

ترمودینامیک شیمیایی

ترمودینامیک : شاخه وسیعی از علوم تجربی است که به مطالعه تبدیل شکل های مختلف انرژی و راه های انتقال آن و دلیل انجام شدن یا نشدن فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی می پردازد.

ترمودینامیک شاخه ای از شیمی است که به بررسی موارد زیر می پردازد:

۱- مطالعه کمی و کیفی انرژی گرمایی مبادله شده طی واکنش های شیمیایی

۲- مطالعه تغییر انرژی گرمایی در واکنش های شیمیایی

۳- مطالعه تأثیر انرژی گرمایی به حالت ماده

انرژی و ذرات ماده

می دانید هر جسم در حال حرکت انرژی جنبشی دارد. از آنجا که ذره های سازنده ماده (اتم، مولکول، یون) نیز پیوسته و به طور نامنظم در حرکت اند، پس همه آنها دارای انرژی جنبشی هستند پس همه مواد انرژی دارند و این انرژی میان ذرات سازنده اش به طور غیر یکنواخت توزیع شده است.

دما: معیاری از میزان گرمی یا سردی یک جسم است. افتلاف دمای میان دو جسم ناشی از افتلاف در انرژی جنبشی ذره های تشکیل دهنده آنهاست. دانستن دما اطلاعات سودمندی درباره انرژی جنبشی و سرعت حرکت ذره های سازنده آن جسم در اختیار ما می گذارد. دما میانگین انرژی جنبشی ذره های سازنده جسم است.

گرما: انرژی ای که بر اثر افتلاف دما از یک جسم به جسم دیگر منتقل می شود.

انرژی گرمایی: به مجموع انرژی جنبشی ذره های سازنده یک ماده انرژی گرمایی می گویند.

انرژی درونی: مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل ذرات یک ماده است.

حرکت های گرمایی: حرکت های نامنظم ذره های سازنده یک ماده را حرکت های گرمایی می گویند. مشاهده های تجربی وجود این حرکت ها را ثابت کرده است.

۱. **حرکت انتقالی:** حرکتی است که ذره های سازنده ماده از نقطه ای به نقطه دیگر یا به جا می شوند.

۲. **حرکت چرخشی:** حرکتی است که ذره های سازنده ماده حول یک محور (معمولاً اتم مرکزی) می چرخند.

۳. **حرکت ارتعاشی:** حرکتی است که اتم های موجود در یک مولکول با فرض تشابه پیوند به فنر از هم دور یا به هم نزدیک می شوند.

نکته: انرژی گرمایی یک ماده را مجموع انرژی جنبشی حرکت های گرمایی تعیین می کند.

یکاهای انرژی

ژول: یک ژول مقدار انرژی لازم برای بالا بردن یک جسم به جرم ۱ kg به ارتفاع ۱۰ cm از سطح زمین است. (SI)

چون ژول یکای کوچکی است معمولاً از کیلوژول (kJ) استفاده می شود.

نکته: هر تپش قلب انسان به حدود ۱ ژول انرژی نیاز دارد.

کالری: یک کالری مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک گرم آب خالص به اندازه یک درجه سلسیوس است.

$$1 \text{ Cal} = 4/184 \text{ J}$$

نکته: کارشناسان علوم تغذیه از نوعی کالری استفاده می کنند که آن را کالری رژیم غذایی (Cal) می گویند.

$$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ Cal} = 1 \text{ KCal}$$

انواع ظرفیت

ظرفیت گرمایی: مقدار گرمایی که به یک جسم می دهیم تا دمای آن 1°C افزایش یابد.

$$h = m \cdot C = \frac{q}{\Delta T}$$

ظرفیت گرمایی ویژه (C): مقدار گرمایی که برای افزایش دمای یک گرم از جسم به اندازه یک درجه سلسیوس لازم

می باشد.

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T \rightarrow C = \frac{q}{m \cdot \Delta T} \quad (J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \text{ یا } J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1})$$

ظرفیت گرمایی مولی: به مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک مول از ماده به اندازه یک درجه سلسیوس

می گویند.

$$C_m = C_v \times \text{جرم مولی}$$

$$(\text{یکایها: } J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \text{ یا } J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1})$$

نکته: در شیمی بیشتر از ظرفیت گرمایی مولی استفاده می شود و ظرفیت گرمایی مولی یک ماده از ظرفیت

گرمایی ویژه آن بیشتر است.

عوامل مؤثر بر ظرفیت گرمایی ویژه:

۱. ماهیت ماده (نوع ماده) ۲. حالت فیزیکی

نکته:

بریم سراغ تست

۱- اگر دو لیوان یکسان موجود باشد که اولی دارای ۱۰۰ ml آب و دومی دارای ۲۰۰ ml آب و هر دو در دمای 25°C باشند، کدام مطلب درباره ی آنها نادرست است؟ (تجربی ۸۵)

- ۱) میانگین سرعت حرکت مولکول های آب در هر دو لیوان برابر است.
- ۲) ظرفیت گرمایی ویژه ی آب، در دو لیوان با هم برابر است.
- ۳) ظرفیت گرمایی آب در لیوان دوم در مقایسه با لیوان اول بیشتر است.
- ۴) برای رساندن دمای آب در هر یک از دو لیوان به 35°C گرمای برابری لازم است.

۲- اگر ظرفیت گرمایی ویژه ی اجسام A, B, C, D بر حسب $\frac{J}{g^{\circ}\text{C}}$ به ترتیب (از راست به چپ) برابر $0/9$ ، $4/2$ ، $0/5$ و $2/4$ باشد و به جرم یکسانی از آن ها مقدار یکسانی گرما داده شود، ترتیب افزایش دمای آن ها کدام است؟ (ریاضی ۸۷)

- ۱) $A < C < B < D$
- ۲) $B < D < A < C$
- ۳) $C < A < D < B$
- ۴) $D < B < C < A$

۳- اگر ۵ گرم از یک قطعه ی فلزی خالص، با از دست دادن $58/75$ ژول گرما، از دمای 70°C به 20°C برسد، این فلز کدام است؟ (تجربی خارج از کشور ۸۸)

- ۱) آلومینیم ($C = 0/902 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$)
- ۲) نقره ($C = 0/235 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$)
- ۳) سرب ($C = 0/129 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$)
- ۴) نیکل ($C = 0/340 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$)

۴- کدام موارد از مطالب زیر، درست اند؟

- (۱) در هر سه حالت گاز، مایع و جامد مواد، هر سه نوع حرکت انتقالی، چرخشی و ارتعاشی وجود دارد.
- (۲) حرکت ارتعاشی اتم ها در مولکول، سبب تغییر لحظه ای فاصله میان هسته دو اتم در پیوندها، نمی شود.
- (۳) ظرفیت گرمایی مولی هر ماده، برابر حاصل ضرب جرم مولی آن در ظرفیت گرمایی ویژه آن است.
- (۴) بدن انسان و شعله چرتغ گاز، سامانه های بازند که به ترتیب مرزهای حقیقی و مجازی دارند.

۵- اگر ۱۰۰ گرم از یک قطعه ی فلز خالص برای رسیدن از دمای 65°C به دمای 15°C ، مقدار $1/175$ کیلوژول گرما از دست بدهد. جنس این قطعه از کدام فلز است؟ (ظرفیت گرمایی ویژه ی آلومینیم، نیکل، نقره و سرب بر حسب $\frac{\text{J}}{\text{g}^{\circ}\text{C}}$ به ترتیب برابر با ۰/۹۰۲، ۰/۳۴۰، ۰/۲۳۵ و ۰/۱۲۹ است.) (ریاضی ۹۰)

- (۱) نیکل
- (۲) آلومینیم
- (۳) سرب
- (۴) نقره

سامانه (سیستم): بخشی از جهان که در ترمودینامیک برای مطالعه انتخاب می شود.

محیط: هر چیزی که در پیرامون سامانه باشد، محیط نامیده می شود.

مرز: دیواره یا مرز که سامانه را از محیط جدا می کند. $\left\{ \begin{array}{l} \text{حقیقی} \\ \text{مجازی} \end{array} \right\}$

مثال	انرژی	ماده	
لیوان آب داغ، بدن انسان، شعله چراغ	✓	✓	باز
بادکنک پر از هوا، لامپ	✓	×	پسته
فلاسک پای	×	×	متروزی (ایزوله)

انواع
سامانه

مقداری: خواصی که به مقدار ماده وابسته است. مانند: جرم، حجم، تعداد مول، گرما، ظرفیت گرمایی

خواص ترمودینامیکی

شدتی: خواصی که به مقدار ماده وابسته نیست. مانند: رنگ، دما، همه غلظت ها، پیکالی، نقطه ذوب و پوش ظرفیت گرمایی ویژه و مولی، جرم مولی، حجم مولی، انفعال پذیری

نکته: فوایدی که یکاهای ترکیبی دارند، فواید شدتی محسوب می شوند.

$$\frac{mol}{L} - \frac{J}{g \cdot ^\circ C} - \frac{KJ}{mol} \quad \text{یا} \quad \frac{g}{mol} = \frac{\text{جرم}}{\text{حجم}} = \frac{\text{چگالی}}$$

انرژی درونی سامانه و قانون اول ترمودینامیک

به مجموع انرژی های جنبشی و پتانسیل همه ی ذره های تشکیل دهنده ی یک سامانه، انرژی درونی (E) آن سامانه میگویند.

قانون اول ترمودینامیک: انرژی نه به وجود می آید و نه از بین می رود بلکه از شکلی به شکل دیگری در می آید.

$$\Delta E = E_f - E_i$$

$$\Delta E = \text{تغییر انرژی درونی}$$

$$E_f = \text{انرژی درونی پایانی (فرآورده ها)}$$

$$E_i = \text{انرژی درونی آغازی (واکنش دهنده ها)}$$

نکته: در یک سامانه انرژی های درونی (E_f, E_i) به طور مطلق قابل اندازه گیری نیستند. میزان ΔE را باید با استفاده از صورت هایی از انرژی که انرژی درونی یک سامانه را تغییر می دهند محاسبه کرد مانند: گرمای مبادله شده (q) و کار انجام شده (w)

$$\Delta E = q + w$$

* راه های تغییر انرژی درونی (ΔE) یک سامانه :

$$1 - \left. \begin{matrix} \Delta E < 0 \leftarrow q < 0 \\ \Delta E > 0 \leftarrow q > 0 \\ \Delta E = 0 \leftarrow q = 0 \end{matrix} \right\} \quad \Delta E = q \quad \text{اگر } w = 0 \text{ باشد}$$

۲- فقط انجام کار (w) $\leftarrow$ کار فشار - حجم زمانی انجام می شود که در فشار ثابت، حجم فرآورده ها نسبت به حجم واکنش دهنده ها تغییر کند. (تعداد مول های گازی واکنش دهنده و فرآورده برابر نباشد)

$$W = -P\Delta V \quad \left\{ \begin{matrix} V_p > V_i \rightarrow \Delta V > 0 \rightarrow W < 0 \\ V_p < V_i \rightarrow \Delta V < 0 \rightarrow W > 0 \\ V_p = V_i \rightarrow \Delta V = 0 \rightarrow W = 0 \end{matrix} \right.$$

نکته: در واکنش سوختن همه آلکان ها (به جز متان) و الکل ها تعداد مول های گازی فرآورده از واکنش دهنده بیشتر است بنابراین علامت کار (w) منفی است.



روش های انجام واکنش های شیمیایی

۱- واکنش در حجم ثابت: اگر $\Delta V = 0$ باشد و در پی آن $W = 0$ شود در این حالت $\Delta E = q$ است.

$$\Delta E = q + w \rightarrow \Delta E = q_v$$

در دو صورت این اتفاق می افتد:

الف) واکنش شیمیایی با تغییر حجم همراه نباشد. (مثل سوختن متان)

ب) واکنش شیمیایی در ظرفی سر بسته (حجم ثابت) انجام شود. (زودپز در مین پخت)

۲- واکنش در فشار ثابت: بیشتر واکنش ها در فشار ثابت انجام می شوند، بنابراین q_p را با ΔH نشان می دهیم.

در این واکنش ها تغییر انرژی درونی توسط q و w انجام می شود.

$$\Delta E = q_p + w$$

$$q_p = \Delta H = \Delta E - w = \Delta E + P\Delta V$$

توجه: در واکنش هایی که فقط از مواد جامد و مایع تشکیل شده اند، ΔV بسیار ناچیز است. به همین دلیل در

اینگونه واکنش ها $w=0$ است و $\Delta E = q$ خواهد بود بنابراین تقریباً $\Delta E = \Delta H$

آنتالپی (ΔH): گرمای مبادله شده در فشار ثابت (q_p)

$$q_p = \Delta H$$

انواع واکنش

الف) واکنش های گرماده ($\Delta H = \text{منفی}$) :

میعان - انفجار - پگالش - واکنش فلزهای با آب یا اسید - انحلال اسیدها و بازها و گازها در آب - انحلال کلسیم کلرید ($CaCl_2$) - واکنش های سوختن - تجزیه نیتروگلیسرین و آمونیوم دی کرومات - واکنش ترمیت.

ب) واکنش های گرماگیر ($\Delta H = \text{مثبت}$) :

تبخیر - ذوب - تصعید - انحلال قند و شکر و بیشتر نمک ها در آب - حل شدن برقی نمک های آمونیوم مانند آمونیوم کلرید یا آمونیوم نیترات (NH_4NO_3) - تولید هیدرازین - تشکیل نمک ها.

ج) واکنش ها بی گرما ($\Delta H = 0$) :

مانند تولید استرها.

عوامل مؤثر بر ΔH :

- مقدار واکنش دهنده ها؛ هرچه مقدار ماده بیشتر باشد ΔH نیز بیشتر است.
 - دما و فشار؛ برای تعیین گرمای واکنش باید واکنش در فشار ثابت انجام شود و واکنش دهنده ها و فرآورده ها باید در دمای یکسانی باشند.
 - حالت فیزیکی واکنش دهنده ها و فرآورده ها
- سطح انرژی درونی برای یک ماده به این شکل است:



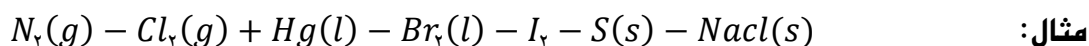
حالت استاندارد ترمودینامیکی

به پایدارترین شکل ماده خالص در فشار اتمسفر (۷۶cmHg) و دمای مشخص (معمولاً دمای اتاق = $25^\circ C$) حالت استاندارد ترمودینامیکی می گویند.

برای یک ماده در حالت مایع، حالت استاندارد ترمودینامیکی، غلظت ۱ مول بر لیتر (یک مولار) در نظر گرفته می شود.

نکات:

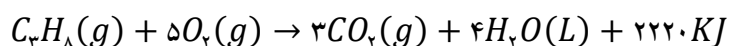
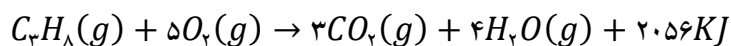
- هرگاه نماد « ۰ » به صورت توان بالای سر خواص سامانه قرار گرفت یعنی تمام مواد شرکت کننده در واکنش باید در حالت استاندارد خود باشند.
- برای تعیین حالت فیزیکی مواد، به شکل آنها در دمای اتاق 25°C توجه می کنیم.



- در بین عنصرهایی که دارای چندین دگر شکل هستند همواره پایدارترین دگر شکل به عنوان حالت استاندارد آن عنصر انتخاب می شود.

آنتالپی استاندارد « ΔH° »: مقدار گرمای مبادله شده در یک واکنش را زمانی که تمام مواد شرکت کننده در واکنش در حالت استاندارد ترمودینامیکی باشد، آنتالپی استاندارد می گویند.

نکته: حتی اگر یکی از مواد در حالت غیر استاندارد خود باشد آنتالپی واکنش با آنتالپی استاندارد برابر نخواهد بود.

مثال) مقایسه آنتالپی دو واکنش زیر و علت آن

آنتالپی استاندارد	تعریف	علامت ΔH	نکات
تشکیل (تشکیل ΔH)	مقدار گرمای مبادله شده هنگام تشکیل یک مول ماده از عنصرهای سازنده اش در حالت استاندارد را می گویند. $\left(\frac{KJ}{mol}\right)$	اغلب منفی	۱- در فرآورد ۱ مول ماده مضمون داشته و واکنش دهنده ها باید عنصر باشند. ۲- آنتالپی تشکیل عناصر صفر است. ۳- آنتالپی استاندارد تشکیل این ترکیبات مثبت است: $C_2H_2 - C_2H_4 - NO - NO_2$
سوختن	گرمای آزاد شده در هنگام سوختن یک مول از ماده در مقدار کافی اکسیژن خالص را می گویند. $\left(\frac{KJ}{mol}\right)$	همیشه منفی	۱- در آنتالپی استاندارد سوختن هیدروکربن ها و هیدروژن باید H_2O را به صورت مایع بنویسیم. ۲- گرمای حاصل از سوختن ماده ای بیشتر است که $\left. \begin{array}{l} \text{گرم} \leftarrow \text{سبک تر} \\ \text{مول} \leftarrow \text{سنگین تر} \end{array} \right\}$
تبخیر	مقدار گرمای لازم برای تبخیر یک مول ماده در دمای جوش آن را می گویند $\left(\frac{KJ}{mol}\right)$	همیشه مثبت	۱- نیروی بین مولکولی $\uparrow \leftarrow$ آنتالپی تبخیر $\uparrow \leftarrow$ نقطه جوش $\uparrow$ ۲- آنتالپی استاندارد تبخیر آب $\frac{KJ}{mol} 41/1 +$ و نقطه جوش آن $100^\circ C$ است.
ذوب	مقدار گرمای لازم برای ذوب یک مول جامد در دمای ذوب آن را می گویند. $\left(\frac{KJ}{mol}\right)$	همیشه مثبت	۱- نیروی بین ذرات $\uparrow \leftarrow$ آنتالپی ذوب $\uparrow$ ۲- آنتالپی استاندارد تبخیر یک ماده همیشه از آنتالپی استاندارد ذوب آن بزرگتر است.
تصعید	مقدار گرمای لازم برای تصعید یک مول ماده می گویند. $\left(\frac{KJ}{mol}\right)$	همیشه مثبت	۱- تبخیر $\Delta H^\circ + \Delta H^\circ_{\text{ذوب}} = \Delta H^\circ_{\text{تصعید}}$ ۲- مثال: یخ خشک (CO_2) و نفتالین ($C_{10}H_8$)

نکات مهم:

- ۱- تمام آنتالپی های استاندارد بر مبنای ۱ مول از ماده تعریف می شوند به همین دلیل جزء فواید شدتی محسوب می شوند. $\left(\frac{KJ}{mol}\right)$
- ۲- در آنتالپی استاندارد تشکیل و سوختن متما دقت کنید که تمام گونه به حالت استاندارد ترمودینامیکی خود باشند.
- ۳- در فرآیند ذوب تنها پیوند بین مولکولی سست شده و سافتاری بلوری ماده در هم می ریزد در حالیکه در فرآیند تبخیر باید بر تمام نیروهای بین مولکولی غلبه شود که نیاز به صرف انرژی بیشتری دارد.
- ۴- در رابطه با آنتالپی استاندارد سوختن به کادر زیر توجه کنید:

الف) گرمای سوختن: هرچه جرم مولی ترکیب آلی بیشتر باشد، گرمای حاصل از سوختن آن نیز بیشتر است.

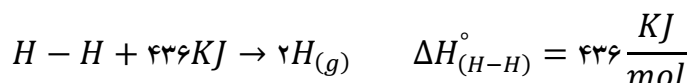
مقایسه گرمای سوختن

{	اتین (استیلن) > اتن (اتیلن) > اتان: یک مول
	اتان > اتن (اتیلن) > اتین (استیلن): یک گرم

ب) دمای شعله: در سوختن ترکیبات آلی، هرچه مقدار مول بیشتری در فرآورده ها تشکیل شود گرمای حاصل از سوختن بین آنها تقسیم شده و در نتیجه دمای شعله کم می شود.

اتان > اتن (اتیلن) > اتین (استیلن): دمای شعله

آنتالپی پیوند: به مقدار انرژی لازم برای شکستن یک مول پیوند کووالانسی در حالت گازی و تبدیل آن به اتم های گازی مجزا، آنتالپی پیوند یا انرژی پیوند می گویند که بر ماسب $\left(\frac{KJ}{mol}\right)$ است و همیشه مثبت می باشد.



میانگین آنتالپی پیوند: در مولکول هایی که بیش از دو اتم دارند به جای آنتالپی پیوند از عبارت

« میانگین آنتالپی پیوند » استفاده می کنیم چون انرژی های پیوند بین اتم ها یکسان نیست. مانند: CH_4

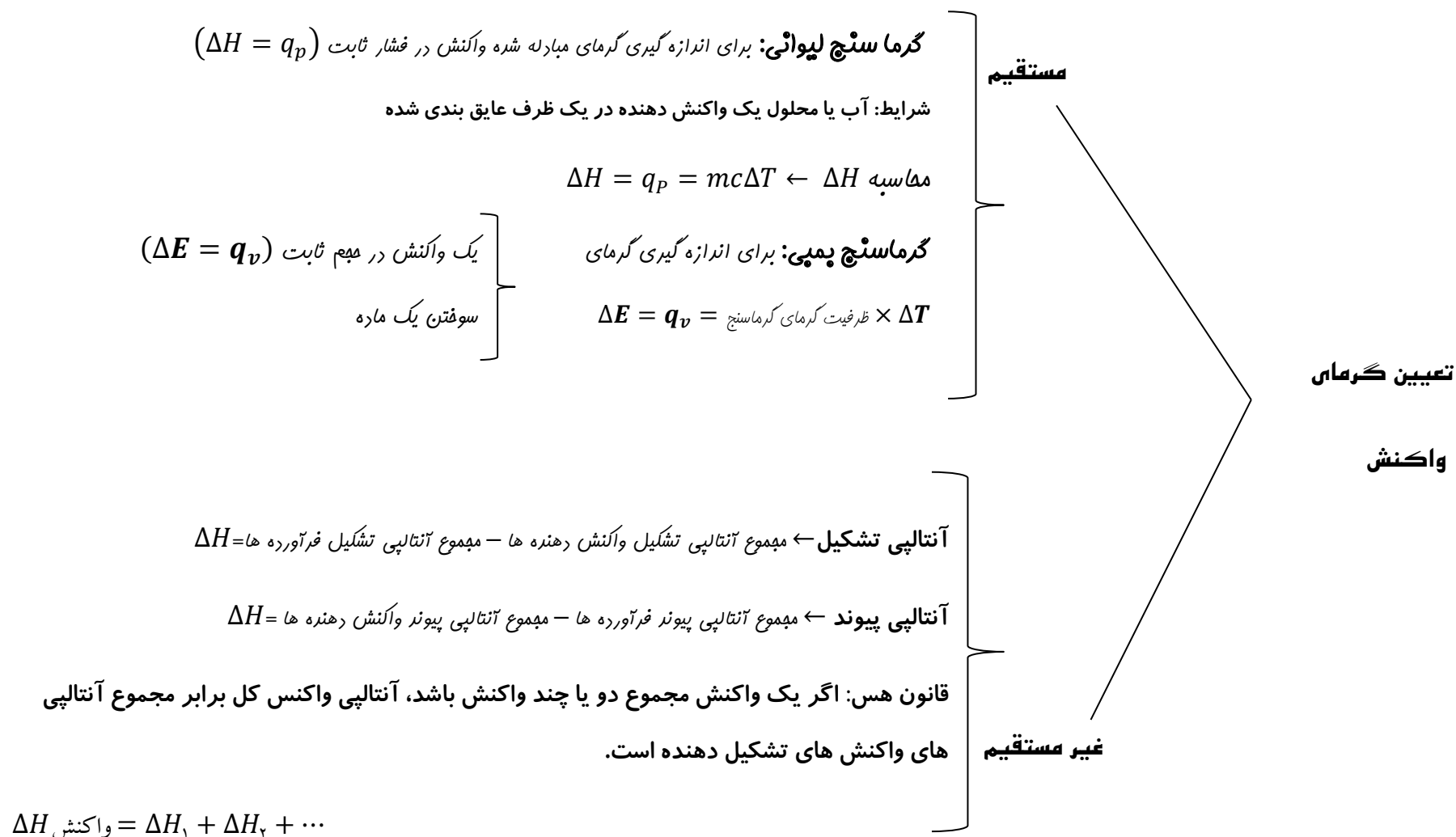
نکته: در نوشتن واکنش آنتالپی پیوند در قسمت فرآورده ها فقط اتم و در هر دو سمت واکنش مواد باید به حالت گازی باشند.

نکته: آنتالپی پیوند فقط برای گونه های دارای پیوند کووالانسی است و پیوند های یونی « انرژی شبکه » دارند.

نوع } تشکیل پیوند گرما ده است. $(\Delta H < 0)$
شکستن پیوند گرما گیر است. $(\Delta H > 0)$

عوامل مؤثر بر آنتالپی پیوند:

- ۱- طول پیوند 
- ۲- تعداد پیوند (مرتبه پیوند) 
- ۳- قطبیت پیوند (افتلاف الکترونگاتیوی) 



برابر حل مسائل قانون هس از تکنیک زیر استفاده کنید:

- ۱- اگر یک واکنش را به صورت معکوس بنویسیم، مقدار ΔH آن قرینه می شود. (در یک منفی ضرب می شود).
- ۲- اگر معادله یک واکنش را در عددی ضرب یا بر یک عدد تقسیم کنیم، مقدار ΔH نیز به همان نسبت تغییر خواهد کرد.

بریم سراغ تست

- ۶- اگر یک سامانه بسته، به اندازه ۲۳۲J کار انجام دهد و همراه با آن، به اندازه ۲Kcal گرما آزاد کند، مقدار تغییر انرژی درونی آن (ΔE)، برابر چند کیلوژول است؟ (ریاضی -۸۷)

(۱) $-۸/۱۳۴$

(۲) $+۸/۱۳۴$

(۳) $-۸/۶$

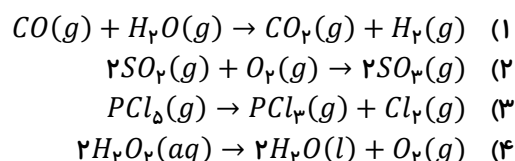
(۴) $+۸/۶$

۷- کدام مطلب نادرست است؟

- (۱) ظرفیت گرمایی ویژه هر جسم، از رابطه $C = \frac{q}{m\Delta t}$ قابل محاسبه است.
- (۲) ترمودینامیک، دانش مطالعه تبدیل شکل های مختلف انرژی به یک دیگر و راه های انتقال آن است.
- (۳) ظرفیت گرمایی مولی هر جسم، مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک مول از آن به اندازه 1°C است.
- (۴) در واکنش سوختن گاز پروپان درون سیلندر با پیستون متحرک، تغییر انرژی درونی، هم ارز گرمای مبادله شده است.

۸- درباره ی واکنش سوختن پروپان که در فشار ثابت انجام می گیرد، کدام عبارت نادرست است؟ (ریاضی - ۹۰)

- (۱) سامانه ی واکنش، روی محیط کار انجام می دهد.
- (۲) ΔE واکنش، هم ارز گرمای مبادله شده بین سامانه و محیط است.
- (۳) سامانه، مقداری انرژی گرمایی به محیط انتقال می دهد.
- (۴) مجموع ضریب های مولی مواد در معادله ی موازنه شده ی آن، ۱۳ است.

۹- در کدام واکنش، مقدار سه کمیت ΔH ، q_p ، q_v را می توان به تقریب، برابر هم در نظر گرفت؟ (ریاضی - ۹۱)

۱۰- کدام گزینه توصیفی نادرست درباره ی واکنش سوختن بنزین مایع در فشار ثابت است؟ (همه ی فراورده های واکنش حالت گازی دارند).

(تجربی - ۹۲)

- (۱) علامت کار (W)، منفی است.
- (۲) ΔE و ΔH واکنش، برابرند.
- (۳) با افزایش آنتروپی و کاهش سطح انرژی همراه و خود به خودی است.
- (۴) تفاوت شمار مول های واکنش دهنده ها و شمار مول های فراورده ها، برابر ۱ است.

۱۱- گرمای استاندارد سوختن..... از گرمای استاندارد سوختن..... بیش تر و شعله ی حاصل از سوختن
از شعله ی حاصل از سوختن..... داغ تر است. (خارج از کشور تجربی ۸۹)

(۱) اتین - اتان - اتن - اتان

(۲) اتان - اتن - اتن - اتین

(۳) اتن - اتین - اتان - اتین

(۴) اتان - اتین - اتین - اتان

۱۲- اگر در واکنش $CH_4(g) + 2H_2(g) \rightarrow C_{(s)} + 2H_2O(g)$ ، درون استوانه ای با پیستون متحرک، مقدار ۷۵KJ گرما آزاد شود و محیط بر سامانه ی واکنش ۲/۴KJ کار انجام داده باشد، مقدار ΔE این واکنش برابر چند کیلوژول است؟

(تجربی - ۹۲)

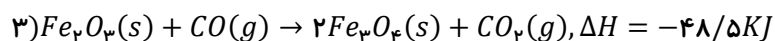
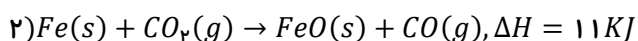
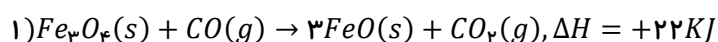
(۱) -۷۲/۶

(۲) -۷۷/۴

(۳) +۷۲/۶

(۴) +۷۷/۴

۱۳- با توجه به واکنش های زیر:



گرمای مبادله شده برای کاهش هر مول آهن (III) اکسید به فلز آهن، برابر چند کیلوژول است؟ (تجربی - ۹۲)

(۱) -۷۰/۵

(۲) -۹۲/۵

(۳) +۱۰۳/۵

(۴) +۲۰/۵

۱۴- اگر ΔH واکنش: $N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2H_4(g)$ برابر $96KJ$ - باشد، انرژی پیوند $N-N$ ، چند کیلوژول بر مول است؟ (انرژی پیوندهای $N \equiv N$ ، $N-H$ و $H-H$ برحسب کیلوژول بر مول؛ به ترتیب برابر با ۹۴۱، ۳۸۹ و ۴۳۵ است.) (تجربی ۸۷)

(۱) ۲۵۷

(۲) ۲۶۵

(۳) ۳۶۲

(۴) ۳۵۱

۱۵- اگر از سوختن کامل ۰/۲ مول کربن دی سولفید مایع و تبدیل آن به $CO_2(g)$ و $SO_2(g)$ ، مقدار $215 KJ$ گرما آزاد شود، ΔH تشکیل کربن دی سولفید، چند کیلوژول بر مول است؟ (ΔH های تشکیل $SO_2(g)$ و $CO_2(g)$ برحسب $KJmol^{-1}$ ، به ترتیب برابر با $296/8$ - و $393/5$ - است.) (ریاضی ۸۸)

(۱) $-87/9$ (۲) $+87/9$ (۳) $-97/8$ (۴) $+97/8$

۱۶- اگر انرژی پیوندهای $C-Br$ ، $Br-Br$ ، $C=C$ ، $C-C$ ، $C-H$ ، برحسب کیلوژول بر مول به ترتیب برابر با ۲۷۶، ۱۹۳، ۶۱۲، ۴۱۲، ۳۵۰ باشد، ΔH° واکنش: $C_2H_4(g) + Br_2(l) \rightarrow C_2H_4Br_2(l)$ ، برابر چند KJ است؟ (سراسری تجربی -۸۹)

(۱) -۸۱

(۲) -۸۶

(۳) -۹۳

(۴) -۹۷

۱۷- اگر در واکنش سوختن ۵/۸ گرم گاز ۲_ متیل پروپان در استوانه ای با پیستون متحرک، مقدار ۱۰ KJ کار انجام گیرد و انرژی درونی به اندازه ۲۷۷/۵ KJ کاهش یابد آنتالپی سوختن این گاز برابر چند کیلوژول بر مول است؟

(تجربی ۹۳)

(C=۱۲, H=۱: g.mol⁻¹)

(۱) -۲۶۷۵

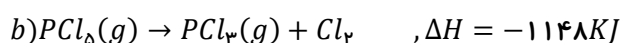
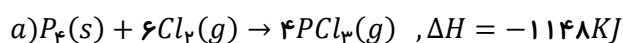
(۲) -۲۸۶۵

(۳) -۲۸۷۵

(۴) -۲۸۸۵

۱۸- با توجه به واکنش های زیر، به ازای تبدیل هر گرم فسفر به فسفر پنتاکلرید، چند کیلوژول گرما آزاد می شود؟

(تجربی ۹۳)

(p = ۳۱: g.mol⁻¹)

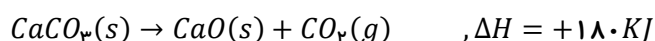
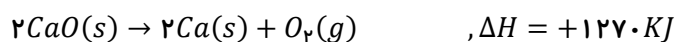
(۱) ۱۳

(۲) ۱۵

(۳) ۱۷/۵

(۴) ۲۱/۵

۱۹- با توجه به واکنش های داده شده، انرژی تشکیل کلسیم کربنات برابر چند $KJ.mol^{-1}$ است؟ (تجربی ۹۳)



(۱) -۱۴۸۳

(۲) -۱۲۰۸

(۳) -۱۱۱۸

(۴) -۶۹۷

۲۰- ۵۰ mL محلول 0.4 mol.L^{-1} از A(aq) و ۱۰۰ mL محلول 0.5 mol.L^{-1} از $X_p(aq)$ ، در دمای 25°C درون یک گرماسنج هم دما مخلوط شده اند. اگر دمای پایانی برابر 27°C باشد، مقدار ΔH واکنش: $A(aq) + X_p(aq) \rightarrow Z(aq)$ ، چند KJ است؟ (چگالی و ظرفیت گرمایی ویژه همه محلول ها را مانند آب فرض کنید. در این فرآیند گرما تنها از واکنش شیمیایی تولید می شود. از گرمای جذب شده به وسیله بدنه گرماسنج صرف نظر شود. (تجربی ۹۴)

$$(c_{\text{آ}} = 4/2 \text{ J.g}^{-1}.\text{C}^{-1}, d_{\text{آ}} \approx 1 \text{ g.mL}^{-1})$$

(۱) -۴۲

(۲) -۳۵

(۳) -۲۵/۲

(۴) -۱۶/۸

۲۱- کدام موارد از مطالب زیر، درست اند؟ (تجربی ۹۴)

- (آ) در هر سه حالت گاز، مایع و جامد مواد، هر سه نوع حرکت انتقالی، چرخشی و ارتعاشی وجود دارد.
 (ب) حرکت ارتعاشی اتم ها در مولکول، سبب تغییر لحظه ای فاصله میان هسته دو اتم در پیوندها، نمی شود.
 (پ) ظرفیت گرمایی مولی هر ماده، برابر حاصل ضرب جرم مولی آن در ظرفیت گرمایی ویژه آن است.
 (ت) بدن انسان و شعله چراغ گاز، سامانه های بازند که به ترتیب مرزهای حقیقی و مجازی دارند.

(۱) ب . پ (۲) پ . ت (۳) آ . ب . پ (۴) آ . پ . ت

۲۲- مقدار ΔS° در واکنش تشکیل پتاسیم کلرات برابر چند $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ است؟ (تجربی ۹۴)

پتاسیم کلرات	اکسیژن	کلر	پتاسیم	ماده
۱۴۳	۲۰۵	۲۲۳	۶۵	$S^\circ (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$

(۱) -۳۵۰

(۲) -۳۴۱

(۳) -۲۸۵

(۴) -۱۱۸

۲۳- چند مورد از خواص نام برده شده، شدتی اند؟

(تجربی ۹۴)

- غلظت محلول بر حسب ppm
- نسبت شمار اتم ها در مولکول یک ترکیب
- گرمای آزاد شده در واکنش سوختن یک ماده
- کار انجام شده در سامانه واکنش
- انحلال پذیری مواد در آب در دمای معین ($g/100gH_2O$)

(۱) ۱

(۲) ۲

(۳) ۳

(۴) ۴

۲۴- اگر ΔH° سوختن متانول برابر $-70.0 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ باشد، چند گرم از آن باید بسوزد تا گرمای آزاد شده بتواند ۱۲۵ گرمآب با دمای 10°C را در فشار ۱ atm به جوش آورد؟ $(c_{(ب)} = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}, O = 16, C = 12, H = 1: \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$

(ریاضی ۹۳)

(۱) ۲/۱۶

(۲) ۱/۶۸

(۳) ۲/۵۲

(۴) ۳/۳۶

۲۵- ΔH واکنش $2NH_3(g) + 2CH_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2HCN(g) + 6H_2O(l)$ ، برابر چند کیلوژول است و اگر۸/۵g آمونیاک در واکنش شرکت کند، چند کیلوژول گرما آزاد می شود؟ ΔH تشکیل $NH_3(g), CH_4(g), HCN(g), H_2O(l)$ را به ترتیب برابر -۴۶، -۷۵، +۱۳۰/۵، -۲۸۶ کیلوژول بر مول در نظر بگیرید.

(ریاضی ۹۳)

 $H = 1, N = 14: \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

(۱) ۲۰۲/۲۵، -۱۲۱۳

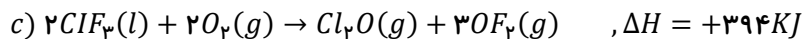
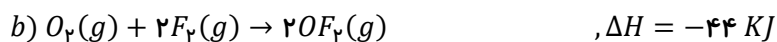
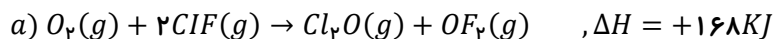
(۲) ۳۰۳/۲۵/۲۵، -۱۲۱۳

(۳) ۲۴۵/۳۵، -۱۳۱۳

(۴) ۳۴۵/۳۵، -۱۳۱۳

۶- با توجه به واکنش های زیر:

(ریاضی ۹۳)

 ΔH واکنش تولید $ClF_3(l)$ از گازهای ClF و F_2 برابر چند کیلوژول است؟

(۱) -۱۳۵

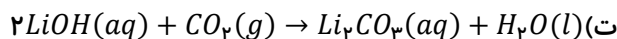
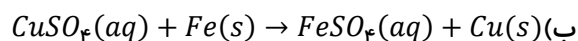
(۲) -۲۷۰

(۳) +۵۱۸

(۴) +۲۵۹

۲۷- با توجه به واکنش های زیر، کدام گزینه نادرست است؟

(ریاضی ۹۴)

(۱) علامت W در واکنش ت، مثبت است.

(۲) واکنش ب، از نوع جابجایی دوگانه است.

(۳) در واکنش پ، به جای aX_2 باید $3O_2$ قرار گیرد.

(۴) در واکنش آ، پس از موازنه معادله، مجموع ضرایب های مولی مواد برابر ۵ است.

۲۸- اگر آنتالپی استاندارد سوختن اتین و اتن به ترتیب برابر -1298 و -1409 کیلوژول بر مول و گرمای تشکیل $H_2O(l)$ برابر $-286 KJ.mol^{-1}$ باشد، تفاوت آنتالپی استاندارد تشکیل اتین و اتن، چند کیلوژول بر مول است؟ (ریاضی ۹۴)

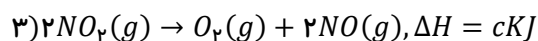
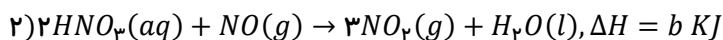
(۱) ۱۱۱

(۲) ۱۲۳

(۳) ۱۷۵

(۴) ۲۷۷

۲۹- نیتریک اسید به صورت صنعتی از اکسایش آمونیاک تهیه می شود. مقدار گرمای مبادله شده با یکای KJ برای تهیه ی هر مول نیتریک اسید با استفاده از واکنش: $NH_3(g) + 2O_2(g) \rightarrow HNO_3(aq) + H_2O(l)$ ، کدام است؟ (ریاضی ۹۴)



(۱) $\frac{a-b-3c}{2}$

(۲) $\frac{a+2b+3c}{2}$

(۳) $\frac{-a+b+3c}{4}$

(۴) $\frac{a-2b-3c}{4}$

۳۰- ΔH واکنش حل شدن کلسیم کلرید ($M = 111 \text{ g.mol}^{-1}$) در آب، برابر 35 KJ.mol^{-1} است. برای گرم کردن

۲۵۰ گرم آب از دمای 25°C تا دمای 45°C چند گرم از آن باید در آب حل شود؟ (ریاضی ۹۴)

($c_{\text{آب}} = 4/2 \text{ J.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$ ، از گرمای جذب شده به وسیله کلسیم کلرید صرف نظر شود.)

(۱) $44/4$

(۲) $66/6$

(۳) $83/25$

(۴) $149/85$

۳۱- اگر در واکنش ترمیت ، به جای فلز آلومینیم ، از فلز روی استفاده شود. ΔH انجام واکنش در شرایط STP چند کیلوژول

تغییر می کند؟ (ریاضی ۹۴)

نام ترکیب	آهن (III) اکسید	آلومینیم اکسید	روی اکسید
آنتالپی تشکیل KJ.mol^{-1}	-۸۲۰	-۱۶۷۰	-۳۲۰

(۱) 1350

(۲) 1280

(۳) 710

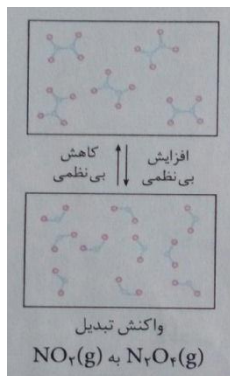
(۴) 530

آنتروپی (S) :

کمیتی ترمودینامیکی که معیاری از بی نظمی یک سامانه است که مفهوم آن توسط کلازیوس برای توجیه جهت انجام فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی ارائه شد و واحد آن ژول بر کلوین است.

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

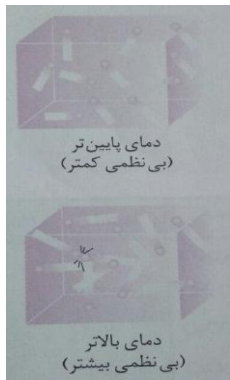
تشخیص علامت آنتروپی:



(۱) **مول طرفین :** اگر تعداد مول های گازی فرآورده بیشتر از تعداد مول های گازی واکنش

دهنده بود. $\Delta S > 0$

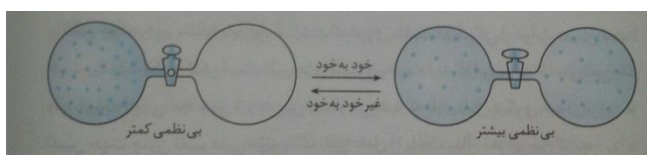
نکته : اگر تعداد مول های گازی دوطرف برابر بود باید مجموع مول های طرفین را مقایسه کنیم.



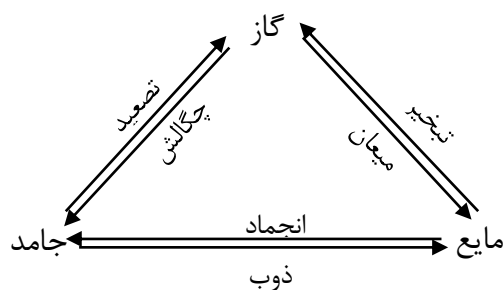
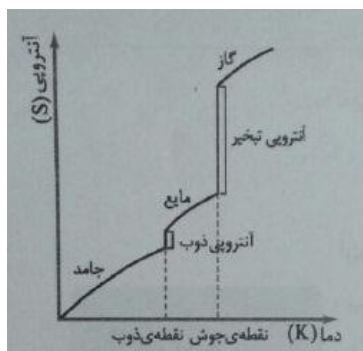
(۲) **افزایش دما** ← افزایش بی نظمی ($\Delta S > 0$)

نکته : آنتروپی یک سامانه در صفر مطلق (صفر کلوین) برابر با **صفر** در نظر گرفته می شود.

(۳) **افزایش حجم** ← افزایش بی نظمی ($\Delta S > 0$)



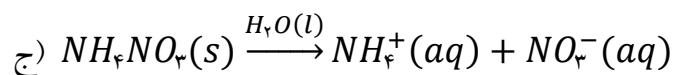
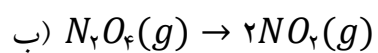
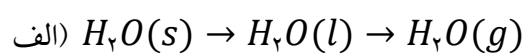
(۴) حالت فیزیکی



$$\Delta S > 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{ذوب} \\ \text{تبخیر} \\ \text{تصعید} \end{array} \right. \quad \Delta S < 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{میعان} \\ \text{انجماد} \\ \text{چگالش} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \Delta S > 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{جامد در مایع} \\ \text{مایع در مایع} \end{array} \right\} \text{ (۵) انحلال} \\ \Delta S < 0 \leftarrow \text{گاز در مایع} \end{array}$$

مثال:



تعیین جهت پیشرفت واکنش

((آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) دو عامل تعیین کننده جهت پیشرفت یک واکنش هستند.))

فرآیند خود به خودی: به فرآیندی که پس از آغاز شدن در یک شرایط معین بتواند به طور کامل به پایان برسد فرآیند خود به خودی می گویند.

مثال: زنگ زدن آهن در مجاورت هوا و رطوبت - ریزش آب آبشارها - همه واکنش های سوختن - ذوب شدن یخ در دمای اتاق.

نکته مهم: اغلب واکنش هایی که در آنها انرژی فرآورده از انرژی واکنش دهنده پایین تر است یا به عبارتی انرژی سامانه کاهش می یابد یا به عبارتی واکنش گرمازده است یا به عبارتی $\Delta H < 0$ است **خود به خودی** اند.

فرآیند غیر خود به خودی: به فرآیندی که هیچ گاه به طور طبیعی و بدون دخالت عوامل خارجی آغاز نمی شود فرآیندهای غیر خود به خودی می گویند.

مثال: برگشت آب به بالای آبشار! - تبدیل CO_2 و آب هیدروکربن - ذوب شدن یخ در دمای -25°C در یخ.

نکته: عکس فرآیندهای خود به خودی، فرآیندی غیر خود به خودی است.

آنتالپی (ΔH):

اصولاً فرآیندهای شیمیایی دلشون می خواد به سمتی برن که سطح انرژی شون کاهش پیدا کنه و پایدار شون بیشتر بشه به همین دلیل واکنش های گرمازده ($\Delta H < 0$) عامل مساعده و واکنش های گرماگیر ($\Delta H > 0$) عامل نامساعد برای خود به خودی بودن واکنش هستند.

آنتروپی (ΔS):

اصولاً فرآیندهای شیمیایی دلشون می خواد به سمتی برن که بتونن شلوغ کنن (بی نظمی رو افزایش بدن) به همین دلیل در واکنش هایی که آنتروپی افزایش می یابد ($\Delta S > 0$) عامل مساعده و در واکنش هایی که آنتروپی کاهش می یابد ($\Delta S < 0$) عامل نامساعد ی برای خود به خودی بودن واکنش هستند.

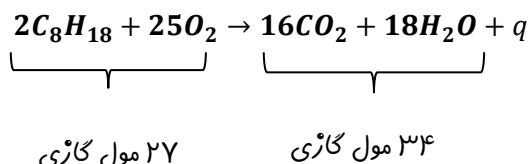
نکته: در قانون دوم ترمودینامیک، آنتروپی به عنوان ملاکی برای توضیح خود به خودی بودن فرآیندهای طبیعی معرفی می شود.

نکته: هر واکنشی که با افزایش آنتروپی همراه بود همتا خود به خودی نیست.

انواع واکنش از نظر ΔH و ΔS

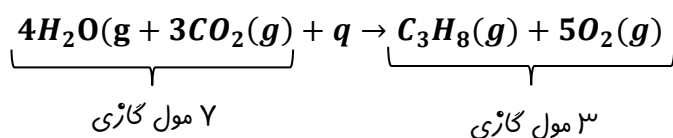
$$1- \text{ گرماده و با افزایش پی نظامی } \left(\Delta S > 0 \right) \text{ و } \left(\Delta H < 0 \right) \text{ (مساعده)}$$

هر دو عامل مساعده پس در همه دماها خود به خودی انجام می شود. (یک طرفه = برگشت ناپذیر)



$$2- \text{ گرماگیر و با کاهش پی نظامی } \left(\Delta S < 0 \right) \text{ و } \left(\Delta H > 0 \right) \text{ (نامساعده)}$$

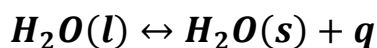
هر دو عامل نامساعده است پس این واکنش ها در هیچ دمای خود به خودی نیستند و انجام ناپذیر اند.



← انجام ناپذیر

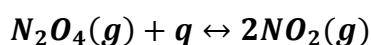
$$3- \text{ گرماده و با کاهش پی نظامی } \left(\Delta S < 0 \right) \text{ و } \left(\Delta H < 0 \right) \text{ (مساعده ، نامساعده)}$$

عامل آنتالپی مساعده و عامل آنتروپی نامساعده است پس واکنش در دماهای پایین خود به خودی و در دماهای بالا عکس آن خود به خودی است.



$$4- \text{ گرماگیر و با افزایش پی نظامی } \left(\Delta S > 0 \right) \text{ و } \left(\Delta H > 0 \right) \text{ (نامساعده ، مساعده)}$$

عامل آنتالپی نامساعده و عامل آنتروپی مساعده است پس واکنش در دماهای بالا خود به خودی و در دماهای پایین عکس آن خود به خودی است.

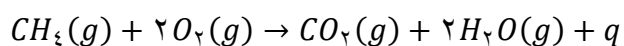


نکته: اگر علامت ΔS و ΔH یکسان بود، یعنی هر دو مثبت یا هر دو منفی بودند واکنش برگشت پذیر (دو طرفه) می باشد و در شرایط خاص می تواند تصادفی نیز باشد.

۱. $\Delta H = 0$ و $\Delta S > 0$: انجام واکنش خود به خودی در یک سامانه منزوی که تبادل ماده و گرما با محیط ندارد. $\Delta H = 0$ پس اگر واکنش بخواهد خود به خودی انجام شود حتماً ΔS باید مثبت باشد.

توجه: آنتروپی یک سامانه منزوی طی یک فرآیند خود به خودی، افزایش می یابد.

۲. $\Delta S = 0$ و $\Delta H < 0$: انجام واکنش خود به خودی زمانی که تغییر پی نظامی در سامانه صفر است.



نکته: در واکنش های خود به خودی اگر یکی از عوامل صفر بود، عامل دیگر مثبت باید مساعد باشد.

انرژی آزاد گیبس (G)

مقدار انرژی در دسترس برای انجام یک فرآیند را انرژی آزاد گیبس می گویند. این کمیت ترمودینامیکی آنتالپی، آنتروپی و دما را به هم ربط می دهد.

معادله زیر توسط ویلارد گیبس، فیزیکدان آمریکایی ارائه شد.

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

تذکره: در معادله گیبس دما همواره باید بر حسب **کلوین** باشد.

$$T = 273 + ^\circ\text{C}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{منفی } (\Delta G < 0) \leftarrow \text{خود به خودی (برگشت ناپذیر)} \\ \text{مثبت } (\Delta G > 0) \leftarrow \text{غیرخود به خودی (انجام ناپذیر)} \\ \text{صفر } (\Delta G = 0) \leftarrow \text{تعادلی} \end{array} \right\} \Delta G$$

نکته: اگر ΔH و ΔS هم علامت باشند، یعنی :

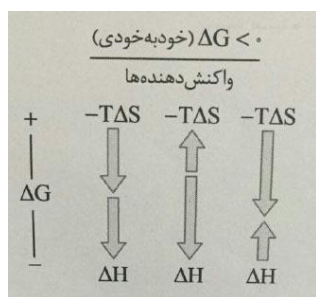
$\Delta H < 0$ و $\Delta S < 0$ ← واکنش در دماهای بالا خود به خودی است.

$\Delta H > 0$ و $\Delta S > 0$ ← واکنش در دماهای پایین خود به خودی است.

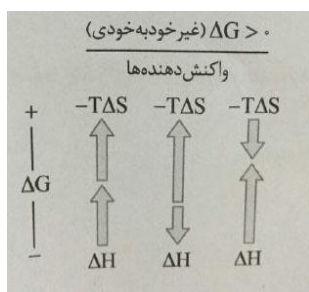
نکته: اگر در واکنش ، ΔH و ΔS هم علامت باشند با تغییر دما می توان :

واکنش غیر خود به خودی ↔ واکنش خود به خودی

★ اگر برآیند بردارهای ΔH و $-T\Delta S$ منفی باشد (رو به پایین)، $\Delta G < 0$ می شود و واکنش خود به خودی است.



★ اگر برآیند بردارهای ΔH و $-T\Delta S$ مثبت باشد (رو به بالا)، $\Delta G > 0$ می شود و واکنش غیر خود به خودی است.



تایع حالت: برخی از خواص ترمودینامیکی سامانه فقط به حالت آغازی و پایانی بستگی دارند. مانند: حجم (V)، دما (T)، فشار (P)، انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، آنتروپی (S)، انرژی آزاد گیبس (G) و ظرفیت گرمایی (C).

تایع مسیر: برخی از خواص ترمودینامیکی سامانه که به مسیر انجام فرآیند بستگی دارد. مانند: گرما (q)، کار (W)، و انرژی فعالسازی واکنش (E_a).

این جزوه فقط برای دانش آموزان کانال شیمی ۱۰۰ می باشد و استفاده دیگران شرعاً حرام است. برای دریافت DVDهای مکمل این جزوه فقط با شماره ۵۵ ۱۹۴ ۹۴ ۰۹ تماس حاصل فرمایید.

سایت: shimi۰۰۰.ir

کانال تلگرام: @shimi۰۰۰