

### 3- Thermochemistry

الكيمياء الحرارية: تهتم بدراسة الطاقة المنتقلة كحرارة (الممتصة أو المنبعثة من النظام إلى المحيط) خلال التفاعل الكيميائي. وهي تعد أحد تطبيقات الترموديناميك في الكيمياء، مثال ذلك احتراق الغذاء واحتراق الوقود.

Thermochemistry is one of the principal applications of thermodynamics in chemistry. Thermochemical data provide a way of assessing the heat output of chemical reactions, including those involved with the combustion of fuels and the consumption of foods. The data are also used widely in other chemical applications of thermodynamics.

#### السؤال هنا ما هي الفكرة من دراسة الكيمياء الحرارية؟

الجواب ببساطة هو إنَّ المحتوى الحراري للتفاعلات تشترك في تزويدنا بمعلومات عن التفاعل الكيميائي قيد الدراسة.

إذن ما هو المطلوب للحصول على المحتوى الحراري للتفاعلات؟

للحصول على المطلوب، يجب معرفة التغيرات بدرجات الحرارة وبالتالي معرفة السعات الحرارية للتفاعلات قيد الدراسة.

السعات الحرارية تساعدنا في قياس كمية الطاقة الحرارية المكتسبة أو المفقودة ( $q$ ) للتفاعل الكيميائي، والتي من خلالها يمكن معرفة التغير بالطاقة الداخلية إن كان التغير يحدث تحت حجم ثابت، أو معرفة التغير بالمحتوى الحراري إن كان التغير يحدث تحت ضغط ثابت. وعلى العكس عند معرفة قيمة كلاً من  $\Delta H$  و  $\Delta U$  يمكن الحصول على قيمة  $q$ .

وبالرجوع إلى الفصل الثاني، حيث تم تصنيف التفاعلات على إنَّها تفاعلات باعثة للحرارة (**Exothermic**) حيث تكون قيمة ( $\Delta H = -$ ) وتفاعلات ماصة للحرارة (**Endothermic,  $\Delta H = +$** ). ويمكن تلخيصها بالشكل التالي:

**Exothermic (exenthalpic) process:  $\Delta H < 0$ , at 1 atm.**

**Endothermic (endenthalpic) process:  $\Delta H > 0$ , at 1 atm.**

#### 3-1 Standard enthalpy changes

التغيرات في المحتوى الحراري عادة تؤخذ للعمليات التي تحدث عند الظروف القياسية وبذلك يسمى بالمحتوى الحراري القياسي ويرمز له بالرمز ( $\Delta H^\ominus$ )، وتتمثل الظروف القياسية بدرجة الحرارة المحددة لتلك المادة المراد

متابعة المحتوى الحراري لها حينما تكون بصيغتها النقية وتحت ضغط (1 atm).  
على سبيل المثال، الحالة القياسية للإيثانول السائل عند درجة حرارة 298 K تتمثل بالإيثانول السائل النقي عند درجة حرارة 298 K و ضغط مقداره 1 atm. أما الحالة القياسية للحديد الصلب عند درجة حرارة 500 K فتتمثل بالحديد الصلب النقي عند درجة حرارة 500 K و ضغط مقداره 1 atm.

أما التغيرات في المحتوى الحراري للتفاعلات أو العمليات الفيزيائية فتتمثل بالفرق بين المواد الناتجة في الحالة القياسية والمواد المتفاعلة في الحالة القياسية وكلاً منها يجب أن تقاس عند درجة الحرارة المحددة أو المعينة.

An example of a standard enthalpy change is the standard enthalpy of vaporization,  $\Delta_{\text{vap}} H^{\ominus}$ , which is the enthalpy change per mole of molecules when a pure liquid at 1 bar vaporizes to a gas at 1 bar, as in:



وكما نلاحظ من المثال أعلاه أنّ درجة الحرارة القياسية قد تكون أية درجة حرارية يحدث عندها التفاعل، ولكن المعتاد هو أن تكون قيمة درجة الحرارة المستخدمة في الظروف القياسية هي 298 K أي (25 °C).

## 3-2 Types of enthalpy changes

### 3-2-1 Enthalpies of Physical changes

ويرمز للمحتويات الحرارية في حالة التغيرات الفيزيائية كالآتي:

- A-  $\Delta_{\text{trs}} H^{\ominus}$ , standard enthalpy of transition.
- B-  $\Delta_{\text{vap}} H^{\ominus}$ , standard enthalpy of vaporization.
- C-  $\Delta_{\text{fus}} H^{\ominus}$ , standard enthalpy of fusion, the standard molar enthalpy change accompanying the conversion of a solid to a liquid, as in



- D-  $\Delta_{\text{sub}} H^{\ominus}$ , standard enthalpy of sublimation, for example, the conversion of a solid to a vapour can be pictured either as occurring by sublimation (the direct conversion from solid to vapour),



or as occurring in two steps, first fusion (melting) and then vaporization of the resulting liquid:



Over all



وكما موضح في المخطط (الشكل رقم 3-1) التالي:

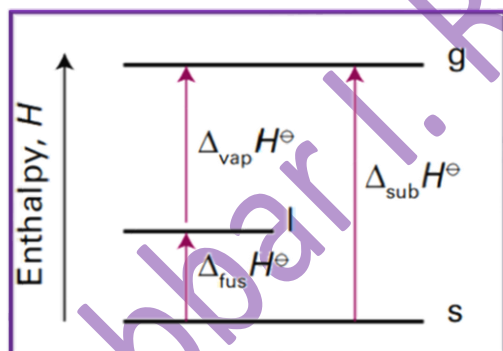
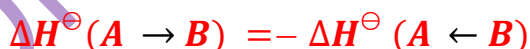


Figure 3-1: Conversion of solid to liquid, (sublimation) in one step or in two steps.

من الشكل (3-1) وكذلك من المعادلة الأخيرة نلاحظ أن قيمة المحتوى الحراري لعملية الانصهار ( $\Delta_{fus}H^{\ominus}$ ) تكون موجبة، لذلك تكون قيمة المحتوى الحراري لعملية التسامي ( $\Delta_{sub}H^{\ominus}$ ) أكبر من قيمة المحتوى الحراري لعملية

التبخير ( $\Delta_{vap}H^{\ominus}$ ) عند درجة الحرارة المعطاة. **لماذا؟ Homework-1**

وبما إنَّ المحتوى الحراري هو دالة حالة، عليه عند عكس العملية المطلوبة نحصل على نفس القيمة للمحتوى الحراري ولكن بإشارة معاكسة مثال ذلك المعادلة الكيميائية التالية:



For instance, because the enthalpy of vaporization of water is  $+44 \text{ kJ mol}^{-1}$  at 298 K, the enthalpy of condensation of water vapour at that temperature is  $-44 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

وكما موضح أيضاً في المخطط (الشكل 3-2) التالي:

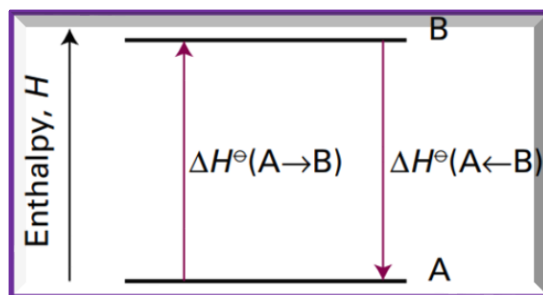


Figure 3-2: Change the signal of enthalpy because of the change in the direction of the process.

### 3-2-2 Enthalpies of chemical changes

هنالك طريقتين لمتابعة التغير في المحتوى الحراري المصاحب للتفاعل الكيميائي:

الطريقة الأولى: كتابة المعادلة الكيميائية الحرارية، أي المعادلة الكيميائية المصاحبة للتغير بالمحتوى الحراري القياسي، وكما موضح في المثال الذي يخص عملية احتراق غاز الميثان نلاحظ أنَّ القيمة القياسية للمحتوى الحراري تشير الى احتراق 1 mol من غاز CH<sub>4</sub> النقي، وتحت ضغط 1 atm يتفاعل الميثان كلياً مع 2 mol من غاز O<sub>2</sub> النقي لانتاج 1 mol من غاز CO<sub>2</sub> النقي و 2 mol من H<sub>2</sub>O كسائل نقي تحت ضغط 1 atm ودرجة حرارة 298.15 K



الطريقة الثانية: وفيها يمكن كتابة المعادلة الكيميائية بصيغة المحتوى الحراري القياسي للتفاعل و يرمز له  $\Delta_r H^\ominus$  (standard enthalpy of reaction)، كما في تفاعل حرق الميثان أعلاه، ويمكن توضيحه كما في أدناه:

For a reaction of the form  $2A + B \rightarrow 3C + D$  the standard reaction enthalpy would be

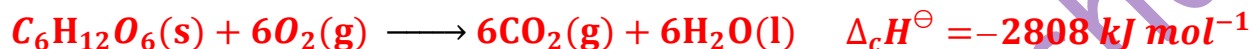
$$\Delta_r H^\ominus = \{3H_m^\ominus(\text{C}) + H_m^\ominus(\text{D})\} - \{2H_m^\ominus(\text{A}) + H_m^\ominus(\text{B})\}$$

حيث  $\Delta_r H_m^\ominus$  تمثل المحتوى الحراري القياسي المولاري للأصناف عند درجة الحرارة المتطلبة لاجراء ذلك التفاعل. من المعادلة الأخيرة يمكن كتابة المعادلة الرياضية الخاصة بإيجاد  $\Delta_r H_m^\ominus$  وهي كالتالي:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Products}} nH_m^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} nH_m^\ominus, \text{SRE} \quad (3-1)$$

Some standard reaction enthalpies have special names and significance. For instance, the standard enthalpy of combustion,  $\Delta_c H^\ominus$ , is the standard reaction enthalpy for the complete oxidation of an organic compound to CO<sub>2</sub> gas and liquid H<sub>2</sub>O if the compound contains C, H, and O, and to N<sub>2</sub> gas if N is also present.

مثال على المحتوى الحراري القياسي للاحتراق هو حرق الكلوكوز وكما موضح في الفاعل التالي:



من التفاعل أعلاه يمكن القول أن حرق مول واحد من الكلوكوز تحت الظروف القياسية (298 K) يعمل على تحرر طاقة حرارية مقدارها 2808 kJ، والجدول التالي يوضح قيم المحتوى الحراري القياسية لتفاعلات الاحتراق والتكوين للمركبات العضوية عند درجة حرارة (298 K):

Table 3-1: Standard enthalpies of formation and combustion of organic compounds at 298 K

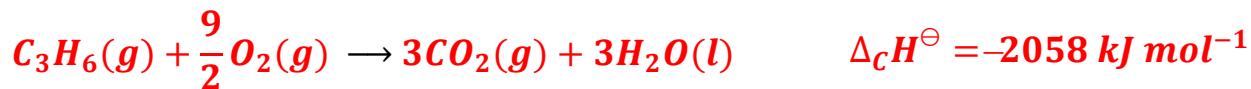
	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+49.0	-3268
Ethane, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.7	-1560
Glucose, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1274	-2808
Methane, CH <sub>4</sub> (g)	-74.8	-890
Methanol, CH <sub>3</sub> OH(l)	-238.7	-721

### 3-3 Hess's law

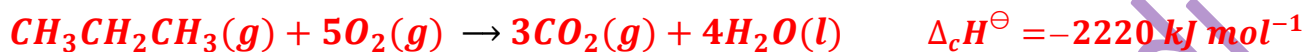
يطلق على التطبيق العملي للقانون الأول للثرموديناميك (قانون حفظ الطاقة) بقانون هس والذي ينص على أن التغيرات الكلية للطاقة للتفاعل الرئيسي يساوي مجموع التغيرات في الطاقة للتفاعلات الفردية والمكونة للتفاعل الكلي (الرئيسي). وبذلك فإنَّ التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل الرئيسي يمثل مجموع المحتوى الحراري للتفاعلات الفرعية. مثال ذلك هدرجة البروين:

تكمُن أهمية قانون هس في إمكانية الحصول على المعلومات ( $\Delta_r H^\ominus$ ) التي تخص التفاعل الرئيسي (قيد الاهتمام) والتي يصعب الحصول عليها بشكل مباشر، حيث يمكن ذلك من خلال جمع المعلومات من التفاعلات الفرعية

**Example 1:** The combustion reaction is



Calculate the standard enthalpy of combustion of propene.



**Solution:**

التفاعل الخاص باحتراق البروبين يمكن إعادة إنشائه من خلال مجموع التفاعلات والموضحة في الجدول التالي:

Table 3-2: Standard reaction enthalpies of propene at 298 K.

	$\Delta_r H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
$C_3H_6(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$	-124
$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$	-2220
$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	+286
$C_3H_6(g) + \frac{9}{2}O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l)$	-2058

**Example 2:**



**Solution 2:**



**Homework 2:** Using enthalpy heats of reaction data available in the reaction 1 & 2, find the  $\Delta H^\ominus$  of the net reaction.

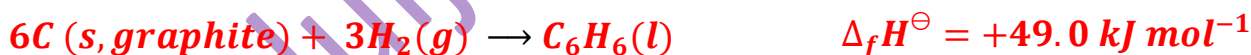


### 3-4 Standard enthalpies of formation ( $\Delta_f H^\ominus$ )

محتوى التكوين القياسي: يعرف بأن المحتوى الحراري لتكوين مول واحد من المادة من عناصرها الأساسية (Reference state) التي تكون في الحالة الأساسية (المستقرة) لها عند درجة الحرارة المحددة وضغط 1 atm.

على سبيل المثال عند درجة حرارة 298 K الحالة الأصلية للنيتروجين هو جزيئات غاز  $\text{N}_2$ ، وكذلك للزئبق حيث حالته الأصلية هو سائل الزئبق، وللكربون هو الكرافيت، وللقصدير يكون على هيئة معدن أبيض، ويستثنى من ذلك الفسفور الأبيض، حيث حالة الفسفور هذه تكون غير مستقرة ولكنها شائعة الاستعمال كون هذه المادة تنتج بشكل كثير عوضاً عن بقية أصناف الفسفور.

إنثالبات التكوين يعبر عنها بوحدة المول من الجزيئات أو الأيونات للمركب، فعلى سبيل المثال إنثالبي التكوين للبيزن السائل عند 298 K يمكن معرفته من خلال التفاعل التالي:



**ملاحظة:** إنثالبات التكوين للمواد المكونة من عناصرها الأساسية في حالتها المستقرة تساوي صفر وعند جميع درجات الحرارة. حيث إنَّ السبب في ذلك يعود إلى أنها قد كونها الخالق سبحانه، أي موجدة طبيعياً على هذه الهيئة. ومن الأمثلة على النوع أعلاه، موضح في التفاعل التالي:



وكما موضح في الجدول (3-3) والجدول (3-4) التاليين:

Table 3-3: Standard enthalpies of formation of inorganic compounds at 298 K

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
H <sub>2</sub> O(l)	-285.83
H <sub>2</sub> O(g)	-241.82
NH <sub>3</sub> (g)	-46.11
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	+50.63
NO <sub>2</sub> (g)	+33.18
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	+9.16
NaCl(s)	-411.15
KCl(s)	-436.75

Table 3-4: Standard enthalpies of formation of organic compounds at 298 K

	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+49.0
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (l)	-156
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238.66
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH(l)	-277.69

**Example 3:** Using enthalpy heats of formation data from your reference, find the  $\Delta_r H^\ominus$  of the following reaction.



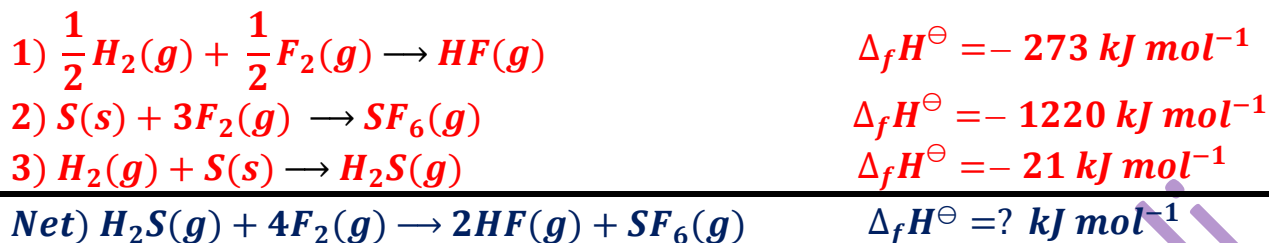
**Solution 3:**

$$\Delta_f H^\ominus = \sum_{\text{Products}} nH^\ominus_m - \sum_{\text{Reactants}} nH^\ominus_m, \text{SRE} \quad (3-1)$$

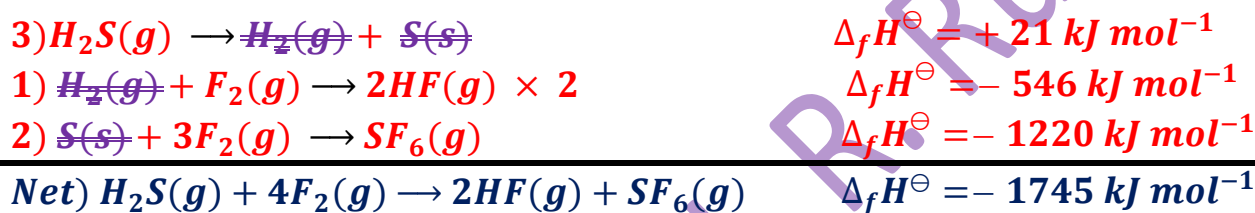
$$\Delta_r H^\ominus = [4\Delta_f H^\ominus(\text{NO}) + 6\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O})] - [4\Delta_f H^\ominus(\text{NH}_3) + 5\Delta_f H^\ominus(\text{O}_2)]$$

$$\Delta_r H^\ominus = -906 \text{ kJ}$$



Example 4:Solution 4:

1- نستخدم طريقة هس لموازنة التفاعلات ومن ثم معرفة قيم إنثالي التكوين للتفاعل وكما يلي:

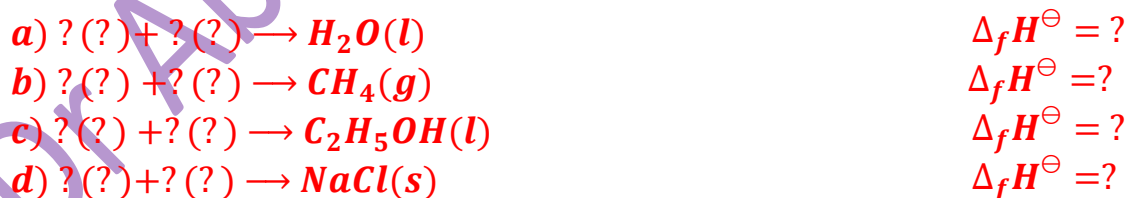


2- نستخدم طريقة حساب إنثالي التفاعل وكما يلي: (homework 3)

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Products}} nH_m^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} nH_m^\ominus, \text{SRE} \quad (3-1)$$

Homework 4: Write reactions for the formation of (a) H<sub>2</sub>O (b) CH<sub>4</sub> (c) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and (d)

NaCl.



*End of 1<sup>st</sup> lecture*

### 3-4-1 Heat of solution

أما في المحاليل فإنَّ محتوى التكوين الحراري القياسي للأيونات في المحلول له عقبة خاصة، بسبب أنَّه من المستحيل تحضير محلول يحتوي سواءً أيونات موجبة أو سالبة لوحدها. ولتجاوز مثل هكذا عقبة يتم من خلال التعرف على أيون واحد مثل أيون الهيدروجين المعروف (الشائع) والذي له محتوى التكوين القياسي مساوي إلى صفر عند جميع درجات الحرارة.

$$\Delta_f H^\ominus (H^+, aq) = 0, \text{ ions in solution [convention]}$$

مثال ذلك، قيمة إنثالي التكوين HBr (aq) هي  $-122 \text{ kJ mol}^{-1}$  - بذلك يمكن وصف القيمة الكلية بالنسبة إلى تكوين  $\text{Br}^-(aq)$ , and  $\Delta_f H^\ominus (\text{Br}^-, aq) = -122 \text{ kJ mol}^{-1}$  وهذه القيمة على سبيل المثال تكون مصاحبة لإنثالي التكوين القياسي AgBr(aq)، والتي تحدد قيمة محتوى التكوين لأيون  $(\text{Ag}^+, aq)$ ، بذلك يمكن معرفة القيمة الحقيقية محتوى التكوين للأيونات من خلال معرفة إنثالي التكوين المحدد للمادة الأساس المكونة للأيون والتي يتم اختيارها بحيث أن أحد أيوناتها يُكون إنثالي التكوين القياسي له وعلى سبيل المثال  $H^+ (aq) = \text{zero}$ . عليه لتفاعل ما فإنَّ المواد المتفاعلة تتفكك (unforming) إلى عناصرها الأساسية (Reference state)، ومن ثم تتحد هذه العناصر لتكون (forming) المادة الناتجة، بذلك فإنَّ قيمة  $\Delta_r H^\ominus$  للتفاعل الكلي هو ناتج جمع المحتويات الحرارية للمواد المتفككة والمكونة بسبب أن المواد المتفككة تكون في اتجاه معاكس للمواد المتكونة أي إنَّ المحتوى الحراري للمواد المتفككة هي سالبة مقابل المواد المتكونة (الموجبة)، عليه يمكن حساب محتوى التكوين الحراري للمواد ولأي تفاعل من خلال استخدام المعادلة (3-1) التالية.

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu \Delta_f H^\ominus_m - \sum_{\text{Reactants}} \nu \Delta_f H^\ominus_m, \text{SRE} \quad (3-2)$$

حيث  $\nu$  تمثل العلاقة الكمية بين عدد المولات (كتل المواد) لمختلف المواد المتفاعلة والناتجة في التفاعل الكيميائي، حيث إنَّ كل من المحتويات الحرارية [المتفككة (المتفاعلة) والمكونة (الناتجة)] للأنصاف تضرب في  $\nu$  وكما في المعادلة (3-2). المخطط (الشكل 3-3) التالي يمثل التطبيق العملي للمعادلة (3-2).

**Example 5:** The standard enthalpy of the following reaction is calculated according to equation (3-2)



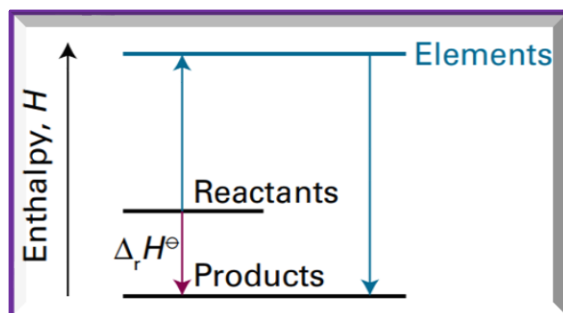


Figure 3-3: Shows enthalpies of unforming and forming elements.

### Solution 5:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Products}} v \Delta_f H^\ominus_m - \sum_{\text{Reactants}} v \Delta_f H^\ominus_m, \text{SRE} \quad (3-2)$$

$$\Delta_r H^\ominus = [\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2, l) + 4\Delta_f H^\ominus(\text{N}_2, g)] - [2\Delta_f H^\ominus(\text{HN}_3, l) + 2\Delta_f H^\ominus(\text{NO}, g)]$$

$$\Delta_r H^\ominus = [-187.78 + 4(0)] \text{kJ mol}^{-1} - [2(264.0) + 2(90.25)] \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -896.3 \text{kJ mol}^{-1}$$

**Example 6:** Calculate  $\Delta_{\text{sol}} H^\ominus$  for NaCl (s) using the following heats of formation, (NaCl(s) = -411 kJ mol<sup>-1</sup>), (Na<sup>+</sup>(aq) = -240 kJ mol<sup>-1</sup>) and (Cl<sup>-</sup>(aq) = -167 kJ mol<sup>-1</sup>)

### Solution 6:



$$\Delta_{\text{sol}} H^\ominus = \sum_{\text{Products}} n H^\ominus_m - \sum_{\text{Reactants}} n H^\ominus_m$$

$$\Delta_{\text{sol}} H^\ominus = [\text{Na}^+ + \text{Cl}^-] - [\text{NaCl}]$$

$$\Delta_{\text{sol}} H^\ominus = [-240 + (-167)] \text{kJ mol}^{-1} - [-411] \text{kJ mol}^{-1} = +4 \text{kJ mol}^{-1}$$

### 3-5 Heat of Neutralization

وهي الحرارة الناتجة من تعادل مول واحد من الحامض مع مول واحد من القاعدة لإنتاج مول واحد من الماء. حيث وجد أنه في حالة المحاليل المخففة أنّ حرارة التفاعل للقواعد القوية مثل NaOH or KOH مع الحوامض القوية مثل HCl or HNO<sub>3</sub> لا تعتمد على طبيعة الحامض أو القاعدة ويعزى ثبوت قيمة حرارة التعادل إلى التأين التام للحوامض القوية والقواعد القوية وتكوين الأملاح نتيجة التعادل، لذا فعند إضافة محلول مخفف من حامض قوي إلى محلول مخفف من قاعدة قوية فإنّ التفاعل الوحيد الذي يحدث هو التالي:



وعند تعادل محلول مخفف من حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة فإنّ حرارة التعادل تكون أقلّ نوعاً ما بسبب امتصاص كمية كبيرة من الحرارة اللازمة لتفكك الحامض الضعيف أو القاعدة الضعيفة، أي إنّ الحرارة اللازمة لتعادل الحامض الضعيف مع القاعدة القوية تمثل حاصل جمع حدين، الأول يمثل الحرارة اللازمة لتفكك الحامض، والثاني يمثل تعادل الأيونات في المحلول.

مثال على تفاعل حامض قوي مثل HCl مع قاعدة قوية مثل NaOH يؤدي إلى إنتاج الماء مع تحرر طاقة بمقدار  $\Delta H = -55 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، إنّ السبب في تحرر هذه الكمية من الطاقة يعود إلى أنّ الطاقة المتطلبة لتكوين الماء تكون أقلّ من الطاقة المتحررة نتيجة لتفاعل الحامض مع القاعدة. الشكل (3-4)، يوضح المعادلة الكيميائية الخاصة بهذا التفاعل.

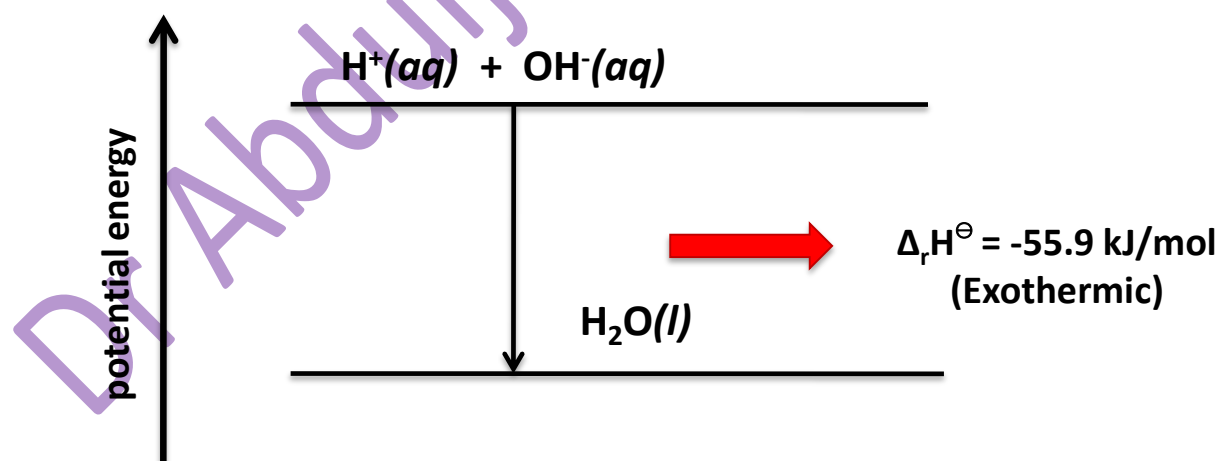


Figure 3-4: Exothermic reaction (energy released) as a result of the reaction between HCl & NaOH.

### 3-6 The temperature dependence of reaction enthalpies

تقاس العديد من المحتويات الحرارية القياسية للتفاعلات عند درجات حرارية مختلفة، ولكن عند عدم توفر المعلومة الخاصة بالمحتوى الحراري عند الدرجة الحرارية المحددة، يتم حسابها من خلال السعات الحرارية (Revise\_Chapter\_2\_Thermodynamics\_Heat capacities) أو من خلال المحتوى الحراري القياسي المحسوب عند درجة حرارية أخرى، (Revise\_Enthalpies of physical and chemical changes).

❖ حساب حرارة التفاعل من خلال السعات الحرارية هو أكثر دقة من حسابها من خلال المحتوى الحراري عند درجات الحرارة المرتفعة تحت ضغط ثابت. عليه فإن حساب حرارة التفاعل بشكل غير مباشر من خلال السعة الحرارية هو أفضل من حسابها بطريقة مباشرة من خلال المحتوى الحراري للتفاعل.

وفقاً لما ذكر يمكن حساب المحتوى الحراري لأي تفاعل كيميائي من خلال السعة الحرارية وذلك بتطبيق المعادلة (2-33).

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (2-33)$$

الشكل (3-5)، يوضح تأثير درجة الحرارة على المواد المتفاعلة والنتيجة من أجل معرفة التغير في المحتوى الحراري للمواد المتفاعلة والنتيجة. عليه من خلال المعادلة أعلاه يمكن متابعة أن زيادة درجة الحرارة من  $T_1$  إلى  $T_2$  يعمل على تغير المحتوى الحراري من  $H_1$  إلى  $H_2$  وحسب المعادلة التالية:

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (3-3)$$

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (3-4)$$

المعادلة أعلاه تطبق على كل مادة في المعادلة الكيميائية، عليه عند حساب المحتوى الحراري في الظروف القياسية تسمى المعادلة أعلاه بقانون كيرشوف وكما مبين في المعادلة التالية:

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT, \text{Kirchhoff's law} \quad (3-5)$$

حيث  $\Delta_r C_p^\ominus$  تمثل الفرق في السعات الحرارية للمواد الناتجة والمتفاعلة تحت الظروف القياسية، والتي يمكن الحصول عليها من المعاملات المولارية (*stoichiometric coefficients*) الموجودة في المعادلة (3-6):

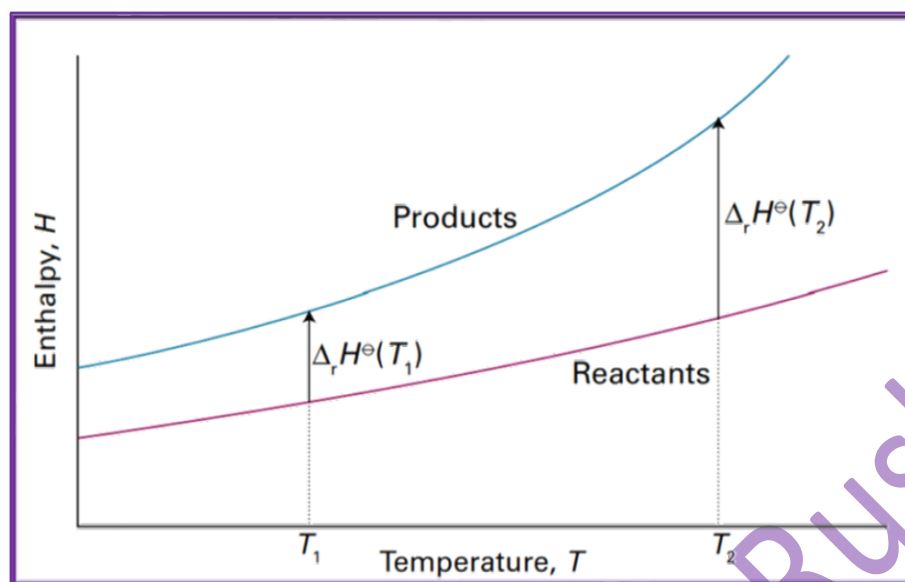


Figure 3-5: Shows the measurements of enthalpies of reactions through the change in the temperature.

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu C_{p,m}^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu C_{p,m}^\ominus \quad (3-6)$$

**Example 7:** The standard enthalpy of formation of  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  at 298 K is  $-241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Estimate its value at  $100^\circ\text{C}$  given the following values of the molar heat capacities at constant pressure:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ :  $33.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $\text{H}_2(\text{g})$ :  $28.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $\text{O}_2(\text{g})$ :  $29.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Assume that the heat capacities are independent of temperature.

**Solution 7:** The reaction of this example is as following:



$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu C_{p,m}^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu C_{p,m}^\ominus \quad (3-6)$$

$$\Delta_r C_p^\ominus = C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - [C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2, \text{g})]$$

$$\Delta_r C_p^\ominus = -9.94 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

It then follows that

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \Delta_r C_p^\ominus \Delta T, \text{ Kirchoff's law} \quad (3-5)$$

$$\Delta_r H^\ominus(373 \text{ K}) = -241.82 \text{ kJ mol}^{-1} + (75 \text{ K}) \times (-9.94 \text{ J mol}^{-1})$$

$$\Delta_r H^\ominus(373 \text{ K}) = -242.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Homework 5:** Estimate the standard enthalpy of formation of cyclohexane, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(l), at 400 K from the data in Table (3-4) and heat capacity is 156.7 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

### 3-7 Bond energies (Bond enthalpies)

أحد الأمور المهمة في الكيمياء الحرارية، هو معرفة طاقات الأواصر سواء كانت متكسرة أو متكونة نتيجة لحدوث تفاعلٍ ما. فعند تفاعل المادة A على سبيل المثال مع المادة B لتكوين المادة C، يحدث تكسر للأواصر بين ذرات المادة A و يحدث نفس الشيء للمادة B وبالمقابل سوف تتكون أواصر جديدة للمادة C. عليه سوف نحتاج إلى حساب الطاقة اللازمة لكسر الأصرة بين ذرتين لكلٍ من المادتين المتفاعلتين A و B، وكذلك نحتاج إلى حساب الطاقة اللازمة لتكوين الأصرة بين ذرتين من المادة C. حيث إنَّ طاقة الأصرة هذه تتمثل بالمحتوى الحراري لكلٍ من نوع الأصرتين. مثال بسيط على ما ذكر في أعلاه تكون غاز الميثان والذي له محتوى حراري بمقدار -74.81 kJ mol<sup>-1</sup>، وكما موضح في التفاعل الكيميائي التالي:



مثال آخر تكون غاز الأمونيا NH<sub>3</sub> كما في المعادلة التالية



في هذه الحالة يمكن ملاحظة أن آصرة واحدة من N<sub>2</sub> تتفاعل مع ثلاثة أواصر من 3H<sub>2</sub> لتكوين ستة أواصر من غاز الأمونيا، ولإجل حساب طاقة الأصرة لآصرة المعينة مثل N-H، يمكن ذلك من خلال المحتوى الحراري للتفاعل

الكيميائي ومن ثم يتم حساب المحتوى الحراري للتفاعل الكلي من خلال المعادلة (3-1) ولكن بعد إعادة ترتيب المعادلة من جديد وكالآتي:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Reactant}} n H^\ominus - \sum_{\text{Products}} n H^\ominus \quad (3-7)$$

السبب في إعادة ترتيب المعادلة يعود إلى أن إنثالبي كسر الأصرة يكون موجباً (Endothermic) أما إنثالبي تكوين الأصرة فيكون سالباً (Exothermic). عليه رياضياً تصبح إشارة المواد الناتجة سالبة في المعادلة (3-7) والمواد المتفاعلة موجبة.

**Example 8:** Hydrogen gas reacts with chlorine gas to produce hydrochloric acid. Estimate the enthalpy of formation of 1 mol of HCl using the average bond dissociation energies listed in the table below (3-5):

Table 3-5: Bond energies of HCl production.

H-H	432 kJ mol <sup>-1</sup>
Cl-Cl	239 kJ mol <sup>-1</sup>
H-Cl	427 kJ mol <sup>-1</sup>

**Solution 8:**



$$\Delta_r H^\ominus = \left( \frac{1}{2} H - H + \frac{1}{2} Cl - Cl \right) - 1(H - Cl)$$

$$\Delta_r H^\ominus = \left[ \left( \frac{1}{2} 432 \right) + \frac{1}{2} (239) - 1(427) \right] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -91.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



**Homework 6:** Estimate the enthalpy of combustion of methane using the average bond dissociation energies in the table listed below (3-6):

Figure 3-6: Bond energies of methane gas production.

C-H	413 kJ mol <sup>-1</sup>
O=O	495 kJ mol <sup>-1</sup>
C=O	745 kJ mol <sup>-1</sup>
O-H	467 kJ mol <sup>-1</sup>

2<sup>nd</sup> Lecture And The End of Chapter Three