

Ministry of Higher Education  
and Scientific Research

Al-Muthanna University

College of Science

Department of Chemistry



وزارة التعليم العالي والبحث  
العلمي

جامعة المثنى

كلية العلوم

قسم الكيمياء

# Physical Chemistry

المحاضرة 13

المرحلة الثانية

أ.د. حسن صبيح جبر

## Thermochemistry

### الكيمياء الحرارية

- ❖ The study of the energy transferred as heat during the course of chemical reactions is called **thermochemistry**.

تسمى دراسة الطاقة المنقولة كحرارة أثناء التفاعلات الكيميائية الحرارية.

- ❖ **Thermochemistry** is a branch of thermodynamics because a reaction vessel and its contents form a system, and chemical reactions result in the **exchange of energy** between the system and the surroundings.

الكيمياء الحرارية هي فرع من فروع الديناميكا الحرارية لأن وعاء التفاعل ومحتوياته تشكل نظامًا ، وتؤدي التفاعلات الكيميائية إلى تبادل الطاقة بين النظام والمناطق المحيطة.

Thus we can use

**Calorimetry** to measure the energy supplied or discarded as heat by a reaction, and can identify  $q$  with a change in internal energy if the reaction occurs at constant volume or with a change in enthalpy if the reaction occurs at constant pressure.

وبالتالي يمكننا استخدام ملفات

قياس المسعرات لقياس الطاقة المزودة أو المهملة كحرارة بواسطة تفاعل ، ويمكن التعرف على  $q$  بالتغير في الطاقة الداخلية إذا حدث التفاعل عند حجم ثابت أو مع تغير في المحتوى الحراري إذا حدث التفاعل عند ضغط ثابت.

Conversely, if we know  $\Delta U$  or  $\Delta H$  for a reaction, we can predict the heat the reaction can produce.

على العكس من ذلك ، إذا عرفنا  $\Delta U$  أو  $H$  للتفاعل ، فيمكننا التنبؤ بالحرارة التي يمكن أن ينتجها التفاعل.

- ❖ Because the **release** of heat signifies a decrease in the enthalpy of a system, we can now see that **an exothermic process** is one for which

$$\Delta H < 0.$$

نظرًا لأن إطلاق الحرارة يشير إلى انخفاض المحتوى الحراري للنظام ، يمكننا الآن أن نرى أن العملية الطاردة للحرارة هي عملية يكون فيها  $\Delta H < 0$ .

❖ Conversely, because the **absorption** of heat results in an increase in enthalpy, an endothermic process has  $\Delta H > 0$ :

☐ على العكس ، نظرًا لأن امتصاص الحرارة يؤدي إلى زيادة المحتوى الحراري ، فإن العملية الماصة للحرارة لها  $\Delta H > 0$ :

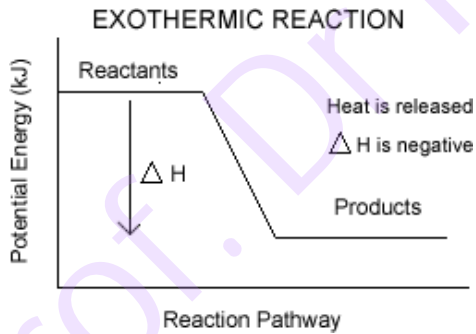
Exothermic process:  $-\Delta H$       Endothermic process:  $+\Delta H$

عملية ماصة للحرارة:  $\Delta H +$  عملية طاردة للحرارة:  $H-$

*Most reactions are conducted **at constant pressure e.g. in open vessels** in the laboratory. Energies changes at constant pressure are called the **enthalpy**, given the symbol  $H$ .*

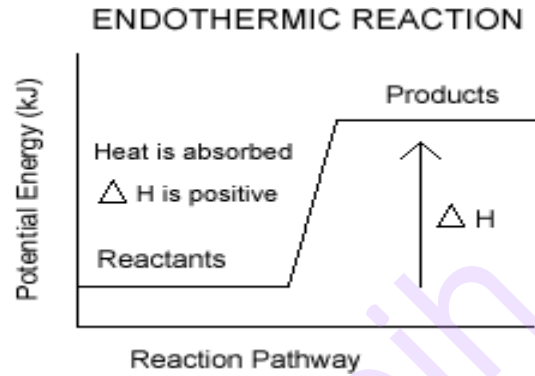
In an exothermic change energy is transferred from the system (**chemicals**) to the **surroundings**. The products have less energy than the reactants

يتم إجراء معظم التفاعلات عند ضغط ثابت على سبيل المثال في أوعية مفتوحة في المختبر. تغيرات الطاقات عند الضغط المستمر تسمى المحتوى الحراري ، نظرا للرمز  $H$ . في تغيير طارد للحرارة يتم نقل الطاقة من النظام (المواد الكيميائية) إلى المناطق المحيطة. المنتجات لديها طاقة أقل من المواد المتفاعلة



Common oxidation exothermic processes are **the combustion of fuels** and the **oxidation** of carbohydrates such as glucose in respiration.

عمليات الأكسدة الطاردة للحرارة الشائعة هي احتراق الوقود و  
أكسدة الكربوهيدرات مثل الجلوكوز في التنفس.



In an endothermic change, energy is transferred from the **surroundings** to the system (**chemicals**). They require an input of heat energy e.g. thermal decomposition of calcium carbonate. The products have more energy than the reactants.

في حالة تغير ماص للحرارة ، يتم نقل الطاقة من المناطق المحيطة إلى النظام (المواد الكيميائية). إنها تتطلب مدخلات من الطاقة الحرارية

على سبيل المثال التحلل الحراري لكاربونات الكالسيوم. المنتجات لديها طاقة أكثر من المواد المتفاعلة.

*The relation between energy change at constant pressure (enthalpy) and internal energy for gas at the same amount (no. of mole is constant):*

العلاقة بين تغير الطاقة عند الضغط الثابت (المحتوى الحراري) والطاقة الداخلية للغاز بنفس المقدار (عدد المول ثابت):

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

In liquid state, the change in the volume V is too small, so

في الحالة السائلة ، يكون التغيير في الحجم V صغيرًا جدًا ، لذلك

$$\Delta H \approx \Delta U$$

In chemical reaction **no. of mole can be changed, then**

في تفاعل كيميائي لا يمكن تغيير الخلد ، إذن

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n$$

$$\Delta n = n(\text{products}) - n(\text{reactants})$$

## Thermochemical equations

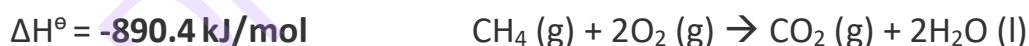
المعادلات الحرارية

When we write chemical equations to represent chemical reactions, we simply write the **balanced chemical equations**. However, within the realm of the thermodynamics, we must write the chemical equations with change in heat (**enthalpy change**). There are certain properties of thermochemical equations that you should know:

عندما نكتب معادلات كيميائية لتمثيل التفاعلات الكيميائية ، فإننا ببساطة نكتب المعادلات الكيميائية المتوازنة. ومع ذلك ، في عالم الديناميكا الحرارية ، يجب علينا كتابة المعادلات الكيميائية مع تغير الحرارة (تغيير المحتوى الحراري). هناك خصائص معينة للمعادلات الحرارية يجب أن نعرفها:

(1) When heat is lost, the  $\Delta H$  value is **negative**. The heat value may also be given in the equation itself as a product.

(1) عند فقدان الحرارة ، تكون قيمة  $\Delta H$  سالبة. يمكن أيضًا إعطاء قيمة الحرارة في المعادلة نفسها كمنتج.



2\_ When heat is gained, the  $\Delta H$  value is **positive**. The heat value may also be given in the equation itself as a reactant.

(2) عند اكتساب الحرارة ، تكون قيمة  $\Delta H$  موجبة. يمكن أيضًا إعطاء قيمة الحرارة في المعادلة نفسها كمتفاعل.



3-Since heat is a state function, the  $\Delta H$  value for the same equation may be different if it occurs in **different physical states**. Be sure to specify the phase of the reactants and products using (s), (l), or (g) and be sure to look up the correct  $\Delta H$  from the heat. The symbol (aq) is used for species in water (aqueous) solution.

(3) نظرًا لأن الحرارة هي دالة حالة ، فقد تختلف قيمة  $\Delta H$  لنفس المعادلة إذا حدثت في حالات فيزيائية مختلفة. تأكد من تحديد مرحلة المواد المتفاعلة والمنتجات باستخدام (ق) أو (ل) أو (ز) وتأكد من البحث عن  $\Delta H$  الصحيح من الحرارة. يستخدم الرمز (aq) للأنواع الموجودة في محلول مائي.

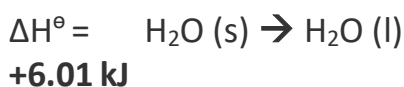


The same reactant and product of water but in **different physical states** yields **different enthalpy or  $\Delta H$  values!**

نفس المادة المتفاعلة ومنتج الماء ولكن في حالات فيزيائية مختلفة  
ينتج قيم مختلفة من المحتوى الحراري أو قيم  $\Delta H$ !

4\_ If a reaction is reversed then the enthalpy ( $\Delta H$ ) value will also **be reversed**. Hence a + becomes a – and vice versa.

(4) إذا تم عكس التفاعل ، فسيتم أيضًا عكس المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ). ومن ثم تصبح a + - والعكس بالعكس.



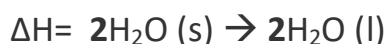
5\_ If we change the **stoichiometric coefficients** in the chemical reaction, then we also change the enthalpy ( $\Delta H$ ) value **proportionally!** Therefore, if **you double** the reactants, you will **double** the products and also **double** the enthalpy ( $\Delta H$ ) and so on...

(5) إذا قمنا بتغيير معاملات القياس المتكافئ في التفاعل الكيميائي ، فإننا نغير أيضًا قيمة المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) بشكل متناسب! لذلك ، إذا قمت بمضاعفة المواد المتفاعلة ، فسوف تضاعف المنتجات وأيضًا تضاعف المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) وهكذا ...



a.) If we **double** the coefficients, we must also **double** the  $\Delta H$ . Think of it as multiplying the entire equation by 2.

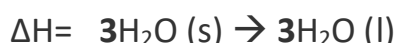
أ) إذا ضاعفنا المعاملات ، فيجب علينا أيضاً مضاعفة  $\Delta H$ . فكر في الأمر على أنه ضرب المعادلة بأكملها في 2.



+12.02 kJ/mol

b.) If we **triple** the coefficients, we must also **triple** the  $\Delta H$ . Think of it as multiplying the entire equation by 3.

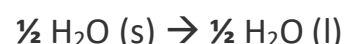
ب) إذا ضاعفنا المعاملات ثلاث مرات ، فيجب علينا أيضاً مضاعفة قيمة  $\Delta H$ . فكر في الأمر على أنه ضرب المعادلة بأكملها في 3.



+18.03 kJ/mol

c.) If we **half** the coefficients, we must also **half** the  $\Delta H$ . Think of it as multiplying the entire equation by  $\frac{1}{2}$ .

ج) إذا كنا نصف المعاملات ، فيجب علينا أيضاً نصف  $\Delta H$ . فكر في الأمر على أنه ضرب المعادلة بأكملها في  $\frac{1}{2}$ .



d.) If we **double** the coefficients AND reverse, we must also **double** the  $\Delta H$

AND REVERSE the sign of  $\Delta H$ . (د) إذا ضاعفنا المعاملات وعكسناها ، يجب علينا أيضاً

مضاعفة  $\Delta H$  وعكس علامة  $\Delta H$ .



e) Enthalpy changes are normally quoted at **standard** conditions.

Standard conditions are:

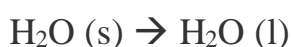
هـ) عادة ما يتم نقل التغييرات في المحتوى الحراري في الظروف القياسية. الشروط القياسية هي:

**100 kPa (1bar)** pressure 298 K (room temperature or 25 °C), Solutions at

**1mol dm<sup>-3</sup>**, All substances should have their **reference state** at 298K

at standard condition, the superscript [Plimsoll symbol](#) (**⊖**) was adopted to

indicate the non-zero nature of the standard state.

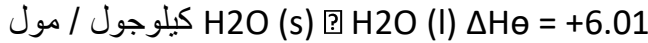


$\Delta H^\ominus = +6.01 \text{ kJ/mol}$

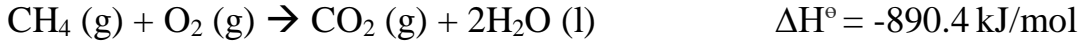
100 كيلوباسكال (1 بار) ضغط 298 كلفن (درجة حرارة الغرفة أو 25 درجة مئوية) ، حلول عند

mol dm<sup>-3</sup> ، يجب أن يكون لجميع المواد حالتها المرجعية عند 298K

في الحالة القياسية ، تم اعتماد رمز Plimsoll المرتفع ( $\theta$ ) للإشارة إلى الطبيعة غير الصفيرية للحالة القياسية.

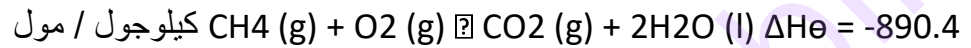


**EX)** given the following thermochemical equation



Calculate the heat evolved when 20 g of  $\text{CH}_4$  is converted to  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .

(EX) في ضوء المعادلة الكيميائية الحرارية التالية



احسب الحرارة المتصاعدة عند تحويل 20 جم من الميثان إلى  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Enthalpies of physical change

المحتوى الحراري للتغيير الجسدي

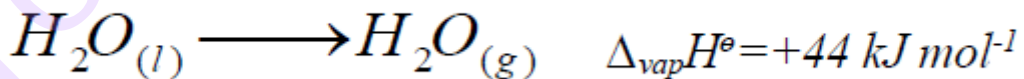
The standard enthalpy change that accompanies a change of physical state is called the standard enthalpy of transition and is denoted,  $\Delta_{tra}H^{\circ}$

As an example of a standard enthalpy change, the *standard enthalpy of vaporization*,  $\Delta_{vap}H^{\circ}$ , is the enthalpy change per mole when a pure liquid at 1 bar vaporizes to a gas at 1 bar, as in

يسمى التغيير القياسي في المحتوى الحراري المصاحب لتغيير الحالة الفيزيائية بالمحتوى الحراري القياسي للانتقال ويشار إليه بـ  $\Delta_{tra}H_{\theta}$

كمثال على تغيير المحتوى الحراري القياسي ، المحتوى الحراري القياسي لـ

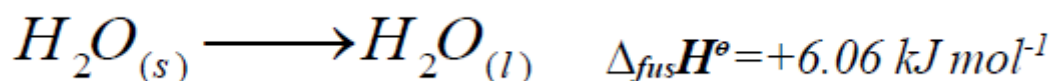
التبخير ،  $\Delta_{vap}H_{\theta}$  ، هو التغيير في المحتوى الحراري لكل مول عندما يتبخر سائل نقي عند 1 بار إلى غاز عند 1 بار ، كما في



Another is the *standard enthalpy of fusion*,  $\Delta_{fus}H^{\circ}$ , the standard enthalpy change accompanying the conversion of a solid to a liquid, as in

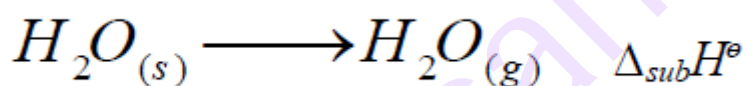
آخر هو المحتوى الحراري القياسي للاندماج ،  $\Delta_{fus}H_{\theta}$  ، التغيير القياسي في المحتوى الحراري المصاحب لتحويل مادة صلبة إلى سائل ، كما في





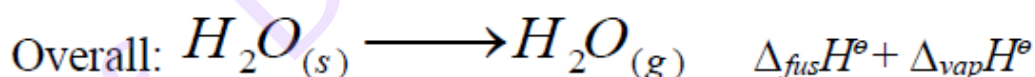
Because enthalpy is a **state function**, a change in enthalpy is independent of the path between the two states. This feature is of great importance in thermochemistry, For example, we can picture the conversion of a solid to a vapour either as occurring by **sublimation** (the direct conversion from solid to vapour).

لأن المحتوى الحراري هو وظيفة حالة ، فإن التغيير في المحتوى الحراري يكون مستقلاً عن المسار بين الحالتين. هذه الميزة ذات أهمية كبيرة في الكيمياء الحرارية ، على سبيل المثال ، يمكننا تصور تحويل مادة صلبة إلى بخار إما كما يحدث عن طريق التسامي (التحويل المباشر من صلب إلى بخار).



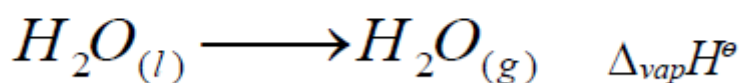
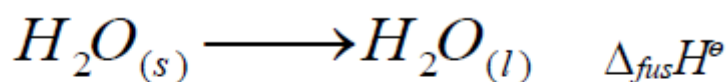
Or as occurring in two steps, first fusion (melting) and then vaporization of the resulting liquid:

أو كما يحدث في خطوتين ، أول اندماج (ذوبان) ثم تبخير للسائل الناتج:



So,

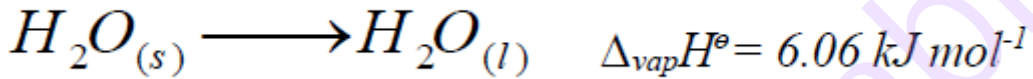
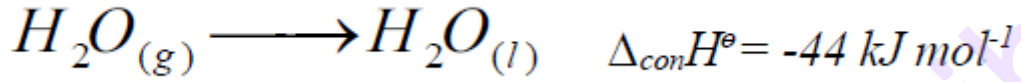
$$\Delta_{sub}H^\ominus = \Delta_{fus}H^\ominus + \Delta_{vap}H^\ominus$$



**H.W)** Calculate the enthalpy used to convert 5 moles from ice at 273 K to

Vapor at 373 K according to following equation:

(H.W) احسب المحتوى الحراري المستخدم لتحويل 5 مولات من الجليد عند 273 كلفن إلى بخار عند 373 كلفن وفقاً للمعادلة التالية:



### b) Enthalpies of chemical change

Since most of the chemical reactions in laboratory are nothing but the constant-pressure processes, we can write the change in enthalpy (also known as enthalpy of reaction) for a reaction. Consider the following general type of reaction.

(ب) المحتوى الحراري للتغيير الكيميائي

نظراً لأن معظم التفاعلات الكيميائية في المختبر ليست سوى عمليات الضغط الثابت ، يمكننا كتابة التغيير في المحتوى الحراري (المعروف أيضاً باسم المحتوى الحراري للتفاعل) للتفاعل. ضع في اعتبارك النوع العام التالي من التفاعل.

#### Reactants → products

The  $\Delta H$  is defined as the difference between the **enthalpies of products** and the **reactants**. Thus

$$\Delta H = H \text{ products} - H \text{ reactants}$$

Alternatively, we write the chemical equation and then report the **standard reaction enthalpy**,  $\Delta_r H$  (or 'standard enthalpy of reaction'). Thus, for the combustion of methane, we write

المتفاعلات → المنتجات

يتم تعريف  $\Delta H$  على أنه الفرق بين المحتوى الحراري للمنتجات والمواد المتفاعلة. هكذا

$$\Delta H = H \text{ منتجات} - H \text{ متفاعلات}$$

بدلاً من ذلك ، نكتب المعادلة الكيميائية ثم نبلغ عن المحتوى الحراري القياسي للتفاعل ،  $\Delta_r H$  (أو "المحتوى الحراري القياسي للتفاعل"). وهكذا نكتب لاحتراق الميثان



For a reaction of the form



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

### Standard enthalpy change of formation

The **standard enthalpy of formation**,  $\Delta_f H^\ominus$ , of a substance is the standard reaction enthalpy for the formation of **one mole** of the compound from its elements in their **reference states**.

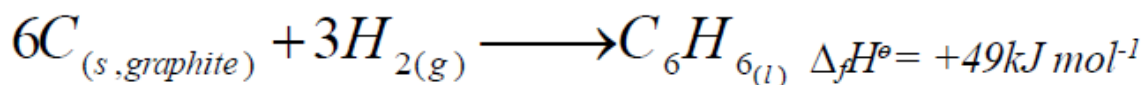
تغيير المحتوى الحراري القياسي في التكوين

المحتوى الحراري القياسي لتشكل مادة ما هو المحتوى الحراري القياسي للتفاعل لتكوين مول واحد للمركب من عناصره في حالاتها المرجعية.

The **reference state** of an element is its most stable state at the specified temperature and 1 bar. For example, at 298 K the reference state of nitrogen is a gas of  $N_2$  molecules that of mercury is liquid mercury, that of carbon is **graphite** not **diamond**, and that of tin is the **white** (metallic) form.

For example, the standard enthalpy of formation of liquid benzene at 298 K refers to the reaction

الحالة المرجعية لعنصر ما هي أكثر حالاته ثباتاً عند درجة حرارة محددة و 1 بار. على سبيل المثال ، عند 298 كلفن ، الحالة المرجعية للنيتروجين هي غاز من جزيئات  $N_2$  والزنابق هو الزنابق السائل ، والكربون هو الجرافيت وليس الماس ، والحالة المرجعية للنيتروجين هي الشكل الأبيض (المعدني). على سبيل المثال ، المحتوى الحراري القياسي لتكوين البنزين السائل عند 298 كلفن يشير إلى التفاعل



**The standard enthalpies of formation of elements** in their reference states are **zero** at **all** temperatures because they are the enthalpies of such “**null**” reaction.

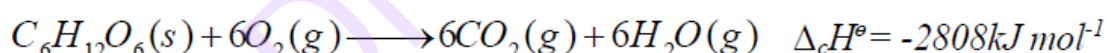
تكون المحتوى الحراري القياسي لتكوين العناصر في حالاتها المرجعية صفرًا في جميع درجات الحرارة لأنها تمثل المحتوى الحراري للتفاعل "العدم".

### **The standard enthalpy of combustion**

The standard enthalpy of combustion of a substance is defined as the **enthalpy change** that occurs when **one mole** of a substance is **combusted completely** in oxygen under **standard conditions. (298K and 100kPa), all reactants and products being in their standard states.  $\Delta_c H^\ominus$**

An example is the combustion of glucose:

المحتوى الحراري القياسي للاحتراق  
يتم تعريف المحتوى الحراري القياسي للاحتراق مادة ما على أنه تغيير المحتوى الحراري الذي يحدث عندما يتم حرق مول واحد من مادة ما بالكامل في الأوكسجين في ظل ظروف قياسية. (298 كيلو باسكال و 100 كيلو باسكال) ، جميع المواد المتفاعلة والمنتجات في حالتها القياسية.  $C_6H_{12}O_6$   
مثال على ذلك هو احتراق الجلوكوز:



H.W) write **Thermochemical equation** of combustion for the following substance:

- 1)  $H_2(g)$  2)  $C(s)$  3)  $C_5H_{12}(l)$  4)  $C_7H_{14}(l)$  5)  $C_4H_9OH(l)$   
6)  $CH_3COOH(l)$

(H.W) اكتب المعادلة الحرارية الكيميائية للاحتراق للمادة التالية:

- (1)  $C_4H_9OH(l)$  (2)  $C(s)$  (3)  $C_5H_{12}(l)$  (4)  $C_7H_{14}(l)$  (5)  $C_4H_9OH(l)$  (6)  $CH_3COOH$  (لتر)