3- Thermochemistry



الكيمياء الحرارية: تهتم بدراسة الطاقة المنتقلة كحرارة (الممتصة أو المنبعثة من النظام إلى المحيط) خلال التفاعل الكيميائي. وهي تعد أحد تطبيقات الثرموديناميك 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 االكيميائي 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 حجمٍ ثابت، أو معرفة التغير بالمحتوى الحراري إن كان التغير يحدث تحت ضغطٍ ثابت. وعلى العكس عند معرفة قيمة كلاً من ΔH و ΔU يمكن الحصول على قيمة q.

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

Exothermic (*Exenthalpic*) process: ΔH < 0, at 1 atm.

Endothermic (*Endenthalpic*) process: ΔH > 0, at 1 atm.

Dr.Abduljabbar I.R. Rushdi

3-1 Standard enthalpy changes

التغيرات في المحتوى الحراري عادة تؤخذ للعمليات التي تحدث عند الضروف قياسية وبذلك يسمى بالمحتوى الحراري القياسي ويرمز له بالرمز ($\Delta H^{\ominus}$)، **وتتمثل الضروف 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, $\Delta_{vap}H^{\ominus}$, 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:

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{vap}H^{\ominus}(373\ k) = +40.66\ kJ\ mol^{-1}$$

وكما نلاحظ من المثال أعلاه أنَّ درجة الحرارة القياسية قد تكون أية درجة حرارية يحدث عندها التفاعل، ولكن المعتاد هو أن تكون قيمة درجة الحرارة المستخدمة في الضروف القياسية هي 298 K أي (25 ^{o}C).

3-2 Types of enthalpy changes

3-2-1 Enthalpies of Physical changes

ويرمز للمحتويات الحرارية في حالة التغيرات الفيزيائية كالآتي:

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**

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta_{fus}H^{\ominus}(273\ k) = +6.01\ kJ\ mol^{-1}$$

Dr.Abduljabbar I. R. Rushdi

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),

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(v) \qquad \Delta_{sub}H^{\ominus}$$

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

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta_{fus}H^{\ominus}$$

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{vap}H^{\ominus}$$

Over all

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(v) \qquad \Delta_{sub}H^{\ominus} = \Delta_{fus}H^{\ominus} + \Delta_{vap}H^{\ominus}$$

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

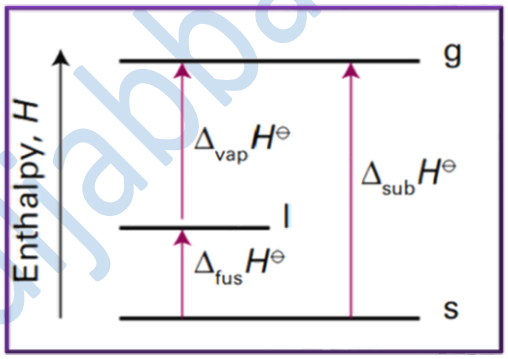

Figure 3-1: Conversation of solid to liquid, (sublimation) in one step or in two steps.

من الشكل (3-1) وكذلك من المعادلة الأخيرة نلاحظ أن قيمة المحتوى الحراري لعملية الانصار ($\Delta_{fus}H^{\ominus}$) تكون موجبة، لذلك تكون قيمة المحتوى الحراري لعملية التسامي ($\Delta_{sub}H^{\ominus}$) أكبر من قيمة المحتوى الحراري لعملية التبخر ($\Delta_{vap}H^{\ominus}$) عند درجة الحرارة المعطاة. ***Homework-1*** **لماذا؟**

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:

$$\Delta H^{\ominus}(A \rightarrow B) = -\Delta H^{\ominus}(A \leftarrow B)$$

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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

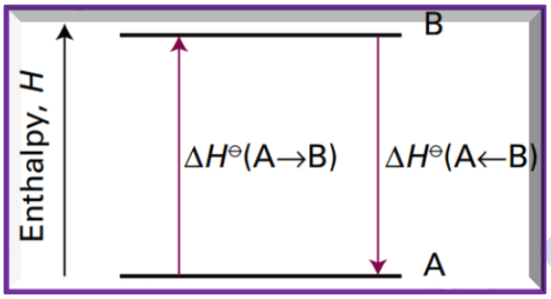

Figure 3-2: Change the signal of enthalpy because of the change in the direction of the process.

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 االذي يخص عملية احتراق غاز الميثان نلاحظ أنَّ القيمة القياسية للمحتوى الحراري تشير الى احتراق 1 mol من غاز CH_4 النقي، وتحت ضغط 1 atm يتفاعل الميثان كلياً مع 2 mol من غاز O_2 النقي لانتاج 1 mol من غاز CO_2 النقي و 2 mol من H_2O كسائل نقي تحت ضغط 1 atm ودرجة حرارة 298.15 K.

$$\mathbf{CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)} \qquad \mathbf{\Delta_r H^{\ominus} = -890.3\ kJ\ mol^{-1}}$$

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

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

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

حيث $\mathbf{\Delta_r H^{\ominus}{}_m}$, تمثل المحتوى الحراري القياسي المولاري للأصناف عند درجة الحرارة المتطلبة لاجراء ذلك التفاعل. من المعادلة الأخيرة يمكن كتابة المعادلة الرياضية الخاصة بايجاد $\mathbf{\Delta_r H^{\ominus}{}_m}$ و هي كالتالي:

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

Some standard reaction enthalpies have special names and significance. For instance, the standard enthalpy of combustion, **$\Delta cH^{\ominus}$**, is the standard reaction enthalpy for the complete oxidation of an organic compound to CO_2 gas and liquid H_2O if the compound contains C, H, and O, and to N_2 gas if N is also present.

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

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \quad \Delta_c H^{\ominus} = -2808\ kJ\ mol^{-1}$$

من التفاعل أعلاه يمكن القول أن حرق مول واحد من الكلوكوز تحت الضروف القياسية (298 K) يعمل على تحرر طاقة حرارية مقداها **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

	$\Delta_f H^{\ominus}/(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta_c H^{\ominus}/(kJ\ mol^{-1})$
Benzene, $C_6H_6(l)$	+49.0	−3268
Ethane, $C_2H_6(g)$	−84.7	−1560
Glucose, $C_6H_{12}O_6(s)$	−1274	−2808
Methane, $CH_4(g)$	−74.8	−890
Methanol, $CH_3OH(l)$	−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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

الكلي (الرئيسي). وبذلك فإنَّ التغير في المحتوى الحراري القياسي للتفاعل الرئيسي يمثل مجموع المحتوى الحراري للتفاعلات الفرعية. مثال ذلك هدرجة البروبين:

تكمن أهمية قانون هس في أمكانية الحصول على المعلومات ($\Delta_rH^\ominus$) 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**

$$C_3H_6(g) + \frac{9}{2}O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(l) \qquad \Delta_cH^\ominus = -2058\ kJ\ mol^{-1}$$

Calculate the standard enthalpy of combustion of propene.

$$CH_2 = CHCH_3(g) + H_2(g) \longrightarrow CH_3CH_2CH_3(g) \qquad \Delta_rH^\ominus = -124\ kJ\ mol^{-1}$$

$$CH_3CH_2CH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta_cH^\ominus = -2220\ kJ\ mol^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta_fH^\ominus = -286\ kJ\ mol^{-1}$$

Solution:

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

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

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

Example 2:

$$1)\ 2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta_rH^\ominus = +572\ kJ\ mol^{-1}$$
$$2)\ 2HF(g) \longrightarrow H_2(g) + F_2(g) \qquad \Delta_rH^\ominus = +542\ kJ\ mol^{-1}$$
$$Net)\ 2F_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HF(g) + O_2(g) \qquad \Delta_rH^\ominus = ?\ kJ\ mol^{-1}$$

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

Solution 2:

$$1)\ 2H_2O(l) \longrightarrow \cancel{2H_2}(g) + O_2(g) \qquad \Delta_r H^\ominus = +572\ kJ\ mol^{-1}$$
$$2)\{\cancel{2H_2}(g) + 2F_2(g) \longrightarrow 4HF(g)\} \times 2 \qquad \Delta_r H^\ominus = -1084\ kJ\ mol^{-1}$$
$$Net)\ 2F_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HF(g) + O_2(g) \qquad \Delta_r H^\ominus = -512\ kJ\ mol^{-1}$$

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

$$1)\ C\ (s, graphite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta_r H^\ominus = -393.5\ kJ\ mol^{-1}$$
$$2)\ 2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta_r H^\ominus = -566.0\ kJ\ mol^{-1}$$
$$Net)\ 2C\ (s, graphite) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g) \qquad \Delta_r H^\ominus = ?\ kJ\ mol^{-1}$$

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 التي تكون في الحالة الأساسية (المستقرة) لها عند درجة الحرارة المحددة وضغط 1 atm. **(Reference state)**

على سبيل المثال عند درجة حرارة 298 K الحالة الأصلية للنتروجين هو جزيئات غاز N_2، وكذلك للزئبق حيث حالته الأصلية هو سائل الزئبق، وللكربون هو االكرافيت، 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 .

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

$$6C\ (s, graphite) + 3H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l) \qquad \Delta_f H^\ominus = +49.0\ kJ\ mol^{-1}$$

ملاحظة: إنثالبيات 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 طبيعاً على هذه الهيئة. ومن الأمثلة على النوع أعلاه، موضح في التفاعل التالي:

$$N_2(g) \longrightarrow N_2(g) \qquad \Delta_f H^\ominus = 0$$

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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

	$\Delta_f H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$
$H_2O(l)$	−285.83
$H_2O(g)$	−241.82
$NH_3(g)$	−46.11
$N_2H_4(l)$	+50.63
$NO_2(g)$	+33.18
$N_2O_4(g)$	+9.16
NaCl(s)	−411.15
KCl(s)	−436.75

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

	$\Delta_f H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$
$CH_4(g)$	−74.81
$C_6H_6(l)$	+49.0
$C_6H_{12}(l)$	−156
$CH_3OH(l)$	−238.66
$CH_3CH_2OH(l)$	−277.69

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

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

Solution 3:

$$\Delta_f H^\ominus = \sum_{Products} nH^\ominus{}_m - \sum_{Reactants} n\,H^\ominus_{m,SRE} \qquad \textbf{(3-1)}$$

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

$$\Delta_r H^\ominus = [4\Delta_f H^\ominus(NO) + 6\Delta_f H^\ominus(H_2O)] - [4\Delta_f H^\ominus(NH_3) + 5\Delta_f H^\ominus(O_2)]$$

$$\Delta_r H^\ominus = -906\ kJ$$

Example 4:

$1)\ \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow HF(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -273\ kJ\ mol^{-1}$
$2)\ S(s) + 3F_2(g) \longrightarrow SF_6(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -1220\ kJ\ mol^{-1}$
$3)\ H_2(g) + S(s) \longrightarrow H_2S(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -21\ kJ\ mol^{-1}$
$Net)\ H_2S(g) + 4F_2(g) \longrightarrow 2HF(g) + SF_6(g)$	$\Delta_f H^\ominus = ?\ kJ\ mol^{-1}$

Solution 4:

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

$3)H_2S(g) \longrightarrow \cancel{H_2(g)} + \cancel{S(s)}$	$\Delta_f H^\ominus = +21\ kJ\ mol^{-1}$
$1)\ \cancel{H_2(g)} + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g) \times 2$	$\Delta_f H^\ominus = -546\ kJ\ mol^{-1}$
$2)\ \cancel{S(s)} + 3F_2(g) \longrightarrow SF_6(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -1220\ kJ\ mol^{-1}$
$Net)\ H_2S(g) + 4F_2(g) \longrightarrow 2HF(g) + SF_6(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -1745\ kJ\ mol^{-1}$

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

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

Homework 4: **Write reactions for the formation of (a) H_2O (b) CH_4 (c) C_2H_5OH and (d) NaCl.**

$a)\ ?(?) + ?(?) \longrightarrow H_2O(l)$	$\Delta_f H^\ominus = ?$
$b)\ ?(?) + ?(?) \longrightarrow CH_4(g)$	$\Delta_f H^\ominus = ?$
$c)\ ?(?) + ?(?) \longrightarrow C_2H_5OH(l)$	$\Delta_f H^\ominus = ?$
$d)\ ?(?) + ?(?) \longrightarrow NaCl(s)$	$\Delta_f H^\ominus = ?$

End of the 1st lecture of Chapter Three

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

3-4-1 Heat of solution

أما في المحاليل (المذيب + المذاب)، فإنَّ محتوى التكوين الحراري القياسي للآيونات في المحلول له عقبة خاصة، بسبب أنَّه من المستحيل تحضير محلول يحتوي سواء ءايونات موجبة أو سالبة لوحدها. ولتجاوز مثل هكذ عقبة يتم من خلال التعرف على ءايون واحد مثل ءايون الهيدروجين المعروف (الشائع) **والذي له محتوى التكوين القياسي مساوي إلى صفر عند جميع درجات الحرارة**.

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

مثال ذلك، قيمة إنثالبي التكوين HBr (aq) هي $-122\ kJ\ mol^{-1}$ بذلك يمكن وصف القيمة الكلية بالنسبة إلى تكوين **$Br^-(aq)$, and $\Delta_f H^{\ominus}(Br^-, aq) = -122\ kJ\ mol^{-1}$**، وهذه القيمة على سبيل المثال تكون مصاحبة لإنثالبي التكوين القياسي AgBr(aq)، والتي تحدد قيمة محتوى التكوين لآيون (Ag^+,aq)، بذلك يمكن معرفة القيمة الحقيقية محتوى التكوين للآيونات من خلال معرفة إنثالبي التكوين المحدد للمادة الاساس المكونة للآيون والتي يتم اختيارها بحيث أنَّ أحد آيوناتها يُكَوِن إنثالبي التكوين القياسي له وعلى سبيل المثال H^+ (aq) = zero.

عليه لتفاعلٍ 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 والمتكونة بسبب أنَّ 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.

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum_{Products} \nu \Delta_f H^{\ominus}{}_m - \sum_{Reactants} \nu \Delta_f H^{\ominus}{}_m, SRE \qquad \textbf{(3-2)}$$

حيث ν تمثل العلاقة الكمية بين عدد المولات (كتل المواد) لمختلف المواد المتفاعلة والناتجة في التفاعل الكيميائي، حيث إنَّ كل من المحتويات الحرارية [المتفككة (المتفاعلة) والمتكونة (الناتجة)] للأصناف تضرب في ν وكما في المعادلة (3-2). المخطط (الشكل3-3) التالي يمثل التطبيق العملي للمعادلة (3-2).

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

$$2HN_3(l) + 2NO(g) \longrightarrow H_2O_2(l) + 4N_2(g)$$

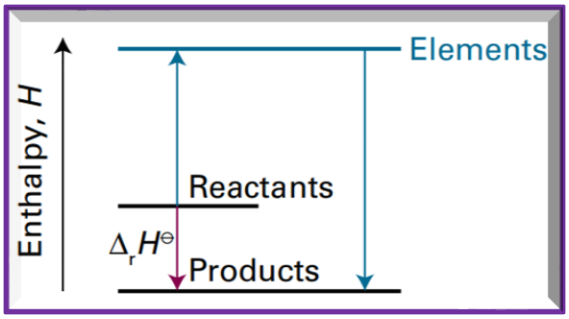

Figure 3-3: Shows enthalpies of unforming and forming elements.

Solution 5:

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

$$\Delta_r H^\ominus = [\Delta_f H^\ominus(H_2O_2, l) + 4\Delta_f H^\ominus(N_2, g)] - [2\Delta_f H^\ominus(HN_3, l) + 2\Delta_f H^\ominus(NO, g)]$$

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

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

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

Solution 6:

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^{-1}(aq) \qquad \Delta_{sol}H^\ominus = kJ\ mol^{-1}$$

$$\Delta_{sol}H^\ominus = \sum_{Products} nH^\ominus{}_m - \sum_{Reactants} nH^\ominus{}_m$$

$$\Delta_{sol}H^\ominus = [Na^+ + Cl^{-1}] - [NaCl]$$

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

$$+4kJ\ mol^{-1}$$

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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 أنَّه في حالة المحاليل المخففة أنَّ حرارة التفاعل للقواعد القوية مثل NaOH or KOH مع الحوامض القوية مثل HCl or HNO_3 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 فإنَّ التفاعل الوحيد الذي يحدث هو التالي:

$$OH^-(aq) + H^+(aq) \rightleftarrows H_2O(l) \qquad \Delta_r H^\ominus = -55.9\ kJ\ mol^{-1}$$

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

مثال على تفاعل حامض قوي مثل HCl مع قاعدة قوية مثل NaOH يؤدي إلى إنتاج الماء مع تحرر طاقة بمقدار $\Delta H \approx -56\ kJ\ mol^{-1}$، إنَّ السبب في تحرر هذه الكمية من الطاقة يعود إلى إنّ الطاقة المتطلبة لتكوين الماء تكون أقل من الطاقة المتحررة نتيجة لتفاعل الحامض مع القاعدة. الشكل (4-3)، يوضح المعادلة الكيميائية الخاصة بهذا التفاعل.

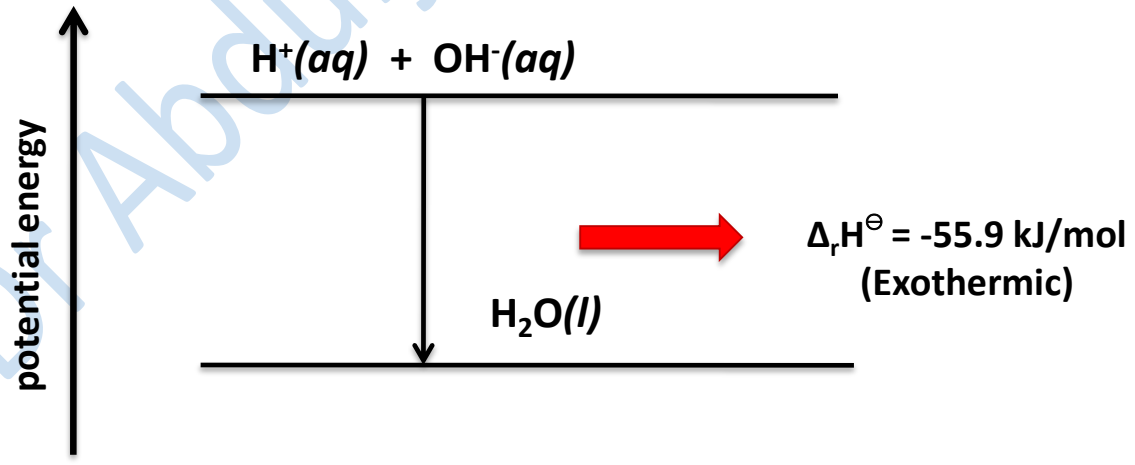

Figure 3-4: Exothermic reaction (energy released) as a result of the reaction between HCl & NaOH.

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

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 ضغطٍ ثابت. عليه فإنَّ حساب حرارة التفاعل بشكل غير مباشر من خلال السعة الحرارية هو أفضل من حسابها بطريقة مباشرة من خلال المحتوى الحراري للتفاعل.**

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

$$\Delta H = C_p\,\Delta T \qquad \textbf{(2-33)}$$

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

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T^2} C_p\,dT \qquad \textbf{(3-3)}$$

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T^2} C_p\,dT \qquad \textbf{(3-4)}$$

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

$$\Delta_r H^{\ominus}(T_2) = \Delta_r H^{\ominus}(T_1) + \int_{T_1}^{T^2} \Delta_r C_p^{\ominus}\,dT, \textit{Kirchhoff's law} \qquad \textbf{(3-5)}$$

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

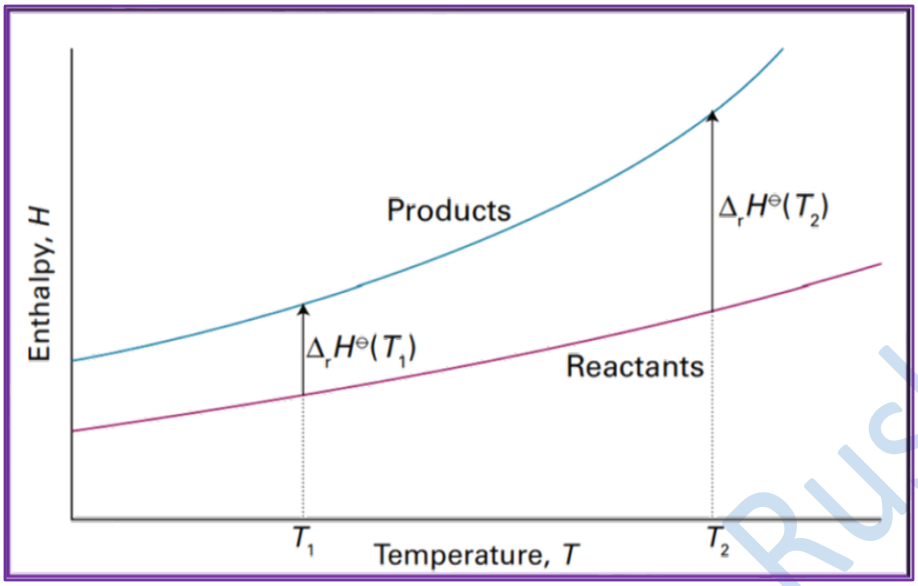

Figure 3-5: Shows the measurements of enthalpies of reactions through the change in the temperature.

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

Example 7: **The standard enthalpy of formation of $H_2O(g)$ at 298 K is -241.82 kJ mol^{-1}. Estimate its value at 100 °C given the following values of the molar heat capacities at constant pressure: $H_2O(g)$: 33.58 J K^{-1} mol^{-1}; $H_2(g)$: 28.84 J K^{-1} mol^{-1}; O2(g): 29.37 J K^{-1} mol^{-1}. Assume that the heat capacities are independent of temperature.**

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

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_r H^\ominus = -241.82\ kJ\ mol^{-1}$$

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

$$\Delta_r C_p^\ominus = C_{p,m}^\ominus(H_2O, g) - [C_{p,m}^\ominus(H_2, g) + \frac{1}{2} C_{p,m}^\ominus(O_2, g)]$$

$$\Delta_r C_p^\ominus = -0.00994\ kJK^{-1}mol^{-1}$$

It then follows that

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

$$\Delta_r H^{\ominus}(373\ K) = -241.82\ kJ\ mol^{-1} + (75\ \cancel{K}) \times (-0.00994\ kJ\ \cancel{K^{-1}}\ mol^{-1})$$

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

Homework 5: **Estimate the standard enthalpy of formation of cyclohexane, $C_6H_{12}(l)$, at 400 K from the data in Table (3-4) and heat capacity is 156.7 J mol^{-1} K^{-1}.**

3-7 Bond energies (Bond enthalpies)

أحد الأمور المهمة في الكيمياء الحرارية، هو معرفة طاقات الأواصر سواء كانت متكسرة أو متكونة نتيجةً 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 الآصرة بين ذرتين لكلٍ من المادتين المتفاعلتين A و B**، وكذلك نحتاج إلى **حساب الطاقة اللازمة لتكوين الآصرة بين ذرتين من المادة C**. حيث إنَّ طاقة الآصرة هذه تتمثل بالمحتوى الحراري لكلٍ من نوع الآصرتين. مثال بسيط على ما ذكر في أعلاه تكون غاز الميثان والذي له محتوى حراري بمقدار –74.81 kJ mol^{-1}، وكما موضح في التفاعل الكيميائي التالي:

$$C\ (s, graphite) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \qquad \Delta_f H^{\ominus} = -74.81\ kJ\ mol^{-1}$$

مثال آخر تكون غاز الأمونيا NH_3 كما في المعادلة التالية

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

في هذه الحالة يمكن ملاحظة أن آصرة ثلاثية واحدة من N_2 تتفاعل مع ثلاثة أواصر من $3H_2$ لتكوين ستة أواصر من غاز الأمونيا، ولاجل حساب طاقة الآصرة 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:

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum_{Reactant} nH^{\ominus} - \sum_{Products} nH^{\ominus} \qquad \textbf{(3-7)}$$

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

Example 8:

Table 3-5: Bond energies of NH_3 production.

H–H	***436 kJ mol^{-1}***
N–N	***945 kJ mol^{-1}***
N–H	***391 kJ mol^{-1}***

Example 9:

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 3-6: Bond energies of HCl production.

H–H	***432 kJ mol^{-1}***
Cl–Cl	***239 kJ mol^{-1}***
H–Cl	***427 kJ mol^{-1}***

Solution 9:

$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow 1HCl(g) \qquad \Delta_r H^{\ominus} = ?\ kJ\ mol^{-1}$$

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

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

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

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

C–H	413 kJ mol^{-1}
O=O	495 kJ mol^{-1}
C=O	745 kJ mol^{-1}
O–H	467 kJ mol^{-1}

2nd Lecture And The End of Chapter Three

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

Ref. of PhysChem: Atkins_(12th ed)_2023, Levine_(8th ed.)_2020 & Zumdahl_(11th ed.)_2020