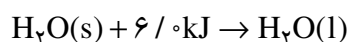


۴- آنتالپی استاندارد ذوب ($\Delta H^\circ_{\text{ذوب}}$): هنگامی که یک مول از ماده‌ای جامد در دمای ذوب خود به مایع تبدیل شود، تغییر آنتالپی این فرایند را آنتالپی استاندارد ذوب آن ماده می‌گویند. به عنوان نمونه برای ذوب کردن یک مول یخ صفر درجه‌ی سلسیوس و تبدیل آن به آب صفر درجه‌ی سلسیوس $6/^\circ\text{kJ}$ گرما لازم است.



در واقع آنتالپی استاندارد ذوب یخ $6/^\circ\text{kJ.mol}^{-1}$ است. به عبارت دیگر:

$$\Delta H^\circ_{\text{ذوب}} [\text{H}_2\text{O(s)}] = 6/^\circ\text{kJ.mol}^{-1}$$

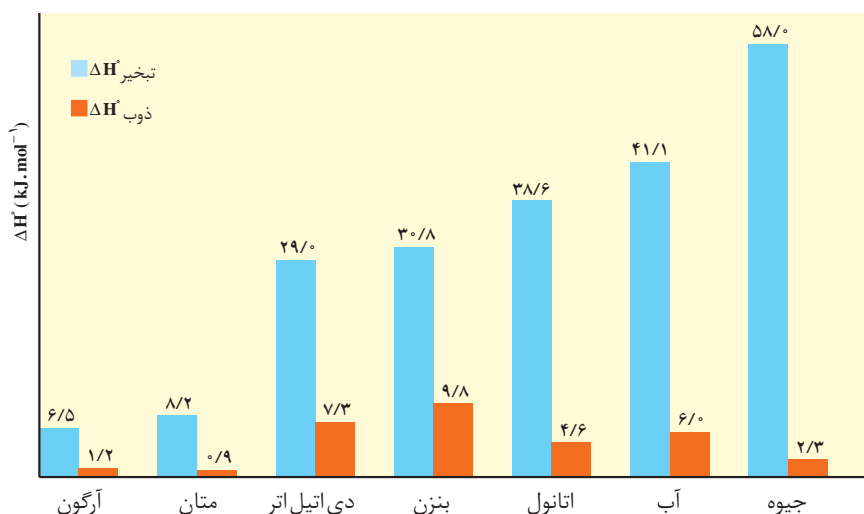
در جدول ۵ آنتالپی استاندارد ذوب برخی مواد آمده است.

جدول ۵ آنتالپی استاندارد ذوب چند ماده برحسب kJ.mol^{-1}

نام ماده	فرمول	$\Delta H^\circ_{\text{ذوب}}$
آرگون	Ar(s)	۱/۲
متان	CH ₄ (s)	۰/۹
دی اتیل اتر	(C ₂ H ₅) ₂ O(s)	۷/۳
بنزن	C ₆ H ₆ (s)	۹/۸
اتانول	C ₂ H ₅ OH(s)	۴/۶
آب	H ₂ O(s)	۶/۰
جیوه	Hg(s)	۲/۳

فکر کنید

نمودار زیر آنتالپی استاندارد تبخیر و آنتالپی استاندارد ذوب چند ماده را در مقایسه با یک دیگر نشان می‌دهد. به نظر شما چرا در همه‌ی موارد آنتالپی استاندارد تبخیر از آنتالپی استاندارد ذوب بزرگ‌تر است؟ آیا این نتیجه‌گیری به همه‌ی مواد قابل تعمیم است؟



۵- آنتالپی استاندارد تصعید ($\Delta H^\circ_{\text{تصعید}}$): هنگامی که یک مول از ماده‌ای تصعید

شود، تغییر آنتالپی این فرایند را آنتالپی استاندارد تصعید آن ماده می‌نامند. یخ خشک (کربن دی‌اکسید جامد) در فشارهای معمولی به طور مستقیم تصعید می‌شود و به گاز CO_2 تبدیل می‌شود.



۶- متوسط آنتالپی پیوند: همان طور که می‌دانید، اتم‌های هیدروژن در مولکول

دو اتمی هیدروژن (H_2) با یک پیوند کووالانسی قوی به هم متصل شده‌اند. برای شکستن این پیوند کووالانسی باید انرژی مصرف شود. تجربه نشان می‌دهد که برای شکستن پیوندهای موجود در یک مول $\text{H}_2(\text{g})$ و تبدیل آن به دو مول اتم هیدروژن گازی 436 kJ انرژی لازم است.



به $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ انرژی گسستن پیوند یا آنتالپی پیوند $\text{H} - \text{H}$ گفته می‌شود. این

کمیت را به صورت زیر نشان می‌دهند:

$$\Delta H_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

مولکول متان (CH_4) را در نظر بگیرید، آیا انرژی لازم برای شکستن همه‌ی پیوندهای

$\text{C} - \text{H}$ در این ترکیب یکسان است؟ بی‌تردید خیر (چرا؟)؛ از این رو اطلاق نام متوسط

آنتالپی پیوند برای پیوندهایی هم چون $\text{C} - \text{H}$ مناسب‌تر به نظر می‌رسد.

در جدول ۶ متوسط آنتالپی پیوند برای برخی از پیوندهای کووالانسی داده شده است.

جدول ۶ متوسط آنتالپی پیوند برخی از پیوندهای کووالانسی برحسب $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

پیوند	آنتالپی	پیوند	آنتالپی
H - H	۴۳۶	C - H	۴۱۲
F - F	۱۵۸	Si - H	۳۱۸
Cl - Cl	۲۴۲	H - F	۵۶۲
Br - Br	۱۹۳	H - Cl	۴۳۱
I - I	۱۵۱	H - Br	۳۶۶
H - I	۲۹۹	N - H	۳۸۸
N - N	۱۶۳	O - O	۱۴۶
O - H	۴۶۳	C - O	۳۶۰
S - H	۳۳۸	C - C	۳۴۸
C - Cl	۳۳۸	C - Br	۲۷۶
پیوندهای چندگانه			
C = C	۶۱۲	C \equiv C	۸۳۷
C = O	۷۴۳	O = O (در اکسیژن)	۴۹۶
C = O (در کربن دی‌اکسید)	۸۰۵	N = O	۶۰۷
C \equiv N	۸۹۰	C = N	۶۱۳
N \equiv N	۹۴۴	N = N	۴۰۹

تعیین گرمای واکنش های شیمیایی

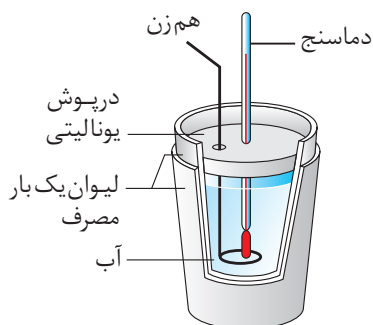
تاکنون با واکنش های شیمیایی بسیاری آشنا شده اید. واکنش هایی که گرماده یا گرماگیر هستند. شاید این پرسش در ذهن شما مطرح شده باشد که گرمای یک واکنش چگونه اندازه گیری می شود؟ گرمای یک واکنش را می توان به روش مستقیم یا غیرمستقیم تعیین کرد.

گرماسنجی روش مستقیم اندازه گیری گرمای یک واکنش

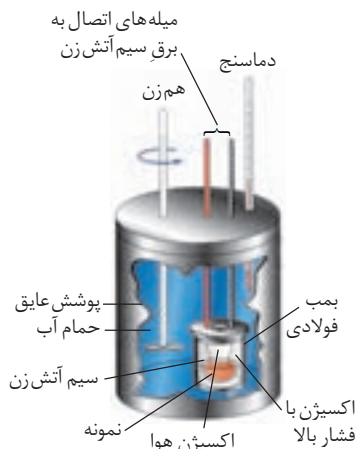
در روش مستقیم باید مقداری از واکنش دهنده ها را در شرایط مناسب برهم اثر داد و گرمای واکنش را به طور مستقیم اندازه گیری کرد. برای این منظور دستگاهی به نام گرماسنج به کار می رود. گرماسنج دستگاهی است که برای اندازه گیری گرمای آزاد شده (یا جذب شده) در یک واکنش شیمیایی به کار برده می شود. شما می توانید با استفاده از یک ظرف مناسب که با محیط بیرون گرما مبادله نکند، یک گرماسنج ساده بسازید. مثلاً می توانید از یک لیوان پلاستیکی استفاده کنید. به این نوع گرماسنج، گرماسنج لیوانی هم می گویند. به شکل ۸ توجه کنید، این شکل گرماسنج ساده ای را نشان می دهد که برای اندازه گیری گرمای یک واکنش در فشار ثابت به کار برده می شود.

این گرماسنج شامل مقدار معینی آب یا محلول یک واکنش دهنده در یک ظرف عایق بندی شده است. در این گرماسنج یک دماسنج و یک هم زن نیز قرار دارد. پیش از انجام واکنش، دمای اولیه ی آب یا محلول اندازه گیری می شود. بعد از اضافه کردن ماده ی دوم و انجام واکنش مورد نظر، دمای نهایی آب هم اندازه گیری می شود و با استفاده از اختلاف دمای پیش و پس از آزمایش، گرمای واکنش محاسبه می شود.

در شکل ۹ گرماسنج دیگری نشان داده شده است که برای اندازه گیری گرمای یک واکنش در حجم ثابت به کار برده می شود. از این نوع گرماسنج برای اندازه گیری گرمای سوختن یک ماده استفاده می کنند. گرماسنج بمبی، نامی است که به این نوع گرماسنج داده شده است. در گرماسنج بمبی، محفظه ی انجام واکنش (بمب فولادی) درون یک حمام آب قرار دارد. آب درون این حمام به منظور هم گون شدن دما به طور پیوسته در حال به هم خوردن است. پس از برقراری جریان برق و هم زمان با سوختن نمونه، گرمای آزاد شده سبب گرم کردن بمب و در نتیجه گرم شدن آب و افزایش دمای حمام آب می شود. با اندازه گیری پیوسته ی دمای آب درون حمام و با استفاده از ظرفیت گرمایی اجزای سازنده ی گرماسنج - شامل حمام آب، میله ی هم زن، بدنه، دماسنج، محفظه ی احتراق و میله های اتصال - که برای هر گرماسنج مقداری ثابت است و محاسبه ای ساده، می توان گرمای حاصل از واکنش سوختن را محاسبه کرد.



شکل ۸ یک گرماسنج لیوانی. از این گرماسنج برای اندازه گیری گرمای یک واکنش در فشار ثابت استفاده می شود. برای ساختن این گرماسنج کافی است دو لیوان یک بار مصرف را داخل هم قرار داد و با قطعه ای یونالیت درپوشی برای آن ساخت.

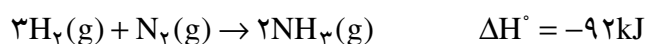


شکل ۹ گرماسنج بمبی که برای اندازه گیری دقیق گرمای سوختن یک ماده در حجم ثابت به کار می رود.

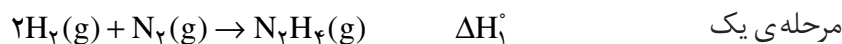
با استفاده از یک گرماسنج بمبی کدام کمیت قابل اندازه گیری است؟ ΔE (تغییر انرژی درونی) یا ΔH (تغییر آنتالپی واکنش). برای یک گرماسنج لیوانی چه طور؟

روش های غیرمستقیم تعیین گرمای واکنش های شیمیایی

گرمای بسیاری از واکنش های شیمیایی را نمی توان به طور مستقیم تعیین کرد. چون بسیاری از واکنش ها در شرایط بسیار سختی انجام می شوند. گاهی یک واکنش ممکن است که بخشی از یک فرایند زیست شناختی پیچیده باشد و نتوان آن را به صورت یک واکنش جداگانه در آزمایشگاه انجام داد. گرمای چنین واکنش هایی از روش های غیرمستقیم تعیین می شود. در بخش های قبلی با مفهوم تابع حالت آشنا شدید و آموختید که آنتالپی، یک تابع حالت است و فقط به حالت آغازی و پایانی فرایند بستگی دارد. بنابراین ممکن است که یک واکنش شیمیایی را بتوان از چند مسیر مختلف انجام داد ولی چون تغییر آنتالپی یک واکنش تابع حالت است، مقدار آن در همه ی مسیرها یکسان است. واکنش تولید آمونیاک را در نظر بگیرید.



اگر با جزییات این واکنش بیش تر آشنا شوید، خواهید دید که واکنش به صورت نوشته شده در بالا انجام نمی شود بلکه واکنش طی چند مرحله روی می دهد. در این واکنش ابتدا هیدرازین (N_2H_4) تولید می شود و سپس آمونیاک به وجود می آید.



تغییر آنتالپی تبدیل هیدرازین به آمونیاک قابل اندازه گیری است و برای آن $\Delta H_2^\circ = -183kJ$ به دست آمده است. ولی اگر بخواهیم ΔH_1° را اندازه گیری کنیم با مشکل روبه رو خواهیم شد. ولی به روش غیرمستقیم می توان گرمای واکنش تولید هیدرازین را محاسبه کرد. برای این منظور می توان از قانون هس استفاده کرد. این قانون به صورت زیر بیان می شود.

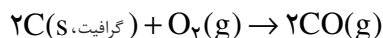
«اگر معادله ی یک واکنش را بتوان از جمع معادله های دو یا چند واکنش دیگر

به دست آورد، ΔH واکنش یاد شده را می توان از جمع جبری مقادیر ΔH° همه ی واکنش های تشکیل دهنده ی آن، به دست آورد.»

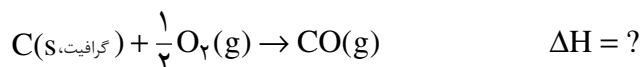
بنابراین مقدار ΔH_1° به صورت زیر به دست می آید:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ \Rightarrow 92kJ = \Delta H_1^\circ + (-183kJ) \Rightarrow H_1^\circ = +91kJ$$

مثال دیگری را در نظر بگیرید. فرض کنید که شما می خواهید تغییر آنتالپی برای تشکیل کربن مونوکسید (CO) از عنصرهای تشکیل دهنده اش (کربن و گاز اکسیژن) را به دست آورید.

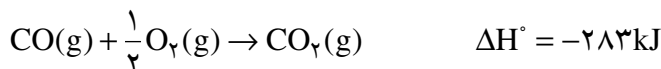
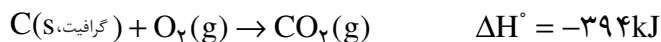


می دانید که مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل برای تشکیل یک مول از ماده ی مورد نظر است، بنابراین با تقسیم دو طرف معادله بر عدد ۲ به معادله ای دست می یابیم که طی آن یک مول کربن مونواکسید تولید می شود. نوشتن ضرایب کسری در معادله های موازنه شده، اگرچه رایج نیست ولی در این مبحث اجرای محاسبه های عددی را ساده تر می کند، بنابراین:

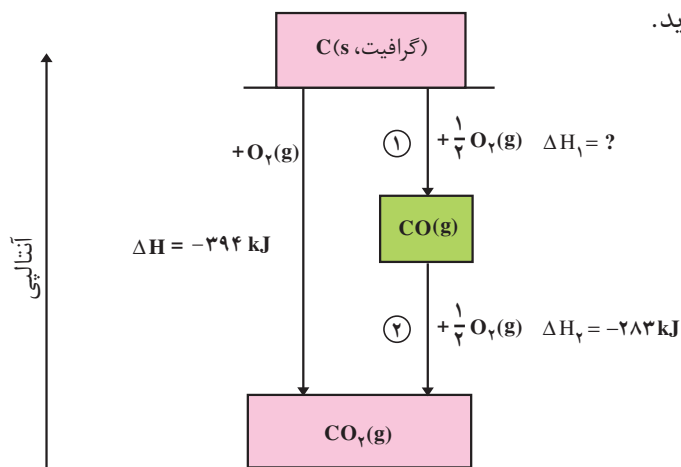


این واکنش را نمی توان به روش تجربی انجام داد. (چرا؟) ولی می توان تغییر آنتالپی تبدیل کربن به $CO_2(g)$ و همچنین تغییر آنتالپی تبدیل $CO(g)$ به $CO_2(g)$ را به راحتی به دست آورد.

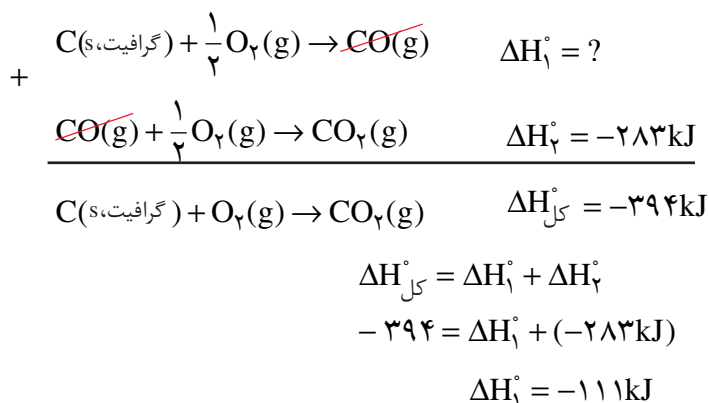
آنتالپی این دو فرایند به شرح زیر است:



شکل ۱۰ را با دقت نگاه کنید. همان طور که در این شکل دیده می شود $CO_2(g)$ در دو مرحله تشکیل می شود. مرحله ی نخست تشکیل $CO(g)$ است. برای این مرحله مقدار تجربی ΔH معلوم نیست. مرحله ی دوم تبدیل $CO(g)$ به $CO_2(g)$ است که ΔH این مرحله به طور مستقیم اندازه گیری شده است. چون واکنش کلی (تبدیل C به CO_2) از جمع واکنش های این دو مرحله به دست می آید.



شکل ۱۰ مراحل تشکیل CO_2 از کربن و اکسیژن

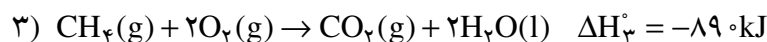
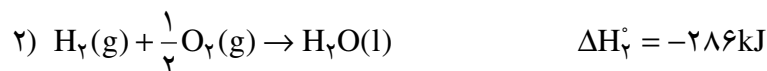
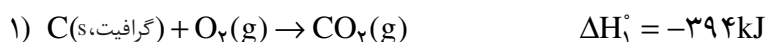


نمونه‌ی حل شده

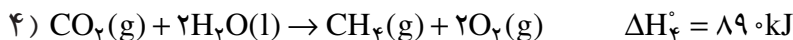
آتالپی استاندارد تشکیل متان، $\text{CH}_4(\text{g})$ ، را از کربن جامد (گرافیت) و گاز هیدروژن محاسبه کنید.



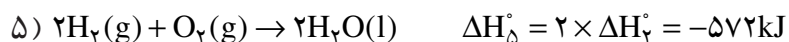
برای محاسبه‌ی ΔH° این واکنش می‌توانید از واکنش‌های زیر استفاده کنید.



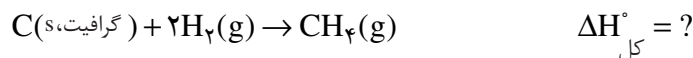
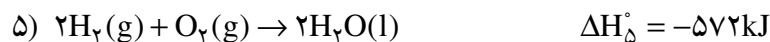
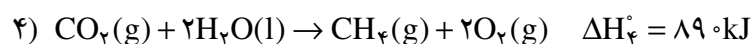
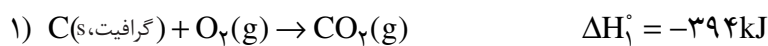
پاسخ: اگر به این واکنش‌ها دقت کنید، متوجه می‌شوید که نمی‌توان واکنش‌های ۱، ۲ و ۳ را باهم جمع کرد و معادله‌ی مربوط به تشکیل متان را به دست آورد. براساس معادله‌ی موردنظر، متان $\text{CH}_4(\text{g})$ باید فراورده‌ی واکنش باشد، در حالی که در معادله‌ی ۳ متان یک واکنش دهنده است. پس باید معادله‌ی ۳ را وارونه کرد. وقتی که معادله‌ی واکنشی را وارونه می‌کنید، علامت ΔH° آن واکنش هم تغییر می‌کند (چرا؟). بنابراین واکنش ۳ را وارونه می‌کنیم.



به معادله‌ی ۴ دقت کنید. می‌بینید که برای انجام این واکنش ۲ مول آب نیاز است، در حالی که واکنش ۲ فقط برای تولید ۱ مول آب نوشته شده است. برای این منظور ضرایب استوکیومتری واکنش ۲ را در دو ضرب می‌کنیم. بنابراین، ΔH_2° هم در دو ضرب می‌شود. (چرا؟)



با این تغییرها می‌توان معادله‌های جدید ۴ و ۵ را با معادله‌ی ۱ جمع کرد تا معادله‌ی واکنش کلی به دست بیاید.



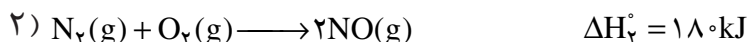
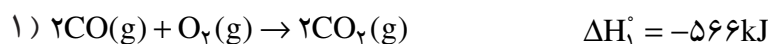
$$\Delta H_{\text{کل}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ = -76 \text{ kJ}$$

..... خود را بیازمایید

۱- NO و CO دو گاز آلوده کننده ی هوا هستند که از آگروز خودروها خارج می شود. یک شیمی دان محیط زیست از طریق واکنش زیر راه های تبدیل این گازها را به گازهای کم ضررتر بررسی کرده است.



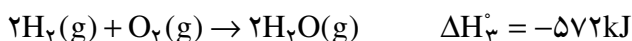
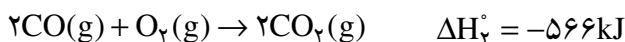
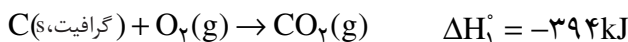
با استفاده از اطلاعات داده شده برای واکنش های زیر ΔH° واکنش یاد شده را محاسبه کنید.



۲- گاز آب نامی است که برای مخلوطی از H_2 و CO به کار برده می شود. این مخلوط با عبور دادن بخار آب از روی زغال چوب در دمای 1000°C به دست می آید:

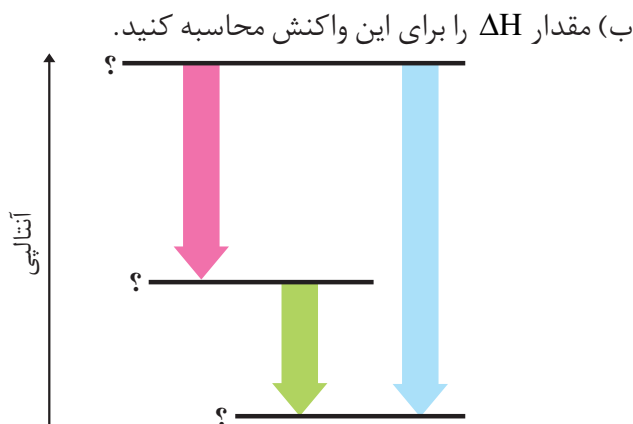
$$\text{C(s, گرافیت)} + \text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \underbrace{\text{CO(g)} + \text{H}_2(\text{g})}_{\text{گاز آب}}$$

معمولاً هیدروژن گاز آب جدا و خالص می شود و به عنوان ماده ی اولیه برای تولید آمونیاک به کار می رود. با استفاده از واکنش های زیر ΔH° برای واکنش تشکیل گاز آب را محاسبه کنید.



۳- واکنش $A + 2B \rightarrow D$ در دو مرحله انجام می شود. این دو مرحله را می توان با نمودار صفحه ی بعد نشان داد. با کمک این نمودار:

آ) واکنش های ۱، ۲ و واکنش کلی را روی شکل نشان دهید.



آنتالپی های استاندارد تشکیل و محاسبه ی گرمای واکنش

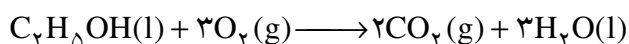
با استفاده از آنتالپی استاندارد تشکیل مواد شرکت کننده در یک واکنش می توان گرمای آن واکنش را محاسبه کرد. گرمای یک واکنش شیمیایی در دما و فشار ثابت برابر با تفاضل مجموع آنتالپی استاندارد تشکیل فراورده ها و آنتالپی استاندارد تشکیل واکنش دهنده ها است. یعنی:

$$\text{گرمای واکنش} = \left[\begin{array}{c} \text{مجموع آنتالپی استاندارد} \\ \text{تشکیل فراورده ها} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{مجموع آنتالپی استاندارد} \\ \text{تشکیل واکنش دهنده ها} \end{array} \right]$$

چون در این جا مواد شرکت کننده ی در واکنش در حالت استاندارد خود در نظر گرفته شده اند، آنتالپی یا گرمای واکنش، آنتالپی یا گرمای استاندارد آن واکنش (ΔH°) خواهد بود.

نمونه ی حل شده

واکنش سوختن اتانول را در نظر بگیرید:



آنتالپی استاندارد تشکیل واکنش دهنده ها و فراورده ها به صورت زیر است:

ماده	$\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$C_2H_5OH(l)$	-۲۷۸
$CO_2(g)$	-۳۹۴
$H_2O(l)$	-۲۸۶

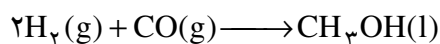
با استفاده از این اطلاعات آنتالپی استاندارد واکنش سوختن اتانول را محاسبه کنید.
پاسخ:

همان طوری که گفته شد آنتالپی استاندارد واکنش از تفاضل مجموع آنتالپی استاندارد تشکیل فراورده‌ها و مجموع آنتالپی استاندارد تشکیل واکنش دهنده‌ها به دست می‌آید:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{واکنش}} &= \left[2 \times \Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(\text{CO}_2) + 3 \Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(\text{H}_2\text{O}) \right] \\ &\quad - \left[1 \times \Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3 \times \Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(\text{O}_2) \right] \\ &= [2 \times (-394) + 3(-286)] - [-278 + (3 \times 0)] \\ &= -1368 \text{ kJ}\end{aligned}$$

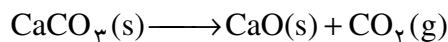
خود را بیازمایید

۱- با استفاده از آنتالپی‌های تشکیل داده شده، آنتالپی واکنش زیر را محاسبه کنید.



ماده	$\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CO}(\text{g})$	-۱۱۱
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-۲۳۹

۲- آنتالپی واکنش زیر را با توجه به اطلاعات داده شده محاسبه کنید.

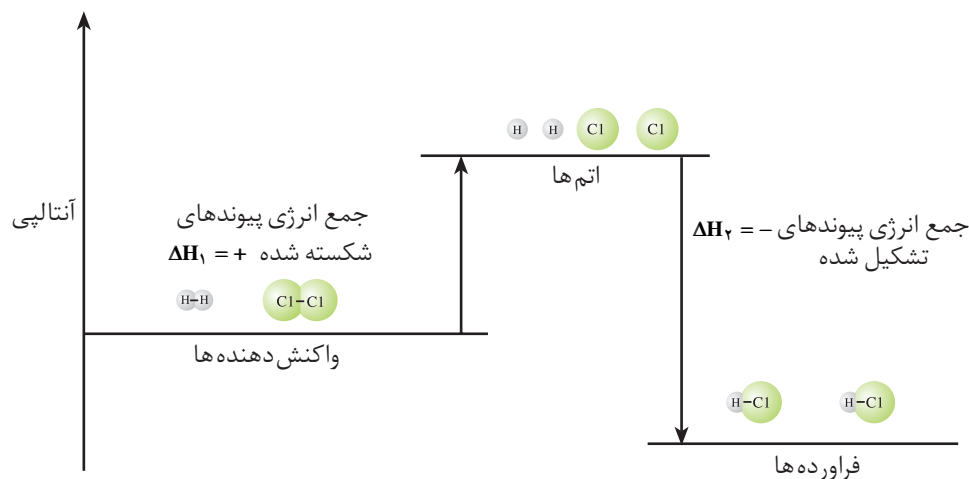


ماده	$\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-۱۲۰۷
$\text{CaO}(\text{s})$	-۶۳۵
$\text{CO}_2(\text{g})$	-۳۹۴

تعیین آنتالپی واکنش با استفاده از آنتالپی پیوندها

در یک واکنش شیمیایی برخی پیوندها در واکنش دهنده‌ها شکسته و پیوندهای تازه‌ای در فراورده‌ها تشکیل می‌شود. با مشخص کردن این که کدام پیوندها در واکنش دهنده‌ها شکسته می‌شود و کدام پیوندها در فراورده‌ها تشکیل می‌شود، می‌توان گرمای یک واکنش شیمیایی را محاسبه کرد، شکل ۱۱.

با توجه به شکل ۱۱ فرض کنید که پیوندها در واکنش دهنده‌ها شکسته شده است و اتم‌های جدا از هم، به وجود آمده است. این اتم‌ها سپس با یک دیگر پیوند می‌دهند و فراورده‌ها را به وجود می‌آورند. اگر در یک واکنش ΔH واکنش را به تغییرات انرژی پیوندها مربوط بدانیم و همه‌ی واکنش دهنده‌ها و فراورده‌ها به صورت گاز باشند، در آن صورت می‌توان از قانون هس برای محاسبه‌ی گرمای واکنش استفاده کرد. هنگامی که در واکنش دهنده‌ها



شکل ۱۱ نمودار تغییر آنتالپی برای واکنش $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{Cl}_2(\text{g})$

پیوندها می شکند، انرژی به صورت گرما جذب می شود (یعنی ΔH مثبت است) ولی هنگامی که در فراورده ها پیوندها به وجود می آید، گرما آزاد می شود (یعنی ΔH منفی است). جمع این دو گرما، $\Delta H_{\text{واکنش}}$ است.

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = \Delta H_{\text{شکستن پیوندها}} + \Delta H_{\text{تشکیل پیوندها}}$$

برای نمونه هنگامی که $\text{H}_2(\text{g})$ با $\text{Cl}_2(\text{g})$ واکنش می دهد، $\text{HCl}(\text{g})$ تشکیل می شود. در این واکنش پیوندهای $\text{H}-\text{H}$ و $\text{Cl}-\text{Cl}$ شکسته شده، پیوند $\text{H}-\text{Cl}$ تشکیل می شود.



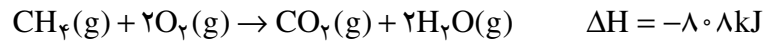
انرژی لازم برای شکستن پیوندهای $\text{H}-\text{H}$ و $\text{Cl}-\text{Cl}$ به ترتیب $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ و $242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ است. اتم های H و Cl ایجاد شده می توانند به هم متصل شوند و پیوند $\text{H}-\text{Cl}$ را تشکیل دهند. از تشکیل این پیوند 431 kJ انرژی آزاد می شود. چون در این واکنش دو پیوند $\text{H}-\text{Cl}$ تشکیل می شود، پس کل انرژی آزاد شده $2 \times 431 \text{ kJ}$ (-862 kJ) محاسبه می شود. بنابراین می توان از جمع کردن انرژی لازم برای شکستن پیوندها و مقدار انرژی آزاد شده پس از تشکیل پیوندها، $\Delta H_{\text{واکنش}}$ را محاسبه کرد.

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = (436 + 242) + (-862) = -184 \text{ kJ}$$

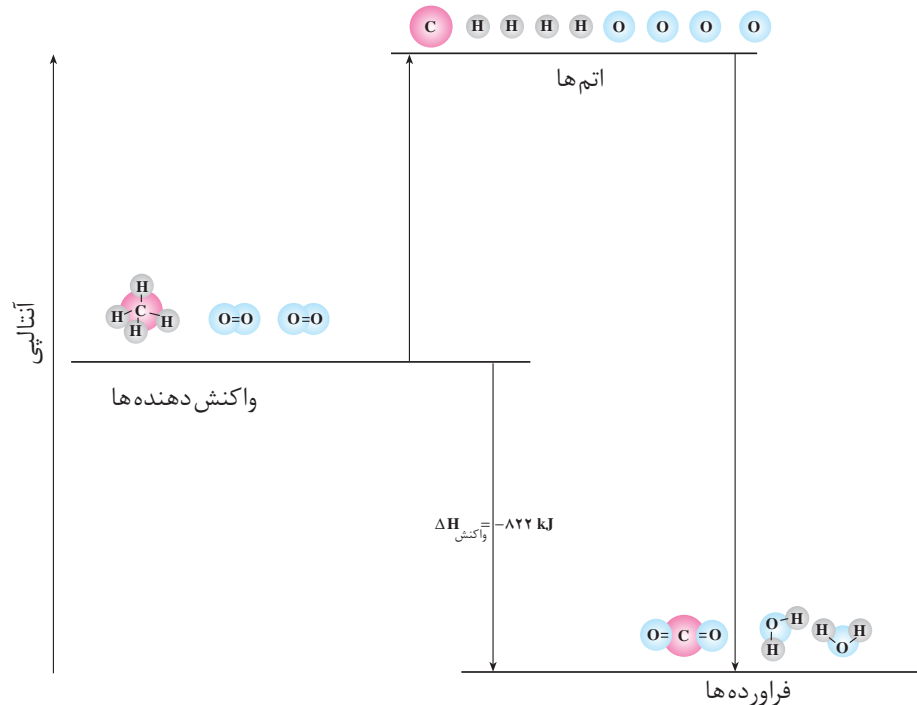
با استفاده از رابطه ی زیر نیز می توان $\Delta H_{\text{واکنش}}$ را با استفاده از آنتالپی پیوندها محاسبه کرد.

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = \left[\begin{array}{c} \text{مجموع آنتالپی} \\ \text{پیوندهای شکسته شده} \\ \text{در واکنش دهنده ها} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{مجموع آنتالپی} \\ \text{پیوندهای تشکیل شده} \\ \text{در فراورده ها} \end{array} \right]$$

این روش را برای محاسبه‌ی $\Delta H_{\text{واکنش}}$ سوختن متان به کار می‌بریم و مقدار به دست آمده را با مقدار تجربی مقایسه می‌کنیم. $\Delta H_{\text{واکنش}}$ سوختن متان که با روش گرماسنجی اندازه‌گیری شده است -۸۰۸kJ است.



به شکل ۱۲ نگاه کنید. آشکار است که واکنش سوختن متان شامل شکسته شدن پیوندها در CH_4 و O_2 و تشکیل پیوندها در CO_2 و H_2O است.



شکل ۱۲ نمودار تغییر آنتالپی برای واکنش سوختن متان

با در نظر گرفتن انرژی لازم برای شکستن پیوندها و انرژی آزاد شده در نتیجه‌ی تشکیل پیوندها می‌توان نوشت:

تغییر آنتالپی برای پیوندهای شکسته شده:

$$4(\text{C} - \text{H}) = (4\text{mol}) \times (412\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = ۱۶۴۸\text{kJ}$$

$$2(\text{O} = \text{O}) = (2\text{mol}) \times (496\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = ۹۹۲\text{kJ}$$

$$\Delta H_{\text{پیوندهای شکسته شده}} = ۲۶۴۰\text{kJ}$$

تغییر آنتالپی برای پیوندهای تشکیل شده:

$$2(\text{C} = \text{O}) = (2\text{mol}) \times (۸۰۵\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = ۱۶۱۰\text{kJ}$$

$$4(\text{O} - \text{H}) = (4\text{mol}) \times (۴۶۳\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = ۱۸۵۲\text{kJ}$$

$$\Delta H_{\text{پیوندهای تشکیل شده}} = ۳۴۶۲\text{kJ}$$

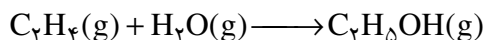
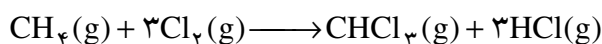
$$\Delta H_{\text{واکنش}} = \Delta H_{\text{پیوندهای شکسته شده}} - \Delta H_{\text{پیوندهای تشکیل شده}} = 2640 - 3462 = -822 \text{ kJ}$$

فکر کنید

مقدار $\Delta H_{\text{واکنش}}$ سوختن متان که از روش گرماسنجی به دست آمده است با مقدار به دست آمده از روش آنتالپی های پیوند متفاوت است. چرا؟

خود را بیازمایید

آنتالپی واکنش های زیر را با استفاده از آنتالپی پیوندها به دست آورده، نمودار تغییر آنتالپی را برای آن ها رسم کنید.



آنتروپی و تعیین جهت پیشرفت واکنش های شیمیایی

یکی از هدف های ترمودینامیک تعیین جهت پیشرفت واکنش های شیمیایی است. به عبارت دیگر تعیین جهتی که واکنش به طور خودبه خود پیشرفت می کند. بسیاری از تحول ها یا تغییرهایی که روزانه با آن ها سروکار داریم به طور خودبه خودی انجام می شود، شکل ۱۳. به عنوان نمونه اگر مقداری یخ را در هوای آزاد قرار دهید بعد از مدتی خودبه خود شروع به ذوب شدن می کند. برخی از تغییرها یا تحول ها خودبه خودی خیلی سریع هستند. برای مثال هنگامی که شما یک جسم خیلی داغ را به طور تصادفی لمس می کنید یک رشته واکنش های زیست شیمیایی بسیار سریع رخ می دهد. برخی از تغییرها خودبه خود کندتر انجام می شوند. برای نمونه، آهن به آهستگی به طور خودبه خود زنگ می زند.



سوختن سوخت



زنگ زدن آهن



ریزش آب آبشارها

شکل ۱۳ برخی از تغییرهای خودبه خودی

یکی از کمیت‌هایی که می‌توان برای تعیین جهت خودبه‌خودی واکنش‌ها استفاده کرد، تغییر انرژی آن واکنش است. به شکل ۱۳ نگاه کنید، همه‌ی رویدادهای نشان داده شده خودبه‌خودی هستند. آب خودبه‌خود از آبشار به پایین فرو می‌ریزد، وسایل آهنی در مجاورت هوا و رطوبت به آهستگی زنگ می‌زنند و سوخت‌ها می‌سوزند. هر یک از این رویدادها با کاهش انرژی همراه است. هنگامی که آب از آبشار به پایین می‌ریزد انرژی پتانسیل آن کاهش می‌یابد. وقتی که مخلوط گاز متان و اکسیژن می‌سوزد یک واکنش شیمیایی رخ می‌دهد و انرژی مخلوط کاهش می‌یابد. این کاهش انرژی به صورت گرما آزاد می‌شود. چون همه‌ی این رویدادها خودبه‌خودی هستند، نتیجه می‌گیریم که: اگر در تغییری انرژی سامانه کاهش یابد، آن تغییر می‌تواند خودبه‌خود باشد. می‌دانید به تغییری که در آن انرژی سامانه کاهش می‌یابد، گرماده گفته می‌شود. بنابراین، می‌توان گفت که تغییرهای گرماده اغلب تمایل دارند که به صورت خودبه‌خودی انجام شوند.

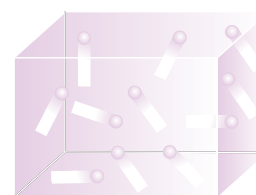
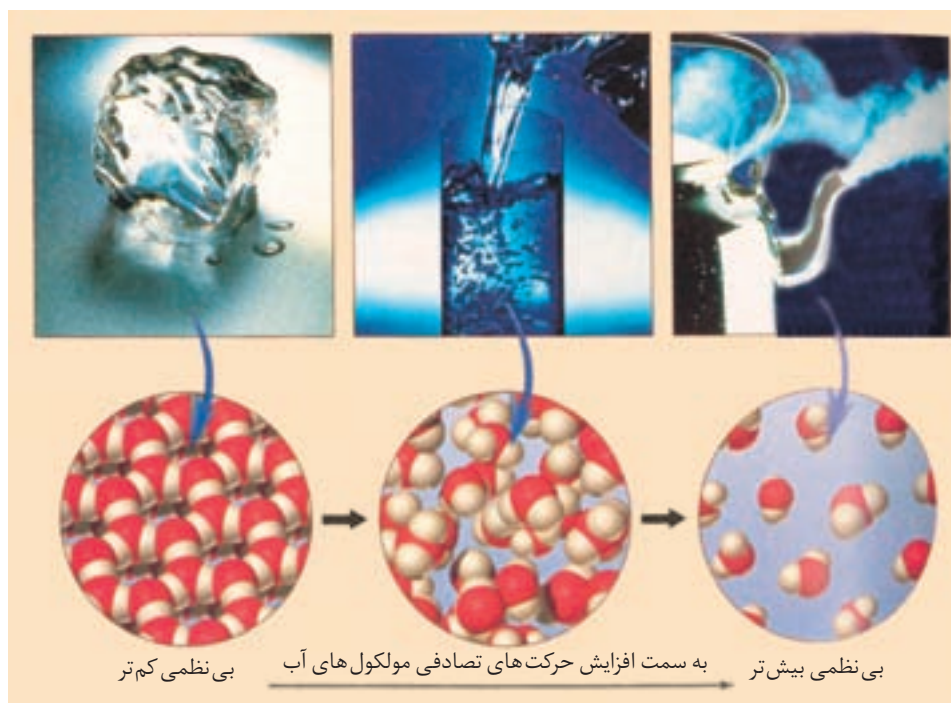
اغلب واکنش‌های شیمیایی که در آن‌ها انرژی فراورده‌ها از انرژی واکنش‌دهنده‌ها پایین‌تر است، خودبه‌خودی هستند. چون بیش‌تر واکنش‌ها در فشار ثابت انجام می‌شوند، می‌توان گفت:

واکنش‌هایی که ΔH آن‌ها منفی است، اغلب خودبه‌خود انجام می‌شود.

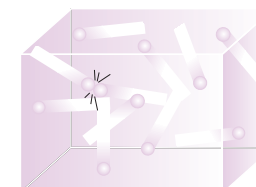
آیا هر تغییر گرماده خودبه‌خودی و هر تغییر گرماگیر غیر خودبه‌خودی است؟ اگر در واکنشی انرژی فراورده‌ها از انرژی واکنش‌دهنده‌ها بالاتر باشد، آیا احتمال دارد که این واکنش خودبه‌خود باشد؟ باید توجه داشت که انرژی سامانه فقط یکی از عوامل تعیین‌کننده‌ی جهت پیشرفت یک واکنش است. تغییرهای بسیاری وجود دارد که انرژی آن‌ها کاهش نمی‌یابد ولی خودبه‌خودی انجام می‌شوند. پس به نظر می‌رسد که باید عامل دیگری غیر از انرژی در تعیین جهت چنین تغییرهایی مؤثر باشد. این عامل را با یک مثال معرفی می‌کنیم.

یخ صفر درجه از محیط پیرامون خود گرما جذب می‌کند و به‌طور خودبه‌خود ذوب می‌شود بدون این که دمای آن تغییر کند. با دقت به شکل ۱۴ می‌بینید که نظم مولکول‌ها در آب مایع کم‌تر از یخ و در بخار آب این نظم کم‌تر از آب مایع است.

به شکل ۱۵ نگاه کنید. این شکل ظرفی را نشان می‌دهد که از دو حباب جدا از هم تشکیل شده است، که میان آن‌ها یک شیر تعبیه شده است. در حباب سمت چپ، گاز نئون با فشار یک اتمسفر وجود دارد. هنگامی که شیر باز شود گاز به‌طور خودبه‌خود در حباب دوم وارد شده در کل ظرف پخش می‌شود و فشار گاز در مجموع کاهش می‌یابد.



دمای پایین تر
(بی نظمی کم تر)

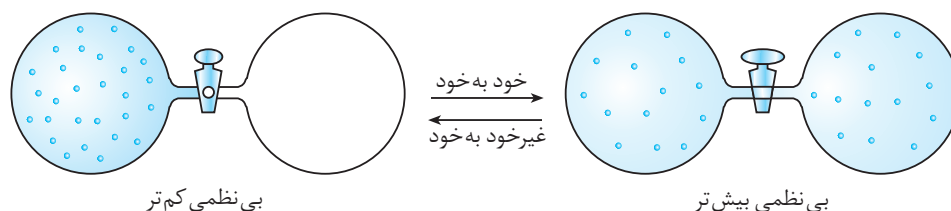


دمای بالاتر
(بی نظمی بیش تر)

ذره های سازنده ی یک ماده در دمای بالا دارای انرژی جنبشی بیش تر و بی نظمی زیادتری هستند.

شکل ۱۴ ذوب شدن یخ و تبدیل آب به بخار آب. در این جا میزان بی نظمی چه رابطه ای با دما دارد؟

علت پخش شدن اتم های گاز نئون در دو حباب این است که هر اتم اکنون در یک ظرف با حجمی دو برابر حجم اولیه قرار گرفته است و در واقع فضای بیش تری در اختیار دارد. از این رو تعداد راه هایی که اتم های گاز می توانند در این فضای جدید پخش شوند، افزایش می یابد. در واقع می توانند بی نظمی بیش تری پیدا کنند. از این رو، اتم های گاز ترجیح می دهند که همه ی حجم ظرف را اشغال کنند.

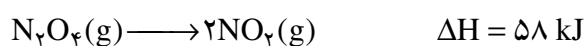


شکل ۱۵ دو حباب متصل به هم که یکی از حباب های آن با گاز نئون پر شده است؛

وضعیت دو حباب پیش و پس از باز شدن شیر

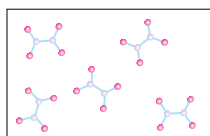
بسیاری از واکنش های شیمیایی مانند سوختن کاغذ در شرایط معین در یک جهت خاص خودبه خود انجام می شوند، درحالی که در جهت عکس به طور خودبه خود پیشرفتی نمی کنند.

گرچه اغلب واکنش های گرماده خودبه خود هستند ولی واکنش های گرماگیر زیادی وجود دارند که خودبه خود انجام می شوند. برای مثال، تجزیه ی $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ به $\text{NO}_2(\text{g})$ یک واکنش گرماگیر است ولی خودبه خود انجام می شود.

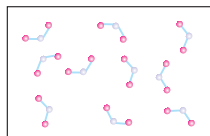


فکر کنید

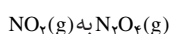
علت پیشرفت خود به خودی واکنش تجزیه ی $N_2O_4(g)$ افزایش بی نظمی است. این افزایش بی نظمی را چگونه توجیه می کنید؟



افزایش بی نظمی
↓
کاهش بی نظمی



واکنش تبدیل



حل شدن آمونیوم نیترات (NH_4NO_3) در آب را در نظر بگیرید. می دانید که آمونیوم نیترات یک جامد یونی است. یون های آمونیوم (NH_4^+) و نیترات (NO_3^-) در بلورهای آمونیوم نیترات به طور منظم آرایش یافته اند. وقتی که آمونیوم نیترات در آب حل می شود، نظم یون ها در بلور آن از بین رفته، این یون ها در بین مولکول های آب پخش می شوند. یعنی بعد از حل شدن آمونیوم نیترات در آب، بی نظمی سامانه افزایش می یابد. به طور کلی در واکنش ها یا تغییرهای گرماگیر که خودبه خود انجام می شوند، با انجام واکنش یا تغییر، بی نظمی افزایش می یابد. بنابراین می توان افزایش بی نظمی را به عنوان عامل دیگری برای خودبه خود انجام شدن این گونه تغییرهای فیزیکی و شیمیایی در نظر گرفت. **آنتروپی** کمیتی ترمودینامیکی است که میزان این بی نظمی را بیان می کند. آنتروپی را می توان معیاری از بی نظمی یک سامانه تعریف کرد.

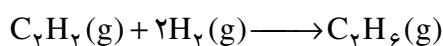
آنتروپی را با حرف «S» نشان می دهند. به طور کلی می توان گفت که هر تغییری که باعث افزایش آنتروپی شود، می تواند خودبه خود باشد. مانند انرژی درونی و آنتالپی، آنتروپی هم یک تابع حالت است. یعنی فقط به حالت آغازی و پایانی هر تغییر بستگی دارد. بنابراین تغییر آنتروپی سامانه را می توان به صورت زیر نوشت:

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

به عنوان نمونه تغییر آنتروپی در یک واکنش شیمیایی به آنتروپی فرآورده ها و واکنش دهنده ها بستگی دارد. اگر ΔS مثبت باشد، یعنی در آن تحول یا تغییر، سامانه نامنظم تر شده است (یعنی $S_{\text{آغازی}} < S_{\text{پایانی}}$). اگر ΔS منفی باشد، در آن صورت در آن تحول یا تغییر، سامانه منظم تر شده است (یعنی $S_{\text{آغازی}} > S_{\text{پایانی}}$). بنابراین می توان گفت که به طور کلی: 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.

فکر کنید

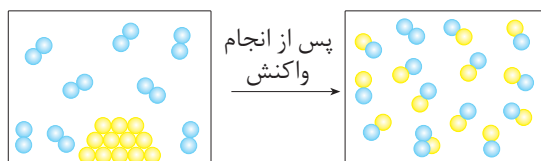
۱- مطابق معادله ی زیر اتان را می توان از واکنش ایتین با هیدروژن تهیه کرد. برای این واکنش ΔS مثبت یا منفی است؟ چرا؟



مفهوم آنتروپی در سال ۱۸۶۵ توسط رودولف کلازیوس دانشمند آلمانی برای توجیه جهت انجام فرایندهای فیزیکی و شیمیایی ارائه شد.

آنتروپی یک سامانه ی منزوی طی یک فرایند خودبه خودی، افزایش می یابد.

۲- شکل زیر را بادقت نگاه کنید. برای واکنش نشان داده شده ΔS مثبت یا منفی است؟ توضیح دهید.



پیش گویی جهت انجام واکنش های شیمیایی

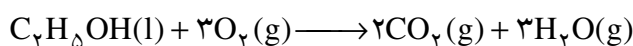
در بیش تر واکنش های شیمیایی هم آنتروپی و هم آنتالپی تغییر می کند. بنابراین به هنگام اظهارنظر درباره ی خودبه خودی بودن یا نبودن این واکنش ها باید به نقش هر دو عامل (آنتالپی و آنتروپی) توجه کرد. در واقع هر دوی آن ها در شرایط معین بر خودبه خود انجام شدن یک واکنش تأثیر می گذارند و در حقیقت رقابت بین این دو عامل است که تعیین می کند واکنش در کدام جهت پیشرفت می کند. این دو عامل گاهی در یک جهت و گاهی در خلاف جهت هم عمل می کنند.

واکنش های خودبه خود: $\Delta H < 0$ و $\Delta S > 0$

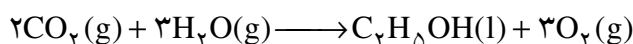
واکنش های غیر خودبه خود: $\Delta H > 0$ و $\Delta S < 0$

برای روشن شدن مطلب دو مثال را با هم بررسی می کنیم.

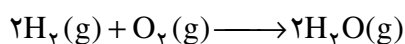
* واکنش سوختن اتانول را درنظر بگیرید:



این واکنش گرما ده است و آنتروپی آن هم افزایش می یابد. (چرا؟) پس برای این واکنش دو عامل آنتالپی و آنتروپی در یک جهت عمل می کنند و واکنش خودبه خود انجام می شود. ولی واکنش معکوس سوختن اتانول، یعنی:



هم گرما گیر و هم با کاهش آنتروپی همراه است. چون گرما گیر بودن و کاهش آنتروپی عوامل مساعدی برای انجام واکنش نیستند، پس این واکنش خودبه خود انجام نمی شود. * واکنش سوختن هیدروژن را درنظر بگیرید:

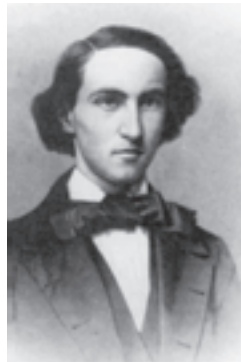


می دانید که این واکنش به شدت گرما ده است ولی در این واکنش آنتروپی کاهش می یابد. (چرا؟) گرما ده بودن واکنش عامل مساعدی برای خودبه خود انجام شدن واکنش

است ولی کاهش آنتروپی برخلاف آن عمل می کند. پس در این واکنش، دو عامل آنتالپی و آنتروپی در خلاف جهت هم عمل می کنند. هر کدام که اثر بیش تری داشته باشد، واکنش را کنترل می کند، چون سوختن هیدروژن خودبه خود انجام می شود، بنابراین، در این مورد گرماده بودن واکنش یا کاهش آنتالپی بر کاهش آنتروپی غلبه می کند.

انرژی آزاد گیبس

چنان که دیدید آنتروپی و آنتالپی انجام یک تحول یا تغییر خودبه خودی را کنترل می کنند، در ضمن با شیوهی رقابت آن ها نیز تا حدودی آشنا شدید. از این رو مناسب به نظر می رسد کمیت ترمودینامیکی دیگری را تعریف کنیم که بین آنتالپی و آنتروپی ارتباط برقرار می کند و به کمک آن بهتر می توان دربارهی رقابت آن ها بحث کرد. کمیتی که آنتروپی و آنتالپی را به هم ربط می دهد انرژی آزاد نامیده می شود. انرژی آزاد، مقدار انرژی در دسترس برای انجام یک فرایند تعریف می شود. ویلارد گیبس فیزیک دان آمریکایی برای انرژی آزاد معادله ای به دست آورد، به همین دلیل و به افتخار او این انرژی را انرژی آزاد گیبس نامیده اند. انرژی آزاد گیبس را با حرف G، نمایش می دهند. تغییر انرژی آزاد گیبس با معادله ی زیر تعریف می شود:



ویلارد گیبس
(۱۸۳۹-۱۹۰۳)

مقدار آنتروپی یک سامانه در صفر مطلق برابر با صفر در نظر گرفته می شود.

در قانون دوم ترمودینامیک آنتروپی به عنوان ملاکی برای توضیح خودبه خود بودن فرایندهای طبیعی معرفی می شود.

اگر مقدار ΔG برای واکنشی صفر باشد در این صورت واکنش در هر دو مسیر خودبه خود خواهد بود و گفته می شود که واکنش در تعادل است. با بحث تعادل در سال آینده آشنا خواهید شد.

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

تغییر آنتروپی آنتالپی واکنش تغییر انرژی آزاد گیبس

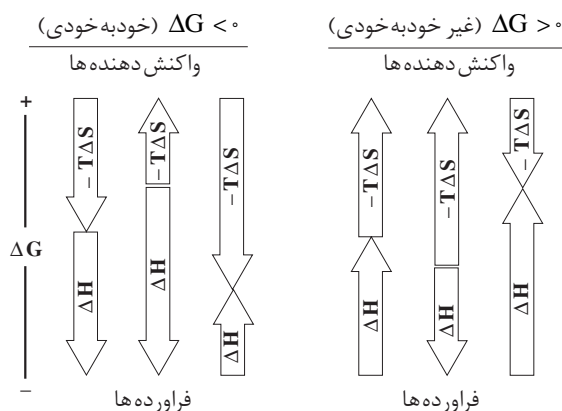
چنان که از این معادله برمی آید ΔG به دما بستگی دارد. این که کدام یک، ΔH یا ΔS جهت واکنش را تعیین می کند، به مقدار آن ها بستگی دارد. انرژی آزاد گیبس تابع حالت است و فقط به حالت آغازی و پایانی هر تغییر یا تحول بستگی دارد. با توجه به علامت ΔG می توان گفت که آیا یک تغییر می تواند خودبه خود انجام شود یا نه.

آ. برای یک تغییر خودبه خودی $\Delta G < 0$ است.

ب. برای یک تغییر غیرخودبه خودی $\Delta G > 0$ است.

علامت ΔG به علامت و مقدار ΔH و عبارت $-T\Delta S$ بستگی دارد. در شکل صفحه ی بعد ΔH و عبارت $-T\Delta S$ که به روش های مختلف با هم ترکیب شده اند نشان داده شده است، شکل ۱۶. این واقعیت که مقدار عددی عبارت $-T\Delta S$ به دما بستگی دارد، نشان می دهد که برخی تغییرها با توجه به شرایط دمایی ممکن است خودبه خودی یا غیر

خودبه خودی باشند. برای مثال، در دمای پایین یک ΔH نامساعد (مثبت) ممکن است از $-T\Delta S$ مساعد (منفی) بزرگتر باشد ولی در دمای بالاتر، مقدار $-T\Delta S$ افزایش یابد و بزرگتر از ΔH شود. از این رو یک تغییر گرماگیر که در دمای پایین غیرخودبه خود است، می تواند در دمای بالا به طور خودبه خود انجام شود.



شکل ۱۶ حالت های مختلفی که ΔH و عبارت $-T\Delta S$ می توانند بر یک دیگر اثر بگذارند.

اگر برآیند دو بردار به سمت پایین باشد واکنش خود به خودی انجام می شود. اگر برآیند به سمت بالا باشد واکنش غیر خود به خود خواهد بود.

خود را بیازمایید

۱- جدول زیر را کامل کنید.

ΔH	ΔS	ΔG	آیا واکنش خود به خود است؟
منفی	؟	؟	بله، در همه ی دماها
؟	منفی	؟	هرگز

۲- کدام واکنش های زیر در دمای اتاق در جهت نشان داده شده خود به خود است؟

چرا؟



بیش تر بخوانید

شیمی گرما، نسترن خضرای کیا، خورشید کوچکی، راضیه بنکدار سخی، چاپ نخست، ۱۳۸۴، انتشارات

محراب قلم.