

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 14

المرحلة الثانية

أ.د. حسن صبيح جبر

Laplace's Law

L.Lavoisier and P.S.Laplace gave this law in 1780 which states that **"the enthalpy of a reaction is exactly equal but opposite in sign for the reverse reaction."**

For example, if ΔH is the enthalpy change in going from A to B then the enthalpy change for the process B to A would be $-\Delta H$. Thus, the enthalpy of formation of a compound is numerically equal but opposite in sign to the enthalpy of decomposition of the compound

قانون لابلاس

أعطى L Lavoisier و PS Laplace هذا القانون في عام 1780 والذي ينص على أن "المحتوى الحراري للتفاعل متساوٍ تمامًا ولكنه معاكس في إشارة للتفاعل العكسي."

على سبيل المثال ، إذا كانت ΔH هي التغير في المحتوى الحراري في الانتقال من A إلى B ، فإن تغيير المحتوى الحراري للعملية B إلى A سيكون $-\Delta H$. وبالتالي ، فإن المحتوى الحراري لتكوين المركب متساوي عدديًا ولكنه معاكس في إشارة إلى المحتوى الحراري لتحلل المركب



Whenever a thermochemical equation is reversed the sign of ΔH also gets reversed.

Methods of determining ΔH

1. **Calorimetry** (experimental)
2. **Hess's Law**: using Standard Enthalpy of Reaction (ΔH_{rxn}) of a series of reaction steps (indirect method).

3. **Standard Enthalpy of Formation** (ΔH_f) used with Hess's Law (direct method)

4. **Bond Energies** used with Hess's Law

عندما يتم عكس معادلة كيميائية حرارية ، يتم عكس علامة ΔH أيضًا.

طرق تحديد ΔH

1. قياس السرعات الحرارية (تجريبي)

2. قانون هيس: استخدام المحتوى الحراري القياسي للتفاعل (ΔH_{rxn}) لسلسلة من خطوات التفاعل (طريقة غير مباشرة).

3. المحتوى الحراري القياسي للتكوين (ΔH_f) المستخدم مع قانون هيس (الطريقة المباشرة)

4. طاقات السندات المستخدمة مع قانون هيس

Hess's Law

G.H.Hess proposed a law regarding the heat or enthalpies of reaction in 1840 called the Hess's law. This law states that

"The heat change in a particular reaction is the same whether it takes place in one step or several steps."

By other words, total **enthalpy change** for a reaction is **independent of the route** by which the chemical change takes place.

For example, a reactant 'A' changes to a product 'B' in one step and the heat change during this process is ΔH . If the reaction is carried out in two steps where 'A' first changes to 'C' an intermediate stage

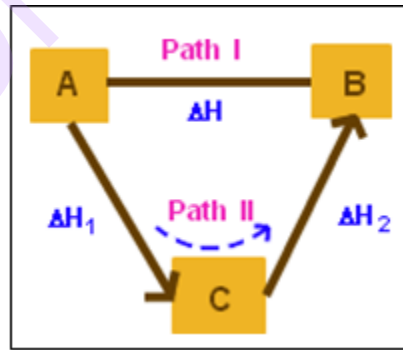
and then 'C' changes to 'B' in the following step then let the heat change during the formation of 'A' to 'C' be ΔH_1 and that from 'C' to 'B' be ΔH_2 . From Hess's law the heat change for the reaction is given as

قانون هيس

اقترح GH Hess قانوناً بشأن الحرارة أو المحتوى الحراري للتفاعل في عام 1840 يسمى قانون Hess. هذا القانون ينص على ذلك

"تغير الحرارة في تفاعل معين هو نفسه سواء حدث في خطوة واحدة أو عدة خطوات." بعبارة أخرى ، يكون التغيير الكلي في المحتوى الحراري للتفاعل مستقلاً عن المسار الذي يحدث به التغيير الكيميائي.

على سبيل المثال ، يتغير المتفاعل "أ" إلى منتج "ب" في خطوة واحدة وتغير الحرارة أثناء هذه العملية هو $H\Delta$. إذا تم تنفيذ التفاعل في خطوتين حيث يتغير "أ" أولاً إلى "ج" مرحلة وسيطة ثم يتغير "ج" إلى "ب" في الخطوة التالية ثم اترك الحرارة تتغير أثناء تكوين "أ" إلى "ب" يكون $H1\Delta$ وذلك من "C" إلى "B" يكون $H2\Delta$. من قانون هيس ، يتم إعطاء تغيير الحرارة للتفاعل على النحو التالي



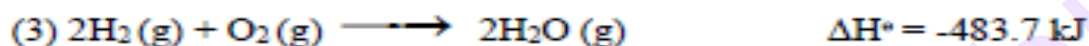
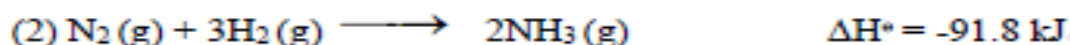
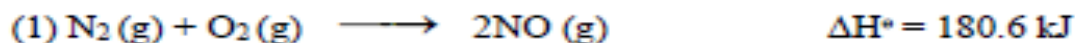
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Q) Determine the heat of reaction for the reaction:

(س) تحديد حرارة التفاعل للتفاعل:

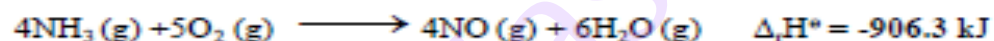
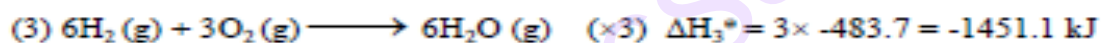
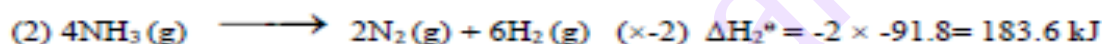
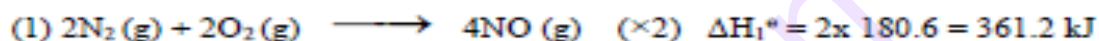


Using the following sets of reactions:



Sol/

(eq.2) Reverse and multiply $\times 2$, (eq.1) multiply $\times 2$ and (eq.3) multiply $\times 3$



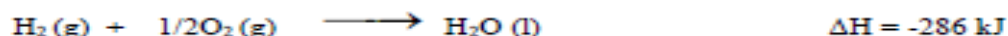
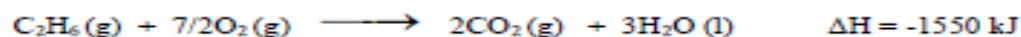
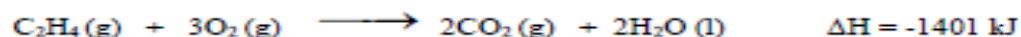
$$\Delta_r H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = (361.2 + 183.6 + (-1451.1)) \text{ kJ} = -906.3 \text{ kJ}$$

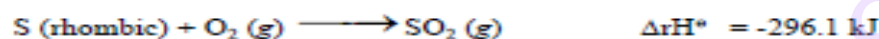
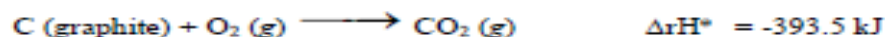
H.W) Determine the heat of reaction for the reaction:



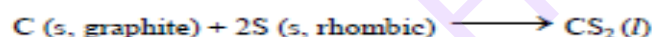
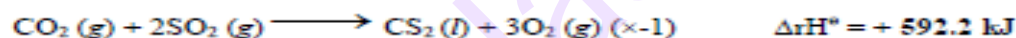
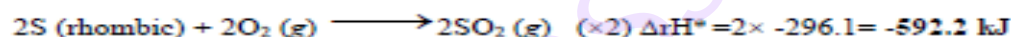
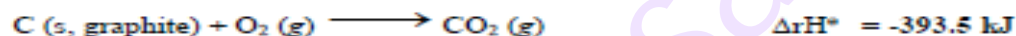
Use the following reactions:



Calculate the standard enthalpy of formation of $\text{CS}_2(\text{l})$ given that:

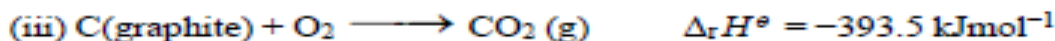
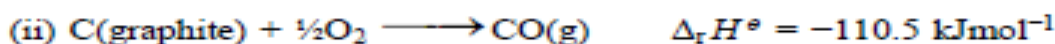
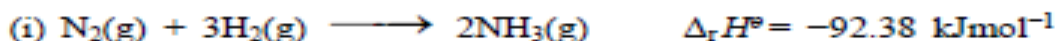


Sol/ (eq.3) Reverse and (eq.2) multiply $\times 2$



$$\Delta_f\text{H}^\circ = (-393.5 + (-592.2) + 592.2) \text{ kJ} = 86.3 \text{ kJ}$$

Q) Calculate $\Delta_r U^\ominus$ for the following reactions at 1 atm and 298K.

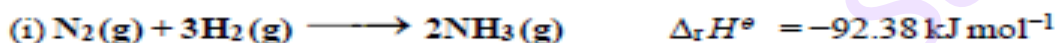


Solution:

$$\Delta_r U = \Delta_r H - RT\Delta n$$

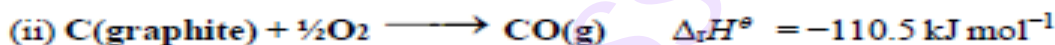
$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad T = 298 \text{ K}$$

$$RT = 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 2477 \text{ J mol}^{-1} = 2.477 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta n = 2 - (1+3) = -2$$

$$\Delta_r U = -92.38 \text{ kJ mol}^{-1} - (-2 \times 2.477 \text{ kJ mol}^{-1}) = -87.426 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta n = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

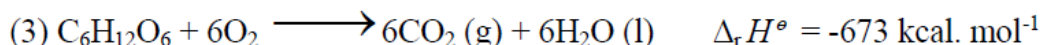
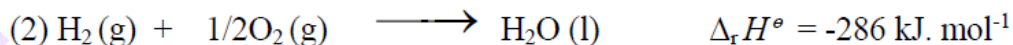
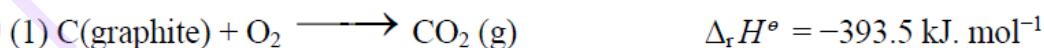
$$\Delta_r U = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1} - (\frac{1}{2} \times 2.477 \text{ kJ mol}^{-1}) = -111.738 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta n = 1 - 1 = 0$$

$$\Delta_r U = \Delta_r H = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

H.w) for the following reactions at 1 atm and 298K.



Calculate $\Delta_f H^\ominus$ and $\Delta_f U^\ominus$ of glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)

The reaction enthalpy in terms of enthalpies of formation

For a given reaction, the overall enthalpy change is equal to the difference between the algebraic sum of enthalpies of formation of products and the algebraic sum of enthalpies of formation of reactants.

$$\Delta H_r^\ominus = \sum n \Delta H^\ominus(\text{products}) - \sum n \Delta H^\ominus(\text{reactants})$$

Prof. Dr. Hassan Sabih

Where n_p and n_r are stoichiometric numbers

Note/ **The standard enthalpies of formation of elements** in their reference states are **zero** at **all** temperatures

المحتوى الحراري للتفاعل من حيث المحتوى الحراري للتكوين بالنسبة لتفاعل معين ، يكون التغيير الكلي في المحتوى الحراري مساوياً للفرق بين المجموع الجبري لانتالبيات تكوين المنتجات والمجموع الجبري لانتالبيات تكوين المواد المتفاعلة.

ح □

□ □ n □ H □ (المنتجات) □ □ n □ H □ (المتفاعلات)

حيث n_p و n_r أرقام متكافئة

ملاحظة / المحتوى الحراري القياسي لتكوين العناصر في حالاتها المرجعية يساوي صفرًا في جميع درجات الحرارة