الحل النموذجي للسلسلة ③

التمرين الأول:

ليكن التفاعل التالي:

$$CH_{4(g)} + 4Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_R} CCl_{4(g)} + 4HCl_{(g)}$$

حساب المطلوب: حساب أنثالبي هذا التفاعل عند $650^\circ K$:

حسب قانون كيرشتوف:

$$\Delta H^\circ_{R,650} = \Delta H^\circ_{R,298} + \int_{298}^{650} \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta C_p = C_p(CCl_4)_g + 4\,C_p(HCl)_g - C_p(CH_4)_g - 4C_p(Cl_2)_g$$

$$\Delta C_p = 83,51 + 4(29,12) - (35,71) - (4 \times 33,93) = 28,6 \text{ J/mole}$$

$$\Delta H^\circ_{R,650} = \Delta H^\circ_{R,298} + \int_{298}^{650} 28,6\, dT = -401,08 \times 10^3 + 28,6(650-298)$$

$$= -391,01 \cdot 10^3$$

$$\Delta H^\circ_{R,650} = -391,01 \text{ KJ/mole}$$

- حساب أنثالبي تشكل $CCl_{4(g)}$:

حسب قانون هاس $\Rightarrow$

$$\Delta H^\circ_{R,298} = \Delta H^\circ_f(CCl_4)_g + 4\Delta H_f(HCl)_g - \Delta H^\circ_f(CH_4)_g - 4\Delta H^\circ_f(Cl_2)_g$$

($\Delta H^\circ_f(Cl_2)_g$ معدوم لأنه عنصر بسيط)

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_f(CCl_4)_g = \Delta H^\circ_{R,298} - 4\Delta H^\circ_f(HCl)_g + \Delta H^\circ_f(CH_4)_g$$

$$\Delta H^\circ_f(CCl_4)_g = -401,08 - 4(-92,3) + (-74,6) = -106,48 \text{ KJ/mole}$$

- حساب طاقة الرابطة E_{C-Cl}:

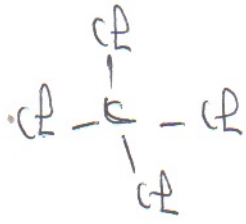
لدينا تفاعل تشكل $CCl_{4(g)}$:

$$C_{(s)} + 2Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_f(CCl_4)_g} CH_{4(g)}$$

$$C_{(s)} \xrightarrow{\Delta H_{sub}(C)_s} C_{(g)}$$

$$2Cl_{2(g)} \xrightarrow{2\Delta H_{diss}(Cl-Cl)} 4Cl_{(g)}$$

$$C_{(g)} + 4Cl_{(g)} \xrightarrow{4\Delta H^\circ_f(C-Cl)} CH_{4(g)}$$

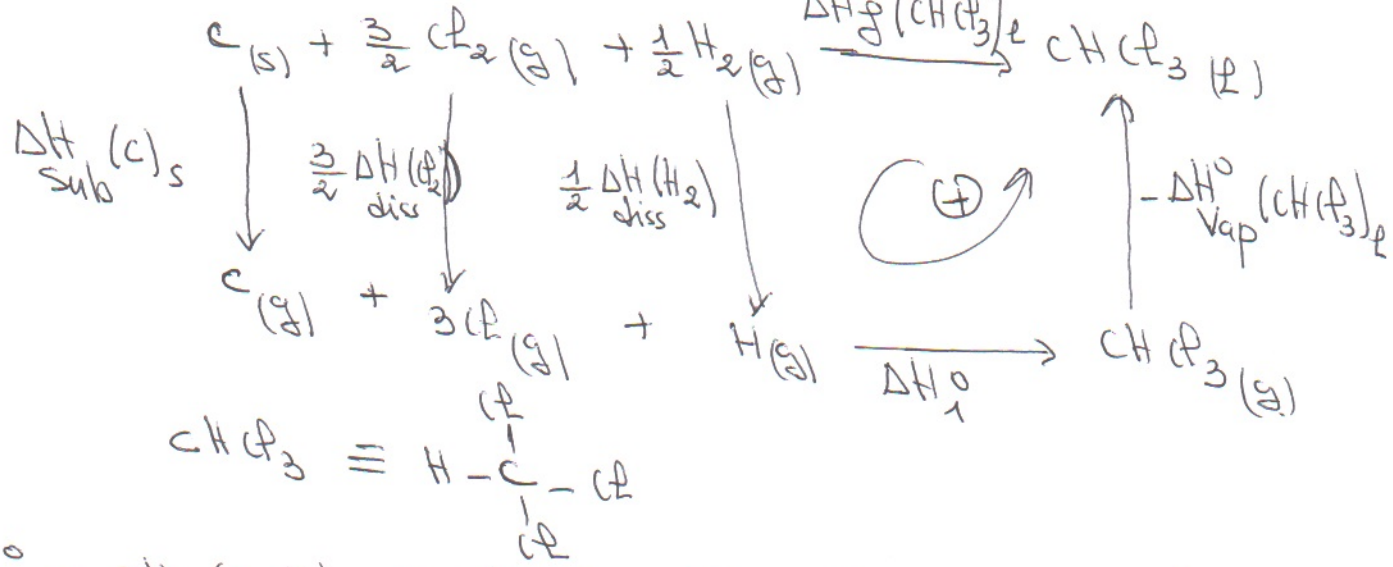


$$\Delta H^\circ_f(CCl_4)_g = \Delta H_{sub}(C)_s + 2\Delta H_{diss}(Cl_2)_g + 4\Delta H^\circ_f(C-Cl)$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_f(C-Cl) = \frac{1}{4}\left[\Delta H^\circ_f(CCl_4)_g - \Delta H_{sub}(C)_s - 2\Delta H_{diss}(Cl_2)_g\right]$$

$$= \frac{1}{4}\left[-106,48 - 716,6 - 2(242,6)\right] = -327,07 \text{ KJ/mole}$$

* حساب الأنثالبي القياسي لتشكل الكلوروفورم $CH(\ell_3)_\ell$ عند الشروط القياسية ($T=25°C$, $p=1atm$) يكون $CH(\ell_3$ في الحالة السائلة.



$$CHCl_3 \equiv H-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-Cl$$

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_f(C-H) + 3\Delta H^\circ_f(C-Cl) = -414 + 3(-327,07)$$

$$\boxed{\Delta H^\circ_1 = -1395,21\ kJ/mole}$$

$$\Delta H^\circ_f(CHCl_3)_\ell = \Delta H^\circ_{sub(C)_s} + \frac{3}{2}\Delta H^\circ_{diss(Cl_2)_g} + \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{diss(H_2)} + \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_{vap(CHCl_3)_\ell}$$

$$= 716,6 + \frac{3}{2}(242,6) + \frac{1}{2}(436) - 1395,21 - 38,5$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H^\circ_f(CHCl_3)_\ell = -135,21\ kJ/mole}$$

التمرين الثاني: ليكن التفاعل التالي:

$$CH_3OH_{(\ell)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_{R,298}} CO_{2(g)} + 2H_2O_{(\ell)}$$

1) حساب الأنثالبي المولية لتشكل الميثانول.

حسب هس لدينا:

$$\Delta H^\circ_{R,298} = \Delta H^\circ_f(CO_2)_g + 2\Delta H^\circ_f(H_2O)_\ell - \Delta H^\circ_f(CH_3OH)_\ell - \frac{3}{2}\Delta H^\circ_f(O_2)_g$$

عنصر بسيط في حالته الفيزيائية

$$\Rightarrow \Delta H^\circ_f(CH_3OH)_\ell = -\Delta H^\circ_{R,298} + \Delta H^\circ_f(CO_2)_g + 2\Delta H^\circ_f(H_2O)_\ell$$

$$\Delta H^\circ_f(CH_3OH)_\ell = -(-725,2) + (-393,5) + 2(-285,2) = \boxed{-238,7\ kJ/mole}$$

2) حساب أنثالبي هذا التفاعل عند $60°C$ أي $333K$:

$$\Delta H^\circ_{R,333} = \Delta H^\circ_{R,298} + \int_{298}^{333} \Delta C_p\, dT$$

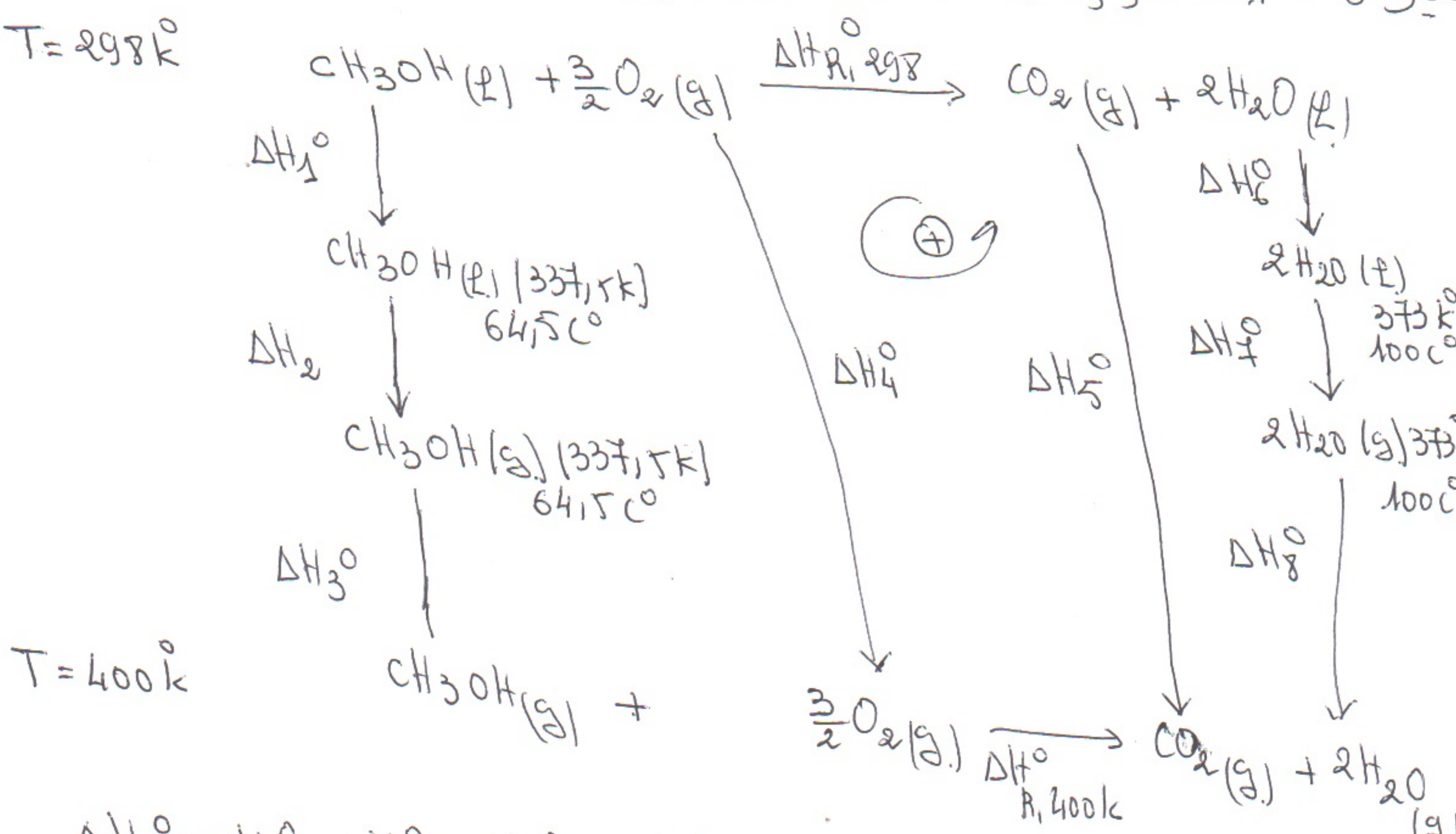
$$\Delta C_p = C_p(CO_2)_g + 2C_p(H_2O)_l - C_p(CH_3OH)_l - \frac{3}{2}C_p(O_2)_g$$

$$\Delta C_p = 36,4 + 2(75,2) - 81,6 - \frac{3}{2}(34,7) = 53,15\ J/mol.k$$

$$\Delta H^0_{R,333} = \Delta H^0_{R,298} + \int_{298}^{333} 53,15\, dT = -725,2 + 53,15.10^{-3}(333-298)$$

$$\Delta H^0_{R,333} = -723,34\ kJ/mole$$

(3) حساب أنطالبي هذا التفاعل عند 127 C° أي 400k : عند هذه الدرجة جميع النواتج في الحالة الغازية وكذلك المتفاعلات حيث تحدث عملية تحول في الحالة الفيزيائية لكل من الميثانول و الماء.
ويكون لدينا الدورة أو الحلقة التالية :



$$\Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3 + \Delta H^0_4 + \Delta H^0_{R,400k} - \Delta H^0_6 - \Delta H^0_7 - \Delta H_{حلقة} = 0$$

$$- \Delta H^0_5 - \Delta H_8 - \Delta H^0_{R,298} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H^0_{R,400k} = \Delta H^0_{R,298} + \Delta H^0_6 + \Delta H^0_7 + \Delta H^0_8 + \Delta H^0_5 - \Delta H^0_1 - \Delta H^0_2 - \Delta H^0_3 - \Delta H^0_4$$

$$\Delta H^0_1 = \int_{298}^{337,5} C_p(CH_3OH)_l\, dT = 81,6(337,5-298) = 3223,2\ J$$

$$\Delta H^0_2 = n\, \Delta H^0_{vap}(CH_3OH)_l = 1 \times 35,4 \times 10^3 = 35400\ J$$

$$\Delta H^0_3 = \int_{337,5}^{400} n\, C_p(CH_3OH)_g = 1 \times 53,5(400-337,5) = 3343,75\ J$$

$$\Delta H_4^0 = \int_{298}^{400} n\, c_p(O_2)_g\, dT = \frac{3}{2}(34,7)(400-298) = 5309,1\ J$$

$$\Delta H_5^0 = \int_{298}^{400} n\, c_p(CO_2)_g\, dT = 1 \times 36,4\,(400-298) = 3712,8\ J$$

$$\Delta H_6^0 = \int_{298}^{373} n\, c_p(H_2O)_\ell\, dT = 2 \times 75,2\,(373-298) = 11280\ J$$

$$\Delta H_7^0 = n\,\Delta H_{vap}(H_2O)_\ell = 2 \times 44 \times 10^3 = 88000\ J$$

$$\Delta H_8^0 = \int_{373}^{400} n\, c_p(H_2O)_g\, dT = 2 \times 38,2\,(400-373) = 2062,8\ J$$

$$\Delta H^0_{R,400} = -725,2.10^3 + 3712,8 + 11280 + 88000 + 2062,8 - 3223,2 - 35400 - 33343,75 - 5309,1$$

$$\Delta H^0_{R,400} = -667,42.10^3\ J = -667,42\ kJ/mole$$

التمرين الثالث:

1) حساب ΔH_R° : حسب قانون هاس $\Rightarrow$

$$\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ (NH_3)_g - \Delta H_f (N_2)_g - 3\Delta H_f (H_2)_g = 2\Delta H_f^\circ (NH_3)_g$$

$$\Delta H_R^\circ = 2 \times (-46,21) = -92,42 \text{ kJ/mole}$$

حساب ΔU_R° :

$$\Delta H_R^\circ = \Delta U_R^\circ + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta U_R^\circ = \Delta H_R^\circ - \Delta n_g RT$$

$$\Rightarrow \Delta n_g = 2 - 4 = -2$$

$$\Rightarrow \Delta U_R^\circ = -92,42 - (-2)\, 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta U_R^\circ = -87,46 \text{ kJ/mole}$$

2) حساب طاقة الرابطة N-H في الجزيء NH_3 :

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{2\Delta H_f (NH_3)} 2NH_3(g)$$

$$N_2(g) \xrightarrow{\Delta H_{dis}(N\equiv N)} 2N(g) \qquad 3H_2(g) \xrightarrow{3\Delta H_{dis}(H-H)} 6H(g)$$

$$2N(g) + 6H(g) \xrightarrow{6\Delta H_f (N-H)} 2NH_3(g)$$

$$\Rightarrow \Delta H_{diss}(N\equiv N) + 3\Delta H_{diss}(H-H) + 6\Delta H_f (N-H) - 2\Delta H_f (NH_3)_g = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_f (N-H) = \frac{1}{6}\left[2\Delta H_f (NH_3)_g - \Delta H_{diss}(N\equiv N) - 3\Delta H_{diss}(H-H)\right]$$

$$\Delta H (N-H) = \frac{1}{6}\left[2(-46,21) - 945 - 3(335)\right] = -340,40 \text{ kJ/mole}$$

3- حساب $\Delta H_{R,500}^\circ$:

حسب كيرشوف :

$$\Delta H_{R,500}^\circ = \Delta H_{R,298} + \int_{298}^{500} \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta C_p = 2C_p(NH_3) - C_p(N_2)_g - 3C_p(H_2)_g = 2(35,66) - 29,13 - 3(28,84)$$

$$\Delta C_p = -44,33 \text{ J/mole.K}$$

$$\Delta H_{R,500} = -92,42 + (-44,33)\,[500 - 298] \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta H_{R,500} = -101,37 \text{ kJ/mole}$$