المدرسة العليا للأساتذة طالب عبد الرحمن - الأغواط -
قسم الفيزياء/قسم الرياضيات
* سنة أولى متوسط/ثانوي * السنة الجامعية 2023/2022.

السلسلة رقم ❸: الكيمياء الحرارية

التمرين 1.IV: لتعيين حرارة الإحتراق المولية للكودئين $C_{18}H_{23}O_4N$، أجريت التجربتان التاليتان في مقياس حراري أديباتيكي ذي قنبلة:التجربة (1): وضع في قنبلة المقياس الحراري 0.8624 غ من حمض بنزويك C_6H_5COOH و ملئت بكمية كافية من الأكسجين لحدوث الإحتراق التام.غُمرت القنبلة في 1046غ من الماء داخل المقياس. بعد احتراق العينة بالأكسجين، إرتفعت درجة الماء من 23.812 إلى 27.290 ° م .

التجربة (2): وضع 0.7421غ من الكودئين في نفس قنبلة المقياس و الذي يحوي 1089غ من الماء ، فارتفعت درجة حرارته من 24.126 إلى 28.102 ° م بعد احتراق العينة بالأكسجين .

أ- أحسب السعة الحرارية للمقياس بدون ماء . ب- أحسب حرارة الإحتراق المولية للكودئين.

معطيات: حرارة الاحتراق المولية لحمض البنزويك = 3227 كجول.مول$^{-1}$، السعة الحرارية المولية للماء = 75.30 جول.كلفن$^{-1}$. مول$^{-1}$

التمرين 2.IV: **(يترك للطالب)** إرتفعت درجة حرارة ماء مقياس حرارة أديباتيكي بمقدار 5.72° م، بعد احتراق 2.3 غ من الكحول الإيثيلي داخل قنبلة المقياس . علما بأن السعة الحرارية (للمسعر) لمقياس الحرارة تساوي 12 كجول.كلفن$^{-1}$.

أحسب : أ - حرارة الإحتراق المولية للكحول الإيثيلي عند حجم ثابت. ب- حرارة الإحتراق المولية للكحول الإيثيلي عند ضغط ثابت. (يكون ماء التفاعل في الحالة السائلة، و الغاز يسلك سلوكا ميثاليا).

التمرين 3.IV:* أنثالبية الإحتراق المعيارية للبوتان C_4H_{10} عند 25 °م تساوي $\Delta H_c = -2{,}88 \times 10^3$ Kj/mol عندما تكون النواتج CO_2 الغازي و H_2O السائل. أحسب ΔH_c في الحالتين:

أ- CO_2 الغازي و H_2O الغازي . ب- CO الغازي و H_2O السائل.

التمرين 4.IV:* أحسب أنتالبية (Δ H) التحول التالي: $H_2O(s)$ (268K) → $H_2O(g)$ (378K)

معطيات: الأنثالبيتان الموليتان لإنصهار و تبخير الماء على التوالي:

$\Delta H_{fus,\,m}$ (273 K) = 6.01Kj.mol^{-1} , $\Delta H_{vap,\,m}$ (373 K) = 40.66Kj.mol^{-1}

التمرين 5.IV: أحسب أنثالبية تكوين PbO_2 الصلب في الظروف المعيارية، انطلاقا من المعادلات الثرموديناميكية التالية:

(i) Pb (s) +1/2 O_2 (g) → PbO (s) ΔH°_r (i) = -524 Kcal.mol^{-1}
(ii) 3PbO + 1/2 O_2(g) → Pb_3O_4 (s) ΔH°_r (ii) = - 18.4 Kcal.mol^{-1}
(iii) Pb_3O_4(s) + O_2 (g) →3 PbO_2 (s) ΔH°_r (iii) = - 22.7 Kcal.mol^{-1}

التمرين 6.IV: **(يترك للطالب)** أحسب من المعادلات الترموديناميكية التالية، أنثالبية تكوين و أنتالبية احتراق الإيثيلين:

(i) C_2H_4 (g) + H_2 (g) → C_2H_6 (g) ΔH_r (i) = - 32732 cal.mol^{-1}
(ii) C_2H_6 (g) + 7/2 O_2 (g) → 2 CO_2 (g) + 3 H_2O (l) ΔH_r(ii)= - 372810 cal.mol^{-1}
(iii) C graphite + O_2 (g) → CO_2 (g) ΔH_r(iii)= - 94052 cal.mol^{-1}
(iv) H_2 (g) +1/2 O_2 (g) → H_2O (l) ΔH_r(iv)= - 68.38 kcal.mol^{-1}

التمرين IV.7: (يترك للطالب) أحسب الأنتالبية المولية لتبخير البنزين عند 80 ° م ، إذا علمت أن قيمتها عند 0° م تساوي 7810 حريرة.مول$^{-1}$ و أن قيم متوسط السعة الحرارية النوعية بين 0 و80 ° م بواحدات حريرة.غ$^{-1}$.كلفن$^{-1}$ تساوي: 0.299 في الحالة البخارية و 0.414 في الحالة السائلة.

التمرين IV.8: لديك المعادلة التالية :عند 25°C $\Delta H_r = -150850\ Cal.mol^{-1}$ $3\ C_2H_2\ (g) \rightarrow C_6H_6\ (g)$

➢ أحسب أنتالبية التفاعل عند 75°C، علما بأن القيمة المتوسطة للسعة الحرارية المولية للأستلين الغازي في المجال [0،80] ° م تساوي $10.43\ Cal/mol.k$. و تؤخذ السعة الحرارية للبنزين من التمرين السابق.

التمرين IV.9: الأنتالبية المعيارية عند 900 كلفن للتفاعل التالي تساوي $\Delta H°_r(900K) = 260.119\ Kj.mol^{-1}$

$$CH_4\ (g) + CO_2\ (g) \rightarrow 2\ CO\ (g) + 2H_2(g)$$

- تعطى قيم السعة الحرارية عند ضغط ثابت عند 800 و 1000 كلفن [بواحدات جول.مول$^{-1}$.كلفن$^{-1}$.

	CH_4	CO_2	CO	H_2
800K	63.18	40.21	29.81	28.96
1000 K	72.00	42.77	30.36	29.15

➢ أحسب $\Delta H°_r\ (800K)$، باعتبار أن السعة الحرارية عند 900 كلفن لمكونات التفاعل تكون مساوية لقيمها المتوسطة في المجال [800 ، 1000] كلفن : $C°_{p,moy}\ (900) = 1/2\ [C°_p\ (800) + C°_p\ (1000)\ ]$

و قارنها مع القيمة المحسوبة تجريبيا : $\Delta H°_r = 259.491\ Kj.mol^{-1}$.

التمرين IV.10: جد علاقة أنتالبية التفاعل بدلالة درجة الحرارة في المجال [298 ، 2500] كلفن في حالة المعادلة الكيميائية التالية : $N_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO$ علما بأن $\Delta H°_r(298K) = 432\ Kcal.mol^{-1}$ و أن قيم السعات الحرارية المولية بواحدات الحريرة لمكونات التفاعل في المجال [298 ، 2500] كلفن هي :

$C°_p(N_2) = 6.66 + 1.02 \times 10^{-3}\ T$ $\quad C°_p(NO) = 7.07 + 0.92 \times 10^{-3}\ T - 0.14 \times 10^5\ T^{-2}$

$C°_p(O2) = 7.52 + 0.81 \times 10^{-3}\ T - 0.90 \times 105\ T^{-2}$

التمرين IV.11 : لديك المعادلتان الترموديناميكيتان :

(i) $C_2H_4\ (g) + H_2\ (g) \rightarrow C_2H_6\ (g)$ $\quad \Delta H_r\ (i) = -137\ Kj.mol^{-1}$

(ii) $C_2H_2\ (g) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow C_2H_6\ (g)$ $\quad \Delta H_r\ (ii) = -311 Kj.mol^{-1}$

أ- أحسب طاقة الرابطة C=C . ب- أحسب طاقة الرابطة C ≡ C.

معطيات: قيم طاقات الربط ε بواحدات كجول.مول$^{-1}$:

$E_{H-H} = -429.5$, $E_{C-C} = -337$, $E_{C-H} = -414$

التمرين IV.12: (يترك للطالب) أحسب أنتالبية احتراق مول من غاز الكحول الإيثيلي بطريقتين :

الطريقة الأولى: من قيم أنتالبيات مكونات تفاعل الإحتراق . الطريقة الثانية: من قيم طاقات روابط المركب .

معطيات : القيم بواحدة Kjoule/mole:

$\Delta H°f(C_2H_5OH_{(g)}) = -235$, $\Delta H°f(CO_{2(g)}) = -393$, $\Delta H°f(H_2O_{(g)}) = -242$

$E_{C-C} = -262$, $E_{C-H} = -358$, $E_{C=O} = -730$, $E_{O=O} = -491$, $E_{O-H} = -460$, $E_{C-O} = -314$

التمرين IV.13 : أحسب أنتالبيات تكون الجزيئات التالية ($\Delta H°f\ ,m$) انطلاقا من قيم طاقات الروابط :

$CH_3COOH_{(g)}$, $CH_3I_{(g)}$, $C_2H_{4(g)}$, n $C_4H_{10(g)}$

- قيم طاقات تكون الروابط [بـ كيلوحريرة . مول$^{-1}$] :

$E_{C-C} = -62.8$ ، $E_{C-H} = -85.6$ ، $E_{O=O} = -117.2$ ، $E_{H-H} = -103.2$ ، $E_{C=C} = -101.2$، $E_{I-I} = -35.6$، $E_{C-I} = -43$.

$\Delta H_{sub}\ (C) = 125\ Kcal.mol^{-1}$, $\Delta H_{sub}\ (I_2) = 4.881\ Kcal.mol^{-1}$

- طاقة تكون روابط المجموعة: $E_{.COOH} = -360$.

ملاحظة: إستعن بجدول المقادير الترموديناميكية لحل التمارين المسبوقة بالإشارة (*).

حل التمرين 01:

- التجربة 1: نحسب السعة الحرارية للمسعر دون ماء

$$\sum Q_i = 0 \Longrightarrow Q_e + Q_c + Q_{Benzoïque} = 0$$

$$n_{eau}c_{eau}\Delta T_1 + C_c\Delta T_1 + n_{Benzoïque}Q_{R(Benzoïque)} = 0$$

$$C_c = \frac{-(n_{eau}c_{eau}\Delta T_1 + n_{Benzoïque}Q_{R(Benzoïque)})}{\Delta T_1}$$

$$C_c = \frac{-\left(\frac{1046}{18} \times 75{,}30 \times 3{,}478 + \frac{0{,}8624}{122} \times (-3227 \times 10^3)\right)}{3{,}478}$$

$$C_c = 2182\ J/K$$

- التجربة 2: حساب الحرارة المولية لاحتراق الكودين

$$\sum Q_i = 0 \Longrightarrow Q_e + Q_c + Q_{Codéine} = 0$$

$$n_{eau}c_{eau}\Delta T_2 + C_c\Delta T_2 + n_{Codéine}Q_{Codéine(molaire)} = 0$$

$$Q_{Codéine(molaire)} = \frac{-(n_{eau}c_{eau}\Delta T_2 + C_c\Delta T_2)}{n_{Codéine}}$$

$$Q_{Codéine(molaire)} = \frac{-\left(\frac{1089}{18} \times 75{,}30 \times 3{,}976 + 2182 \times 3{,}976\right)}{\frac{0{,}7421}{317}}$$

$$Q_{Codéine(molaire)} = -11443\ Kj/mol$$

حل التمرين 02:

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2\,(g)} \rightarrow 2CO_{2\,(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

1- حرارة الاحتراق المولية للكحول الإيثيلي عند حجم ثابت $Q_{m,V}$

$m_{C_2H_5OH} = 2{,}3g$	$\Delta T = 5{,}72\,°C$
$M_{C_2H_5OH} = 46g/mol$	$C_{Calorimètre} = C_C = 12\,kJ/K$

بما أن المسعر أدياباتيكي، فإن:

$$Q_{Calorimètre} + Q_{C_2H_5OH} = 0$$

$$C_C\Delta T + n_{C_2H_5OH}Q_{m,V} = 0$$

$$Q_{m,V} = -\frac{C_C\Delta T}{n_{C_2H_5OH}} = -\frac{C_C\Delta T}{\frac{m_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}}}$$

$$Q_{m,V} = -\frac{12\times10^3\times5{,}72}{\frac{2{,}3}{45}} = -1372{,}8\,kJ/mol$$

2- حرارة الاحتراق المولية للكحول الإيثيلي عند ضغط ثابت $Q_{m,P}$

$$H = U + PV \Longrightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V + \cancel{V\Delta P}$$

$$\Delta H = Q_P = Q_V + P(\frac{nR\Delta T}{P}) = Q_V + nR\Delta T$$

$$n_{gaz} = (n_{CO_{2\,(g)}}) - (n_{O_{2\,(g)}})$$

$$n_{gaz} = 2 - 3 = -1\,mol$$

$$Q_P = -1372{,}8\times10^3 + (-1)\times8{,}314\times5{,}72 = -1372847J$$

حل ③

I ← $C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta H_{C_1}} 4CO_{2(g)} + 5H_2O_{(e)}$

$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{produits}} n_i \Delta H_f - \sum_{\text{réactifs}} n_i \Delta H_f$

$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{C_1}^\circ = 4\Delta H_{f(CO_2)_{(g)}} + 5\Delta H_{f(H_2O)_{(e)}} - \Delta H_f(C_4H_{10})$

II ← $C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta H_{C_2}} 4CO_{2(g)} + 5H_2O_{(g)}$

$\Delta H_{C_2} = 4\Delta H_f(CO_2)_{(g)} + 5\Delta H_f(H_2O)_{(g)} - \Delta H(C_4H_{10})$

$C_4H_{10} + \frac{9}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta H_{C_3}} 4CO_{(g)} + 5H_2O_{(e)}$

III ← $\Delta H_{C_3} = 4\Delta H(CO)_{(g)} + 5\Delta(H_2O)_{(e)} - \Delta H_f(C_4H_{10})$

طرح II من I =

$\Delta H_{C_2} - \Delta H_{C_1} = 5\Delta H(H_2O)_{(g)} - 5\Delta H_{f(H_2O)_{(e)}}$

$\Delta H_{C_2} = 5(\Delta H(H_2O)_{(g)} - \Delta H_f(H_2O)_{(e)}) + \Delta H_{C_1}$

$\Delta H_{C_2} = 5(-241,82 + 285,83) - 2,88 \times 10^3$

$= -2659,95$ Kj/mol.

$\Delta H_{H_2O(e)} = -285,83$ KJ/mol : الحل

$\Delta H_{H_2O(g)} = -241,82$ KJ/mol

$\Delta H_{CO_2(g)} = -393,51$ KJ/mol

$\Delta H(C_4H_{10}) = -2877,2$ KJ/mol

$$\Delta H_{C_3} = \Delta H_{C_1} - 4(\Delta H_{CO(g)} - \Delta H_{CO_2(g)})$$

$$= -2188 \times 10^3 - 4(-110,2 + 393,51)$$

$$= -4013,24 \text{ Kj/mol}$$

تمرين 05 :

$$Pb + O_2 \xrightarrow{\Delta H_r} PbO_2$$

$$\Delta H_r = \Delta H_{PbO_2} - \Delta H(Pb + O_2)^0$$

لا توجد العناصر الموجودة في الطبيعة

نضرب المعادلة ① في 3 ونجمعها مع ② و ③ :

$$3Pb + 3O_2 \xrightarrow{\Delta Hr} 3PbO_2$$

$$\Delta H'_r = 3\Delta H_r$$

$$\Rightarrow \Delta H_r = \frac{1}{3}\Delta H'_r$$

$$\Delta H'_r = 3\Delta H_i + \Delta H_{ii} + \Delta H_{iii}$$

$$\Delta H'_r = -1613,1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_r = -537,7 \text{ Kcal/mol}$$

التمرين 08 :

① - حساب ΔH^0_r عند $75C^0 = 348$

$$\Delta H^0_{348} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{348} \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta C_p = M \cdot C_{p_{C_6H_6}} - 3C_{p_{C_2H_2}}$$

$$\Delta C_p = 78 \times 0,098 - 3(10,43)$$

$$\frac{cal}{g \cdot K} \qquad \frac{cal}{mol \cdot K}$$

حل التمرين 07:

حساب الأنثالبية المولية لتبخر البنزن عند $80°C = 353K$

$$C_6H_{6\,(l)} \xrightarrow{Vaporisation} C_6H_{6\,(g)}$$

$\Delta H_{Vap\,(C_6H_6,273\,K)} = 7180\ Cal/mol$	$C_{P\,(C_6H_6,(g))} = 0{,}299\,\frac{Cal}{g.K}$
$M_{C_6H_6} = 78g/mol$	$C_{P\,(C_6H_6,(l))} = 0{,}414\,\frac{Cal}{g.K}$

حسب قانون Kirchhoff فإن:

$$\Delta H°_{r,353\,K} = \Delta H°_{r,273\,K} + \int_{273K}^{353K} \Delta C_P\, dT$$

$$\Delta C_P = \sum C_{P\,(f)} - \sum C_{P\,(i)}$$

$$\Delta C_P = C_{P\,(g)} - C_{P\,(l)}$$

ملاحظة: السعات الحرارية النوعية معطاة بوحدة $\frac{Cal}{g.K}$ لذلك وجب ضربها في الكتلة المولية مقدرة بوحدة $\frac{g}{mol}$ لنتحصل على السعات الحرارية النوعية مقدرة بوحدة $\frac{Cal}{mol.K}$.

$$\Delta C_P = (0{,}299 - 0{,}414) \times 78 = -8{,}97\ \frac{Cal}{mol.K}$$

إذن:

$$\Delta H°_{r,353\,K} = \Delta H°_{r,273\,K} - 8{,}97 \int_{273K}^{353K} dT$$

$$\Delta H°_{r,353\,K} = \Delta H°_{r,273\,K} - 8{,}97(353 - 273) = 7092{,}4\ Cal/mol$$

حل التمرين 08:

حساب أنثالبية التفاعل $\Delta H_{r,75°C}$ عند $75°C$ انطلاقا من أنثالبية التفاعل عند $25°C$.

$$\Delta H_{r,25°C} = -150850\ cal/mol$$

$$3C_2H_{2\,(g)} \rightarrow C_6H_{6\,(g)}$$

$C_{P,m\,(C_2H_{2\,(g)})} = 10{,}43\dfrac{cal}{K.mol}$	$C_{P,m\,(C_6H_{6\,(g)})} = 0{,}299\dfrac{cal}{K.g}$

لدينا:

$$C_{P,m\,(C_6H_{6\,(g)})} = 0{,}299\frac{cal}{K.g} \times 78\frac{g}{mol} = 23{,}32\frac{cal}{K.mol}$$

باستعمال علاقة Kirchhoff حالة: الثوابت لا تتعلق بدرجة الحرارة

$$\Delta H^{\circ}_{r,\,T} = \Delta H^{\circ}_{r,\,298} + \Delta C_P(T - 298)$$

حيث:

$$\Delta C_P = \left(\sum n_J C_{P,B_j} - \sum n_i C_{P,A_i}\right)$$

$$\Delta C_P = \left(C_{P,m\,(C_6H_{6\,(g)})} - 3C_{P,m\,(C_2H_{2\,(g)})}\right)$$

$$\Delta C_P = (23{,}32 - 3(10{,}43)) = -7{,}97\frac{cal}{K.mol}$$

إذن:

$$\Delta H^{\circ}_{r,\,75\,°C} = -150850 + (-7{,}97)((75 + 273) - 298)$$

$$\Delta H^{\circ}_{r,\,75\,°C} = 151248\ \frac{cal}{K.mol}$$

حل التمرين 09:

حساب الأنثالبية المعيارية للتفاعل $\Delta H_{r,800°C}$ عند $800°C$ انطلاقا من الأنثالبية المعيارية للتفاعل عند $900°C$.

$$\Delta H°_{r,900°C} = 260119\,J/mol$$

$$CH_{4\,(g)} + CO_{2\,(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} + 2H_{2\,(g)}$$

$$C_{P,moy} = \frac{C_P(800°C) + C_P(100°C)}{2}$$

$\frac{J}{K.mol}$	$H_{2\,(g)}$	$CO_{(g)}$	$CO_{2\,(g)}$	$CH_{4\,(g)}$
$C_{P,moy}$	29,06	30,09	41,49	67,59

$$\Delta C_P = \left(\sum n_J C_{P,B_j} - \sum n_i C_{P,A_i}\right)$$

$$\Delta C_P = 2C_{P(H_{2\,(g)})} + 2C_{P(CO_{(g)})} - (C_{P\,(CH_{4\,(g)})} + C_{P\,(CO_{2\,(g)})})$$

$$\Delta C_P = 2(29,06) + 2(30,09) - (67,59 + 41,49) = 9,22\,\frac{J}{K.mol}$$

باستعمال علاقة Kirchhoff

$$\Delta H^{\circ}_{r,\,T_2} = \Delta H^{\circ}_{r,\,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P.\,dT$$

حالة: ΔC_P لا تتعلق بدرجة الحرارة

$$\Delta H^{\circ}_{r,\,T_2} = \Delta H^{\circ}_{r,\,T_1} + \Delta C_P \int_{T_1}^{T_2} dT$$

حيث:

$$\Delta H^{\circ}_{r,\,800°C} = \Delta H^{\circ}_{r,\,900°C} + \Delta C_P \int_{900}^{800} dT$$

$$\Delta H^{\circ}_{r,\,800°C} = \Delta H^{\circ}_{r,\,900°C} + \Delta C_P[T_f - T_i]$$

$$\Delta H^{\circ}_{r,\,800°C} = 260119 + 9,22[800 - 900] = 259197 J/mol$$

إذن:

$$\Delta H^{\circ}_{r,\,800°C,calculé} \cong \Delta H^{\circ}_{r,\,800°C,expérimental}$$

حل التمرين 10:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

علاقة أنثالبية التفاعل بدلالة درجة الحرارة في المجال $[298K - 2500\ K]$

حيث:

$C_P°(N_2) = 6{,}66 + 1{,}02 \times 10^{-3}T$
$C_P°(O_2) = 7{,}52 + 0{,}81 \times 10^{-3}T - 0{,}90 \times 10^{5}T^{-2}$
$C_P°(NO) = 7{,}07 + 0{,}92 \times 10^{-3}T - 0{,}14 \times 10^{5}T^{-2}$

$$\Delta C_P = \sum b_j C_{P,j} - \sum a_i C_{P,i}$$

$$\Delta C_P = 2C_P°(NO) - (C_P°(O_2) + C_P°(N_2))$$

$$\Delta C_P = 2[7{,}07 + 0{,}92 \times 10^{-3}T - 0{,}14 \times 10^{5}T^{-2}] - ([7{,}52 + 0{,}81 \times 10^{-3}T - 0{,}90 \times 10^{5}T^{-2}] + [6{,}66 + 1{,}02 \times 10^{-3}T])$$

$$\Delta C_P = -0{,}04 + 0{,}01 \times 10^{-3}T + 0{,}62 \times 10^{5}T^{-2}$$

باستعمال علاقة Kirchhoff

$$\Delta H°_{r,2500K} = \Delta H°_{r,298K} + \int_{298\ K}^{2500\ K} \Delta C_P \,.\, dT$$

إذن:

$$\Delta H°_{r,2500K} = \Delta H°_{r,298} + \int_{298}^{2500} -0{,}04 \,.\, dT + \int_{298}^{2500} 0{,}01 \times 10^{-3}T \,.\, dT + \int_{298}^{2500} 0{,}62 \times 10^{5}T^{-2} \,.\, dT$$

لدينا:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C$$

إذن:

$$\Delta H°_{r,2500K} = \Delta H°_{r,298} + [-0{,}04T]_{298}^{2500} + \left[\frac{0{,}01 \times 10^{-3}T^2}{2}\right]_{298}^{2500} + [-0{,}62 \times 10^{5}T^{-1}]_{298}^{2500}$$

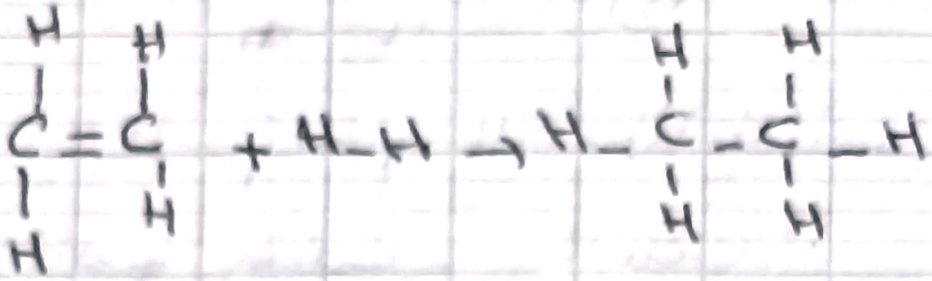
$$\Delta H°_{r,2500K} = 432 - 0{,}04[2500 - 298] + \frac{1}{2} \times 0{,}01 \times 10^{-3}[2500^2 - 298^2] - 0{,}62 \times 10^{5}\ 2500^{-1} \quad 298^{-1}$$

$$\Delta H°_{r,2500K} = 432 - 88{,}08 + 30{,}80 + 1{,}83 \times 10^{-8}$$

$$\Delta H°_{r,2500K} = 374{,}7\ Kcal/mol$$

التمرين 11 :

$$C_2H_4(g) + H_2 \xrightarrow{\Delta H_r} C_2H_6(g) \quad (1)$$

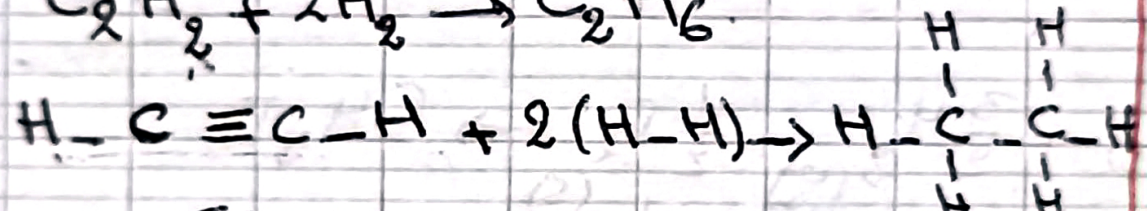


$$\Delta H_r = \underset{\text{النواتج}}{\mathcal{E}_{biE}} - \underset{\text{المتفاعلات}}{\mathcal{E}_{aiE}} + \Delta H_{sub}$$

$$\Delta H_r = E_{C-C} + 6E_{C-H} - E_{H-H} - E_{C=C} - 4E_{C-H}$$

$$\Rightarrow E_{C=C} = E_{C-C} + 2E_{C-H} - E_{H-H} - \Delta H_r \quad (2)$$

$$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$$



$$\Delta H_r = \underset{\text{نواتج}}{\mathcal{E}_{biE}} - \underset{\text{متفاعلات}}{\mathcal{E}_{aiE}}$$

$$\Delta H_r = E_{C-C} + 6E_{C-H} - 2E_{H-H} - E_{C\equiv C} - 2E_{C-H}$$

$$E_{C\equiv C} = E_{C-C} + 6E_{C-H} - 2E_{H-H} - 2E_{C-H} - \Delta H_r$$

$$E_{C\equiv C} = 1445 \ kJ/mol$$

حل التمرين 12:

حساب أنثالبية احتراق الكحول الإيثيلي الغازي بطريقتين:

❖ الطريقة 1: عن طريق أنثالبيات مكونات تفاعل الاحتراق

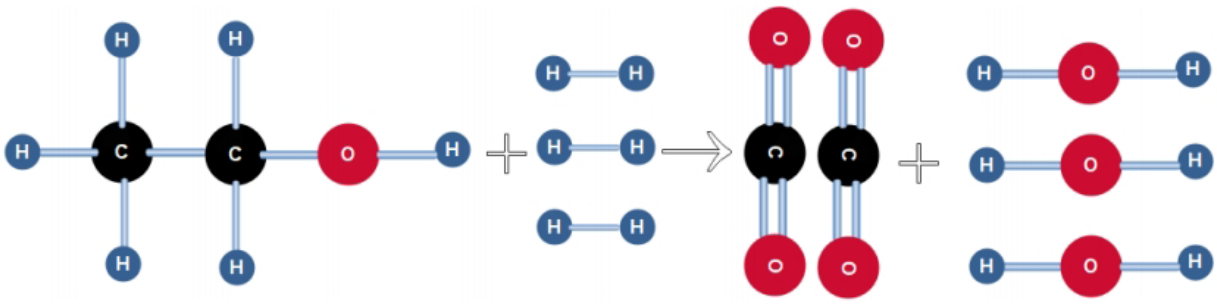
$$C_2H_5OH_{(g)} + 3O_{2\,(g)} \rightarrow 2CO_{2\,(g)} + 3H_2O_{(g)}$$

$$\Delta H°_C = \sum b_j \Delta H_{f\ (produits)} - \sum a_i \Delta H_{f\ (réactifs)}$$

$$\Delta H°_C = 2\Delta H_{f\ (CO_{2\,(g)})} + 3\Delta H_{f\ (H_2O_{(g)})} - (\Delta H_{f\ (C_2H_5OH_{(g)})} + 3\Delta H_{f\ (O_{2\,(g)})})$$

$$\Delta H°_C = 2(-393) + 3(-242) - \big((-235) + (0)\big) = -1277\ KJ/mol$$

❖ الطريقة 2: عن طريق طاقات روابط المركب (تصحح طاقتي الرابطة لـ $C-O$ و $C-C$)



$$\Delta H°_C = \sum b_j \varepsilon_j - \sum a_i \varepsilon_i$$

$$\Delta H°_C = 4\varepsilon_{C=O} + 6\varepsilon_{O-H} - (5\varepsilon_{C-H} + 3\varepsilon_{O=O} + \varepsilon_{C-C} + \varepsilon_{C-O} + \varepsilon_{O-H})$$

$$\Delta H°_C = 4(-730) + 6(-460) - (5(-358) + 3(-491) + (-346) + (-368) + (-460))$$

$$\Delta H°_C = -1243\ KJ/mol$$

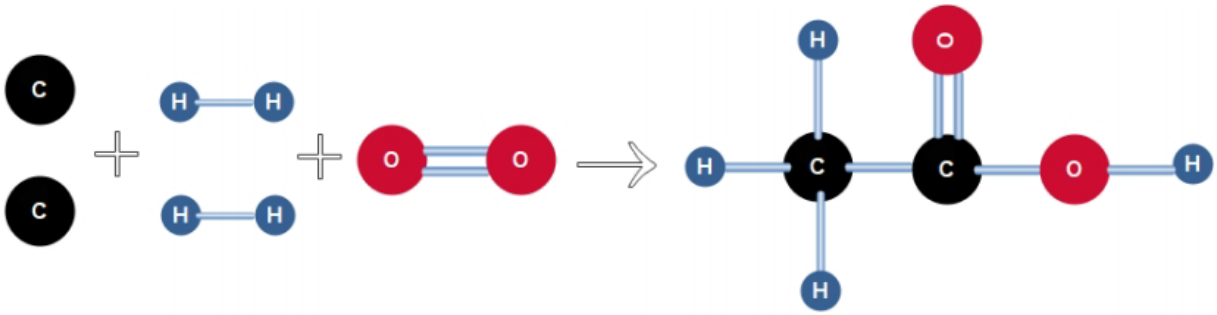
حل التمرين 13:

حساب أنثالبيات التشكل باستعمال العلاقة التالية:

$$\Delta H^{\circ}_{r,T} = \sum a_i \Delta H_{Sub\ (A_{i\,(s)})} + \left(\sum \gamma_J \varepsilon_j - \sum \gamma_i \varepsilon_i\right)$$

1- حساب أنثالبية تشكل CH_3COOH

$$C_{(gr)} + 2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightarrow CH_3COOH_{(g)}$$



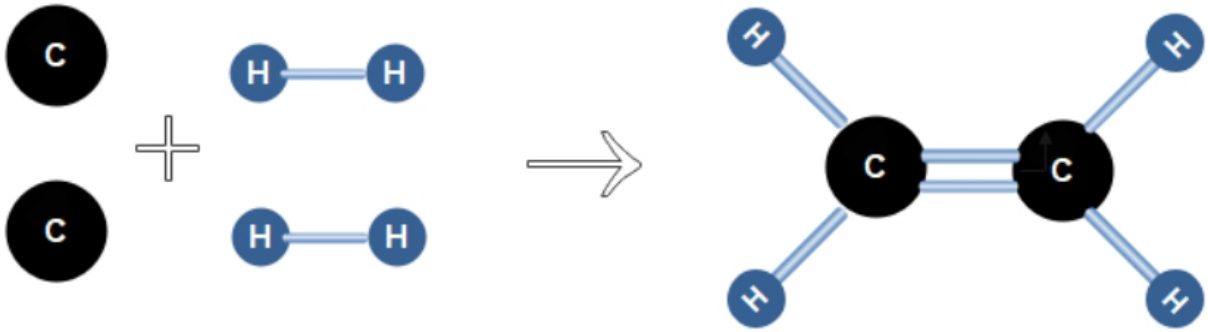
$$\Delta H^{\circ}_f = 2\Delta H^{\circ}_{Sub,(C_{(gr)})} + (3\varepsilon_{C-H} + \varepsilon_{-COOH} - (2\varepsilon_{H-H} + 2\varepsilon_{O=O}))$$

$$\Delta H^{\circ}_{r,T} = 2(125) + [3(-85{,}6) + (-62{,}8) + (-360) + (2(-103{,}2) + (-117{,}2))$$

$$\Delta H^{\circ}_{r,T} = \Delta H^{\circ}_{f,(CH_3COOH)} = -106\ Kcal/mol$$

2- حساب أنثالبية تشكل C_2H_4

$$2C_{(gr)} + 2H_{2\,(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)}$$



$$\Delta H^{\circ}_{r,T} = \Delta H^{\circ}_{f,(C_2H_4)}$$

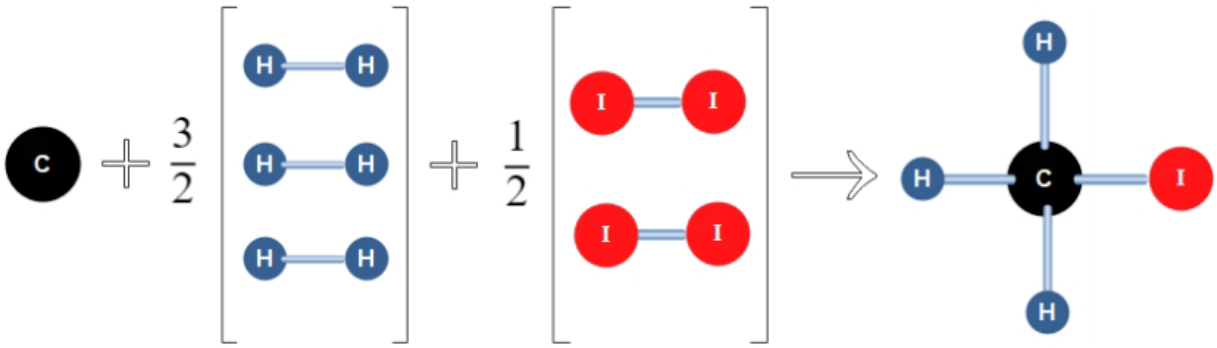
$$\Delta H^{\circ}_{f,(C_2H_4)} = 2\Delta H^{\circ}_{Sub,(C_{(gr)})} + (4\varepsilon_{C-H} + \varepsilon_{C=C} - (2\varepsilon_{H-H}))$$

$$\Delta H^{\circ}_{f,(C_2H_4)} = 2(125) + 4(-85{,}6) + (-101{,}2) - 2(-103{,}2))$$

$$\Delta H^{\circ}_{f,(C_2H_4)} = 12{,}8\ Kcal/mol$$

3- أنثالبية تشكل $CH_3I_{(g)}$

$$C_{(gr)} + \frac{3}{2}H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}I_{2\,(s)} \rightarrow CH_3I_{(g)}$$



$$\Delta H^{\circ}_{r,T} = \Delta H^{\circ}_{f,(CH_3I)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{f} = \Delta H^{\circ}_{Sub,(C_{(gr)})} + \frac{1}{2}\Delta H^{\circ}_{Sub,(\,I_{2\,(s)})} + (3\varepsilon_{C-H} + \varepsilon_{C-I} - \left(\frac{3}{2}\varepsilon_{H-H} + \frac{1}{2}\varepsilon_{I-I}\right))$$

$$\Delta H^{\circ}_{f} = (125) + \frac{1}{2}(4{,}881) + \left(3(-85{,}6) + (-43) - \left(\frac{3}{2}(-103{,}2) + \frac{1}{2}(-35{,}6)\right)\right)$$

$$\Delta H^{\circ}_{f,(CH_3I)} = 0{,}24\ Kcal/mol$$