

گزینهدو



مؤسسه آموزشی فرهنگی



شیمی ۳

بخش دوم:

ترمودینامیک شیمیایی

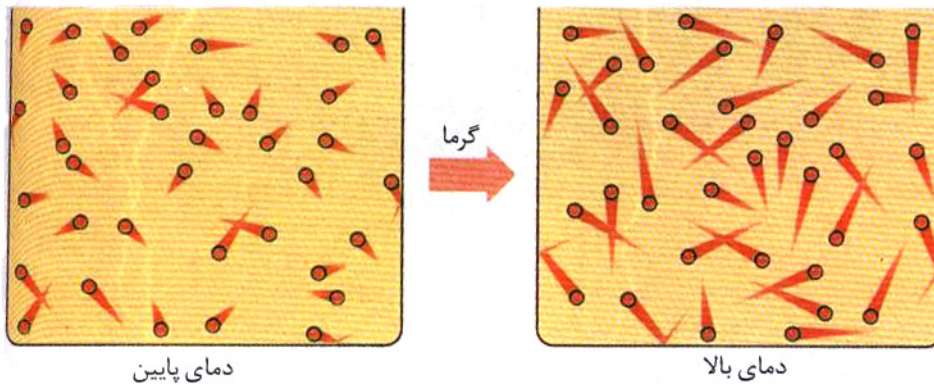


بخش دوم

ترمودینامیک شیمیایی

انرژی و ذرات سازندهی ماده

- ترمودینامیک دانش مطالعهی گرما و انتقال انرژی است.
- گرمایشی یا ترموشیمی بخشی از ترمودینامیک است که به مطالعهی گرما و انتقال انرژی در واکنش‌های شیمیایی می‌پردازد.
- از آن جا که انرژی گرمایی نوعی انرژی است که به حرکت ذره‌های تشکیل‌دهندهی ماده بستگی دارد، می‌توان گفت که همه‌ی مواد دارای انرژی هستند زیرا ذره‌های سازندهی ماده پیوسته در حرکتند. بنابراین با جذب گرما، حرکت ذره‌های تشکیل‌دهندهی ماده تندتر می‌شود.



ذره‌های تشکیل‌دهندهی ماده پیوسته در حرکت هستند. هنگامی که انرژی جنبشی این ذره‌ها بر اثر جذب گرما افزایش یابد جسم گرم‌تر می‌شود. گرما همیشه از جسم گرم‌تر به جسم خنک‌تر جریان می‌یابد.

- اختلاف دمای میان دو جسم از اختلاف در انرژی جنبشی ذره‌های تشکیل‌دهندهی ماده حکایت دارد.
- تفاوت میان گرما و دما: گرما نوعی انرژی است در حالی که دما انرژی نیست و فقط معیاری از میزان گرمی اجسام است.
- گرما به مقدار ماده بستگی دارد در حالی که دما به مقدار ماده بستگی ندارد. برای مثال ممکن است دمای یک لیوان آب با دمای آب دریا یکی باشد ولی مقدار گرما و یا انرژی آب دریا بسیار بیش‌تر از لیوان آب است.

انواع حرکت ذره‌های تشکیل‌دهندهی ماده:

- حرکت انتقالی: مجموعه‌ی ذرات از یک نقطه به نقطه‌ی دیگری جا به جا می‌شوند.
- حرکت چرخشی: مجموعه‌ی ذرات به دور خود می‌چرخند.



- حرکت ارتعاشی: اجزای این مجموعه به هم نزدیک می‌شوند یا از هم دور می‌شوند و در واقع مثل فنر فاصله‌هایشان نسبت به هم تغییر می‌کند. (پیوند کووالانسی را می‌توان مانند فنر دانست که اتم‌های دو سر پیوند به هم نزدیک می‌شوند یا از هم دور می‌شوند و به تبع آن طول پیوند تغییر می‌کند که این همان حرکت ارتعاشی است)

تذکره: حرکت ارتعاشی فقط برای مولکول‌هایی مطرح است که از ۲ یا تعداد بیش‌تری اتم تشکیل شده باشند.

یک‌ها یا واحدهای رایج انرژی

(۱) کالری (cal):

- مقدار گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک گرم آب خالص به اندازه‌ی یک درجه سلسیوس
- تعریف دقیق‌تر: یک کالری مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک گرم آب خالص از 14°C به 15°C است.
- ارزش غذایی مواد غذایی برحسب کالری سنجیده می‌شود ولی کارشناسان علوم تغذیه از نوعی کالری استفاده می‌کنند که آن را کالری رژیم غذایی (Cal) می‌نامند ($1\text{ Cal} = 1000\text{ cal} = 1\text{ Kcal}$)

(۲) ژول:

- یکای انرژی در سیستم SI
- یک ژول انرژی لازم برای بالا بردن کتابی به جرم ۱ kg به ارتفاع ۱۰ cm (۰/۱ m) از سطح زمین است.
- ژول یکای کوچکی است.
- رابطه‌ی بین کالری و ژول: $1 \text{ cal} = 4 / 184 \text{ J}$

ظرفیت گرمایی

ظرفیت گرمایی یک جسم، گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای آن به اندازه‌ی یک درجه‌ی سلسیوس است. (یکای ظرفیت گرمایی: $\text{J} \cdot \text{C}^{-1}$ یا $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)

- ظرفیت گرمایی یک جسم به جرم آن بستگی دارد، از این رو در شیمی عموماً از ظرفیت گرمایی ویژه استفاده می‌شود.

ظرفیت گرمایی ویژه:

مقدار گرمایی است که برای افزایش دمای یک گرم از جسمی به اندازه‌ی یک درجه‌ی سلسیوس مورد نیاز است:

$$c = \frac{q}{m \cdot \Delta T} = \frac{\text{مقدار گرمای مبادله شده}}{\text{تغییر دما} \times \text{جرم جسم}}$$

واحد ظرفیت گرمایی ویژه $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ یا $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

ظرفیت گرمایی مولی:

مقدار گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک مول از یک ماده به اندازه‌ی یک درجه‌ی سلسیوس (1°C) است.

$$q = n c \Delta T$$

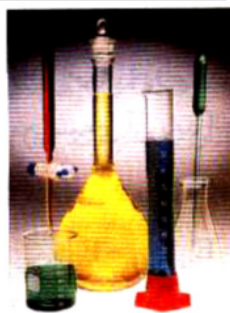
واحد یا یکای ظرفیت گرمایی مولی $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$

تذکره: ظرفیت گرمایی مولی و ظرفیت گرمایی ویژه برعکس ظرفیت گرمایی به مقدار ماده بستگی ندارند.

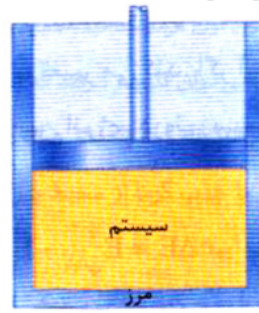
- ظرفیت گرمایی آب در حالت مایع بیش تر از حالت جامد (یخ) است، زیرا در یخ به هنگام گرم شدن، پیوندهای هیدروژنی سست می‌شوند، ولی شکسته نمی‌شوند، اما در آب به هنگام گرم شدن، پیوندهای هیدروژنی به‌طور مستمر شکسته و تشکیل می‌شوند که این شکسته شدن انرژی زیادی می‌خواهد.

سیستم و محیط پیرامون آن

- سیستم (سامانه): در ترمودینامیک به بخشی از جهان می‌گویند که آن را برای مطالعه انتخاب کرده و تغییرات انرژی آن را مطالعه می‌کنند.
- محیط: هنگامی که سیستم مشخص شد هر چیز دیگری که در پیرامون آن باشد محیط آن سیستم نامیده می‌شود.
- مرز سیستم: دیواره‌ای که سیستم را از محیط پیرامون آن جدا می‌کند. این مرز ممکن است حقیقی یا مجازی باشد.



(ا)



(ب)

محیط

سیستم و محیط پیرامون آن آ. وقتی که محتویات بالون را به‌عنوان سیستم در نظر بگیریم، خود بالون و آزمایشگاه، محیط پیرامون آن به‌شمار می‌آید. ب. گاز حبس شده درون یک سیلندر سیستم است و بیرون از آن محیط به‌شمار می‌آید. هر سیستم توسط دیواره یا مرزهایی از محیط جدا می‌شود. بدنه‌ی سیلندر دیواره‌ی سیستم را تشکیل می‌دهد.

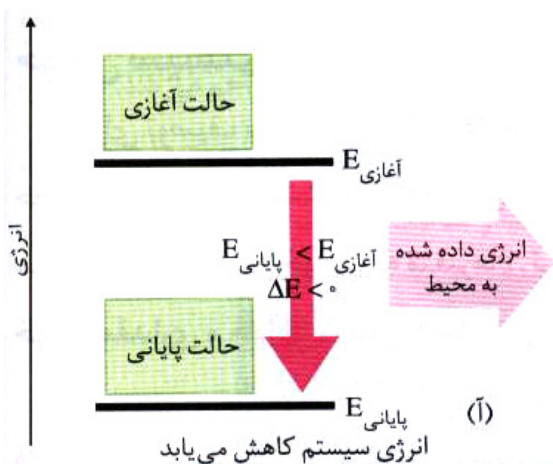
خواص سیستم

- خواص ترمودینامیکی: خواصی که لازم است برای توصیف یک سیستم اندازه‌گیری شوند مانند حجم، فشار و دمای سیستم
- به این خواص ترمودینامیکی «متغیرهای ترمودینامیکی» نیز گفته می‌شود.
- انواع خواص ترمودینامیکی:
- (۱) خواص مقداری: مقدار آن‌ها به مقدار ماده وابسته است مانند جرم و حجم
- (۲) خواص شدتی: مقدار آن‌ها مستقل از مقدار ماده است مانند دما و چگالی

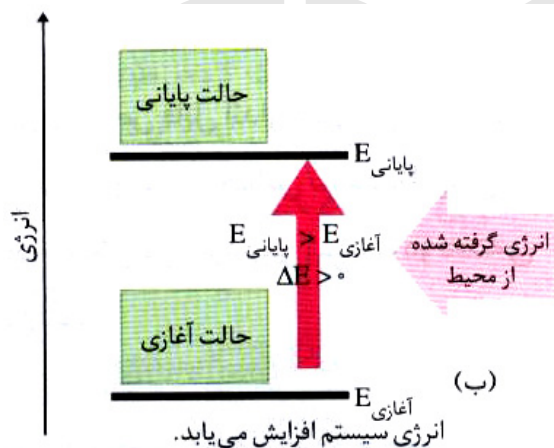
انتقال انرژی بین سامانه و محیط

هر ذره در یک سیستم دارای انرژی جنبشی و پتانسیل است. مجموع این انرژی‌ها برای ذره‌های تشکیل‌دهنده سیستم «انرژی درونی» آن سیستم نامیده می‌شود.

- تغییر در انرژی سیستم همیشه با تغییر در انرژی محیط پیرامون همراه است.
- ΔE (تغییرات انرژی درونی) سیستم هنگامی منفی است ($\Delta E < 0$) که با انتقال انرژی از سیستم به محیط، انرژی درونی سیستم کاهش یابد. در این حالت سطح انرژی فرآورده‌ها از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها پایین‌تر است. ($E_2 < E_1$)



- ΔE سیستم هنگامی مثبت است ($\Delta E > 0$) که با انتقال انرژی از محیط به سیستم، انرژی درونی سیستم افزایش یابد. در این حالت سطح انرژی فرآورده‌ها از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها بالاتر است. ($E_2 > E_1$)



قانون اول ترمودینامیک:

اگر سیستمی به هنگام تبادل گرمایی به مقدار q ، مقدار w کار انجام دهد یا همین مقدار کار روی آن انجام شود، در این صورت تغییر انرژی درونی سیستم از رابطه‌ی زیر به‌دست می‌آید:

$$\Delta E = q + w$$

که این رابطه «قانون اول ترمودینامیک» نامیده می‌شود.

- این قانون در واقع همان قانون پایستگی انرژی است که برطبق آن می‌توان نتیجه گرفت که انرژی نه به‌وجود می‌آید و نه از بین می‌رود.
- البته همیشه این طور نیست که به طور همزمان هم کار مبادله شود و هم گرما. گاهی ممکن است که فقط گرما مبادله شود یا فقط کار انجام شود.
- اگر گرما از سیستم به محیط پیرامون منتقل شود، علامت گرما منفی و اگر گرما از محیط پیرامون به سیستم منتقل شود، علامت گرما مثبت است.
- اگر سیستم روی محیط پیرامون کار انجام دهد، علامت کار منفی و اگر محیط پیرامون روی سیستم کار انجام دهد، علامت کار مثبت است.
- اگر انرژی درونی سیستم کاهش پیدا کند، علامت ΔE منفی و اگر انرژی درونی سیستم افزایش بیابد، علامت ΔE مثبت است.

تابع حالت و وابسته نبودن انرژی درونی به مسیر

- یک مثال ساده: فرض کنید که شما بخواهید از طبقه اول یک ساختمان به طبقه دهم بروید. برای این منظور شما ممکن است که از پله‌ها استفاده کنید یا با استفاده از آسانسور بالا بروید. انتخاب هر کدام از این مسیرها در هدف نهایی شما اثری ندارد. یعنی در هر حالت انرژی آغازی و پایانی شما تفاوتی نمی‌کند. این مثالی برای فهمیدن مفهوم تابع حالت است.

- انرژی درونی یک سیستم هم به مسیر انجام فرآیند بستگی ندارد و فقط به حالت آغازی و پایانی سیستم وابسته است. بنابراین انرژی درونی هم یک تابع حالت است. به این معنا که اگر برای انجام فرآیندی مسیرهای متفاوتی وجود داشته باشد، تغییر انرژی درونی سیستم در تمام مسیرها یکسان است.

توابع حالت سیستم‌های ترمودینامیکی:

(۱) حجم (V) (۲) دما (T) (۳) فشار (P) (۴) انرژی درونی (E) (۵) آنتالپی (H) (۶) آنتروپی (S)

توابع مسیر:

(۱) گرمای مبادله شده (q)

(۲) کار انجام شده (w)

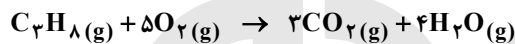
نکات و مفاهیم قانون اول ترمودینامیک

(تغییر حجم مشاهده شده) $w = -P\Delta V$ (کار انجام شده)
 فشار

تذکره منفی این رابطه دقت کنید.

- اگر فشار برحسب اتمسفر (atm) و تغییر حجم برحسب لیتر (L) بیان شود، در آن صورت کار انجام شده دارای واحد (L.atm) است.
 $1 \text{ L.atm} = 0.1013 \text{ kJ} = 101.3 \text{ J}$

به عنوان مثال در واکنش سوختن پروپان:



همان طور که می‌بینید ۶ مول گاز به ۷ مول گاز تبدیل شده یعنی $\Delta V > 0$ و انرژی از دست داده شده است.

محاسبه گرمای واکنش:

(الف) در ظرف سر بسته (حجم ثابت)

(۱) در این حالت $\Delta V = 0$ است.

(۲) در چنین حالتی کاری انجام نمی‌شود.

- (۳) تغییر انرژی درونی سیستم فقط ناشی از انتقال گرماست و آن را به صورت q_v نشان می‌دهند تا مشخص شود واکنش در یک ظرف با حجم ثابت انجام شده است.

یعنی گرمای واکنش برابر تغییرات انرژی درونی است. $\Delta E = q_v = \Delta E$, $w = 0$

(ب) در ظرف سرباز:

(۱) ممکن است واکنش در این حالت در ظرف سرباز یا هر ظرف دیگری که فشار را ثابت نگه میدارد انجام شود و حجم تغییر می‌کند.

$\Delta V \neq 0$ کار انجام می‌شود.

(۲) تغییر انرژی درونی ناشی از انجام کار و انتقال گرما است.

$$\Delta E = q + w \xrightarrow[\text{w} = -P\Delta V]{\text{q}_p \text{ (فشار ثابت)}} \Delta E = q_p - P\Delta V \Rightarrow q_p = \Delta E + P\Delta V$$

چون بیش تر واکنش‌های شیمیایی در فشار ثابت انجام می‌شوند، برای چنین واکنش‌هایی گرمای مبادله شده در فشار ثابت را با ΔH نشان

می‌دهند و آن را گرمای واکنش یا «آنتالپی» واکنش می‌نامند. $q_p = \Delta H$

تغییر آنتالپی:

- تعریف آنتالپی: در واقع آنتالپی (که خود یک متغیر ترمودینامیکی است) را می‌توان تغییر انرژی درونی سیستم در فشار ثابت تعریف کرد. (البته طبیعتاً در این شرایط حجم تغییر می‌کند).

- آنتالپی سیستم در آغاز فرآیند - آنتالپی سیستم در پایان فرآیند $\Delta H =$

آغازی H - پایانی H $\Delta H =$

اگر سیستم مورد نظر یک واکنش شیمیایی باشد:

واکنش دهنده‌ها H - فرآورده‌ها H = (واکنش) ΔH

تغییر آنتالپی مانند تغییر انرژی درونی تابع حالت است و همواره میزان آن با تغییرات انرژی درونی تفاوت دارد (به اندازه $P\Delta V$)

- اگر توسط سیستم روی محیط پیرامون کار انجام شود:

$$\Rightarrow \Delta V > 0 \Rightarrow P\Delta V > 0 \xrightarrow{q_p = \Delta H = \Delta E + P\Delta V} \Delta H > \Delta E$$

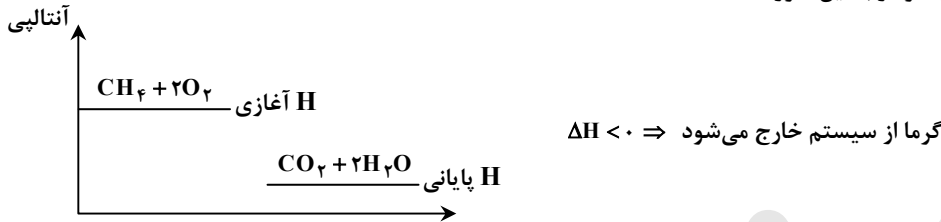
- اگر توسط محیط روی سیستم کار انجام شود:

$$\Rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow P\Delta V < 0 \xrightarrow{q_p = \Delta H = \Delta E + P\Delta V} \Delta H < \Delta E$$

- اغلب تغییرهای فیزیکی و شیمیایی در فشار اتمسفری (فشار ثابت) انجام می‌شوند مانند زنگ زدن ورقه‌های آهنی در معرض هوا و یخ زدن آب یک رودخانه.
- در یک فرآیند گرماده مانند سوختن و برخی از انحلال‌ها مثل حل شدن کلسیم کلرید خشک در آب، گرما آزاد می‌شود و آنتالپی سیستم کاهش می‌یابد.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \text{واکنش دهنده ها } H < \text{ فرآورده ها } H \end{array} \right. \Rightarrow \text{پایداری واکنش دهنده ها} > \text{پایداری فرآورده ها}$$

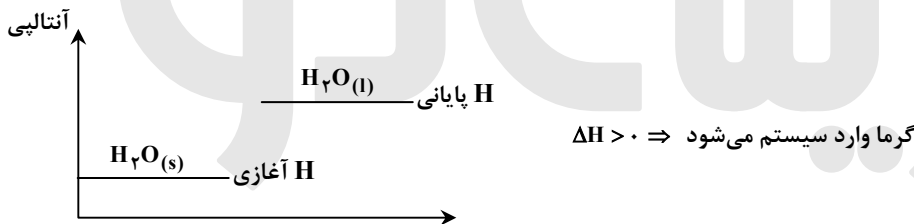
برای مثال در واکنش سوختن متان نمودار به این صورت است:



- در یک فرآیند گرماگیر مانند ذوب شدن و یا انحلال آمونیوم نیترات در آب، گرما جذب شده و آنتالپی سیستم افزایش می‌یابد.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \text{واکنش دهنده ها } H > \text{ فرآورده ها } H \end{array} \right. \Rightarrow \text{پایداری واکنش دهنده ها} < \text{پایداری فرآورده ها}$$

برای مثال در ذوب شدن، نمودار آنتالپی به این صورت است:



یک واکنش مهم:

- نیتروگلیسرین از جمله مواد منفجره‌ی بسیار حساس است که بر اثر اندکی گرما یا وارد شدن ضربه طی واکنشی گرماده تجزیه می‌شود. در این واکنش به ازای هر مول نیتروگلیسرین $5/72 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ گرما آزاد می‌شود.



تذکره: فرمول گلیسرین $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ است. حواستان به تفاوت فرمول گلیسرین و نیتروگلیسرین باشد.

- عوامل مؤثر در آنتالپی یک واکنش که باید برای محاسبه آنتالپی واکنش (یا همان گرمای مبادله شده) مشخص باشند عبارتند از:
 - ۱- مقدار مواد شرکت کننده: هر چه مقدار مواد واکنش دهنده بیشتر باشد، آنتالپی واکنش هم بیشتر می‌شود.

$$\left. \begin{array}{l} \text{۲- دمای سیستم} \\ \text{واکنش دهنده ها و فرآورده ها باید در دما و فشار یکسانی باشند.} \end{array} \right\}$$

۳- فشار سیستم

۴- حالت فیزیکی مواد: حالت فیزیکی مواد باید به صورت (s: جامد) (l: مایع) (g: گاز) (aq: محلول آبی) مشخص باشد.

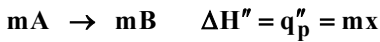
- مثال برای حالت فیزیکی مواد: در صورتی که در یک واکنش سوختن، مانند سوختن آلکان‌ها، بخار آب تولید شود، تغییر آنتالپی نسبت به زمانی که آب در حالت مایع تولید شود «کمتر» خواهد بود \Leftarrow حالت فیزیکی در اندازه گیری ΔH مؤثر است. علت هم که مشخص است، چون در حالتی که آب (در حالت مایع) تولید می‌شود در حین واکنش بعد از تولید بخار آب باز هم باید گرما آزاد شود تا طی میعان، آب (در حالت مایع) تولید شود، پس فاصله‌ی بین آنتالپی واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌ها بیشتر می‌شود $\Leftarrow \Delta H$ در حالتی که آب (در حالت مایع) تولید می‌شود بیشتر است.

نکات آنتالپی:

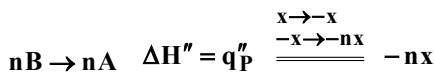
۱- اگر معادله‌ی یک واکنش بر عکس شود (وارونه شود)، آنتالپی واکنش (گرمای واکنش) قرینه می‌شود.



۲- اگر معادله‌ی یک واکنش در عددی ضرب یا بر عددی تقسیم شود، آنتالپی واکنش هم عیناً در همان عدد ضرب یا بر همان عدد تقسیم می‌شود.

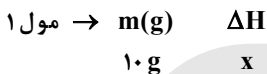


۳- در حالتی که ترکیبی از شماره‌ی یک و دو باشد به طور مجزا عمل می‌کنیم.



۴- اگر مقدار داده شده بود، با تناسب به دست می‌آوریم. این مقدار ممکن است جرم، مول یا حجم باشد. البته در این صورت باید مقدار آنتالپی به ازای مقدار مشخصی از ماده در مسئله داده شده باشد.

برای مثال آنتالپی به ازای ۱۰ گرم از ماده A:



حالت استاندارد ترمودینامیک

• برای این که اندازه گیری گرمای همهی واکنش‌ها در شرایط یکسانی انجام گیرد، شرایط ویژه‌ای به نام «حالت استاندارد ترمودینامیک» تعیین شده است.

حالت استاندارد ترمودینامیک:

(۱) پایدارترین شکل ماده خالص

(۲) در فشار اتمسفر ۱

(۳) در دمایی مشخص (معمولاً دمای اتاق 25°C)

(۴) برای یک ماده در حالت محلول: غلظت ۱ مول بر لیتر (1 mol.L^{-1})

(۵) برای عنصرهای دارای چندین دگر شکل: فقط پایدارترین دگر شکل آن عنصر

توضیح: بسیاری از عنصرها دارای چندین دگر شکل هستند اما همواره یکی از این دگر شکل‌ها به عنوان حالت استاندارد آن عنصر در نظر گرفته می‌شود. برای نمونه برای عنصر کربن که دو دگر شکل گرافیت و الماس دارد، گرافیت به عنوان حالت استاندارد انتخاب شده است.

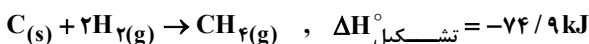
توجه: حالت استاندارد ترمودینامیک (25°C) را با شرایط STP (0°C) در فصل پیش اشتباه نکنید.

• علامت « \circ » بالای نماد خاصیت اندازه گیری شده مثل ΔH° نشان دهنده‌ی این است که اندازه گیری‌ها در شرایط استاندارد انجام شده است.

تغییر آنتالپی‌های مهم

آنتالپی استاندارد تشکیل ($\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}$):

به آنتالپی واکنشی گویند که در آن یک مول از یک ماده از عنصرهای سازنده‌اش تشکیل می‌شود. (واکنش تشکیل)
برای مثال:



- به‌طور کلی، گرمای استاندارد تشکیل ($\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}$) پایدارترین دگر شکل یک عنصر در حالت استاندارد، صفر در نظر گرفته شده است.
- برای مثال ($\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}$) برای گرافیت که یک دگر شکل کربن است صفر در نظر گرفته می‌شود، اما ($\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}$) برای الماس که دگر شکل دیگر کربن است صفر نیست.
- گرمای استاندارد تشکیل بسیاری از مواد منفی است و این بدین معنی است که سطح انرژی ماده‌ی تشکیل شده از سطح انرژی عناصر سازنده‌اش کم‌تر بوده و در نتیجه پایداری بیش‌تری خواهد داشت.

تذکره: $\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}$ حتماً در حالت استاندارد باید باشد تا برای عناصر صفر شود. برای مثال $\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(\text{Na}(s)) = 0$

باید گرما گرفته شده تا به گاز تبدیل شود، پس مقدار $\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}$ مثبت است. $\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(\text{Na}(g)) = 107/8$

آنتالپی استاندارد سوختن (ΔH°):

هنگامی که یک مول از ماده‌ای در مقدار کافی اکسیژن خالص بسوزد، گرمای واکنش، «آنتالپی سوختن» آن ماده نامیده می‌شود. برای مثال:



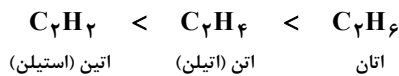
$$\Delta H^\circ \text{ سوختن (C)} = -393/5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

تذکره: اگر فرضاً ۲ مول تولید شده بود با تقسیم بر ۲ کردن برای یک مول را محاسبه می‌کنیم. دربارهی موارد دیگر هم با نکات آنتالپی که قبلاً توضیح داده ایم قابل حل است.

- به‌طور کلی هرچه تعداد اتم‌های کربن و هیدروژن در یک هیدروکربن بیشتر باشد گرمای حاصل از سوختن یک مول از آن بیشتر و ΔH منفی‌تر است.

گرمای سوختن: $CH_4 < C_2H_6 < C_3H_8 < C_4H_{10}$

چنانچه تعداد اتم‌های کربن مساوی باشد گرمای سوختن آن که هیدروژن بیش‌تری دارد بیش‌تر خواهد بود.

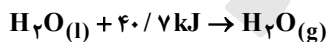


- گرمای سوختن اتان، اتن (اتیلن) و اتین (استیلن) بالا است، ولی چون تعداد مول گازهای حاصل از سوختن اتین و بعد اتن کم‌تر است، گرما کم‌تر از سیستم خارج شده و بیش‌تر صرف رسیدن به دمای شعله می‌شود و در نتیجه در مورد دمای شعله مقایسه برعکس گرمای واکنش است. به‌طور خلاصه:

گرمای سوختن: اتان < اتن < اتین
دمای شعله: اتین < اتن < اتان
از این‌رو از استیلن (اتین) در جوشکاری استفاده می‌شود.

آنتالپی استاندارد تبخیر (ΔH°):

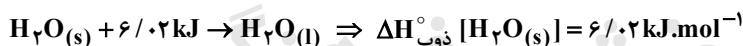
وقتی یک مول از ماده‌ای تبخیر می‌شود، تغییر آنتالپی مربوط به این عمل «آنتالپی تبخیر» آن ماده نامیده شده است. برای مثال:



$$\Delta H^\circ \text{ تبخیر } [H_2O(l)] = 40/7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

آنتالپی استاندارد ذوب (ΔH°):

وقتی که یک مول از ماده‌ای ذوب شود، تغییر آنتالپی این فرآیند را «آنتالپی ذوب» آن ماده می‌نامند. به عنوان مثال:



در مورد یک ماده همیشه داریم: آنتالپی ذوب > آنتالپی تبخیر، زیرا در عمل ذوب پیوندها سست می‌شود اما در عمل تبخیر پیوندها شکسته می‌شوند.

آنتالپی استاندارد تصعید (ΔH°):

وقتی که یک مول از ماده‌ای تصعید شود، تغییر آنتالپی این فرآیند را «آنتالپی تصعید» آن ماده می‌نامند. به عنوان مثال: یخ خشک (کربن دی‌اکسید جامد) در فشارهای معمولی به‌طور مستقیم به گاز CO_2 تبدیل می‌شود.

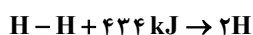


طبیعتاً مقدار آنتالپی تصعید مثبت است.

متوسط آنتالپی پیوند:

مقدار انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوندهای موجود در یک مول از مولکول یک عنصر و تبدیل آن به دو مول اتم عنصر را «انرژی تفکیک پیوند» یا «آنتالپی پیوند» گویند.

به عنوان مثال:



$$\Delta H(H-H) = 434 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- از آن جا که قدرت یک پیوند به جاذبه الکترون‌های پیوندی و هسته‌ها بستگی دارد، آنتالپی پیوند یا انرژی پیوند در حقیقت مقدار انرژی لازم برای غلبه بر این نیروهای جاذبه است. (یک اصل کلی: همواره تشکیل پیوند بین دو اتم با آزاد شدن انرژی همراه است (به پایداری می‌رسند) و نیز شکستن پیوند بین دو اتم با جذب انرژی همراه است (ناپایدارتر می‌شوند). بنابراین آنتالپی پیوند همیشه مثبت است.)

انرژی پیوند تابع عواملی است نظیر:

- اختلاف الکترونگاتیوی: هر چه اختلاف الکترونگاتیوی اتم‌های طرفین افزایش یابد: انرژی پیوند افزایش می‌یابد.
- طول پیوند: هر چه شعاع اتمی اتم‌های طرفین پیوند کاهش یابد: طول پیوند کاهش می‌یابد: انرژی پیوند افزایش می‌یابد.
- درجه‌ی پیوند (یگانه یا دوگانه یا سه‌گانه بودن پیوند): هر چه درجه‌ی پیوند میان دو اتم معین بیشتر باشد: طول پیوند کوتاه‌تر و انرژی پیوند بیش‌تر است.

روش‌های محاسبه‌ی گرمای واکنش

(۱) روش غیرمستقیم

(۲) روش مستقیم

روش مستقیم

- روش مستقیم تعیین آنتالپی واکنش‌های شیمیایی استفاده از دستگاهی به نام گرماسنج است به این طریق که مقداری از واکنش‌دهنده‌ها را در شرایط مناسب بر هم اثر داده و گرمای حاصل از واکنش به‌طور مستقیم اندازه‌گیری می‌شود.
- گرماسنج دستگاهی است که برای اندازه‌گیری گرمای آزاد شده و یا جذب شده در یک واکنش شیمیایی به‌کار برده می‌شود.

انواع گرماسنج:

(الف) گرماسنج لیوانی:

- از این گرماسنج برای اندازه‌گیری گرمای یک واکنش در «فشار ثابت» استفاده می‌شود. ($\Delta H = q_p$)
- این گرماسنج شامل مقدار معینی آب (یا یک محلول) در یک ظرف عایق‌بندی شده (بدون تبادل گرما با محیط) است.
- با استفاده از اندازه‌گیری اختلاف دمای آب پیش و پس از انجام آزمایش گرمای واکنش محاسبه می‌شود.
- (ب) گرماسنج بمبی:
- برای اندازه‌گیری گرمای یک واکنش در «حجم ثابت» استفاده می‌شود. ($\Delta H = q_v$)
- برای اندازه‌گیری دقیق گرمای «سوختن» یک ماده به‌کار می‌رود.
- در این گرماسنج محفظه‌ی واکنش درون یک حمام آب قرار دارد که پیوسته در حال به هم خوردن است. خود گرماسنج (درحقیقت به مجموعه‌ی محفظه و حمام آب اطرافش گرماسنج می‌گویند) در یک حمام آب دیگر جای دارد. دمای حمام بیرونی روی دمای آب درون گرماسنج تنظیم می‌شود \leftarrow هیچ گرمایی از درون گرماسنج به محیط اطراف منتقل نمی‌شود. با استفاده از ظرفیت گرمایی گرماسنج می‌توان گرمای واکنش انجام شده را حساب کرد.
- اشکال مربوط به گرماسنج لیوانی و گرماسنج بمبی را که در کتاب آورده شده است به‌خاطر بسپارید.

روش‌های غیر مستقیم تعیین گرمای واکنش

(۱) استفاده از قانون هس

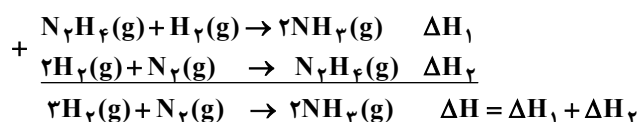
(۲) استفاده از آنتالپی تشکیل هر ماده

استفاده از قانون «هس»:

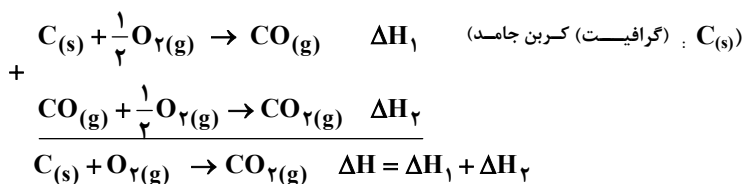
- اگر یک واکنش جمع دو یا چند واکنش دیگر باشد، ΔH واکنش کلی، مجموع جبری مقادیر ΔH تمام واکنش‌های تشکیل‌دهنده آن است. اگر واکنش‌های داده شده باید تغییر می‌کرد تا جمعشان واکنش اصلی شود از این سه راه استفاده کنید:
- اگر معادله‌ی واکنش وارونه شود، علامت ΔH قرینه می‌شود.
 - اگر ضرایب استوکیومتری واکنش در عددی ضرب شود، ΔH هم در همان عدد ضرب می‌شود.
 - اگر ترکیب این دو مورد بود به‌طور مستقل تأثیر هر کدام را اعمال کنید.

توجه: با دقت به کنکورهای گذشته این گونه نتیجه می‌شود که باید تقریباً بر تمام واکنش‌هایی که در کتاب مطرح شده تسلط داشته باشید و آن‌ها را از حفظ باشید.

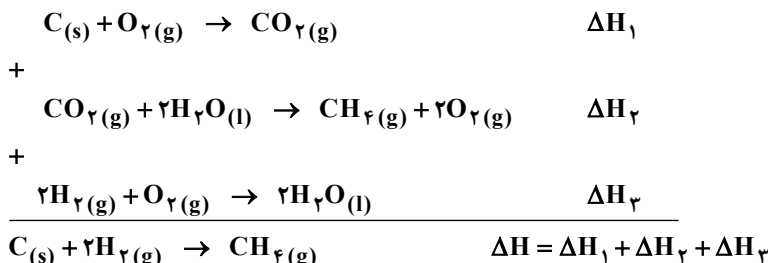
(۱)



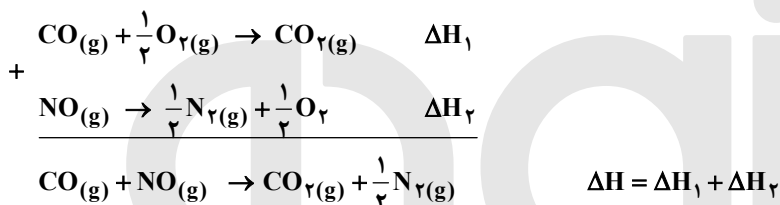
(۲) (این واکنش به روش تجربی انجام نمی‌شود)



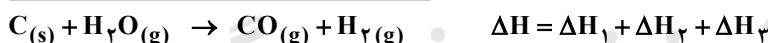
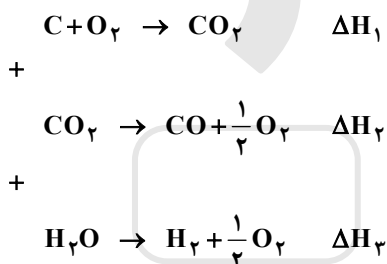
(۳)



(۴) CO و NO دو گاز آلوده‌کننده‌ی هوا هستند که از آگزوز خودروها خارج می‌شوند که از طریق واکنش‌های زیر آن‌ها را به ترتیب به گازهای کم‌ضررتر N_2 و CO_2 تبدیل می‌کنند.



(۵) گاز آب نامی است که برای مخلوطی از H_2 و CO به‌کار برده می‌شود. این مخلوط با عبور دادن بخار آب روی زغال چوب در دمای 1000°C به‌دست می‌آید. معمولاً هیدروژن گاز آب جدا و خالص می‌شود و به‌عنوان ماده‌ی اولیه برای تولید آمونیاک به‌کار می‌رود.



نکته: در مواردی که مثلاً گفته شده به ازای x گرم از یک ماده آنتالپی واکنش چقدر می‌شود، با همان نسبت تناسب مسئله حل می‌شود.

البته باید در این حالت در مسئله یک آنتالپی به‌ازای مقدار معینی از آن ماده داده شده باشد تا بتوان با استفاده از نسبت تناسب مقدار آنتالپی را برای مقدار جدید به‌دست آورد.

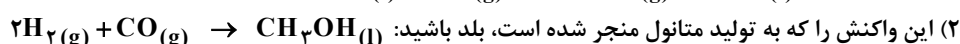
با استفاده از آنتالپی تشکیل:

گرمای یک واکنش شیمیایی در دما و فشار ثابت برابر با تفاضل مجموع گرمای تشکیل فرآورده‌ها و گرمای تشکیل مواد واکنش‌دهنده‌ی واکنش یاد شده است.

(مجموع گرمای تشکیل واکنش‌دهنده‌ها) - (مجموع گرمای تشکیل فرآورده‌ها) = $q_p = \Delta H =$ گرمای واکنش

• البته حتماً می‌دانید که اگر مواد شرکت‌کننده در واکنش در حالت استاندارد خود باشند، آنتالپی یا گرمای واکنش، گرمای استاندارد آن واکنش (ΔH°) خواهد بود.

دو واکنش مهم:



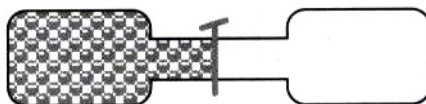
آنتروپی و تعیین جهت پیشرفت واکنش‌های شیمیایی

یکی از هدف‌های ترمودینامیک تعیین جهت پیشرفت واکنش‌های شیمیایی است. به عبارت دیگر تعیین اینکه واکنش در کدام جهت خودبه‌خودی است.

یکی از عوامل تعیین کننده جهت پیشرفت واکنش انرژی سیستم می‌باشد. به این صورت که اگر در تغییری (چه فیزیکی و چه شیمیایی)، انرژی سیستم کاهش یابد (انرژی فرآورده‌ها > انرژی مواد اولیه یا به عبارت دیگر پایداری افزایش یابد)، آن تغییر خودبه‌خودی است ← چون بیش تر واکنش‌ها در فشار ثابت انجام می‌شوند، واکنش‌هایی که ΔH آن‌ها منفی است (گرماده) خود به خودی هستند.

آنتروپی:

عامل دیگری که جهت پیشرفت واکنش را مشخص می‌کند بی‌نظمی است. افزایش بی‌نظمی عاملی است برای خود به خود انجام شدن تغییرات فیزیکی و شیمیایی.



یک ظرف دو حبابی که یکی از حباب‌های آن با گاز نئون پر شده است.

توضیح: اگر شیر باز شود گاز نئون در تمام محفظه پخش می‌شود. عامل انجام این تغییر افزایش بی‌نظمی است.

- مقدار بی‌نظمی یک سیستم یا بی‌نظمی ذره‌ای را «آنتروپی (S)» می‌نامند و همان طور که گفتیم مانند تغییر آنتالپی و تغییر انرژی درونی، آنتروپی یک تابع حالت است.
- به‌طور کلی می‌توان گفت که هر تغییری که باعث افزایش آنتروپی شود، خود به خود خواهد بود.

$$\Delta S = S_{\text{پایانی}} - S_{\text{آغازی}}$$

- جامد در مایع $\Delta S > 0$ ← انحلال شکر در آب، انحلال آمونیوم نیترات (NH_4NO_3) در آب
- انحلال } مایع در مایع: $\Delta S > 0$ ← انحلال الکل در آب
- گاز در مایع: $\Delta S < 0$ ← گازهای نوشابه
- ذره‌های سازنده‌ی یک ماده در دمای بالا دارای انرژی جنبشی بزرگ‌تر و بی‌نظمی بیش‌تری هستند از این رو آنتروپی آن ماده در دمای بالاتر بیشتر از آنتروپی همان ماده در دمای پایین‌تر است.

تذکره: افزایش بی‌نظمی به ازای یک مقدار مشخصی گرمای داده شده در جامد از همه بیشتر است: $\Delta S_{\text{جامد}} < \Delta S_{\text{مایع}} < \Delta S_{\text{گاز}}$

- آنتروپی یک ماده‌ی خالص در صفر کلوین (دمای مطلق) برابر با صفر در نظر گرفته می‌شود.

انرژی آزاد گیپس (G):

مقدار انرژی در دسترس برای انجام یک فرآیند است که آنتالپی و آنتروپی را به هم ربط می‌دهد. این کمیت تابع حالت بوده و فقط به حالت آغازی و پایانی هر تغییر و تحول بستگی دارد. تغییر انرژی آزاد گیپس (ΔG) با معادله‌ی زیر تعریف می‌شود:

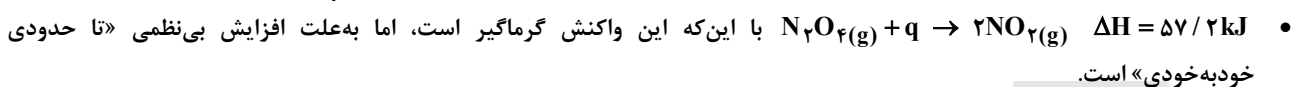
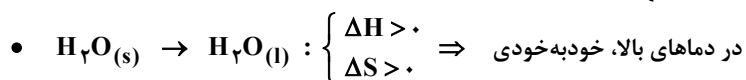
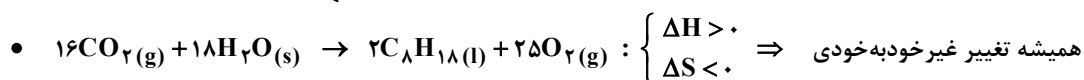
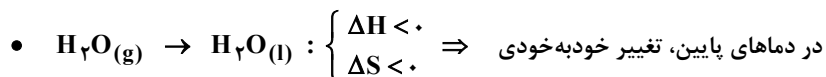
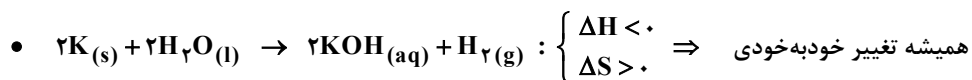
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔS (تغییر آنتروپی)، T (دما به کلوین) و ΔH (تغییر آنتالپی (گرمای واکنش)) می‌باشند.

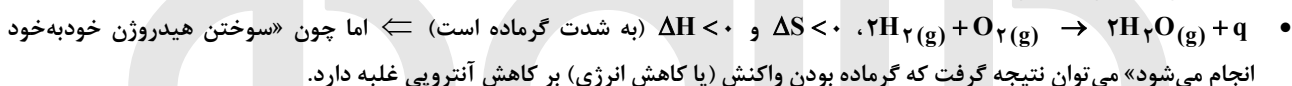
- برای یک تغییر خودبه‌خودی: $\Delta G < 0$
- برای یک تغییر غیر خودبه‌خودی: $\Delta G > 0$
- بررسی حالات مختلف ΔH و ΔS و تأثیر آن‌ها در مقدار ΔG :
- اگر $\Delta H > 0$ و $\Delta S < 0$ که $\Delta G > 0$: غیر خودبه‌خودی
- اگر $\Delta H < 0$ و $\Delta S > 0$ که $\Delta G < 0$: خودبه‌خودی
- اگر $\Delta H > 0$ و $\Delta S > 0$:
- در دمای بالا مقدار $T\Delta S$ بر ΔH غلبه می‌کند: $\Delta G < 0$: خودبه‌خودی
- در دمای پایین مقدار $T\Delta S$ بر ΔH غلبه نمی‌کند: $\Delta G > 0$: غیر خودبه‌خودی
- اگر $\Delta H < 0$ و $\Delta S < 0$:
- در دمای بالا $-T\Delta S$ که مقدار مثبتی است بر ΔH که منفی است غلبه می‌کند: $\Delta G > 0$: غیر خودبه‌خودی
- در دمای پایین $-T\Delta S$ که مقدار مثبتی است بر ΔH که منفی است غلبه نمی‌کند: $\Delta G < 0$: خودبه‌خودی

• به بیان مفهومی:

هر تغییر شیمیایی یا فیزیکی به طور طبیعی در جهتی پیشرفت می کند که به سطح انرژی پایین تر (ΔH کوچک تر) و آنتروپی بالاتر (ΔS بزرگ تر) برسد. به بیان دیگر رقابت بین این دو عامل است که تعیین می کند واکنش در کدام جهت پیشرفت می کند. بررسی جهت پیشرفت چند واکنش مهم:



اما واکنش معکوس سوختن اتانول همیشه غیر خودبه خودی است.



مؤسسه آموزشی فرهنگی