

### 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 متابعتها 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,  $\Delta_{vap} H^\ominus$ , 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 كالاتي:

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



D-  $\Delta_{sub}H^\ominus$ , 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:

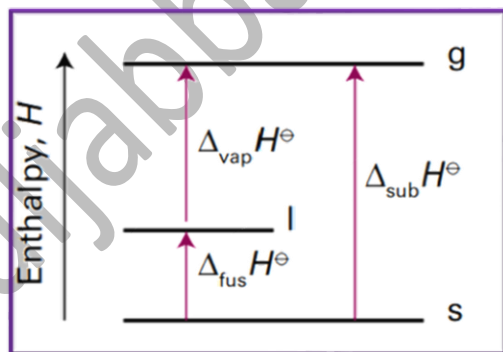
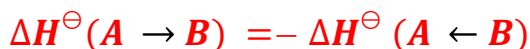


Figure 3-1: Conversion of solid to liquid, (sublimation) in one step or in two steps.

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 إن 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 kJ mol<sup>-1</sup> at 298 K, the enthalpy of condensation of water vapour at that temperature is -44 kJ mol<sup>-1</sup>.

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

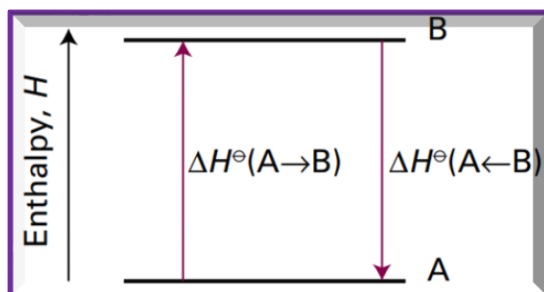


Figure 3-2: Change the signal of enthalpy because of the change in the direction of the process.

### 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 أنّ 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

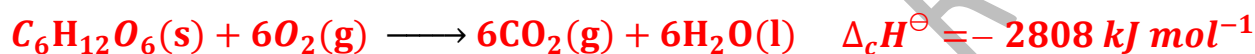
$$\Delta_r H^\ominus = \{3H^\ominus_m(\text{C}) + H^\ominus_m(\text{D})\} - \{2H^\ominus_m(\text{A}) + H^\ominus_m(\text{B})\}$$

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

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

**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 التفاعل 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*

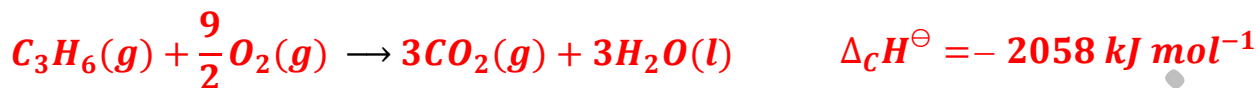
	$\Delta_f H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
Benzene, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+49.0	-3268
Ethane, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.7	-1560
Glucose, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1274	-2808
Methane, CH <sub>4</sub> (g)	-74.8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

### 3-3 Hess's law

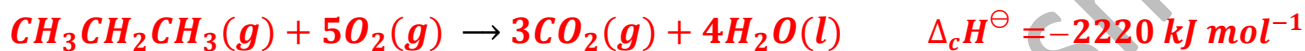
يطلق على التطبيق العملي للقانون الأول للثرموديناميك (قانون حفظ الطاقة) بقانون هس والذي ينص على أن التغيرات الكلية للطاقة للتفاعل الرئيسي يساوي مجموع التغيرات في الطاقة للتفاعلات الفردية والمكونة للتفاعل الكلي (الرئيسي). وبذلك فإنَّ التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل الرئيسي يمثل مجموع المحتوى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

تكمّن 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.

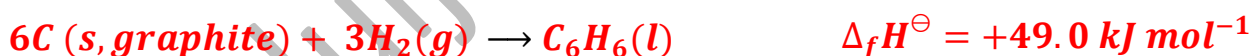


### 3-4 Standard enthalpies of formation ( $\Delta_f H^\ominus$ )

محتوى التكوين القياسي: يعرف بأنَّ 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  $N_2$ ، 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 للبيزين 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 موجودة 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.



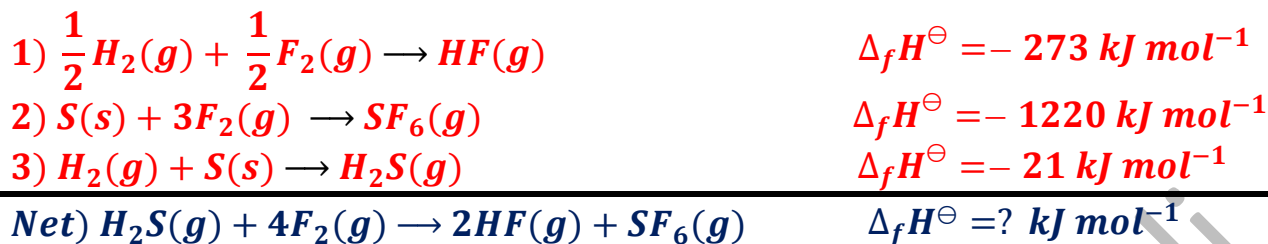
**Solution 3:**

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

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

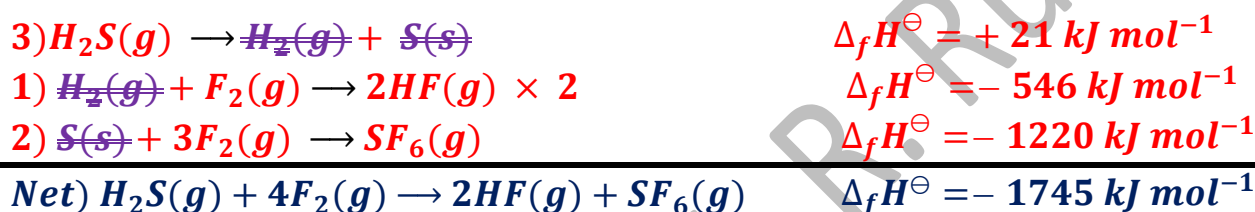
$$\Delta_r H^\ominus = -906 \text{ kJ}$$

**Example 4:**



**Solution 4:**

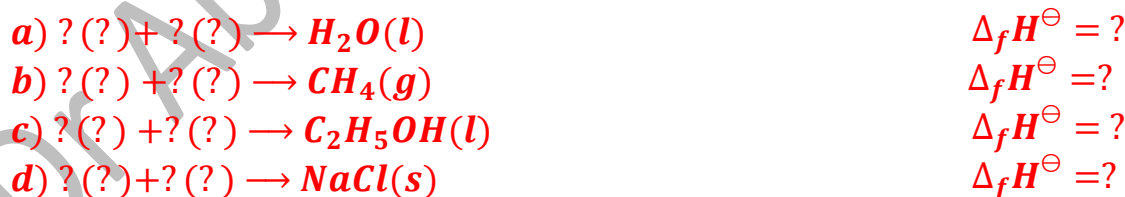
1- نستخدم طريقة هس لموازنة التفاعلات ومن ثم معرفة قيم إنثالي التكوين للتفاعل وكما يلي:



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

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

**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 the 1<sup>st</sup> lecture of Chapter Three**