

السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

يسرني أن أضع بين أيدي الطلبة، مجموعة من الامتحانات قصيرة المدى، و مجموعة أخرى من الامتحانات السابقة بحلونها النموذجية خاصة بمقياس الترموديناميك للفصل الثاني للسنوات الماضية، رجائي من وراء ذلك أن يجتهد الطلبة في حلها مع الرجوع للدروس والحلول المقترحة.

والله من وراء القصد وهو المستعان والهادي إلى سواء السبيل.

مراجعة مع فهم وتدريب مع تمكن يعني نجاحات وافرة في الدنيا والآخرة إن شاء الله.

بالتوفيق للجميع

الأستاذ جري الخضر

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1

كلية العلوم الدقيقة

قاعدة الجذع المشترك

مقياس الترموديناميك

امتحانات قصيرة المدى

(الفصل الثاني)

من إعداد الأستاذ : كمال مجروبي

(المسؤول السابق للمقياس)

2016-2013

التمرين الأول

يتكون مزيج غازي كتلته 80 g من 31,14% ازوت ومن الميثان. يشغل هذا المزيج حجما قدره 0,995 ل عند 150 °C.

1. احسب الضغوط الجزئية للغازين
2. استنتج الضغط الكلي للمزيج الغازي
3. احسب الكسور المولية للغازين

$$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol} \quad ; \quad M_{CH_4} = 16 \text{ g/mol}$$

التمرين الثاني

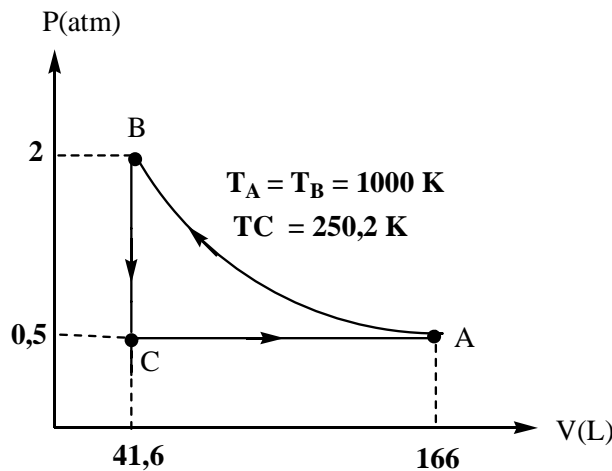
يخضع واحد لتر من الأزوت مأخوذ في الشروط النظامية إلى انضغاط كظوم لغاية النسبة الحجمية  $\frac{V_0}{V} = 1,9$  احسب درجة الحرارة النهائية ، الضغط النهائي والعمل الذي تلقاه الغاز.

$$\gamma = 1,4$$

التمرين الثالث

يخضع واحد مول من غاز مثالي ثنائي الذرة ( $\gamma = 1,4$ ) للحلقة التالية (انظر الشكل) المكونة من تحول متساوي درجة الحرارة AB، من تحول متساوي الحجم BC و من تحول متساوي الضغط CA. احسب  $W, Q, \Delta H, \Delta U$  للتحولات الثلاثة و للحلقة.

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$



Exo 1 4,75 pts

$$1. P_{N_2} = \frac{n_{N_2}RT}{V_T} \quad 0,75 \text{ pt} \quad P_{N_2} = 31 \text{ atm} \quad 0,5 \text{ pt} \quad P_{CH_4} = 120 \text{ atm} \quad 0,5$$

pt

$$2. P_T = P_{N_2} + P_{CH_4} \quad 0,5 \text{ pt} \quad P_T = 151 \text{ atm} \quad 0,5 \text{ pt}$$

$$3. x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{CH_4}} \quad 0,5 \text{ pt} \quad x_{N_2} = 0,2 \quad 0,5 \text{ pt}$$

$$x_{CH_4} = 1 - x_{N_2} \quad 0,5 \text{ pt} \quad x_{CH_4} = 0,8 \quad 0,5 \text{ pt}$$

Exo 2 5,5 pts

$$\triangleright T = T_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1} \quad 1,5 \text{ pt} \quad T = 353 \text{ K} \quad 0,5 \text{ pt} \quad P = P_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^\gamma \quad 1,5 \text{ pt}$$

$$P = 2,46 \text{ atm} \quad 0,5 \text{ pt}$$

$$\triangleright W_{re\dot{c}u} = \left(\frac{P_0 V_0}{\gamma-1}\right) \left(\frac{T}{T_0} - 1\right) \quad 1 \text{ pt}$$

$$W_{re\dot{c}u} = 0,73 \text{ l.atm} = 74,25 \text{ J} = 17,76 \text{ cal} \quad 0,5 \text{ pt}$$

Exo 3 5,75 pts

▪ Transformation AB

$$W_A^B = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} \quad 0,25 \text{ pt} \quad W_A^B = 11500 \text{ J} \quad 0,25 \text{ pt}$$

$$Q_A^B = -W_A^B \quad 0,25 \text{ pt}$$

$$\Delta H_A^B = 0 \quad 0,25 \text{ pt} \quad \Delta U_A^B = 0 \quad 0,25 \text{ pt}$$

▪ Transformation BC

$$W_B^C = 0 \text{ J} \quad 0,25 \text{ pt}$$

$$\Delta U_B^C = \frac{R}{\gamma-1}(T_C - T_B) \quad 0,25 \text{ pt} \quad \Delta U_B^C = -15577 \text{ J} \quad 0,25 \text{ pt}$$

$$Q_B^C = \Delta U_B^C \quad 0,25 \text{ pt}$$

$$\Delta H_B^C = \gamma \Delta U_B^C \quad 0,25 \text{ pt} \quad \Delta H_B^C = -21808 \text{ J} \quad 0,25 \text{ pt}$$

- Transformation CA

$$W_C^A = -nR(T_A - T_C) \quad 0,25 \text{ pt} \quad W_C^A = -6231 \text{ J} \quad 0,25 \text{ pt}$$

$$\Delta H_C^A = \frac{\gamma R}{\gamma-1}(T_A - T_C) \quad 0,25 \text{ pt} \quad \Delta H_C^A = 21808 \text{ J} \quad 0,25 \text{ pt}$$

$$Q_C^A = \Delta H_C^A \quad 0,25 \text{ pt}$$

$$\Delta U_C^A = \frac{\Delta H_C^A}{\gamma} \quad 0,25 \text{ pt} \quad \Delta U_C^A = 15577 \text{ J} \quad 0,25 \text{ pt}$$

- Cycle

$$\Delta H_{\text{cycle}} = 0 \quad 0,25 \text{ pt} \quad \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \quad 0,25 \text{ pt}$$

$$W_{\text{cycle}} = W_A^B + W_B^C + W_C^A \quad 0,25 \text{ pt} \quad W_{\text{cycle}} = 5269 \text{ J} \quad 0,25 \text{ pt}$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_A^B + Q_B^C + Q_C^A = -W_{\text{cycle}} \quad 0,25 \text{ pt}$$

### التمرين الأول

يحتوي وعاء على 36g من  $CO_2$  و 6 مول من  $N_2$ . الضغط الكلي للنظام يساوي 253 kPa. احسب الكسور المولية للغازين ثم استنتج الضغوط الجزئية.

$$M(N) = 14 ; M(C) = 12 ; M(O) = 16$$

### التمرين الثاني

تمدد كتلة من الأكسجين بصفة عكوسة حسب العلاقة  $PV^k = C^{te}$  من الحالة A مميزة بمتغيرات الحالة  $P_1 = kPa$  و  $V_1 = 25 /$  إلى الحالة B مميزة بمتغيرات الحالة:  $P_2 = 100 kPa$  و  $V_2 = 110 /$ . يستقبل الأكسجين بعد ذلك بصفة عكوسة وتحت ضغط ثابت كمية من الحرارة التي ترجعه إلى درجة الحرارة  $T_3 = T_1$  (الحالة C).

1. حدد k

2. احسب كمية الحرارة المتبادلة أثناء التحولين AB و BC

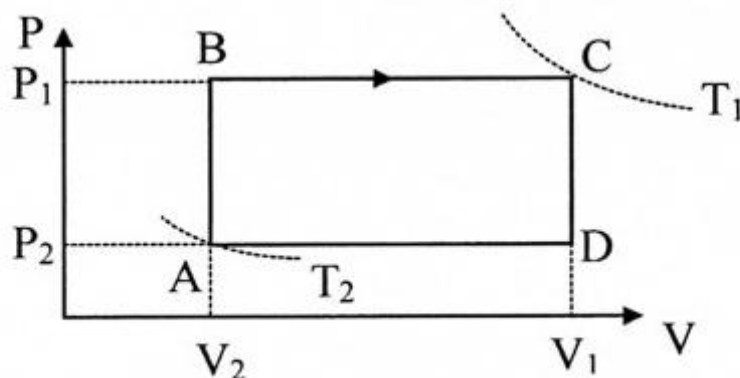
$$C_p(O_2) = 7/2 R ; R = 8.31 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

### التمرين الثالث

حدد مردود الحلقة العكوسة التالية و مردود حلقة Carnot التي تشتغل بين نفس درجتي الحرارة الحدية  $T_1$  و  $T_2$ .

❖ تطبيق عددي: احسب هذين المردودين من اجل 1مول من غاز مثالي ثنائي الذرة.

$$C_v = 5/2 R ; P_1 = 2P_2 ; V_1 = 3/2 V_2$$



I. 2pts

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{CO_2} + n_{N_2}} \quad 0.25\text{pt}$$

$$x_{N_2} = 0.88 \quad 0.25\text{pt}$$

$$x_{CO_2} = 1 - x_{N_2} \quad 0.25\text{pt}$$

$$x_{CO_2} = 0.12 \quad 0.25\text{pt}$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} P_T \quad 0.25\text{pt}$$

$$P_{N_2} = 222.64 \text{ kPa} \quad 0.25\text{pt}$$

$$P_{CO_2} = P_T - P_{N_2} \quad 0.25\text{pt}$$

$$P_{CO_2} = 30.36 \text{ kPa} \quad 0.25\text{pt}$$

II. 3pts.

$$1. k = \frac{\ln 7}{\ln \frac{V_2}{V_1}} \quad 0.5\text{pt} \quad k = 1.313 \quad 0.5\text{pt}$$

$$2. Q_{AB} = nR(T_2 - T_1) \left[ \frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right] \quad 0.5\text{pt} \quad Q_{AB} = 4.5 \text{ kJ/mol} \quad 0.5\text{pt}$$

$$Q_{BC} = nC_p(T_3 - T_2) \quad 0.5\text{pt} \quad Q_{BC} = 22.8 \text{ kJ/mol} \quad 0.5\text{pt}$$

III. 3pts.

$$\eta = \frac{0.5(\gamma-1)}{\gamma+1} \quad 1\text{pt} \quad \eta = 0.083 \text{ (8.3\%)} \quad 0.5\text{pt}$$

Cycle de Carnot

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad 1\text{pt} \quad \eta = 0.66 \text{ (66\%)} \quad 0.5\text{pt}$$

EXO2

1.

$$PV^k = Cte \Rightarrow P_1 V_1^k = P_2 V_2^k \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2^k}{V_1^k} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^k \Rightarrow \ln \frac{P_1}{P_2} = k \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow k =$$

$$\frac{\ln \frac{P_1}{P_2}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{\ln \frac{700}{100}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{\ln 7}{\ln \frac{V_2}{V_1}} = 1.313$$

2.

$$\Delta U_A^B = Q_A^B + W_A^B \quad 1^{\text{er}} \text{ principe de la thermodynamique}$$

$$Q_A^B = \Delta U_A^B - W_A^B \quad (1)$$

$$\Delta U_A^B = nC_v(T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1) \quad 1^{\text{er}} \text{ loi de Joule (2)}$$

$W_A^B = -\frac{1}{k-1}(P_2V_2 - P_2V_1) = -\frac{nR}{k-1}(T_2 - T_1)$  (3). Dans le cours nous avons établi le travail d'une adiabatique, ici c'est une transformation quelconque, mais l'intégration est la même, il suffit de remplacer  $\gamma$  par  $k$

D'où (1) devient  $Q_A^B = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1) - \frac{nR}{k-1}(T_2 - T_1) = nR(T_2 - T_1) \left[ \frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right]$

BC est une transformation isobare.

$$Q_{BC} = nC_p(T_3 - T_2)$$

EXO3

$$\eta = -\frac{W_{cycle}}{Q_C}$$

$$W_{cycle} = w_A^B + w_B^C + w_C^D + w_D^A ; w_A^B = w_C^D = 0 \text{ (T.sochoire)}$$

$$W_{cycle} = w_B^C + w_D^A ; w_B^C = -P_1(V_1 - V_2) = 2P_2(V_2 - V_1) ; w_D^A = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{cycle} = w_B^C + w_D^A = 2P_2(V_2 - V_1) - P_2(V_2 - V_1) = P_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{cycle} = P_2(V_2 - V_1) = P_2 \left( V_2 - \frac{3}{2}V_2 \right) = -0,5 P_2V_2$$

AB : réchauffement isochore ( $P_1 > P_2$ )  $\Rightarrow T_B > T_A$ ,

$$\text{Donc } Q_A^B = C_V(T_B - T_A) = \frac{R}{\gamma-1}(T_B - T_A) > 0$$

BC : réchauffement isobare ( $V_1 > V_2$ )  $\Rightarrow T_C > T_B$

$$\text{Donc } Q_B^C = C_p(T_C - T_B) = \frac{\gamma R}{\gamma-1}(T_C - T_B) > 0$$

CD : refroidissement isochore ( $P_2 < P_1$ )  $\Rightarrow T_D < T_C \Rightarrow Q_C^D < 0$

DA : refroidissement isobare ( $V_2 < V_1$ )  $\Rightarrow T_A < T_D \Rightarrow Q_D^A < 0$

$$Q_C = Q_A^B + Q_B^C$$

$$Q_A^B = \frac{R}{\gamma-1}(T_B - T_A) = \frac{R}{\gamma-1} \left( \frac{P_1V_2}{R} - \frac{P_2V_2}{R} \right) = \frac{1}{\gamma-1}(2P_2V_2 - P_2V_2)$$

$$Q_A^B = \frac{P_2V_2}{\gamma-1}$$

$$Q_B^C = \frac{\gamma R}{\gamma-1}(T_C - T_B) = \frac{\gamma R}{\gamma-1} \left( \frac{P_1V_1}{R} - \frac{P_1V_2}{R} \right) = \frac{\gamma}{\gamma-1} \left( \frac{2P_2 \times 3V_2}{2} - 2P_2V_2 \right)$$

$$Q_B^C = \frac{\gamma P_2V_2}{\gamma-1}$$

$$Q_C = Q_A^B + Q_B^C = \frac{P_2V_2}{\gamma-1} + \frac{\gamma P_2V_2}{\gamma-1} = \frac{P_2V_2(\gamma+1)}{\gamma-1}$$



$$\eta = -\frac{w_{cycle}}{Q_C} = -\frac{(-0.5 P_2 V_2)}{\frac{P_2 V_2 (\gamma+1)}{\gamma-1}} = \frac{0.5(\gamma-1)}{\gamma+1}$$

Cycle de Carnot

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



I.

$$T_1 = \frac{2P_0V_0}{R} \quad 0.5pt \quad T_1 = 674K \quad 0.5pt \quad P_2 = \frac{P_1V_1}{V_0} = 2P_0 \quad 0.5pt$$

$$P_2 = 4.10^5 Pa \quad 0.5pt$$

Travail résistant : sens du cycle effectué trigonométrique (sens inverse des aiguilles d'une montre) 0.5pt.

$$\text{Détente isobare : } W_1 = -P_0V_0 = -RT_0 \quad 0.25pt \quad W_1 = -2800 J \quad 0.5pt$$

$$\Delta H_1 = \frac{R\gamma}{\gamma-1}(T_1 - T_0) \quad 0.25pt \quad \Delta H_1 = 9801 J \quad 0.5pt$$

$$Q_p = \Delta H_1 = 9801 J \quad 0.25pt \quad \Delta U_1 = \frac{\Delta H_1}{\gamma} = \frac{R}{\gamma-1}(T_1 - T_0) = W_1 + Q_p \quad 0.25pt$$

$$\Delta U_1 = 7001 J \quad 0.5pt$$

$$\text{Compression isotherme : } W_2 = RT_1 \ln \frac{P_2}{P_0} \quad 0.25pt \quad W_2 = 3882 J \quad 0.5pt$$

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 = 0 J \quad 0.5pt \quad Q_2 = -W_2 = -3882 J \quad 0.5pt$$

$$\text{Refroidissement isochore : } W_3 = 0 J \quad 0.5pt \quad \Delta U_3 = \frac{R}{\gamma-1}(T_0 - T_1) \quad 0.25pt$$

$$\Delta U_3 = -7001 J \quad 0.5pt \quad Q_v = \Delta U_3 = -7001 J \quad 0.5pt \quad \Delta H_3 = \gamma \Delta U_3 \quad 0.25pt$$

$$\Delta H_3 = 9801 J \quad 0.5pt$$

$$\text{Cycle : } \Delta U_{\text{cycle}} = \Delta H_{\text{cycle}} = 0 J \quad 0.5pt \quad W_{\text{cycle}} = \sum W_i \quad 0.25pt$$

$$W_{\text{cycle}} = 1082 J \quad 0.5pt$$

$$Q_{\text{cycle}} = -W_{\text{cycle}} = -1082 J \quad 0.5pt$$

$$\eta = -\frac{W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{chaude}}} \quad 0.5pt \quad \eta = 10\% \quad 0.5pt$$

$$II. \quad x_{SO_2} = \frac{P(SO_2)V(SO_2)}{P(SO_2)V(SO_2) + P(O_2)V(O_2)} \quad 0.25pt \quad x_{SO_2} = 0.68 \quad 0.25pt$$

$$P_T = \frac{[P(SO_2)V(SO_2) + P(O_2)V(O_2)]}{V_T} \quad 0.25pt \quad P_T = 0.65 atm \quad 0.25pt$$

$$P_{SO_2} = x_{SO_2} P_T \quad 0.25pt \quad ; \quad P_{SO_2} = 0.44 atm \quad 0.25pt \quad ; \quad P_{O_2} = P_T - P_{SO_2} \quad 0.25pt$$

$$P_{O_2} = 0.21 atm \quad 0.25pt$$

$$x_{SO_2} = 0.94 \quad 1pt \quad ; \quad x_{SO_2} = 1 - x_{SO_2} = 0.06 \quad 0.5pt \quad P_T = \frac{n_T RT}{V_T} = 0.44 atm \quad 0.5pt$$

### التمرين الأول

نمزج في وعاء سعته 10ل عند 300 K، 8.08g من Ne و 7.10g من Cl<sub>2</sub>.

- احسب الضغط الكلي للمزيج الغازي
- احسب الكسور المولية والضغوط الجزئية للغازيين.

$$R = 0.082 \text{ l.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} M_{\text{Ne}} = 20.2 \text{ g.mol}^{-1} ; M_{\text{Cl}} = 35.5 \text{ g.mol}^{-1}$$

### التمرين الثاني

يخضع 0.2 mol من غاز مثالي ثنائي الذرة الى سلسلة من التحولات العكوسة التالية :

✓ تسخين متساوي الضغط AB ( $P_A = 10^5 \text{ Pa} ; T_A = 300 \text{ K}$ )

✓ انضغاط كظوم BC ( $V_B = 20 \text{ L}$ )

✓ تبريد متساوي الضغط CD ( $P_D = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )

✓ تحول متساوي الحجم DA .  $R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; \gamma = 1.4$

1. هل عمل الحلقة محرك ام مقاوم ؟ علل اجابتك.

2. احسب  $W, Q, \Delta U, \Delta H$  لكل تحول وللحقة

3. في الحقيقة التحول الكظوم BC غير عكوس، تعبر متغيرات الحالة  $P_E, V_E, T_E$  عن الحالة E التي تعوض

الحالة C. يتم التحول تحت ضغط خارجي ثابت  $P_{\text{ext}} = P_E = P_D = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . احسب  $T_E$  بدلالة  $T_B$  و  $\gamma$

ثم استنتج قيمة  $V_E$

5.5pts.

$$P_T = \frac{(n_{Ne} + n_{Cl_2})RT}{V} \quad 1\text{pt} \quad P_T = 1.23 \text{ atm} \quad 0.25\text{pt}$$

$$x_{Ne} = \frac{n_{Ne}}{n_{Ne} + n_{Cl_2}} \quad 1\text{pt} \quad x_{Ne} = 0.8 \quad 0.25\text{pt}$$

$$x_{Cl_2} = 1 - x_{Ne} = \frac{n_{Cl_2}}{n_{Ne} + n_{Cl_2}} \quad 0.75\text{pt} \quad x_{Cl_2} = 0.2 \quad 0.25\text{pt}$$

$$P_{Ne} = x_{Ne} \cdot P_T \quad 0.75\text{pt} \quad P_{Ne} = 0.984 \text{ atm} \quad 0.25\text{pt}$$

$$P_{Cl_2} = P_T - P_{Ne} = x_{Cl_2} \cdot P_T \quad 0.75\text{pt} \quad P_{Cl_2} = 0.246 \text{ atm} \quad 0.25\text{pt}$$

I. 10.5pts.

1) Le sens du cycle est trigonométrique (sens inverse des aiguilles d'une montre) 0.75 pt, le travail du cycle est résistant 0.5pt.

2)

	AB	BC	CD	DA	Cycle
W (J)	-n R (T <sub>B</sub> -T <sub>A</sub> ) 0.25pt -1501.4 0.25pt	n R γ(T <sub>C</sub> -T <sub>B</sub> )/γ-1 (P <sub>C</sub> V <sub>C</sub> -P <sub>B</sub> V <sub>B</sub> )/γ-1 0.25pt 1099.8 0.25pt	-n R (T <sub>D</sub> -T <sub>C</sub> ) -P <sub>C</sub> (V <sub>D</sub> -V <sub>C</sub> ) 0.25pt 1439.9 0.25pt	0 0.25pt	∑ w <sub>i</sub> 0.25pt 1038.3 0.25pt
Q (J)	ΔH <sub>A</sub> <sup>B</sup> 0.25pt	0 0.25pt	ΔH <sub>C</sub> <sup>D</sup> 0.25pt	ΔU <sub>D</sub> <sup>A</sup> 0.25pt	-W <sub>cycle</sub> 0.25pt
ΔU (J)	$\frac{\Delta H_A^B}{\gamma}$ ; n R γ(T <sub>B</sub> -T <sub>A</sub> )/γ-1 0.25pt 3753.6 0.25pt	W <sub>B</sub> <sup>C</sup> 0.25pt	$\frac{\Delta H_C^D}{\gamma}$ n R γ(T <sub>D</sub> -T <sub>C</sub> )/γ-1 0.25pt -3599.8 0.25pt	γΔU <sub>D</sub> <sup>A</sup> n R γ(T <sub>A</sub> -T <sub>D</sub> )/γ-1 0.25pt -1253.6 0.25pt	
ΔH (J)	n R γ (T <sub>B</sub> -T <sub>A</sub> )/γ-1 0.25pt 5255.1 0.25pt	γΔU <sub>B</sub> <sup>C</sup> n R γ (T <sub>C</sub> -T <sub>B</sub> )/γ-1 0.25pt 1539.7 0.25pt	n R γ(T <sub>D</sub> -T <sub>C</sub> )/γ-1 0.25pt -5039.8 0.25pt	γΔU <sub>D</sub> <sup>A</sup> n R γ(T <sub>A</sub> -T <sub>C</sub> )/γ-1 0.25pt -1755 0.25pt	

$$3) T_E = \frac{T_B(2\gamma-1)}{\gamma} \quad 0.75\text{pt} \quad T_E = 1547.6 \text{ K} \quad 0.25\text{pt}$$

$$V_E = \frac{nRT_E}{P_E} \quad 0.75\text{pt} \quad V_E = 12.86 \text{ l} \quad 0.25\text{pt}$$

II. 5.5pts.

$$P_T = \frac{(n_{Ne} + n_{Cl_2})RT}{V} \quad 1\text{pt} \quad P_T = 1.23 \text{ atm} \quad 0.25\text{pt}$$

$$x_{Ne} = \frac{n_{Ne}}{n_{Ne} + n_{Cl_2}} \quad 1\text{pt} \quad x_{Ne} = 0.8 \quad 0.25\text{pt}$$

$$x_{Cl_2} = 1 - x_{Ne} = \frac{n_{Cl_2}}{n_{Ne} + n_{Cl_2}} \quad 0.75\text{pt} \quad x_{Cl_2} = 0.2 \quad 0.25\text{pt}$$

$$P_{Ne} = x_{Ne} \cdot P_T \quad 0.75\text{pt} \quad P_{Ne} = 0.984 \text{ atm} \quad 0.25\text{pt}$$

$$P_{Cl_2} = P_T - P_{Ne} = x_{Cl_2} \cdot P_T \quad 0.75\text{pt} \quad P_{Cl_2} = 0.246 \text{ atm} \quad 0.25\text{pt}$$

III. 10.5pts.

3) Le sens du cycle est trigonométrique (sens inverse des aiguilles d'une montre) 0.75 pt,  
le travail du cycle est résistant 0.5pt.

4)

Transformation isobare AB.

$$W_A^B = -nR(T_B - T_A) = -P_A(V_B - V_A) \quad 0.25\text{pt} \quad W_A^B = -1501.4 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

$$\Delta H_A^B = \frac{nR\gamma(T_B - T_A)}{\gamma - 1} \quad 0.25\text{pt} \quad \Delta H_A^B = 5255.1 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

$$Q_A^B = \Delta H_A^B \quad 0.25\text{pt}$$

$$\Delta U_A^B = \frac{\Delta H_A^B}{\gamma} = \frac{nR(T_B - T_A)}{\gamma - 1} \quad 0.25\text{pt} \quad \Delta U_A^B = 3753,6 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

Transformation adiabatique BC.

$$W_B^C = \frac{nR(T_C - T_B)}{\gamma - 1} = \frac{(P_C V_C - P_B V_B)}{\gamma - 1} \quad 0.25\text{pt} \quad W_B^C = 1099.8 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

$$Q_B^C = 0 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

$$\Delta U_B^C = W_B^C \quad 0.25\text{pt}$$

$$\Delta H_B^C = \gamma \Delta U_B^C = \frac{nR(T_C - T_B)}{\gamma - 1} \quad 0.25\text{pt} \quad \Delta H_B^C = 1539.7 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

Transformation isobare CD.

$$W_C^D = -nR(T_D - T_C) = -P_C(V_D - V_C) \quad 0.25\text{pt} \quad W_C^D = 1439.9 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

$$\Delta H_C^D = \frac{nR\gamma(T_D - T_C)}{\gamma - 1} \quad 0.25\text{pt} \quad \Delta H_C^D = -5039.8 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

$$Q_C^D = \Delta H_C^D \quad 0.25\text{pt}$$

$$\Delta U_C^D = \frac{\Delta H_C^D}{\gamma} = \frac{n R(T_D - T_C)}{\gamma - 1} \quad 0.25\text{pt} \quad \Delta U_C^D = -3599.8 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

Transformation isochore DA.

$$W_D^A = 0 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

$$\Delta U_D^A = \frac{n R(T_A - T_D)}{\gamma - 1} \quad 0.25\text{pt} \quad \Delta U_D^A = -1253.6 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

$$Q_D^A = \Delta U_D^A \quad 0.25\text{pt}$$

$$\Delta H_D^A = \gamma \Delta U_D^A = \frac{n \gamma R(T_A - T_D)}{\gamma - 1} \quad 0.25\text{pt} \quad \Delta H_D^A = -1755 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

Cycle

$$W_{\text{cycle}} = W_A^B + W_B^C + W_C^D + W_D^A \quad 0.25\text{pt} \quad W_{\text{cycle}} = 1038.3 \text{ J} \quad 0.25\text{pt}$$

$$Q_{\text{cycle}} = -W_{\text{cycle}} \quad 0.25\text{pt}$$

1)

$$T_E = \frac{T_B(2\gamma - 1)}{\gamma} \quad 0.75\text{pt} \quad T_E = 1547.6 \text{ K} \quad 0.25\text{pt}$$

$$V_E = \frac{nRT_E}{P_E} \quad 0.75\text{pt} \quad V_E = 12.86 \text{ l} \quad 0.25\text{pt}$$

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1

كلية العلوم الدقيقة

قاعدة الجذع المشترك

مقياس الترموديناميك

امتحانات الفصل الثاني

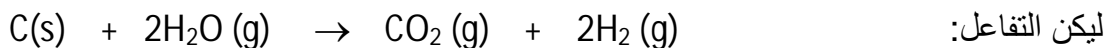
من إعداد الأستاذ : كمال مجروبي

(المسؤول السابق للمقياس)

2012-2017



## التمرين الأول



1. احسب حرارة التفاعل عند ضغط ثابت وحجم ثابت في الحالة القياسية.

2. احسب حرارة التفاعل عند ضغط ثابت وحجم ثابت عند  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O, g}) = -241,83 ; \Delta H_{comb}^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -803,40 ; \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,85 \text{ kJ/mol}$$

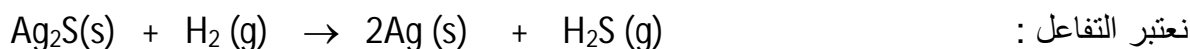
	C(s)	H <sub>2</sub> O (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)
Cp (J/K/mol)	8,64	33,58	37,13	28,84

## التمرين الثاني

احسب طاقة تفكك الرابطة N-H في جزيء NH<sub>3</sub>.

$$\Delta H^\circ(\text{N-N}) = 225 ; \Delta H^\circ(\text{H-H}) = 103,2 ; \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = -11,05 \text{ kcal/mol}$$

## التمرين الثالث



1. احسب  $\Delta G_{1000}^\circ$  و  $\Delta G_{298}^\circ$

2. استنتج قيمة Kp عند 1000K

	(cal/mol) $\Delta H_f^\circ$	S°(cal/K)	Cp (cal/K/mol)
Ag <sub>2</sub> S (s)	- 7600	34,5	10,1
Ag (s)	0	10,2	5,1
H <sub>2</sub> (g)	0	31,2	6,5
H <sub>2</sub> S (g)	- 4800	49,1	7,0

### التمرين الرابع

1. ثابت ذوبانية  $\text{AgNO}_2$  عند  $25^\circ\text{C}$  يساوي  $7,23 \cdot 10^{-4}$ . ما هي ذوبانية هذا الملح في الماء الصافي.
2. ما هي ذوبانية هذا الملح في محلول نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  بتركيز  $0,0118 \text{ M}$ .
3. قارن بين النتيجتين. ماذا تستنتج .

### التمرين الخامس



معامل التفكك  $\alpha = 0,5$ . احسب  $K_p$  و  $K_c$ . ندخل عند نفس درجة الحرارة  $0,1$  مول من  $\text{HI}$  في وعاء سعته  $4,1$  ل يحتوي ابتداء على الهيدروجين تحت ضغط  $0,773 \text{ atm}$ . احسب معامل تفكك  $\text{HI}$  في هذه الشروط وعدد مولات اليود المتشكلة عند التوازن.

### التمرين السادس

التفاعل  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  من الرتبة الأولى بالنسبة للمركب  $\text{H}_2\text{O}_2$ . ثابت السرعة  $k = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . التركيز الابتدائي يساوي  $0,02 \text{ M}$ .

1. احسب التركيز بعد  $100 \text{ min}$ .

2. احسب زمن نصف التفاعل.

Exo 1. 3,5 pts.

1.  $\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{CH}_4) + \Delta H_{\text{comb}}^{\circ}(\text{CH}_4) - 4\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$  0,5 pt.  $\Delta H_{298}^{\circ} = 89,1 \text{ kJ}$  0,5 pt.

$\Delta U_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta nRT$  0,5 pt.  $\Delta U_{298}^{\circ} = 86,6 \text{ kJ}$  0,5 pt.

2.  $\Delta H_{573}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{573} \Delta n C_p$  0,5 pt.  $\Delta H_{573}^{\circ} = 94,3 \text{ kJ}$  0,5 pt.  $\Delta U_{573}^{\circ} = 89,5 \text{ kJ}$  0,5 pt.

Exo 2. 3 pts.

$$\Delta H_{\text{N-H}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{N-N}}^{\circ} + 3 \Delta H_{\text{H-H}}^{\circ} - 2 \Delta H_f^{\circ}(\text{NH}_3)}{6} \quad 2,5 \text{ pt.} \quad \Delta H_{\text{N-H}}^{\circ} = 92,8 \text{ kcal/mol} \quad 0,5 \text{ pt.}$$

Exo 3. 3,5 pt.

1.  $\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \Delta S_{298}^{\circ}$  0,5 pt.  $\Delta G_{298}^{\circ} = 1667,6 \text{ cal}$  0,5 pt.

$\Delta G_{1000}^{\circ} = \Delta H_{1000}^{\circ} - 1000 \Delta S_{1000}^{\circ}$  0,5 pt.  $\Delta G_{1000}^{\circ} = -1305,2 \text{ cal}$  0,5 pt.

2.  $K_p = e^{-\frac{\Delta G_{1000}^{\circ}}{1000R}}$  1 pt.  $K_p = 1,9$  0,5 pt.

Exo 4. 3,5 pts.

1.  $s = \sqrt{K_s}$  0,5 pt.  $s = 0,027 \text{ mol/l}$  0,5 pt.

2.  $s'^2 + 0,0118 s' - 7,23 \cdot 10^{-4} = 0$  1 pt.  $s' = 0,021 \text{ mol/l}$  0,5 pt.

3.  $s' < s$ : L'équilibre subit un déplacement vers la gauche, sous l'effet des ions  $\text{Ag}^+$  du nitrate conformément au principe de Le Chatelier. 1 pt.

Exo 5. 3,5 pts.

➤  $K_p = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$  0,5 pt.  $K_p = 0,25$  0,5 pt.  $K_c = K_p = 0,25$  0,5 pt.

➤  $K_p = \frac{\alpha'(1+\alpha')}{4(1-\alpha')^2} \Rightarrow \alpha' = 0,33$  1 pt.

➤  $n_{I_2} = \frac{0,1\alpha'}{2}$  0,5 pt.  $n_{I_2} = 0,0165 \text{ mol}$  0,5 pt.

Exo 6. 3 pt.

1.  $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 e^{-2kt}$  1 pt.  $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 0,016 \text{ mol/l}$  0,5 pt.

2.  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k}$  1 pt.  $t_{1/2} = 326,95 \text{ min}$  0,5 pt.

الاسم..... اللقب..... الفوج.....

## التمرين الأول

تتابع حركية التفاعل  $S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 1/2O_2 + 2H^+$  عند  $80^\circ C$ . نقيس التراكيز التالية للمتفاعل  $S_2O_8^{2-}$  بدلالة الزمن.  $[S_2O_8^{2-}]_0 = 10 \text{ mmol/l}$ .

t (min)	50	100	150	200
$[S_2O_8^{2-}]_0 \text{ mmol/l}$	7.80	6.05	4.72	3.68

- ✓ بين أن  $v = k[S_2O_8^{2-}]$
- ✓ حدد قيمة ثابت السرعة عند درجة حرارة التجربة وزمن نصف التفاعل
- ✓ احسب التركيز بعد 250 min

.....

.....

.....

## التمرين الثاني

ثابت ذوبانية  $Ag_2CO_3$  عند  $20^\circ C$  يساوي  $8 \cdot 10^{-12}$ . احسب ذوبانية هذا الملح عند  $20^\circ C$ .

- في الماء الصافي
- في محلول  $AgNO_3$  ذو تركيز  $10^{-2} M$
- قارن بين النتيجتين. ماذا تستنتج

.....

.....

.....

## التمرين الثالث

لدينا تفاعل الأسترة التالي :  $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$

نتطلق من كميات متساوية ( $n_0 \text{ moles}$ ) للحمض و للكحول. يتحقق التوازن لما 67% من المتفاعلات قد تفاعلت.

- ❖ احسب الكسور المولية للنظام عند التوازن وثابت التوازن  $K_C$
- ❖ ماذا يحدث لو أضفنا  $n_0 \text{ moles}$  من الحمض للنظام الذي بلغ التوازن. اعط عبارة  $K_C$  ثم احسب الكسور المولية الجديدة للنظام.
- ❖ هل يمكن ان نجعل هذا التفاعل تام.

## التمرين الرابع

احسب طاقة رابطة O-O في جزيء  $H_2O_2$ .  $\Delta H_f^\circ(H_2O_2, g) = -136,4$  ;  $\Delta H_f^\circ(H_2O, L) = -285,8$  KJ/mol

$\Delta H^\circ(O=O) = 493,6$  ;  $\Delta H^\circ(H-H) = 432,0$  ;  $\Delta H^\circ_{vap}(H_2O) = 40,7$  KJ/mol

## التمرين الخامس

1. ندرس التفاعل الموالى في الطور الغازي :  $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

- حدد انثالبي التفاعل عند  $T = 500$  K
- حدد درجة حرارة الاشتعال التي يبلغها التفاعل

	CO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
(KJ/mol) $\Delta H_f^\circ$	-110.5	0	-241.8	-393.5
Cp (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	28.9	27.8	33.6	46.7

حدد الطاقة الشبكية للبلور AgCl بالاستعانة بالمعطيات التالية بوحدة KJ/mol عند 298 K

$\Delta H^\circ_{sub}(Ag) = 284.9$  ;  $\Delta H^\circ(Cl-Cl) = 243$  ;  $\Delta H^\circ_f(AgCl, s) = -127.1$  ;

$\Delta H^\circ_{ion}(Ag) = 727$  ;  $\Delta H^\circ_{aff}(Cl) = 350$ .

Exo 1 3.5pts

la courbe  $\ln[S_2O_8^{2-}]_t = 2,3 - 5.10^{-3} t$  est une droite 1pt ; La réaction est de l'ordre 1 ;

la pente de la droite est égale à  $k = 5.10^{-3} \text{ min}^{-1}$  1pt, ou bien  $k = \frac{2,3 - \ln[S_2O_8^{2-}]_t}{t}$  est une constante,  $k = \Sigma ki/4$ .

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad 0,5 \text{ pt} \qquad t_{\frac{1}{2}} = 138,6 \text{ min} \quad 0,5 \text{ pt}$$

$$[S_2O_8^{2-}]_{250} = 2.86 \text{ mmol/l} \quad 0,5 \text{ pt}$$

Exo 2 3.5pts

$$\bullet \quad s = \left(\frac{K_S}{4}\right)^{1/3} \quad 1 \text{ pt} \qquad s = 1,26.10^{-4} \text{ M} \quad 0,5 \text{ pt}$$

$$\bullet \quad s' = \frac{K_S}{10^{-4}} \quad 0,5 \text{ pt} \qquad s' = 8.10^{-8} \text{ M} \quad 0,5 \text{ pt}$$

•  $s' < s$  La solubilité de ce sel est devenue dix mille fois plus petite par effet d'ion commun 1 pt

Exo 3 5 pts

❖  $X_{CH_3COOH} = X_{C_2H_5OH} = 0.165 \quad 0,5 \text{ pt}$  ;  $X_{CH_3CO_2C_2H_5} = X_{H_2O} = 0.335 \quad 0,5 \text{ pt}$

$$K_C = \frac{(0,67n_x)^2}{(0,33n_x)^2} \quad 0,5 \text{ pt} \qquad K_C = 4.12 \quad 0,5 \text{ pt}$$

❖ l'addition de  $n_0$  moles de l'acide déplace l'équilibre dans les sens 1 0.5 pt

$$K_C = \frac{(0,67+x)^2}{(1,33-x)(0,33-x)} \quad 0,5 \text{ pt} \qquad X_{CH_3COOH} = 0.383 \quad 0,5 \text{ pt} \qquad X_{C_2H_5OH} = 0.05 \quad 0,5 \text{ pt}$$

$$X_{CH_3CO_2C_2H_5} = X_{H_2O} = 0.283 \quad 0,5 \text{ pt}$$

❖ Si l'on élimine l'eau, l'équilibre est déplacé dans le sens 1, la réaction devient complète si l'eau est éliminée en totalité 0.5 pt

Exo 4 3pts

$$\Delta H_{O-O}^\circ = \Delta H_{vap}^\circ(H_2O) + \Delta H_f^\circ(H_2O) + \frac{1}{2} \Delta H_{O=O}^\circ - \Delta H_f^\circ(H_2O_2) \quad 2,5 \text{ pts}$$

$$\Delta H_{O-O}^\circ = 138.1 \text{ KJ/mol} \quad 0,5 \text{ pt}$$

Exo 5 5 pts

I.  $\Delta H_{500}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta n C_p (500 - 298)$  1 pt     $\Delta H_{500}^{\circ} = -38.8 \text{ KJ/mol}$  0.5 pt

$$T_f = \frac{\Delta H_{500}^{\circ}}{C_p(H_2) + C_p(CO_2)} + 500 \quad 1 \text{ pt} \quad T_f = 1021 \text{ K} \quad 0.5 \text{ pt}$$

II.  $E_r = \Delta H_f^{\circ}(AgCl, s) + \Delta H_{aff}^{\circ}(Cl) - \Delta H_{sub}^{\circ}(Ag) - \Delta H_{ion}^{\circ}(Ag) - \frac{1}{2} \Delta H_{cl-cl}^{\circ}$  1.5 pts

$$E_r = -910,5 \text{ KJ/mol} \quad 0.5 \text{ pt}$$

التمرين الأول

1. احسب الطاقة الشبكية للمركب  $Na_2O$  عند 298 K.

$\Delta H_{sub}^{\circ}(Na)$	$\Delta H_{O=O}^{\circ}$	$\Delta H_f^{\circ}(Na_2O)$	$\Delta H_{ion}^{\circ}(Na)$	$\Delta H^{\circ}(O \rightarrow O^{2-})$
108,6 kJ/mol	498,4 kJ/mol	-418 kJ/mol	495,8 kJ/mol	657 kJ/mol

2. حدد قيمة انثالبي القياسي للتكوين للبروبان الغازي عند 298 K.

$\Delta U_{sub}^{\circ}(C_{(s)})$	$\Delta H_{C-C}^{\circ}$	$\Delta H_{C-H}^{\circ}$	$\Delta H_{H-H}^{\circ}$
713,5 kJ/mol	445,6 kJ/mol	405 kJ/mol	432 kJ/mol

التمرين الثاني

ندرس التفاعل  $2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$  . قيست السرعات الابتدائية لهذا التفاعل عند  $273^{\circ}C$  . دونت النتائج في الجدول التالي :

$N^{\circ} \text{ expérience}$	1	2	3	4	5
$[NO] \text{ (mol/l)}$	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30
$[Br_2] \text{ (mol/l)}$	0,10	0,20	0,30	0,10	0,10
$V_o \text{ (mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	12	24	?	48	108

1. حدد الرتب الجزئية بالنسبة للمتفاعلين  $NO$  و  $Br_2$  ثم استنتج الرتبة الكلية للتفاعل.

2. ما هي قيمة ثابت السرعة.

3. حدد سرعة التفاعل في التجربة 3





Exercice 1 5 pts

I.

$$E_r = \Delta H_f^\circ(\text{Na}_2\text{O}) - 2\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{Na}) - 2\Delta H_{\text{ion}}^\circ(\text{Na}) - \frac{1}{2}\Delta H_{\text{O=O}}^\circ - \Delta H^\circ(\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-}) \quad 2\text{pts}$$

$$E_r = -2533 \text{ kJ/mol} \quad 0.5\text{pt}$$

II.

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = 3(\Delta U_{\text{sub}}^\circ(\text{C}) + 298R) + 4\Delta H_{\text{H-H}}^\circ - 8\Delta H_{\text{C-H}}^\circ - 2\Delta H_{\text{C-C}}^\circ \quad 2\text{pts}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_8) = -255,27 \text{ kJ/mol} \quad 0.5\text{pt}$$

Exercice 2 5 pts

$$1. v = k[\text{NO}]^\alpha[\text{Br}_2]^\beta$$

$$\alpha = \frac{\ln \frac{v_{0,4}}{v_{0,5}}}{\ln \frac{[\text{NO}]_{0,4}}{[\text{NO}]_{0,5}}} \quad 1\text{pts} \quad \alpha = 2 \quad 0.25\text{pt}$$

$$\beta = \frac{\ln \frac{v_{0,1}}{v_{0,2}}}{\ln \frac{[\text{Br}_2]_{0,1}}{[\text{Br}_2]_{0,2}}} \quad 1\text{pts} \quad \beta = 1 \quad 0.25\text{pt}$$

$$\text{L'ordre global} = \alpha + \beta = 3 \quad 0.5\text{pt}$$

$$2. k = \frac{v}{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]^1} \quad 0.5\text{pt} \quad k = 1,2 \cdot 10^4 \text{ l}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1} \quad 0.5\text{pt}$$

$$3. v_{0,3} = k[\text{NO}]_{0,3}^2[\text{Br}_2]_{0,3}^1 \quad 0.5\text{pt} \quad v_{0,3} = 36 \text{ mol l}^{-1}\text{s}^{-1} \quad 0.5\text{pt}$$

Exercice 3 10pts

I.

$$1. K_p(573) = \frac{\alpha^2 P_T}{1 - \alpha^2} \quad 0.5\text{pt} \quad K_p(573) = 9,25 \quad 0.5\text{pt}$$

$$2. \ln K = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R} = \frac{a}{T} + b = -\frac{11175,12}{T} + 21,73 \quad (a = -11175,12 ; b = 21,73) \quad 1\text{pt}$$

$$3. P_T = 2(1 + \alpha') \quad 0.5\text{pt}$$

$$2\alpha'^2 + \alpha'K_p - K_p = 0 \quad 0.5\text{pt} \quad \alpha' = 0,6 \quad 0.5\text{pt}$$

$$P_T = 3,2 \text{ bars} \quad 0.5\text{pt}$$

$$x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha'}{1+\alpha'} \quad 0.5\text{pt} \quad x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2} = 0,375 \quad 0.5\text{pt}$$

$$x_{\text{PCl}_5} = \frac{1-\alpha'}{1+\alpha'} \quad 0.25\text{pt} \quad x_{\text{PCl}_5} = 0,25 \quad 0.25\text{pt}$$

4.  $V$  et  $T$  sont constants, l'ajout de l'argon n'a aucune influence sur l'équilibre 1pt

$$x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha'}{2+\alpha'} \quad 0.5\text{pt} \quad x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2} = 0,23 \quad 0.5\text{pt}$$

$$x_{\text{PCl}_5} = \frac{1-\alpha'}{2+\alpha'} \quad 0.25\text{pt} \quad x_{\text{PCl}_5} = 0,15 \quad 0.25\text{pt}$$

$$x_{\text{Ar}} = 1 - x_{\text{PCl}_3} - x_{\text{Cl}_2} - x_{\text{PCl}_5} \quad 0.25\text{pt} \quad x_{\text{Ar}} = 0,39 \quad 0.25\text{pt}$$

II.

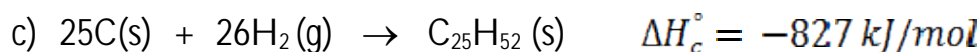
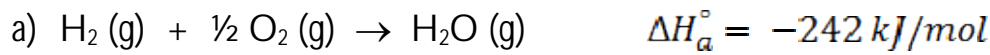
$$1. s = (10^{-pK_s})^{\frac{1}{2}} \quad 0.25\text{pt} \quad s = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ M} \quad 0.25\text{pt}$$

$$2. s' = 10^{-pK_s+2} \quad 0.25\text{pt} \quad s' = 7,94 \cdot 10^{-15} \quad 0.25\text{pt}$$

3.  $s' < s$ . Ce résultat est prévisible du fait que l'addition des ions  $\text{I}^-$  diminue la solubilité de ce sel (effet d'ions communs) 0.5pt

التمرين الأول

III. بالاستعانة بالمعادلات التالية احسب انثاليي الاحتراق الكلي للمركب  $C_{25}H_{52}$  . الماء المتشكل في حالة بخار.



احسب طاقة الرابطة H-I انطلاقا من التفاعل في الطور الغازي  $C_2H_5I \rightarrow HI + C_2H_4$

$\Delta H_{298}^\circ$	$\Delta H_{C-C}^\circ$	$\Delta H_{C-H}^\circ$	$\Delta H_{C=C}^\circ$	$\Delta H_{C-I}^\circ$
70 kJ/mol	-345 kJ/mol	-415 kJ/mol	-615 kJ/mol	-230 kJ/mol

التمرين الثاني

I. نعطي من أجل التوازن  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$   $K_p(320K) = 0,674$  على المجال  $[300K, 320K]$ ، انثاليي القياسي لهذا التفاعل يمكن ان يعتبر ثابتا.  $\Delta H_R^\circ = 57 \text{ kJ/mol}$  . حدد  $K_p(300K)$  ثم استنتج انتروبي القياسي لهذا التفاعل . يفرض الأنتروبي ثابتا على المجال  $[300K, 320K]$  .  $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$

II. ليكن التفاعل التالي :  $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$

يجرى التفاعل عند  $t = 309^\circ C$  وتحت ضغط 167 bar، انطلاقا من 1مول من CO و 2 مول من  $H_2$  . حدد ثابت

التوازن K اذا كان تقدم التفاعل عند التوازن  $x_e = 0,5 \text{ mol}$

## التمرين الثالث

I. نتابع التفاعل  $2A \rightarrow B+D$  عند درجة الحرارة  $t = 35^\circ\text{C}$ . نحدد بالمعايرة تركيز المتفاعل A بدلالة الزمن. نتحصل على النتائج التالية :  $[A]_0 = 5.10^{-3} \text{ M}$

Temps (min)	Concentration (mol/l)	Temps (min)	Concentration (mol/l)
5	$3,21.10^{-3}$	20	$1,55.10^{-3}$
10	$2,36.10^{-3}$	25	$1,32.10^{-3}$
15	$1,87.10^{-3}$	30	$1,15.10^{-3}$

1. حدد رتبة التفاعل بالنسبة للمتفاعل A. علل اجابتك.
2. حدد ثابت السرعة.
3. افرض ان طاقة التنشيط لهذا التفاعل تساوي  $150 \text{ kJ/mol}$ . احسب ثابت السرعة عند  $t = 70^\circ\text{C}$
4. ما هو الزمن اللازم لاختفاء 95% من A عند  $t = 25^\circ\text{C}$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

II. إلى 1 لتر من محلول حامضي ( $\text{pH} = 1$ ) يحتوي على  $0,1 \text{ mol}$  من كبريتات الحديد (II) و  $0,02 \text{ mol}$  من كلوريد الحديد (III) نضيف محلول مركز من الصودا.

1. احسب قيمة  $\text{pH}$  بدء ترسب هيدروكسيد الحديد (III)  $\text{pK}_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38,55$
2. احسب قيمة  $\text{pH}$  بدء ترسب هيدروكسيد الحديد (II)  $\text{pK}_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 16,31$
3. استنتج طبيعة الراسب الذي يظهر أولاً لما نضيف الصودا

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Exercice 1 5 pts

III.

$$\Delta H_{comb}^{\circ} = 25\Delta H_b^{\circ} + 26\Delta H_a^{\circ} - \Delta H_c^{\circ} \quad 2pts \quad \Delta H_{comb}^{\circ} = -15290 \text{ kJ/mol} \quad 0.5pt$$

IV.

$$\Delta H_{H-I}^{\circ} = \Delta H_{C=C}^{\circ} - \Delta H_{C-H}^{\circ} - \Delta H_{C-C}^{\circ} - \Delta H_{C-I}^{\circ} - \Delta H_{298}^{\circ} \quad 2pts \quad \Delta H_{H-I}^{\circ} = 305 \text{ kJ/mol} \quad 0.5pt$$

Exercice 2 5 pts

I.

$$K_p(300) = K_p(320)e^{-1,43} \quad 1pt \quad K_p(300) = 0,161 \quad 0.5pt$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \frac{\Delta H_T^{\circ} + RT \ln K_p(T)}{T} \quad 1pt \quad \Delta S_T^{\circ} = 175 \text{ J.K}^{-1} \quad 0.5pt$$

II.

$$K_p(309) = \frac{x_e(3-2x_e)^2}{4(1-x_e)^3 \cdot P_T^2} \quad 1.5pts \quad K_p(309) = 1,43 \cdot 10^{-4} \quad 0.5pt$$

Exercice 3 10pts

I.

$$5. k = \frac{1}{2t} \times \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A]_0 [A]_t} = cte \quad \text{réaction d'ordre 2} \quad 1pt$$

$$6. k = \frac{\sum k_i}{6} = 11,15 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad 1pt$$

$$7. k(343) = k(308)e^{5,98} \quad 1pt \quad k(343) = 4409,16 \text{ l.mol}^{-1} \quad 0.5pt$$

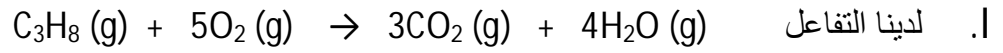
$$8. t = \frac{1}{2k(298)} \times \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A]_0 [A]_t} \quad 1pt \quad t = 1218 \text{ min} \quad 0.5pt$$

II.

$$4. pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{\sqrt[3]{\frac{10^{-pK_1}}{[Fe^{3+}]}}} \quad 1pt \quad pH = 1,72 \quad 0.5pt$$

$$5. pH = -\log[H_3O^+] = -\log \frac{K_e}{\sqrt[2]{\frac{10^{-pK_1}}{[Fe^{2+}]}}} \quad 1pt \quad pH = 6,34 \quad 0.5pt$$

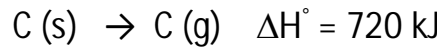
6. Le précipité  $Fe(OH)_3$  apparaît en premier dès  $pH = 1,72$ , tandis que  $Fe(OH)_2$  commence à apparaître dès que le  $pH$  atteint la valeur  $6,34$  2pts



1. احسب انتالبي القياسي لتكوين البروبان :
2. احسب انتالبي التفاعل في الحالة القياسية :
3. احسب درجة الحرارة النهائية للتفاعل

$\Delta H_{C-H}^\circ$	$\Delta H_{H-H}^\circ$	$\Delta H_{C-C}^\circ$	$\Delta H_{O-H}^\circ$	$\Delta H_{C=O}^\circ$	$\Delta H_{O=O}^\circ$
414 kJ	436 kJ	347 kJ	463 kJ	800 kJ	500 kJ

$$C_p(H_2O)g = C_p(CO_2)g = 30 J.mol^{-1}.K^{-1}$$



.....

.....

.....

.....

.....

.....

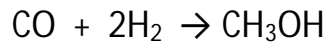
.....

.....

.....

.....

..



ندرس التوازن الغازي التالي :

انتالبي التفاعل  $\Delta H_R^\circ = -90 kJ.mol^{-1}$  مستقل عن درجة الحرارة و  $K(573K) = 2,5 \cdot 10^{-3}$

1. ما هو الضغط الذي يجب ان يفرض على هذا التوازن حتى نتحصل عند التوازن على مردود من الميثانول يساوي 70% عند 573 K ، تم التفاعل انطلاقا من النسب الستوكيومترية للمتفاعلات.

2. اكتب ثابت التوازن على الشكل  $\ln K = \frac{a}{T} + b$   $R = 8.31 J.mol^{-1}.K^{-1}$

.....

.....

.....

.....

III. احسب التغير في الأنتروبي للتحول التالي :  $H_2O$  (liquide,  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$   $H_2O$  (solide,  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ )

$$C_p(H_2O, \text{liquide}) = 75,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}; \quad C_p(H_2O, \text{solide}) = 36,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1};$$

$$\Delta H_{\text{fus}}^\circ(H_2O, 0^\circ\text{C}) = 5950 \text{ J.mol}^{-1}$$

.....  
.....  
.....  
.....

IV.

درسنا التفاعل  $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$  في مفاعل ذو حجم ثابت فتحصلنا على المعطيات التالية:

t(s)	0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0
$[N_2O]$ mmol.L <sup>-1</sup>	10,0	4,18	2,23	1,27	0,876	0,672	0,458

1. حدد رتبة التفاعل مع التعليل. 2. حدد قيمة ثابت التفاعل. 3. حدد زمن نصف التفاعل.

.....  
.....  
.....  
.....

V.

يحتوي محلولاً مائياً على الأيونات  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  تركيز كل واحد منها  $C = 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

1. نضيف تدريجياً محلولاً من NaOH للمحلول السابق. رتب الرواسب المتشكلة حسب بداية ظهورها.

2. حدد قيمة pH لبداية ترسيب كل ايون من الأيونات السابقة.

$$K_s Mg(OH)_2 = 10^{-11}; \quad K_s Ca(OH)_2 = 10^{-7}; \quad K_s Ni(OH)_2 = 10^{-17}$$

.....  
.....  
.....



I. 6pts

1.  $\Delta H_f^\circ(C_3H_8) = 3\Delta H_{sub}^\circ + 4\Delta H_{H-H}^\circ - 8\Delta H_{C-H}^\circ - 2\Delta H_{C-C}^\circ$  1.5pts

$\Delta H_f^\circ(C_3H_8) = -102 \text{ kJ}$  0.5pt

2.  $\Delta H_{298}^\circ = 8\Delta H_{C-H}^\circ + 2\Delta H_{C-C}^\circ + 5\Delta H_{O=O}^\circ - 6\Delta H_{C=O}^\circ - 8\Delta H_{O-H}^\circ$  1.5pts

0.5pt  $\Delta H_{298}^\circ = -1998 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$T_f = \frac{-\Delta H_{298}^\circ}{3C_p(CO_2) + 4C_p(H_2O)} + 298$  1.5pts       $T_f = 9812,3 \text{ K}$  0.5pt

II. 5pts

1.  $P = \left[ \frac{r(3-2r)^2}{4(1-r)^3 \cdot K_p} \right]^{0,5}$  2pts       $P = 81,47 \text{ atm}$  0.5pt

2.  $\ln k = -\frac{\Delta H_R^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_R^\circ}{R}$  1pt       $\ln k = \frac{1,08 \cdot 10^4}{T} - 24,9$  1.5pts

III. 2.5pts

$\Delta S^\circ = C_p(H_2O, l) \ln \frac{273}{263} - \frac{\Delta H_{fus}^\circ}{T_f} + C_p(H_2O, s) \ln \frac{263}{273}$  2pts       $\Delta S^\circ = -20,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  0.5pt

IV. 3.5pts

1.  $k = \frac{1}{2t} \times \frac{[N_2O]_0 - [N_2O]_t}{[N_2O]_0 \times [N_2O]_t} = \text{cte}$  1pt la réaction est d'ordre 2 0.5pt

2.  $k = \frac{\sum k_i}{6}$  0.5pt       $k = 0,0347 \text{ mmol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  0.5pt

3.  $t_{1/2} = \frac{1}{2k[N_2O]_0}$  0.5pt       $t_{1/2} = 1,44 \text{ s}$  0.5pt

V. 3pts

1. L'hydroxyde qui a le produit de solubilité le plus petit précipitera en premier, sur ce, c'est  $Ni(OH)_2$ , puis  $Mg(OH)_2$  et enfin  $Ca(OH)_2$  0.5 pt

2.  $pH = -\log K_e \sqrt{\frac{C}{K_s}}$  1pt       $pH(Ni(OH)_2) = 7$  0.5pt       $pH(Ca(OH)_2) = 12$

0.5pt       $pH(Mg(OH)_2) = 10$  0.5pt

4pts .I



احسب اثنائي القياسي للتفاعل عند 773 K. اذا علمت ان الزئبق (Hg) عند هذه الدرجة للحرارة يكون في الحالة الغازية ( $T_{\text{vap}} = 629,7 \text{ K}$ )

	$\text{O}_2$	$\text{HgO}$	$\text{Hg}(\text{liq})$	$\text{Hg}(\text{gaz})$
$C_p (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	29,4	44	28	20,8

$;\Delta H_{298}^{\circ} = 90,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Delta H_{\text{vap}}^{\circ}(\text{Hg}, \text{liq}) = 58,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3pts .II

احسب الطاقة الشبكية للبلور LiF

$\Delta H_f^{\circ}(\text{LiF}, \text{solide})$	$\Delta H_{\text{ion}}^{\circ}(\text{Li})$	$AE(\text{F})$	$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{Li})$	$\Delta H_{\text{F-F}}^{\circ}$
-616 kJ	519,2 kJ	327,5 kJ	152,2 kJ	155 kJ

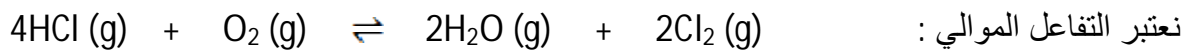
3.5 pts .III

نعتبر التفاعل التالي في وسط مائي  $A \rightarrow B$  تحصلنا على المعطيات التالية عند  $70^{\circ}\text{C}$

t (min)	0	500	1200	2000	3000	3900
[A] (mol/L)	0.1	0.0756	0.0511	0.0327	0.0187	0.0113

حدد رتبة التفاعل مع التعليل ، ثابت السرعة و احسب زمن نصف التفاعل.

5pts .IV



1. عند اي درجة حرارة يكون التفاعل تلقائيا. 2. احسب ثابت التوازن. 3. في اي جهة يزاح التوازن لو اجرينا

التفاعل في الهواء عند T و P ثابتين ، علل اجابتك. R = 8.31 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

	HCl	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub>
$\Delta H_f^\circ (kJ/mol)$	-92,3		-241,8	
$S_{298}^\circ (J/K)$	186,8	205,0	188,7	223,0

4.5pts .V

حدد ذوبانية AgIO<sub>3</sub> في الماء الصافي ثم في محلول KIO<sub>3</sub> تركيزه C<sub>1</sub> = 0.35 M و C<sub>2</sub> = 10<sup>-4</sup> M.

$$pK_s (AgIO_3) = 7,5$$

I. 4pts

$$\Delta H_{773}^{\circ} = 2C_p(\text{HgO})(298 - 773) + 2\Delta H_{298}^{\circ} + C_p(\text{O}_2)(773 - 298) + 2C_p(\text{Hg, liq})(629,7 - 298) + 2\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}(\text{Hg}) + 2C_p(\text{Hg, g})(773 - 629,7)$$

3pts.

$$\Delta H_{773}^{\circ} = 294,5 \text{ kJ/mol} \quad 1 \text{ pt.}$$

II. 3pts

$$E_r = \Delta H_f^{\circ}(\text{LiF}) - \Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(\text{Li}) - \Delta H_{\text{ion}}^{\circ}(\text{Li}) - \frac{1}{2}\Delta H_{\text{F-F}}^{\circ} + AE \quad 2\text{pts.} \quad E_r = -1037,4 \text{ J/mol} \quad 1 \text{ pt.}$$

III. 3.5pts

$$k = \frac{1}{t} \times \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = cte \quad 0.5\text{pt.} \quad \text{La réaction est d'ordre 1} \quad 0.5\text{pt.} \quad k = \frac{\sum k_i}{5} \quad 1\text{pt.}$$

$$k = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad 0.5\text{pt.}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad 0.5\text{pt.} \quad t_{1/2} = 1237,7 \text{ min} \quad 0.5\text{pt.}$$

IV. 5pts

$$1. \text{ La réaction est spontanée à partir de } T \leq \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}} \quad 1\text{pt.} \quad T \leq 888,2 \text{ K} \quad 0.5\text{pt.}$$

$$2. K_p = e^{-\frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{298R}} \quad 1\text{pt.} \quad K_p = 2,1 \cdot 10^{13} \quad 0.5\text{pt.}$$

3. L'ajout, à T et P constantes, d'un gaz inactif (l'azote contenu dans l'air) à un système en équilibre provoque un déplacement dans le sens d'une augmentation du nombre de moles de gaz. Sens 2 2pts.

V. 4.5 pts

$$s = (10^{-pK_s})^{\frac{1}{2}} \quad 1\text{pt.} \quad s = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad 0.5\text{pt.}$$

$$s' = \frac{10^{-pK_s}}{c_1} \quad 1\text{pt.} \quad s' = 9 \cdot 10^{-8} \text{ M} \quad 0.5\text{pt.}$$

$$s'' = \frac{-c_2 + \sqrt{c_2^2 + 4 \cdot 10^{-pK_s}}}{2} \quad 1\text{pt.} \quad s'' = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad 0.5\text{pt.}$$