آیا می‌دانید

N_2H_4، هیدرازین نامیده می‌شود، ماده‌ای پرانرژی که به‌عنوان سوخت موشک استفاده می‌شود.

با هم بیندیشیم

۱ـ با توجه به واکنش‌های زیر پاسخ دهید:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{25^\circ C} 2NH_3(g) + 92kJ$$

$$N_2H_4(g) + H_2(g) \xrightarrow{25^\circ C} 2NH_3(g) + 183kJ$$

الف) چرا گرمای آزاد شده در دو واکنش متفاوت است؟ توضیح دهید.

ب) در کدام واکنش، مواد واکنش‌دهنده پایدارتر است؟ چرا؟

۲ـ گرافیت و الماس دو آلوتروپ کربن هستند که فراوردهٔ واکنش سوختن کامل آنها، گاز کربن‌دی‌اکسید است.

$$C(s, \text{گرافیت}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 393/5\ kJ$$

$$C(s, \text{الماس}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 395/4\ kJ$$

الف) چرا گرمای حاصل از سوختن یک مول گرافیت متفاوت از یک مول الماس است؟

ب) الماس پایدارتر است یا گرافیت؟ چرا؟

پ) از سوختن کامل ۷/۲ g گرافیت، چند کیلوژول گرما آزاد می‌شود؟

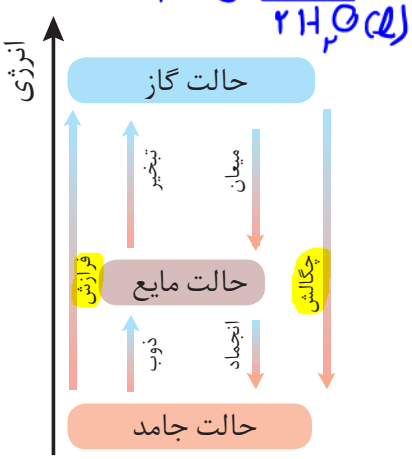
۳ـ با توجه به واکنش $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 484kJ$، پیش‌بینی کنید گرمای واکنش $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ کدام است (−۵۷۲ kJ، +۵۷۲ kJ، −۴۲۲ kJ، +۴۲۲ kJ)؟ چرا؟

دریافتید که گرمای یک واکنش در دما و فشار ثابت، به نوع و مقدار واکنش‌دهنده‌ها، نوع فراورده‌ها و حالت فیزیکی آنها بستگی دارد. کمیتی که یکی از ویژگی‌های کاربردی و بنیادی هر واکنش به شمار می‌رود.

پیوند با صنعت

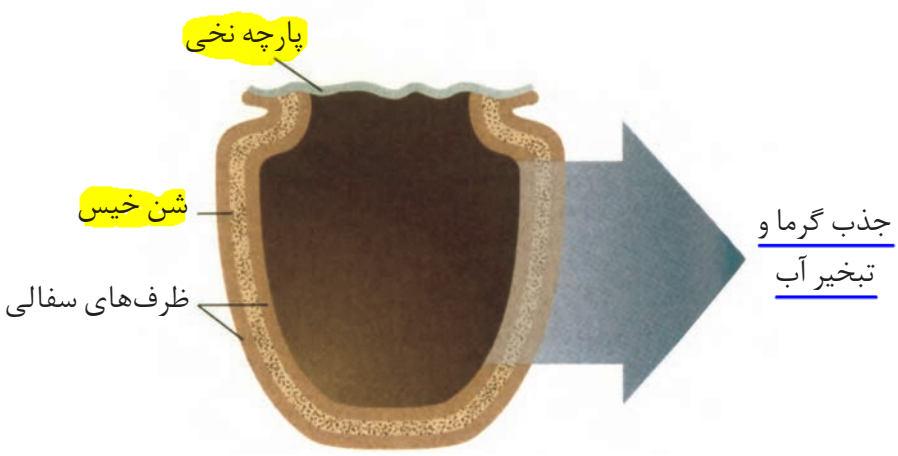
بسیاری از مردم کشور نیجریه در مناطق خشک، بیابانی و بادخیز زندگی می‌کنند. مناطقی که تهیهٔ غذا در آنها دشوار اما نگهداری آن دشوارتر است. محمد باه آبا، معلم نیجریایی با طراحی و ساخت دستگاهی ساده و ارزان به مردم کشورش خدمتی ارزنده ارائه کرد. دستگاهی که همانند یک یخچال اما بدون نیاز به انرژی الکتریکی، غذا را خنک و برای مدت طولانی‌تری

الماس و گرافیت، دو آلوتروپ کربن



تغییر حالت فیزیکی مواد خالص با تغییر انرژی همراه است.

نگه‌می‌دارد (شکل۵).



شکل ۵ـ ساختار یخچال صحرایی

مطابق شکل ۵، او برای ساخت این دستگاه، دو ظرف سفالی(ساخته شده از خاک رس) را درون یکدیگر قرار داد و فضای میان آنها را با شن خیس پر کرد. درپوش این مجموعه، پوششی نخی و مرطوب است که تهویه را به آسانی انجام می‌دهد. آب در بدنهٔ سفالی ظرف بیرونی نفوذ کرده و به آرامی تبخیر می‌شود، معادلهٔ انجام این فرایند به صورت زیر است:

$$H_2O(l) + ۴۴/۱\ kJ \rightarrow H_2O(g)$$

گرماگیر Q<۰

این معادله نشان می‌دهد که برای تبخیر یک مول آب به ۴۴/۱ کیلوژول گرما نیاز است. جذب گرما در این فرایند باعث افت دما شده و فضای درونی دستگاه همراه با محتویات آن را خنک می‌کند؛ شرایطی که برای سالم نگهداشتن غذا به مدت طولانی‌تر مناسب است.

آیا تاکنون آبی گوارا و خنک از کوزه نوشیده‌اید؟ کوزه، ظرفی سفالی است که ایرانیان از گذشته‌های دور برای نگهداری آب آشامیدنی از آن استفاده می‌کردند. این سفالینه نیز از خاک‌رس تهیه می‌شود و در بدنهٔ خود روزنه‌های بسیار ریزی دارد. هنگامی که کوزه حاوی آب باشد، آب به آسانی به دیوارهٔ آن نفوذ کرده تا جایی که حتی سطح بیرونی آن را نیز نمناک می‌کند. در این شرایط، به‌تدریج آب از سطح بیرونی کوزه تبخیر شده و گرمای لازم برای این فرایند از محتویات کوزه تأمین می‌شود. فرایندی که باعث کاهش دما و خنک‌شدن آب خواهد شد.

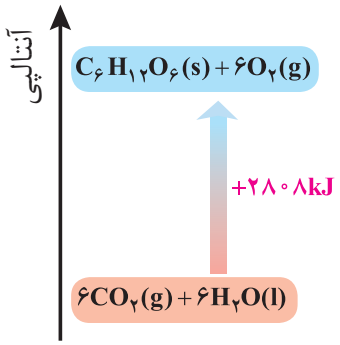
آنتالپی[1]، همان محتوای انرژی است

هر نمونه ماده شامل مجموعه‌ای از شمار بسیار زیادی ذره‌های سازنده است. این ذره‌ها افزون بر جنبش‌های نامنظم، با یکدیگر برهم‌کنش نیز دارند. در واقع، ذره‌های سازندهٔ یک نمونه ماده افزون بر انرژی جنبشی، دارای انرژی پتانسیل نیز هستند. می‌دانید که یک نمونه ماده با مقدار آن در دما و فشار معین توصیف می‌شود، به‌طوری که ۲۰۰ گرم آب در دما و فشار اتاق را می‌توان یک نمونه ماده دانست. اینک ظرفی را در نظر بگیرید که محتوی این نمونه ماده باشد، چنین مجموعه‌ای یک سامانه به‌شمار می‌رود.

۱ـ Enthalpy

● همهٔ مواد پیرامون ما در دما و فشار اتاق، آنتالپی معینی دارند.

شیمی‌دان‌ها انرژی کل چنین سامانه‌ای را هم‌ارز با محتوای انرژی یا آنتالپی آن می‌دانند. با این توصیف هر سامانه در دما و فشار ثابت، آنتالپی معینی دارد. بدیهی است که با انجام واکنش شیمیایی گرماگیر در یک سامانه، مواد با محتوای انرژی (آنتالپی) کمتر به موادی با انرژی (آنتالپی)بیشتر تبدیل می‌شوند (نمودار۵).



نمودار ۵ـ آنتالپی واکنش در فتوسنتز

انجام این واکنش، برخلاف اکسایش گلوکز با جذب انرژی همراه است . از آنجا که دادو ستد انرژی در واکنش‌ها به طور عمده به شکل گرما ظاهر می‌شود، شیمی‌دان‌ها تغییر آنتالپی هر واکنش را هم‌ارز با گرمایی می‌دانند که در فشار ثابت با محیط پیرامون دادوستد می‌کند و آن‌را با Q_p نشان می‌دهند.

● برای یک واکنش اغلب به جای تغییر آنتالپی واکنش، واژهٔ آنتالپی واکنش به کار می‌رود.

نماد آنتالپی، «H» است در حالی‌که نماد تغییر آنتالپی، «ΔH» می‌باشد؛ کمیتی که با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\Delta H\,(\text{واکنش}) = H\,(\text{مواد فراورده}) - H\,(\text{مواد واکنش‌دهنده}) = Q_p$$

خود را بیازمایید

۱ـ نماد Q را در هر معادله وارد کرده سپس علامت «ΔH» را در هر مورد مشخص کنید.

الف) $Q + CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$

ب) $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) + Q$

$Q + N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$
یک واکنش برگشت پذیر

• مقدار عددی «ΔH»، یک فرایند بزرگی آن را نشان می‌دهد، درحالی که علامت مثبت و منفی تنها نشان‌دهندهٔ گرماگیر و گرماده بودن آن است.

انجماد آب ← گرماده

ت) $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$ $\Delta H < 0$ $+Q$

ب) $Q + N_2O_4(g) \rightarrow$ بی‌رنگ

پ) $2NO_2(g)$ قهوه‌ای رنگ $\Delta H > 0$

$3O_2(g) + Q \rightleftharpoons 2O_3(g)$
گاز اکسیژن ← گاز اوزون

۲ـ اگر برای تولید یک مول گاز اوزون از گاز اکسیژن، آنتالپی به اندازهٔ ۱۴۳ kJ افزایش یابد، آنتالپی واکنش $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$ را در جهت رفت و در جهت برگشت حساب کنید.

$2\,mol\,O_3 \times \frac{142\,kJ}{1\,mol\,O_3} = 284\,kJ$

$+Q$ ..... واکنش برگشت پذیر ..... $\Delta H = +284\,kJ$

آنتالپی پیوند و میانگین آن

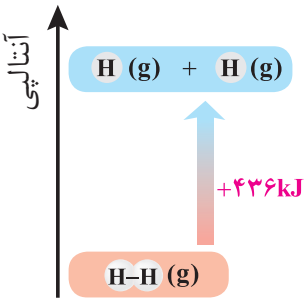
$\Delta H_{پیوند} > 0$ همیشه

انجام یک واکنش شیمیایی نشانه‌ای از تغییر در شیوهٔ اتصال اتم‌ها به یکدیگر است که به تغییر در ساختار و خواص مواد منجر می‌شود. یکی از خواصی که در واکنش‌های شیمیایی تغییر می‌کند، محتوای انرژی مواد است. این توصیف از واکنش، اهمیت پیوندهای شیمیایی و نقش انرژی وابسته به آنها را در گرمای یک واکنش نشان می‌دهد. برای درک انرژی پیوند می‌توان بحث را با پیوند میان ساده‌ترین اتم‌ها ادامه داد.

آنتالپی پیوند: انرژی لازم برای شکستن یک مول پیوند گازی و تبدیل آن به اتم‌های گازی شکل در فشار ثابت (واحد: $\frac{kJ}{mol}$)

یک نمونه گاز هیدروژن، مجموعه‌ای از شمار بسیار زیادی مولکول‌های دواتمی بوده و هر مولکول شامل دو اتم هیدروژن با یک پیوند اشتراکی است. انتظار می‌رود برای تبدیل این مولکول‌ها به اتم‌های جدا از هم انرژی صرف شود. شواهد تجربی نشان می‌دهد که انرژی لازم برای شکستن پیوندهای اشتراکی موجود در یک مول $H_2(g)$ و تبدیل آن به دو مول $H(g)$، حدود ۴۳۶ kJ است (نمودار ۶).

$H_2(g) + 436\,kJ \rightarrow 2H(g)$



نمودار ۶ـ آنتالپی پیوند H–H

$\Delta H_{پیوند}(H-H) = +436\,\frac{kJ}{mol}$

جدول ۲ـ آنتالپی برخی پیوندها

پیوند	آنتالپی ($kJ\,mol^{-1}$)
Cl–Cl	۲۴۲
Br–Br	۱۹۳
I–I	۱۵۱
H–F	۵۶۷
H–Cl	۴۳۱
O=O	۴۹۵
N≡N	۹۴۵
H–H	۴۳۶

مقایسهٔ آنتالپی پیوند

① مرتبه پیوند $N \equiv N > O = O$

مرتبه پیوند ↑ $\Delta H_{پیوند}$ ↑

② طول پیوند $Cl-Cl > Br-Br > I-I$

طول پیوند ↑ $\Delta H_{پیوند}$ ↓

③ قطبیت پیوند $H-F > H-H$

قطبیت پیوند ↑ $\Delta H_{پیوند}$ ↑

زمانی از لفظ میانگین آنتالپی پیوند استفاده می‌شود که در حالت طبیعی پیوند مورد نظر در قالب یک مولکول دوامی یافت نشود!

در ترموشیمی به مقدار ۴۳۶kJ، آنتالپی پیوند «H–H» می‌گویند و آن را با نماد $\Delta H\,(H-H) = ۴۳۶ kJmol^{-۱}$ نشان می‌دهند. جدول ۲، آنتالپی برخی پیوندها را نشان می‌دهد.

اینک شاید بپرسید که شیمی‌دان‌ها چگونه آنتالپی پیوند را برای مولکول‌های چنداتمی مانند $NH_۳$، $H_۲O$ و $CH_۴$ تعیین و گزارش می‌کنند؟ در مولکول‌هایی از این دست، اتم مرکزی به چند اتم کناری یکسان با پیوندهای اشتراکی متصل است. یافته‌های تجربی نشان می‌دهد که برای چنین مولکول‌هایی به کار بردن میانگین آنتالپی پیوند مناسب‌تر است. برای نمونه براساس واکنش:

$$CH_۴(g) + ۱۶۶۰\ kJ \rightarrow C(g) + ۴H(g)$$

میانگین آنتالپی پیوند «C–H» در جدول‌ها، $۴۱۵ kJmol^{-۱}$ درج شده (چرا؟)، به دیگر سخن $\Delta H(C-H) = ۴۱۵\ kJ\ mol^{-۱}$ است. جدول ۳، میانگین آنتالپی برخی پیوندها را نشان می‌دهد.

جدول ۳ـ میانگین آنتالپی برخی پیوندها

پیوند	میانگین آنتالپی ($kJ\ mol^{-۱}$)
C–O	۳۸۰
N–H	۳۹۱
O–H	۴۶۳
C–C	۳۴۸
C=C	۶۱۴
C≡C	۸۳۹
C=O	۷۹۹
N–N	۱۶۳
O–O	۱۴۶

شکستن پیوند ← گرماگیر
تشکیل پیوند ← گرماده

خود را بیازمایید

با استفاده از داده‌های جدول ۳، آنتالپی هریک از واکنش‌های زیر را پیش‌بینی کنید.

الف) $H_۲O(g) \longrightarrow O(g) + ۲H(g)$ ب) $NH_۲(g) + H(g) \longrightarrow NH_۳(g)$

$\Delta H = ۲ \times \Delta H_{\text{پیوند}}\,(O-H) = +۹۲۶\ kJ$ $\Delta H = -\Delta H_{\text{پیوند}}\,(N-H) = -۳۹۱\ kJ$

آموختید که انجام فرایندهای فیزیکی و شیمیایی منجر به تغییر محتوای انرژی مواد می‌شود، ازاین‌رو انجام هریک از آنها با جذب یا از دست دادن گرما همراه است. تجربه نشان می‌دهد که گرمای تولید یا مصرف شده در واکنش‌های شیمیایی قابل اندازه‌گیری بوده و یکی از هدف‌هایی است که در ترموشیمی دنبال می‌شود.

آنتالپی پیوند، راهی برای تعیین ΔH واکنش

شیمی‌دان‌ها به‌کار بردن آنتالپی پیوند و میانگین آن را روشی برای تعیین آنتالپی یک واکنش می‌دانند. به دیگر سخن آنتالپی‌های پیوند کمک می‌کند تا از یک روش محاسباتی برای تعیین ΔH برخی واکنش‌ها بهره برد؛ راهی که در آن تصور می‌شود شماری از پیوندهای اشتراکی در مولکول‌های مواد واکنش دهنده، شکسته شده سپس شماری پیوند جدید تشکیل می‌شود تا مولکول‌های فراورده پدید آیند؛ با این توصیف دوباره به واکنش میان گازهای هیدروژن و کلر توجه کنید (نمودار ۷). این بار با این تصور که با شکسته شدن پیوندهای اشتراکی در مواد واکنش دهنده و تشکیل پیوندهای جدید، تنها فراوردهٔ این واکنش تولید می‌شود.