

السنة أولى PEM, PES

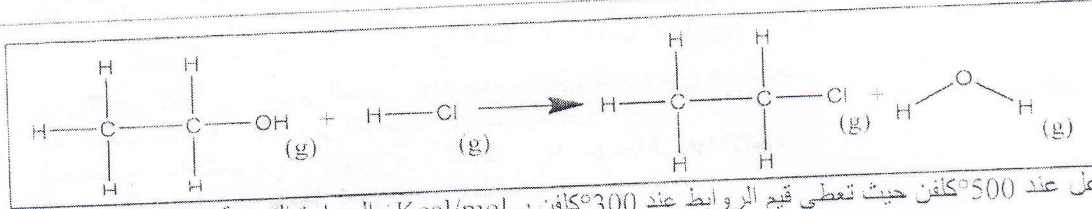
المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي - سكيكدة

قسم الفيزياء والكيمياء

2023/2022

المراقبة الثانية في مادة الكيمياء الحرارية

التمرين الأول: نقاط
ليكن التفاعل التالي:



أوجد قيمة أنثالي التفاعل عند 500°K حيث تعطى قيم الروابط عند 300°K بـ Kcal/mol والحرارة النوعية بـ Kcal/mol.°K

$E(\text{C}-\text{C}) = -8.13$; $E(\text{C}-\text{H}) = -98.8$; $E(\text{C}-\text{O}) = -84$; $E(\text{O}-\text{H}) = -110.6$; $E(\text{H}-\text{Cl}) = -103.2$; $E(\text{C}-\text{Cl}) = -78$
 $C_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 15.22 + 7.21 \cdot 10^{-3}T + 6.42 \cdot 10^{-6}T^2$; $C_p(\text{HCl}) = 22.12 + 0.77 \cdot 10^{-3}T + 1.12 \cdot 10^{-6}T^2$
 $C_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 15.44 + 0.36 \cdot 10^{-3}T + 2.14 \cdot 10^{-6}T^2$; $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 16.38 + 8.44 \cdot 10^{-3}T + 7.22 \cdot 10^{-6}T^2$

الحل:

أولاً حساب ΔH عند 300°K :

(2) أن كل المتفاعلات والنواتج غازية لذا :

$$\Delta H = \Delta E = \sum n_i E_{\text{نواتج}} - \sum n_i E_{\text{متفاعلات}}$$

$$\Delta H = \Delta E = [2E_{\text{OH}} + E_{\text{C-Cl}} + 5E_{\text{C-H}} + E_{\text{CC}}] - [E_{\text{H-Cl}} + E_{\text{OH}} + E_{\text{C-O}} + E_{\text{CC}} + 5E_{\text{CH}}]$$

$$\Delta H = \Delta E = E_{\text{OH}} + E_{\text{C-Cl}} - E_{\text{H-Cl}} - E_{\text{CO}} = -110.6 - 78 + 103.2 + 84$$

$$\Delta H_{300\text{K}} = -1.4 \text{ Kcal} \quad (1)$$

ثانياً حساب ΔH عند 500°K :

أن كل المتفاعلات والنواتج لم تكن حالتها الفيزيائية بين 300°K و 500°K إذا استعمل قانون كيرشوف

$$\Delta H_{500\text{K}} = \Delta H_{300\text{K}} + \int_{300\text{K}}^{500\text{K}} \Delta(nC_p) dT$$

$$= \Delta H_{300\text{K}} + \int_{300\text{K}}^{500\text{K}} [C_p(\text{H}_2\text{O}) - C_p(\text{HCl}) - C_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})] dT$$

$$= \Delta H_{300\text{K}} + \int_{300\text{K}}^{500\text{K}} [16.38 + 8.44 \cdot 10^{-3}T + 7.22 \cdot 10^{-6}T^2 - 22.12 - 0.77 \cdot 10^{-3}T - 1.12 \cdot 10^{-6}T^2 - 15.22 - 7.21 \cdot 10^{-3}T - 6.42 \cdot 10^{-6}T^2] dT$$

$$\Delta H_{500\text{K}} = \Delta H_{300\text{K}} + \int_{300\text{K}}^{500\text{K}} (15.44 + 16.38 - 22.12 - 15.22) dT$$

$$+ \int_{300\text{K}}^{500\text{K}} (0.36 + 8.44 - 0.77 - 7.21) \cdot 10^{-3} T dT$$

$$+ \int_{300\text{K}}^{500\text{K}} (2.14 + 7.22 - 1.12 - 6.42) \cdot 10^{-6} T^2 dT$$

$$\Delta H_{500\text{K}} = -1.4 + \int_{300\text{K}}^{500\text{K}} (-5.51) dT + \int_{300\text{K}}^{500\text{K}} (0.82 \cdot 10^{-3}) T dT$$

$$+ \int_{300\text{K}}^{500\text{K}} (1.82 \cdot 10^{-6}) T^2 dT$$

$$= -1.4 - [5.51(500-300)] + \left[\frac{0.82 \cdot 10^{-3}}{2} (500^2 - 300^2) \right] + \left[\frac{1.82 \cdot 10^{-6}}{3} (500^3 - 300^3) \right]$$

$$\Delta H_{500\text{K}} = -978.35 \text{ Kcal} \quad (2)$$



1- حساب التغير في ΔH_R°

$$\Delta H_R^\circ = \sum_i n_i \Delta H_f^\circ \text{ نواتج} - \sum_i n_i \Delta H_f^\circ \text{ متفاعلات}$$

$$= \Delta H_f^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3)$$

$$= -634,11 + (-393,14) - (-1210,11)$$

$$\Delta H_R^\circ = 182,86 \text{ KJ}$$

نلاحظ أن $\Delta H_R^\circ > 0$ وهذا التفاعل ماص للحرارة

2- حساب التغير في ΔS_R°

$$\Delta S_R^\circ = \sum_i n_i S^\circ \text{ نواتج} - \sum_i n_i S^\circ \text{ متفاعلات}$$

$$= S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{CaCO}_3)$$

$$= 39 + 213,60 - 92,80$$

$$\Delta S_R^\circ = 159,8 \text{ J/K}$$

3- استنتاج قيمة ΔG° لتفاعل في هذا الاتجاه

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 298 \Delta S^\circ$$

$$= (182,86 \times 10^3) - 298(159,8)$$

$$\Delta G^\circ = 135,24 \text{ KJ}$$

4 * ترموديناميكيا، التفاعل في هذا الاتجاه غير ممكن عند 25° لأن $\Delta G^\circ > 0$

5 * حساب درجة الحرارة التي يصبح عندها التفاعل ممكنا :

ليكون هذا التفاعل ممكنا يجب أن يكون $\Delta G_R \leq 0$

$$\Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ \leq 0 \Rightarrow T \geq \frac{\Delta H_R^\circ}{\Delta S_R^\circ}$$

نصف صيغة الاحتمال II

$$P(X=3) = C_4^3 (0.7)^3 (0.3)^1 \quad (1)$$

$$= \frac{4!}{1!3!} (0.7)^3 (0.3) = 0.4116$$

ب حساب متوسط التوزيع

$$E(X) = nP = 4(0.7) = 2.8 \quad (1)$$

$$V(X) = nPq = 4 \cdot 0.7 \cdot 0.3 = 0.84$$

حساب احتمال الحصول على 3 صناديق في كل من الجاهل والاحتمال

$$P(X=1) = P(X=1) + P(X=0) \quad (1)$$

$$= 0.0081 + 0.0726 = 0.0807$$

التوزيع الطبيعي (5)

$$X \sim N(100, 8)$$

حساب الاحتمالات

$$P(X > 116) = P\left(Z > \frac{116 - 100}{8}\right) = P(Z > 2) \quad (2)$$

$$= 1 - P(Z \leq 2) = 1 - F(2) =$$

$$= 1 - 0.9772 = 0.0228 \quad (1.5)$$

$$P(X < 108) = P\left(Z < \frac{108 - 100}{8}\right) = P(Z < 1) \quad (1)$$

$$= 0.8413$$

$$P(90 < X < 120) = P\left(\frac{90 - 100}{8} < Z < \frac{120 - 100}{8}\right)$$

$$= P(-1.25 < Z < 2.5) = P(Z < 2.5) - P(Z < -1.25)$$

$$= P(Z < 2.5) - [1 - P(Z < 1.25)] \quad (1.5)$$

$$= F(2.5) - [1 - F(1.25)]$$

$$= 0.9938 - [1 - 0.8944] = 0.8882$$

$$P(110 < X < 120) = P\left(\frac{110 - 100}{8} < Z < \frac{120 - 100}{8}\right)$$

$$= P(1.25 < Z < 2.5)$$

$$= P(Z < 2.5) - P(Z < 1.25) \quad (1)$$

$$= F(2.5) - F(1.25)$$

$$= 0.9938 - 0.8944 = 0.0994$$

##

التوزيع الطبيعي (5)

$$P(A \cap \bar{B}) = P(A) - P(A \cap B) = \frac{3}{8} - \frac{1}{4} = \frac{1}{8}$$

$$P(\bar{A} \cup \bar{B}) = P(\overline{A \cap B}) = 1 - P(A \cap B) = 1 - \frac{1}{4} = \frac{3}{4}$$

$$P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)} = \frac{1/4}{1/2} = \frac{1}{2}$$

$$P(\bar{A}|B) = \frac{P(\bar{A} \cap B)}{P(B)} = \frac{P(B) - P(A \cap B)}{P(B)}$$

$$= 1 - P(A|B) = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

$$P(\bar{A}|\bar{B}) = \frac{P(\bar{A} \cap \bar{B})}{P(\bar{B})} = \frac{P(\overline{A \cup B})}{1 - P(B)} = \frac{1 - \frac{3}{8}}{1 - \frac{1}{2}} = \frac{3}{4}$$

التوزيع الثاني (5)

لدينا $A = 3$

التوزيع المتساوي (توزيع بواسون)

$$P(X=n) = \frac{e^{-3} 3^n}{n!}, n=0,1,2, \dots \quad (0.5)$$

$$X \sim P(3)$$

حساب التوقع الرياضي والبيانات

$$E(X) = 1 = 3 \quad (1)$$

$$V(X) = 1 = 3 \quad (1)$$

$$P(X=0) = \frac{e^{-3} 3^0}{0!} = e^{-3} = 0.05 \quad (0.5)$$

$$P(X=2) = \frac{e^{-3} 3^2}{2!} = e^{-3} \cdot \frac{9}{2} = 0.224 \quad (1)$$

$$P(X \leq 2) = P(X=0) + P(X=1) + P(X=2)$$

$$= 0.423 \quad (1)$$

$$P(X \geq 2) = 1 - P(X < 2) = 1 - P(X \leq 1)$$

$$= 0.80 \quad (1)$$

التوزيع الثالث (5)

احتمال التوزيع المتساوي

هو توزيع ذي الحدين (ثنائي) تحديد الاحتمالات

$$P(X=n) = C_n^n p^n q^{n-n}$$

$$= C_4^n (0.7)^n (0.3)^{4-n}, n=0,1,2,3,4 \quad (0.5)$$

احتمال البيانات الحصول

$$P(X=1) = C_4^1 (0.7)^1 (0.3)^3$$

$$= \frac{4!}{1!3!} (0.7)^1 (0.3)^3 = 4 \times 0.7 \times 0.3^3$$

$$= 0.0756 \quad (1)$$

$$T \geq \frac{182,86 \times 10^3}{159,8}$$

$$\Rightarrow T \geq 1144,30 \text{ K}^\circ$$

*6 حساب ΔG عند 1200° كلن:

*6 ΔH و ΔS لا يتعلقان بـ T :

$$\Delta G_{1200} = \Delta H^\circ - 1200 \Delta S^\circ$$

$$= (182,86 \times 10^3) - (1200 \times 159,8)$$

$$\Delta G_{1200} = -8900 \text{ J}$$

*6 ΔH و ΔS يتعلقان بـ T :

$$\Delta G_{1200} = \Delta H_{1200} - 1200 \Delta S_{1200}$$

نحسب أولاً ΔH_{1200} و ΔS_{1200} : لأن كل المواد لا تتغير حالتها الفيزيائية بين 298 و 1200 كلفن نستعمل قانون كيرشوف.

$$\Delta(nC_p) = C_p(\text{CO}_2) + C_p(\text{CaO}) - C_p(\text{CaCO}_3)$$

$$= 37,11 + 42,80 - 81,88$$

$$\Delta(nC_p) = -1,97 \text{ J/K}^\circ$$

$$\Delta H_{1200} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1200} \Delta(nC_p) dT \quad (C_p \text{ ثابت لا يتغير بدرجة الحرارة})$$

$$= \Delta H_{298} + [\Delta(nC_p) \Delta T]$$

$$= 182860 + [(-1,97)(1200 - 298)]$$

$$\Delta H_{1200} = 181,083 \text{ KJ}^\circ$$

$$\Delta S_{1200} = \Delta S_{298} + \int_{298}^{1200} \Delta(nC_p) \frac{dT}{T} \quad (C_p \text{ ثابت لا يتغير بدرجة الحرارة})$$

$$= \Delta S_{298} + \Delta(nC_p) \ln \frac{1200}{298}$$

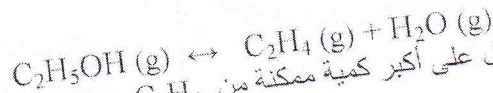
$$= 159,8 + [(-1,97) \ln \frac{1200}{298}]$$

$$\Delta S_{1200} = 157,056 \text{ J/K}^\circ$$

$$\Delta G_{1200} = (181,083 \times 10^3) - (1200 \times 157,056)$$

$$\Delta G_{1200} = -73842 \text{ J}$$

التمرين الثالث: 3 نقاط

ليكن التفاعل التالي حيث $\Delta H = 46 \text{ KJ}$:أذكر ثلاث طرق يمكننا من الحصول على أكبر كمية ممكنة من C_2H_4 و H_2O مع التبرير أو الشرح.

حل التمرين الثالث:

* الطريقة الأولى: زيادة المتفاعل $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ لأن زيادة كمية المتفاعلات تجعل التوازن ينزاح إلى اليمين أو جهة النواتج (1) $(\text{H}_2\text{O} \text{ و } \text{C}_2\text{H}_4)$

* الطريقة الثانية: إنقاص الضغط لأن عند صواب:

$$\Delta n = n_{\text{نواتج غازية}} - n_{\text{متفاعلات غازية}}$$

$$= (1+1) - 1$$

$$\Delta n = 1 > 0$$

حسب قاعدة لوشاتولييه ينزاح التوازن نحو اليمين أي النواتج.

* الطريقة الثالثة: زيادة درجة الحرارة لأن $\Delta H > 0$ فالتفاعل المباشر ماص للحرارة فإذا رفعنا T تحرر التفاعل الماص وهو اتجاه النواتج (1)