعلين (1) و (2) يمكن أن نكتب :

$$\Delta H^{o}_{R(1)} = \Delta H^{o}_{f}\ (C_5H_5N_5) - 5\ \Delta H^{o}_{f}\ (HCN)_g \ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$\Delta H^{o}_{R(2)} = \Delta H^{o}_{f}\ (HCN)_g + 3\ \Delta H^{o}_{f}\ (H_2)_g - \Delta H^{o}_{f}\ (CH_4)_g - \Delta H^{o}_{f}\ (NH_3)_g \ \ldots . (2)$$

علما أن $\Delta H^{o}_{\mathrm{f}}$ للأجسام البسيطة يساوي الصفر و بالتالي : $\Delta H^{o}_{f}\ (H_2)_g = 0$.

من أجل حساب $\Delta^{\mathrm{o}}_{\mathrm{R}(1)}$ نقوم باستخراج $\Delta H^{o}_{f}(HCN)_g$ من العبارة (2) و تعويضها في العبارة (1) :

$$\Delta H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{f}}\ (\mathrm{HCN})_{\mathrm{g}} = \Delta H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{R}(2)} + \Delta H^{o}_{f}\ (\mathrm{CH_4})_{\mathrm{g}} + \Delta H^{o}_{f}\ (\mathrm{NH_3})_{\mathrm{g}}$$

بالتعويض في العبارة (1) نجد :

$$\Delta H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{R}(1)} = \Delta H^{o}_{f}\ (\mathrm{C_5H_5N_5}) - 5\ \Delta H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{R}(2)} - 5\ \Delta H^{o}_{f}\ (\mathrm{CH_4})_{\mathrm{g}} - 5\ \Delta H^{o}_{f}\ (\mathrm{NH_3})_{\mathrm{g}}$$

$$\Delta H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{R}(1)} = -91{,}1\ - 5(251{,}2) - 5(-74{,}8) - 5(-46)$$

$$\Delta H^{\mathrm{o}}_{\mathrm{R}(1)} = -743{,}1\ KJ$$

حل التمرين 3:

- حساب أنتالبي التكوين القياسية لغاز الميثان $\Delta H^{o}_{f}(\mathrm{CH_4})$:

بالإضافة إلى التفاعلات (1) و (2) و (3) لدينا تفاعل تكوين $\mathrm{CH_4}$ يكتب كالآتي :

$$C_{(S)} + 2H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H^{o}_{f}(CH_4)} CH_{4(g)} \ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots . . (4)$$

هذا التفاعل (4) هو نتيجة جمع التفاعلات (1) و (2) و (3) بالشكل التالي :

$$(4) = [2 \times (2)] + (3) - (1)$$

$$[2 \times (2)] : \quad 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$$

$$(3): \quad C_{(S)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

$$-(1): \quad CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow CH_{4(g)} + 2O_{2(g)}$$

$$2H_{2_{(g)}} + C_{(S)} \xrightarrow{\Delta H_f^o(CH_4)} CH_{4_{(g)}}$$

ومنه :

$$\Delta H_f^o\ (\mathrm{CH_4})_\mathrm{g} = 2\,\Delta H_2^o + \Delta H_3^o - \Delta H_1^o$$

$$\Rightarrow\ \Delta H_f^o\ (\mathrm{CH_4})_\mathrm{g} = 2(-285{,}8) + (-393{,}51) - (-891)$$

$$\Rightarrow\ \Delta H_f^o\ (\mathrm{CH_4})_\mathrm{g} = -74{,}11\ \mathrm{KJ/mol}$$

<u>حل التمرين 4:</u>

1- حساب ΔH_R للتفاعل عند 500 °C أي حساب $\Delta H_{R_{(773)}}$:

باستعمال قانون كيرشوف : $\Delta H_{R_{(773)}} = \Delta H_{R_{(298)}} + \int_{298}^{773} \Delta n\ C_P\ dT$

$$\Rightarrow\ \Delta H_{R_{(773)}} = \Delta H_{R_{(298)}} + \Delta n\ C_P\ (773 - 298)$$

حيث :

$$\Delta n\ C_P = \sum n\ C_P\ (\text{النواتج}) - \sum n\ C_P\ (\text{المتفاعلات})$$

$$\Rightarrow\ \Delta n\ C_P = C_{P\ \mathrm{Al_2O_{3(S)}}} - 2\ C_{P\ \mathrm{Al_{(S)}}} - \frac{3}{2} C_{P\ \mathrm{O_{2(g)}}}$$

$$\Rightarrow\ \Delta n\ C_P = 81{,}2 - 2\ (24{,}2) - \frac{3}{2}(29{,}3) = -11{,}15\ J/K$$

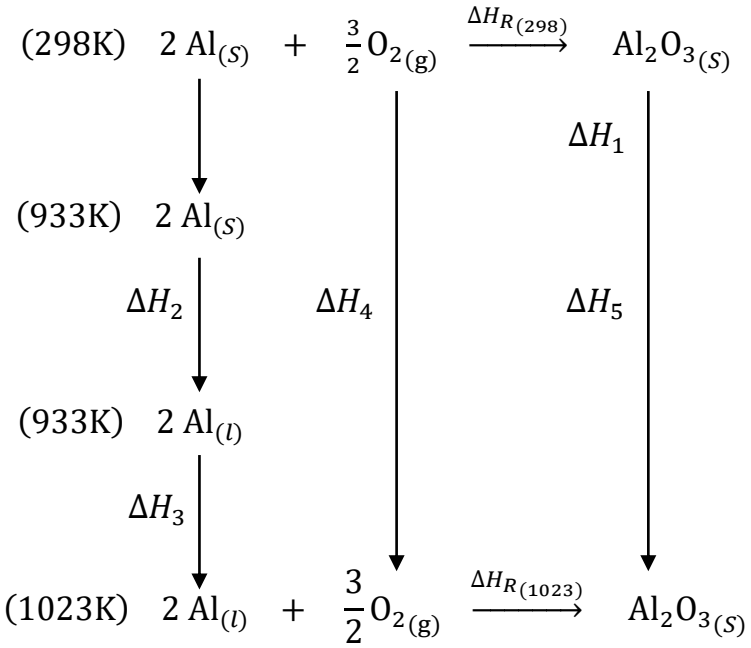
و منه :

$$\Delta H_{R_{(773)}} = 1676 \times 10^3 + (-11{,}15)(773 - 298) = 1681{,}29\ KJ$$

$$\Delta H_{R_{(773)}} = 1681{,}29\ KJ$$

2- حساب ΔH_R للتفاعل عند 750 °C أي حساب $\Delta H_{R_{(1023)}}$:

بما أن الألمنيوم ينصهر عند 660 °C (933K) فإنه يمكن وضع المخطط التفاعلي التالي :



حيث :

$$\Delta H_1 = n_{Al}\, C_{P_{Al_{(S)}}}\, (933 - 298)$$

$$\Rightarrow\ \Delta H_1 = 2\ (24{,}2)\ (933 - 298) = 30734\ J$$

$$\Delta H_2 = n_{Al}\, \Delta H_{fus_{(Al)}}$$

$$\Rightarrow\ \Delta H_2 = 2\ (10{,}8\ .\ 10^3) = 21600\ J$$

$$\Delta H_3 = n_{Al}\, C_{P_{Al_{(l)}}}\, (1023 - 933)$$

$$\Rightarrow\ \Delta H_3 = 2\ (29{,}3)\ (1023 - 933) = 5274\ J$$

$$\Delta H_4 = n_{O_2}\, C_{P_{O_2}}\, (1023 - 298)$$

$$\Rightarrow\ \Delta H_4 = \frac{3}{2}\ (29{,}3)\ (1023 - 298) = 31863{,}7\ J$$

$$\Delta H_5 = n_{\mathrm{Al_2O_3}}\, C_{P_{\mathrm{Al_2O_3}(S)}}\, (298 - 1023)$$

$$\Rightarrow\ \Delta H_5 = 1\ (81{,}2)\ (298 - 1023) = -58870\ J$$

و بما أن $\Delta H_{Cycle} = 0$ فإن :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_{R_{(1023)}} - \Delta H_{R_{(298)}} = 0$$

$$\Rightarrow \quad \Delta H_{R_{(1023)}} = \Delta H_{R_{(298)}} - \sum_{1}^{5} \Delta H$$

$$\Rightarrow \quad \Delta H_{R_{(1023)}} = 1676 \times 10^3 - (30734 + 21600 + 5274 + 31863{,}7 \; - 58870)$$

$$\Rightarrow \quad \Delta H_{R_{(1023)}} = 1706{,}6 \,.\, 10^3 \; J = 1706{,}6 \; KJ$$

<u>حل التمرين 5</u>:

لدينا تفاعل إحتراق الإيثان الذي يتم حسب التفاعل الآتي :

$$C_2H_{6(g)} + \frac{7}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_C} 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

1- حساب حرارة الاحتراق (طاقة الاحتراق ΔU_C) تحت حجم ثابت و في الدرجة 298 K:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \mathrm{n}_g RT$$

$$\Delta U_C = \Delta H_C - \Delta \mathrm{n}_g RT = -336650 - \left[3 + 2 - \left(1 + \frac{7}{2}\right)\right] 2 \,.\, 298$$

$$\Delta U_C = -336948 \; cal.$$

2- حساب أنتالبي التشكيل القياسية لـ C_2H_6 $(\Delta H°_f)$:

من أجل تفاعل إحتراق الإيثان يمكن كتابة :

$$\Delta H_C = 2\,\Delta H°_f\left(CO_{2(g)}\right) - 3\,\Delta H°_f\left(H_2O_{(g)}\right) - \Delta H°_f\left(C_2H_{6(g)}\right)$$

$$\Delta H°_f\left(C_2H_{6(g)}\right) = 2\,\Delta H°_f\left(CO_{2(g)}\right) + 3\,\Delta H°_f\left(H_2O_{(g)}\right) - \Delta H_C$$

- حساب $\Delta H°_f\left(H_2O_{(\;\;)}\right)$ **:**

$$H_2O_{(l)} \xrightarrow{\Delta H_{vap}} H_2O_{(g)}$$

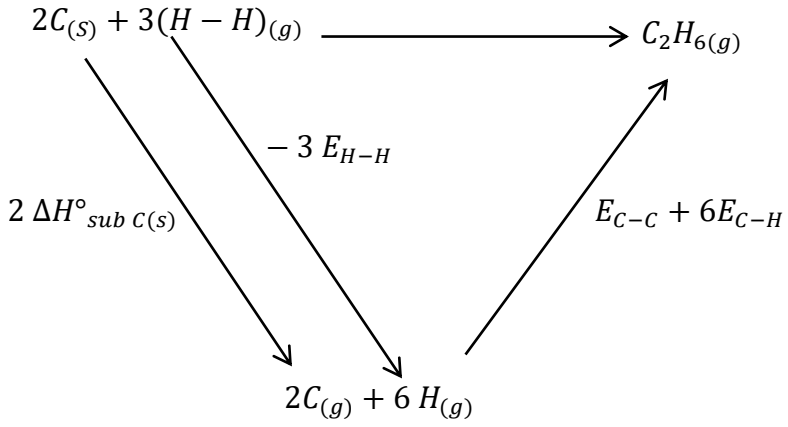
$$\Delta H°_{vap} = \Delta H°_f\left(H_2O_{(g)}\right) - \Delta H°_f\left(H_2O_{(l)}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta H°_f\left(H_2O_{(g)}\right) = \Delta H°_{vap} + \Delta H°_f\left(H_2O_{(l)}\right) = 10{,}53 - 68{,}32$$
$$= -57{,}79 \; Kcal.mol^{-1}$$

$$\Delta H°_f\left(C_2H_{6(g)}\right) = 2\,(-94{,}05) + 3\,(-57{,}79) + 336{,}65 = -24{,}8 \; Kcal.mol^{-1}$$

3- حساب طاقة الرابطة C – C في المركب C_2H_6:

من أجل مركب الإيثان يمكننا إنشاء المخطط التفاعلي التالي :



$$\Delta H°_{f,298}(C_2H_{6(g)}) = 2\ \Delta H°_{298}(sub_{C(s)}) + E_{C-C} - 3E_{H-H} + 6E_{C-H}$$

$$E_{C-C} = -2\ \Delta H°_{298}(sub_{C(s)}) - 6E_{C-H} + 3E_{H-H} + \Delta H°_{f,298}(C_2H_{6(g)})$$

$$E_{C-C} = -2\ (171{,}86) - 6(-98{,}8) + 3(-103{,}2) + (-24{,}8) = -85{,}32\ Kcal$$

حل التمرين 6: