

ترمودینامیک (ترموشیمی یا گرما شیمی)

انرژی توانایی انجام کار است و برای انجام هر کاری به یک منبع انرژی نیاز داریم. در همه ی واکنش های شیمیایی یا فرآیندهای فیزیکی مبادله ی انرژی بین مواد وجود دارد.

ترمودینامیک : شاخه ای از علم است که به مطالعه ی گرما و انتقال آن می پردازد.

ترموشیمی یا گرما شیمی : شاخه ای از ترمودینامیک است که انرژی گرمایی مبادله شده در واکنش های شیمیایی ، تغییر آن و تأثیری را که بر حالت ماده دارد ، مورد مطالعه قرار می دهد.

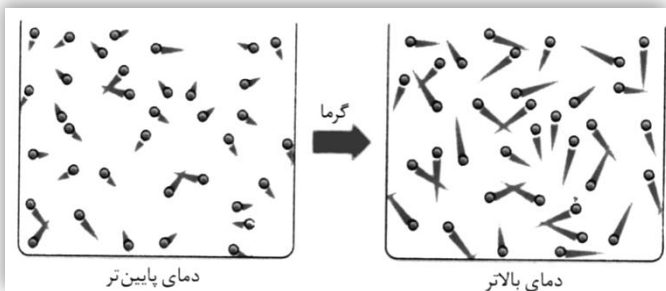
انرژی و ذره های سازنده ی آن

هر جسم در حال حرکت دارای انرژی جنبشی است. همه ی ذره های سازنده ی ماده نیز پیوسته در حال حرکت هستند بنابراین دارای انرژی جنبشی هستند. به عبارت دیگر همه ی مواد دارای انرژی هستند.

گرما : به مجموع انرژی جنبشی ذره های سازنده ی یک ماده ، گرما یا انرژی گرمایی می گویند.



نکته: انرژی گرمایی یک ماده به تعداد ذره های سازنده (جرم یا حجم) آن ماده بستگی دارد و هر چه تعداد ذره ها بیشتر باشد انرژی گرمایی آن نیز بیش تر است.

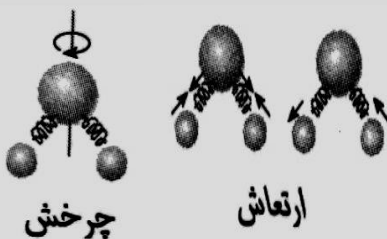


هنگامی که یک جسم گرم می شود ذره های سازنده ی آن با سرعتی بیش تر از قبل به حرکت خود ادامه می دهند و گرمای جذب شده بین ذره های سازنده ی آن پخش می شود.

در شکل مقابل دنباله ی ذره ها نشان دهنده ی میزان سرعت آن هاست و مشاهده می شود که در دمای بالاتر انرژی جنبشی و سرعت حرکت ذره های سازنده ی ماده افزایش می یابد.



بیشتر بدانید : حرکت های نامنظم ذره های سازنده ی یک ماده را حرکت گرمایی می گویند و عبارتند از :



۱. حرکت انتقالی : انتقال ذره ها از جایی به جای دیگر
۲. حرکت چرخشی : چرخش ذره ها به دور محور خود
۳. حرکت ارتعاشی : ارتعاش ذره ها در امتداد محور پیوند

هر چه میانگین انرژی جنبشی ذره های سازنده ی ماده بیش تر باشد ، تعداد برخورد ذره ها با دماسنج بیش تر خواهد بود و دماسنج ، دمای بالاتری را نشان خواهد داد.

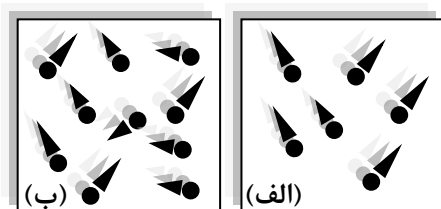
دما معیاری از میزان گرمی یک جسم است و با گرم شدن جسم ، دمای آن نیز افزایش می یابد. دمای یک جسم اطلاعات سودمندی درباره ی انرژی جنبشی و سرعت حرکت ذره های سازنده ی آن جسم در اختیار می گذارد.



نکته : دمای یک ماده به مقدار آن ماده بستگی ندارد و تنها معیاری از گرمی یا سردی آن ماده است.

مثال : یک لیوان آب با دمای ۶۰ درجه سلسیوس و یک استخر آب با دمای ۴۰ درجه ی سلسیوس را در نظر بگیرید. انرژی گرمایی و دمای آن ها را با دلیل با هم مقایسه کنید؟

دما : دمای آب لیوان بیش تر است زیرا انرژی جنبشی و سرعت حرکت ذره های سازنده آن بیش تر است. و دما به مقدار ماده بستگی ندارد.
گرما : انرژی گرمایی آب استخر بیش تر است زیرا هر چه مقدار ماده بیش تر باشد انرژی گرمایی آن هم بیش تر خواهد بود.



مثال : شکل های مقابل ذره های یک ماده را نشان می دهد. انرژی گرمایی و دمای آن ها را با هم مقایسه کنید؟

مجموع انرژی جنبشی ذره ها (انرژی گرمایی) در حالت (ب) بیش تر است زیرا تعداد ذره ها در آن بیش تر است. بنابراین در حالت (ب) انرژی گرمایی بیش تر است.

میانگین انرژی جنبشی ذره ها (دما) در حالت (الف) بیش تر است. بنابراین دما در حالت (الف) بیش تر است.

یکاهای اندازه گیری انرژی

$$1 \text{ cal} = 4.185 \text{ J}$$

یکاهای اندازه گیری انرژی کالری (cal) و ژول (J) هستند :

یکای دیگری برای اندازه گیری انرژی وجود دارد که کالری رژیم غذایی نام دارد و حرف C در آن با نماد بزرگ نشان داده می شود :

$$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 1 \text{ Kcal}$$

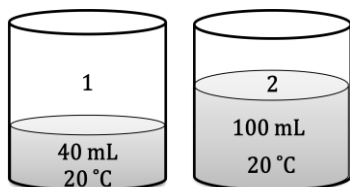
آیا انرژی ماده به مقدار آن بستگی دارد؟

ظرفیت گرمایی : مقدار گرمایی است که دمای یک جسم را به اندازه ی یک درجه ی سلسیوس افزایش می دهد.

$$\text{ظرفیت گرمایی} = \frac{\text{مقدار گرمای مبادله شده}}{\text{تغییر دما}} = \frac{q}{\Delta T}$$



نکته : ظرفیت گرمایی ماده به مقدار ماده بستگی دارد و هر چه مقدار ماده بیشتر باشد ، گرمای بیشتر برای افزایش دمای آن لازم است.



مثال : با توجه به شکل مقابل به پرسش ها ، پاسخ دهید :

الف) می خواهیم دمای آب هر دو ظرف را ۱۰ درجه ی سلسیوس بالا ببریم.

آیا انرژی لازم برای آب هر دو ظرف یکسان است ؟ چرا ؟

ب) ظرفیت گرمایی آب دو ظرف را با هم مقایسه کنید ؟

پاسخ الف) خیر زیرا مقدار ماده در ظرف (۲) بیشتر تر است .

پاسخ ب) ظرفیت گرمایی ظرف (۲) بیشتر تر است زیرا ظرفیت گرمایی به مقدار ماده بستگی دارد و در ظرف (۲) مقدار ماده بیشتر تر است.

ظرفیت گرمایی ویژه : مقدار گرمایی است که دمای یک گرم از جسم را به اندازه ی یک درجه ی سلسیوس افزایش می دهد.

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

q : گرمای مبادله شده **m :** جرم جسم **q :** گرمای مبادله شده **c :** ظرفیت گرمایی ویژه **ΔT :** اختلاف دما



نکته : ظرفیت گرمایی ویژه ی ماده به مقدار ماده بستگی ندارد. و یکای اندازه گیری آن $^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ است. اگر دما بر حسب درجه ی کلوین باشد یکای آن $^{\circ}\text{K}^{-1} \cdot \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ خواهد شد.

ظرفیت گرمایی مولی : مقدار گرمایی است که دمای یک مول از جسم را به اندازه ی یک درجه ی سلسیوس افزایش می دهد. و یکای آن $^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ است.



نکته : برای تبدیل ظرفیت گرمایی ویژه ی یک جسم به ظرفیت گرمایی مولی آن جسم ، کافی است ظرفیت گرمایی ویژه را در جرم مولی آن ضرب کنید.

$$C_M = c \times M$$

M : جرم مولی جسم **c :** ظرفیت گرمایی ویژه **C_M :** ظرفیت گرمایی مولی

مثال : ۵۳ گرم آلومینیوم به ۲۳۹ ژول انرژی نیاز دارد تا دمای آن به اندازه ی ۵ درجه ی سلسیوس افزایش یابد ، ظرفیت گرمایی ویژه ی این فلز را محاسبه کنید ؟

$$c = \frac{q}{m\Delta T} = \frac{239\text{J}}{53\text{g} \times 5^{\circ}\text{C}} = 0.902 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

پاسخ :

مثال : اگر افزایش دمای ۷۵ گرم سرب به مقدار ۱۰ درجه ی سلسیوس به ۹۶ ژول گرما نیاز داشته باشد ، ظرفیت گرمایی ویژه و ظرفیت گرمایی مولی سرب را محاسبه کنید؟

$$Pb = 207.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c = \frac{q}{m\Delta T} = \frac{96\text{J}}{75\text{g} \times 10^{\circ}\text{C}} = 0.128 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

پاسخ :

$$C_M = c \times M = 0.128 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1} \times 207.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 26.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

مثال : برای کاهش دمای ۲۵۰ گرم اتانول از دمای ۲۵ درجه به ۳ درجه ی سلسیوس چه مقدار گرما باید از آن گرفته شود ؟

$$c_{\text{اتانول}} = 2.460 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1} \quad \text{ظرفیت گرمایی ویژه ی اتانول :}$$

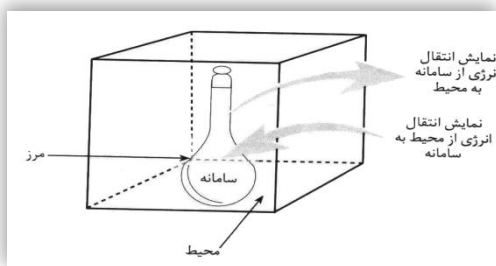


نکته : هر چه تعداد راه هایی که ذره های تشکیل دهنده ی یک ماده بتوانند انرژی کسب کنند (درجه آزادی) بیش تر باشد ، ظرفیت گرمایی ویژه بیش تر خواهد بود. چون مولکول های آب در حالت جامد (یخ) تنها حرکت ارتعاشی دارند و اتم های هیدروژن و اکسیژن توسط پیوند کووالانسی به هم اتصال دارند و بین مولکول ها پیوند هیدروژنی وجود دارد ، ظرفیت گرمایی یخ کم تر از آب در حالت مایع است. زیرا در حالت مایع علاوه بر حرکت انتقالی ، چرخشی و ارتعاشی ، پیوند کووالانسی و پیوند هیدروژنی هم وجود دارد که هر کدام یک درجه ی آزادی به شمار می رود. چون در بین مولکول های بخار آب پیوند هیدروژنی وجود ندارد ، ظرفیت گرمایی ویژه ی بخار آب از آب کم تر است.

ترمودینامیک چیست ؟

ترمودینامیک : دانش مطالعه ی تبدیل شکل های مختلف انرژی و راه های انتقال آن را ترمودینامیک می گویند.

سامانه و محیط پیرامون آن



سامانه یا سیستم : در ترمودینامیک ، بخشی از جهان را انتخاب و تغییر انرژی آن را مطالعه می کنند. این بخش را سامانه یا سیستم می گویند.

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

مرز سامانه : هر سامانه به وسیله ی یک دیواره از محیط پیرامون خود جدا می شود که آن را مرز سامانه می نامند. که ممکن است حقیقی یا مجازی باشد.



نکته : همواره نوع مطالعه و شخص مطالعه کننده سامانه و محیط را تعیین می کنند و در مطالعه کافی است تنها بخشی از جهان را که در ارتباط نزدیک با سامانه است و با آن تبادل انرژی دارد ، محیط در نظر گرفت.

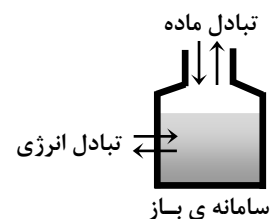
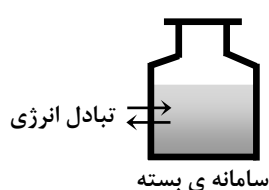
انواع سامانه یا سیستم

سامانه ها را بر اساس نوع مبادله ای که با محیط پیرامون خود دارد به سه دسته طبقه بندی می کنند :

سامانه ی باز : سامانه ای است که با محیط پیرامون خود ، تبادل ماده و انرژی دارد. استکان پر از چای داغ ، بطری آب سرباز

سامانه ی بسته : سامانه ای است که با محیط پیرامون خود فقط تبادل انرژی دارد. یک بطری نوشابه در بسته ، بادکنک پر از هوا ، زودپز

سامانه ی منزوی یا ایزوله : سامانه ای است که با محیط پیرامون خود تبادل ماده و انرژی ندارد. فلاسک چای (مدت زمان اندک)



خواص سامانه

خواص ترمودینامیکی: برخی از خواص قابل اندازه گیری سامانه را گویند که به کمک آن می توان سامانه را توصیف کرد. مانند فشار، حجم، دما
خواص ترمودینامیکی سامانه عبارتند از:

- ❖ خواص مقداری
- ❖ خواص شدتی

خواص مقداری: خواصی از ماده را که به مقدار ماده بستگی دارند، خواص مقداری می گویند. جرم، حجم، تعداد مول، ظرفیت گرمایی، ...

خواص شدتی: خواصی از ماده را که به مقدار ماده بستگی ندارند، خواص شدتی می گویند. فشار، چگالی، بو، طعم، ظرفیت گرمایی ویژه، دما

مثال: یک لیوان را که محتوی ۴۰۰ میلی لیتر آب با دمای ۴۰ درجه ی سلسیوس است، در نظر بگیرید. حال ۱۰۰ میلی لیتر از آن را به ظرف دیگری منتقل کنید:

- (الف) آیا جرم آب تغییر کرده است؟ بلی
- (ب) آیا حجم آب تغییر کرده است؟ بلی
- (ج) آیا چگالی آب تغییر کرده است؟ خیر
- (د) آیا دمای آب تغییر کرده است؟ خیر

جرم و حجم با تغییر مقدار ماده تغییر کرده اند پس جرم و حجم خواص مقداری هستند. چگالی و دما با تغییر ماده تغییر نکرده اند پس چگالی و دما خواص شدتی هستند.



نکته: کمیت های مولی مانند جرم مولی، حجم مولی، ظرفیت گرمایی مولی و جزء خواص شدتی هستند. اغلب از تقسیم دو خاصیت مقداری بر هم، یک خاصیت شدتی به دست می آید. مثل چگالی (شدتی) که از تقسیم جرم (مقداری) بر حجم (مقداری)، ظرفیت گرمایی ویژه (شدتی) که از تقسیم ظرفیت گرمایی (مقداری) بر جرم (مقداری)، ظرفیت گرمایی مولی (شدتی) که از تقسیم ظرفیت گرمایی (مقداری) بر مول (مقداری) به دست می آید.

جاری شدن انرژی در سامانه

در یک سامانه همه ی ذره های موجود دارای انرژی جنبشی و پتانسیل هستند. مجموع انرژی برای همه ی ذره های تشکیل دهنده ی سامانه را انرژی درونی می گویند.

انرژی درونی: مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل همه ی ذره های تشکیل دهنده ی سامانه را انرژی درونی می گویند.



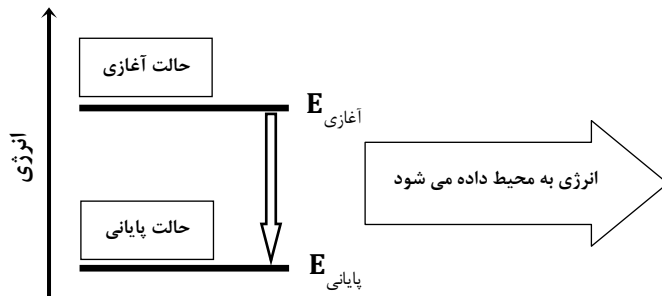
نکته: در هنگام تبدیل واکنش دهنده ها به فرآورده ها، انرژی درونی سامانه تغییر می کند اما انرژی درونی به صورت مطلق اندازه گیری نمی شود بلکه اختلاف انرژی درونی قبل و بعد از تغییر قابل اندازه گیری است.

$$\Delta E = E_{\text{پایانی}} - E_{\text{آغازی}} = E_{\text{فرآورده ها}} - E_{\text{واکنش دهنده ها}}$$

معمولاً تغییر انرژی درونی سامانه را با نموداری نشان می دهند که در آن پایانی E و آغازی E خطوط افقی هستند و انرژی روی محور عمودی قرار دارد. سامانه از نظر تغییر انرژی درونی دو گونه است:

۱. **انرژی درونی سامانه افزایش می یابد.** (سطح انرژی فرآورده ها از سطح انرژی واکنش دهنده ها بالاتر است و $\Delta E > 0$ است).
۲. **انرژی درونی سامانه کاهش می یابد.** (سطح انرژی فرآورده ها از سطح انرژی واکنش دهنده ها پایین تر است و $\Delta E < 0$ است).

نمودار یک لیوان آب داغ درون یک ظرف سر بسته که با محیط پیرامون خود تنها مبادله ی انرژی دارد و به محیط گرما می دهد :



$$\Delta E = E_{\text{پایانی}} - E_{\text{آغازی}}$$

$$E_{\text{پایانی}} < E_{\text{آغازی}}$$

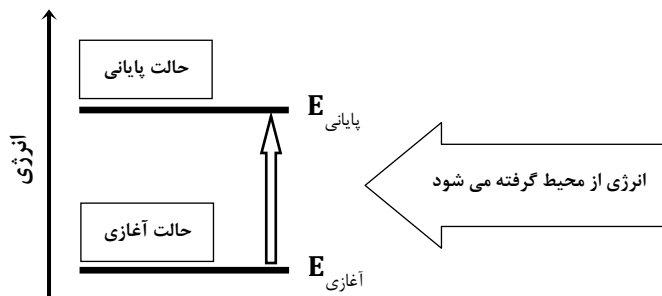
$$\Delta E < 0$$

سامانه به محیط انرژی می دهد
انرژی درونی سامانه کاهش می یابد



نکته : در سامانه ی لیوان آب داغ درون ظرف سر بسته ، آب به محیط گرما می دهد و انرژی سامانه کاهش می یابد. تغییر انرژی درونی سامانه تنها ناشی از مبادله ی گرما است. و این مبادله تا زمانی ادامه می یابد که دمای سامانه با دمای محیط برابر شود. در این حالت علامت تغییر انرژی درونی منفی است.

نمودار یک تکه یخ که با محیط پیرامون خود تنها مبادله ی انرژی دارد و از محیط پیرامون گرما می گیرد :



$$\Delta E = E_{\text{پایانی}} - E_{\text{آغازی}}$$

$$E_{\text{پایانی}} > E_{\text{آغازی}}$$

$$\Delta E > 0$$

محیط به سامانه انرژی می دهد
انرژی درونی سامانه افزایش می یابد



نکته : در سامانه ی یخ درون لیوان ، یخ از محیط گرما می گیرد و انرژی سامانه افزایش می یابد. تغییر انرژی درونی سامانه تنها ناشی از مبادله ی گرما است. و این مبادله تا زمانی ادامه می یابد که دمای سامانه با دمای محیط برابر شود. در این حالت علامت تغییر انرژی درونی مثبت است.



نکته : اگر گرمای سامانه کاهش یابد علامت گرما منفی و اگر گرمای سامانه افزایش یابد علامت آن مثبت خواهد بود. اگر انرژی درونی سامانه کاهش یابد ، علامت آن منفی و اگر انرژی درونی سامانه افزایش یابد ، علامت آن مثبت خواهد بود.

تابع حالت : توابعی را که تنها به حالت آغازی و پایانی سامانه وابسته بوده ، به مسیر انجام فرآیند بستگی ندارند ، تابع حالت می گویند.

دما ، حجم ، فشار ، انرژی درونی ، آنتالپی ، آنتروپی ، انرژی آزاد گیبس و

$$\Delta P = P_2 - P_1 \quad \Delta T = T_2 - T_1 \quad \Delta V = V_2 - V_1 \quad \Delta E = E_2 - E_1 \quad \Delta H = H_2 - H_1$$

تابع مسیر : توابعی را که به مسیر انجام فرآیند بستگی دارند ، تابع مسیر می گویند.

کار ، گرما و

انرژی درونی و قانون اول ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک: در واکنش های شیمیایی انرژی نه به وجود می آید و نه از بین می رود بلکه از شکلی به شکل دیگر در می آید. قانون اول ترمودینامیک همان قانون پایستگی انرژی است.

$$\Delta E = q + w$$

ΔE : تغییر انرژی درونی

q : گرمای مبادله شده

w : کار ناشی از تغییر حجم



نکته: کار ناشی از تغییر حجم از رابطه ی مقابل به دست می آید: $w = -P\Delta V = -P(V_2 - V_1)$

اگر $\Delta V > 0$ باشد، $w < 0$ خواهد شد. یعنی سامانه روی محیط کار انجام می دهد.

اگر $\Delta V < 0$ باشد، $w > 0$ خواهد شد. یعنی محیط روی سامانه کار انجام می دهد.

مبادله ی انرژی بین سامانه و محیط به سه صورت زیر انجام می شود:

❖ **تنها با انتقال گرما:** اگر واکنش در یک ظرف سر بسته یا در ظرفی با حجم ثابت انجام شود، تغییر حجمی صورت نمی گیرد ($\Delta V = 0$) در نتیجه کار انجام نمی شود ($w = 0$) و تغییر انرژی درونی سامانه تنها ناشی از مبادله گرما بین سامانه و محیط است.

$$\Delta E = q + w = q + 0 \Rightarrow \Delta E = q$$

❖ **تنها با انجام کار:** اگر واکنش در یک ظرف عایق بندی شده انجام شود، مبادله ی گرما صورت نمی گیرد ($q = 0$) و تغییر انرژی درونی سامانه تنها ناشی از کار انجام شده است.

$$\Delta E = q + w = 0 + w \Rightarrow \Delta E = w$$

❖ **با انتقال گرما و انجام کار:** تغییر انرژی درونی سامانه به گرما و کار بستگی دارد.

$$\Delta E = q + w$$

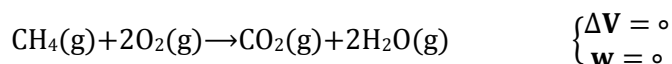
ΔE	q	w
+	+	+
-	-	-
	بستگی به مقدار q و w دارد	-
	بستگی به مقدار q و w دارد	+



نکته: برای واکنش هایی که تنها از مواد جامد و مایع تشکیل شده اند تغییر حجم بسیار ناچیز و در حد صفر است.

برای محاسبه ی تغییر حجم از رابطه ی مقابل استفاده می کنند: $\Delta V = V_{\text{فراورده}} - V_{\text{واکنش دهنده}}$

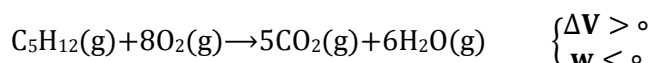
مثال : واکنش سوختن متان را در یک ظرف با **حجم ثابت** در نظر بگیرید و تغییر انرژی درونی آن را بررسی کنید ؟



$$V_{\text{واکنش دهنده}} = 3, V_{\text{فرآورده}} = 3 \Rightarrow \Delta V = 3 - 3 = 0 \Rightarrow w = 0 \Rightarrow \Delta E = q$$

بنابراین تغییر انرژی درونی سامانه تنها ناشی از مبادله ی گرما است. چون سامانه به محیط گرما داده است پس علامت گرما و انرژی درونی منفی است. تغییرات حجم صفر است بنابراین کار انجام نمی شود.

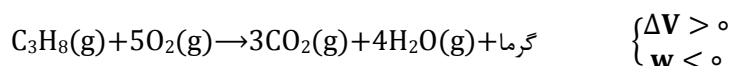
مثال : واکنش زیر را که در یک **ظرف عایق بندی شده** انجام شده در نظر بگیرید و تغییر انرژی درونی آن را بررسی کنید ؟



$$V_{\text{واکنش دهنده}} = 9, V_{\text{فرآورده}} = 11 \Rightarrow \Delta V = 11 - 9 = 2 \Rightarrow w < 0 \Rightarrow \Delta E < 0$$

تغییر انرژی درونی تنها ناشی از کار انجام شده است. سامانه روی محیط کار انجام داده و علامت آن منفی است پس انرژی درونی سامانه کاهش یافته است. چون واکنش در ظرف عایق بندی شده انجام شده بنابراین مبادله ی گرما صورت نمی گیرد. $q = 0$

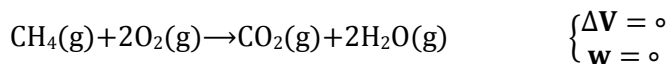
مثال : واکنش زیر را که در **سیلندری با یک پیستون متحرک** انجام می شود ، در نظر بگیرید و تغییر انرژی درونی آن را بررسی کنید ؟



۶ مول واکنش دهنده ی گازی و ۷ مول فرآورده ی گازی در معادله وجود دارد پس حجم افزایش یافته ($\Delta V > 0$) و سامانه روی محیط کار انجام داده ($w < 0$) و انرژی درونی سامانه کاهش یافته است. واکنش گرمازاست بنابراین سامانه به محیط گرما داده است و علامت گرما نیز منفی است. ($q < 0$) و انرژی درونی سامانه کاهش یافته است. در این واکنش هم علامت کار انجام شده و هم علامت گرمای مبادله شده منفی است ، بنابراین علامت تغییر انرژی درونی هم منفی خواهد بود.

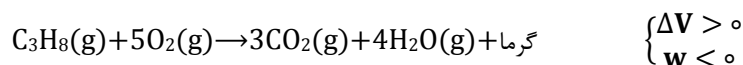
واکنش های شیمیایی به دو روش انجام می شوند

واکنش در حجم ثابت ($\Delta V = 0$) : در این حالت واکنش در ظرفی با حجم ثابت انجام شده و تغییر حجم صورت نمی گیرد و تغییر انرژی درونی فقط ناشی از مبادله ی گرماست.



$$\Delta E = q + w = q + 0 \Rightarrow \mathbf{q_V = \Delta E}$$

واکنش در فشار ثابت ($\Delta V \neq 0$) : در این حالت واکنش در ظرفی سرباز یا هر ظرف دیگری که فشار را ثابت نگه می دارد ، انجام شده و با تغییر حجم ، کار انجام می شود. تغییر انرژی درونی مبادله ی گرما و کار انجام شده است.



$$\Delta E = q + w \Rightarrow q = \Delta E - w \Rightarrow \mathbf{q_P = \Delta E - w} \Rightarrow \mathbf{q_P = \Delta H}$$

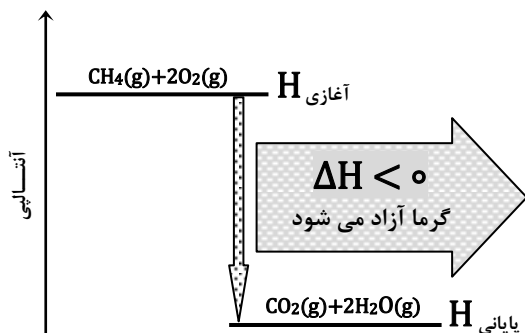
آنتالپی : گرمای مبادله شده در فشار ثابت را آنتالپی واکنش یا گرمای واکنش می گویند و آن را با ΔH نشان می دهند.



نکته: اغلب واکنش های شیمیایی در فشار ثابت انجام می شوند و میزان تغییر آنتالپی با تغییر انرژی درونی تفاوت داشته ، کم تر یا بیش تر از آن است :

$$\Delta H = \Delta E - w$$

برای واکنش هایی که تنها از مواد جامد و مایع تشکیل شده اند تغییر حجم بسیار ناچیز و $\Delta H = \Delta E$ خواهد بود.



آنتالپی واکنش گرماده ($\Delta H < 0$): در یک واکنش گرماده ، آنتالپی فرآورده هاکم تر از آنتالپی واکنش دهنده هاست. بنابراین تغییر آنتالپی منفی خواهد بود و آنتالپی سامانه کاهش می یابد.

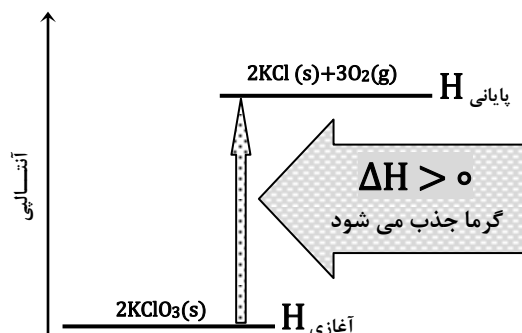
در یک واکنش گرماده ، گرما آزاد می شود و آنتالپی سامانه کاهش می یابد.

$$\Delta H = H_{\text{پایانی}} - H_{\text{آغازی}}$$

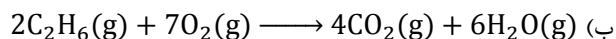
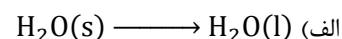
آنتالپی واکنش گرماگیر ($\Delta H > 0$): در یک واکنش گرماگیر ، آنتالپی فرآورده ها بیش تر از آنتالپی واکنش دهنده هاست. بنابراین تغییر آنتالپی مثبت خواهد بود و آنتالپی سامانه افزایش می یابد.

در یک واکنش گرماگیر ، گرما جذب می شود و آنتالپی سامانه افزایش می یابد.

$$\Delta H = H_{\text{پایانی}} - H_{\text{آغازی}}$$



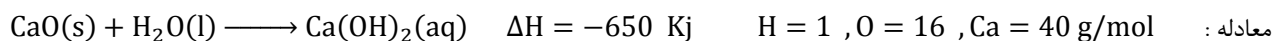
مثال: هر یک از فرآیندهای زیر گرماده است یا گرماگیر؟ علامت ΔH را تعیین کنید.



پاسخ الف) ذوب شدن یخ گرماگیر است و $\Delta H > 0$ است.

پاسخ ب) سوختن گاز اتان گرماده است و $\Delta H < 0$ است.

مثال: کلسیم اکسید (آهک) بر اثر واکنش با آب ، کلسیم هیدروکسید (آهک مرده) تولید می کند. اگر در یک واکنش ۰/۲۸ کیلوگرم کلسیم اکسید با مقدار کافی آب واکنش دهد ، چند کیلو ژول گرما آزاد می شود؟



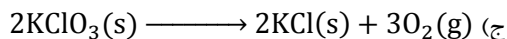
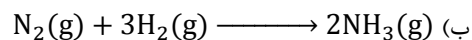
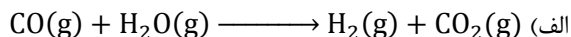
$$\text{پاسخ: } \text{KJ} = 0.28 \text{ Kg CaO} \times \frac{1000 \text{ g CaO}}{1 \text{ Kg CaO}} \times \frac{1 \text{ mol CaO}}{56 \text{ g CaO}} \times \frac{-650 \text{ KJ}}{1 \text{ mol CaO}} = -3250 \text{ KJ}$$

مثال: در یک واکنش گرماده ، ۹۰ کیلوژول گرما آزاد و ۱۰ کیلو ژول کار روی محیط انجام می شود. تغییر انرژی درونی سامانه را محاسبه کنید؟

پاسخ: چون گرماده است پس علامت گرما منفی ($q = -90$) و چون سامانه روی محیط کار انجام داده علامت کار نیز منفی ($w = -90$)

$$\Delta E = q + w = -90 - 10 = -100 \text{ KJ} \quad \text{خواهد بود. بنابراین:}$$

مثال : واکنش های زیر در فشار ثابت در یک ظرف با پیستون متحرک انجام شده است. علامت کار انجام شده را مشخص کنید؟



پاسخ الف) $\Delta V = 0 \Rightarrow w = 0$ کاری انجام نمی شود.

پاسخ ب) $\Delta V < 0 \Rightarrow w > 0$ محیط روی سامانه کار انجام می دهد و انرژی درونی سامانه افزایش می یابد.

پاسخ ج) $\Delta V > 0 \Rightarrow w < 0$ سامانه روی محیط کار انجام می دهد و انرژی درونی سامانه کاهش می یابد.

پاسخ د) $\Delta V > 0 \Rightarrow w < 0$ سامانه روی محیط کار انجام می دهد و انرژی درونی سامانه کاهش می یابد.

حالت استاندارد

برای آن که اندازه گیری تغییر آنتالپی همه ی واکنش های شیمیایی در شرایط یکسانی انجام شود ، شرایط ویژه ای به نام حالت استاندارد ترمودینامیکی تعریف می کنند.

حالت استاندارد ترمودینامیکی : پایدارترین شکل ماده ی خالص در فشار **1 atm** و دمایی مشخص (معمولاً دمای اتاق 25°C) را حالت

استاندارد ترمودینامیکی می گویند.

حالت استاندارد چند ماده : $\text{H}_2\text{O(l)} , \text{CO}_2\text{(g)} , \text{Mg(s)} , \text{O}_2\text{(g)} , \text{Hg(l)} , \text{Cl}_2\text{(g)} , \text{C (graphit)} , \text{Br}_2\text{(l)} , \text{I}_2\text{(s)}$



نکته : مواد در حالت های زیر دارای شرایط استاندارد هستند :

۱. مواد جامد یا مایع باید خالص باشند.

۲. مواد گازی باید خالص و دارای فشار **1 atm** باشند.

۳. مواد محلول باید دارای غلظت **1 mol.L⁻¹** باشند.



نکته : برای مشخص کردن شرایط استاندارد علامت $(^\circ)$ را بالای نماد کمیتی قرار می دهند که در آن شرایط اندازه گیری می شود به عنوان مثال ΔH° نشان دهنده ی آنتالپی استاندارد است یعنی همه ی مواد شرکت کننده در واکنش در حالت استاندارد هستند.



نکته : از میان دگر شکل های مختلف یک عنصر ، پایدارترین دگر شکل به عنوان استاندارد انتخاب می شود. از میان دگر شکل های کربن (الماس و گرافیت) گرافیت به عنوان حالت استاندارد پذیرفته شده است.



نکته : در هنگام محاسبه ی آنتالپی ، علاوه بر مشخص بودن دما و فشار ، باید حالت فیزیکی واکنش دهنده ها و فرآورده ها نیز مشخص باشد.

مثال : علت اختلاف آنتالپی دو واکنش زیر را بیان کنید ؟



پاسخ : زیرا در واکنش (۱) آب به حالت گاز و در واکنش (۲) آب به حالت مایع تولید شده است و مقداری از گرمای تولید شده در واکنش (۱) صرف بخار کردن مولکول های آب شده است.

تغییر آنتالپی های مهم

۱. آنتالپی استاندارد تشکیل ($\Delta H_{\text{تشکیل}}^\circ$) : اغلب منفی است.

۲. آنتالپی استاندارد سوختن ($\Delta H_{\text{سوختن}}^\circ$) : همواره منفی است.

۳. آنتالپی استاندارد تبخیر ($\Delta H_{\text{تبخیر}}^\circ$) : همواره مثبت است.

۴. آنتالپی استاندارد ذوب ($\Delta H_{\text{ذوب}}^\circ$) : همواره مثبت است.

۵. آنتالپی استاندارد تصعید ($\Delta H_{\text{تصعید}}^\circ$) : همواره مثبت است.

۶. آنتالپی استاندارد پیوند ($\Delta H_{\text{پیوند}}^\circ$) : همواره مثبت است.

آنتالپی استاندارد تشکیل ($\Delta H_{\text{تشکیل}}^\circ$) : تغییر آنتالپی واکنشی که در آن یک مول ماده در حالت استاندارد از عناصر سازنده اش در حالت

استاندارد تشکیل می شود ، آنتالپی استاندارد تشکیل آن ماده می گویند.



نکته : آنتالپی استاندارد تشکیل عنصرها صفر در نظر گرفته می شود. از میان دگر شکل های یک عنصر نیز آنتالپی استاندارد

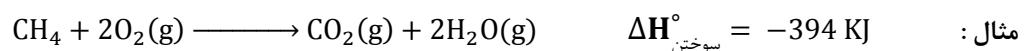
تشکیل دگر شکل پایدارتر صفر در نظر گرفته می شود. $Na(s), Cl_2(g), Br_2(l), O_2(g), Fe(s), Hg(l), C(\text{graphit})$

مثال : چرا آنتالپی استاندارد تشکیل بسیاری از مواد منفی است ؟

زیرا بیش تر مواد از عناصر سازنده ی خود پایدارتر هستند.

آنتالپی استاندارد سوختن ($\Delta H_{\text{سوختن}}^\circ$) : تغییر آنتالپی واکنشی که در آن یک مول از ماده در مقدار کافی اکسیژن خالص بسوزد ، آنتالپی

استاندارد سوختن آن ماده می گویند.



نکته : آنتالپی استاندارد سوختن مواد همواره منفی است. زیرا واکنش سوختن همواره گرماده است. و در میان هیدروکربن های یک

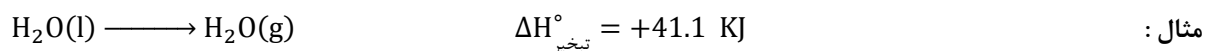
مثال : با توجه به آنتالپی استاندارد سوختن اتان ، اتن و اتین ، انتظار دارید شعله ی حاصل از سوختن کدام یک داغ تر باشد ؟ چرا ؟



پاسخ : اگر چه گرمای حاصل از سوختن اتین کم تر از اتان و اتن است اما دمای شعله ی آن بیش تر است. زیرا تعداد مول های فرآورده ی گازی در اتین (۳مول) کم تر از اتن (۴ مول) و اتان (۵ مول) است. لذا در اتین مقدار گرمای لازم برای رساندن دمای این گازها به دمای شعله کم تر از دو گاز دیگر است و به همین علت دمای شعله ی اتین بیش تر است.

آنتالپی استاندارد تبخیر ($\Delta H_{\text{تبخیر}}^{\circ}$) : تغییر آنتالپی فرآیندی که در آن یک مول از ماده در دمای جوش خود تبخیر شود ، آنتالپی استاندارد

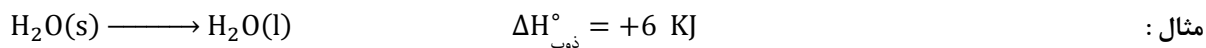
تبخیر آن ماده می گویند.



نکته : آنتالپی استاندارد تبخیر همه ی مواد مثبت است به عبارت دیگر فرآیند تبخیر گرماگیر است. هر چه نیروی جاذبه ی بین ذره های تشکیل دهنده ی ماده قوی تر باشد ، آنتالپی تبخیر آن ماده بیش تر خواهد بود.

آنتالپی استاندارد ذوب ($\Delta H_{\text{ذوب}}^{\circ}$) : تغییر آنتالپی فرآیندی که در آن یک مول از ماده جامد در دمای ذوب خود به مایع تبدیل شود ، آنتالپی

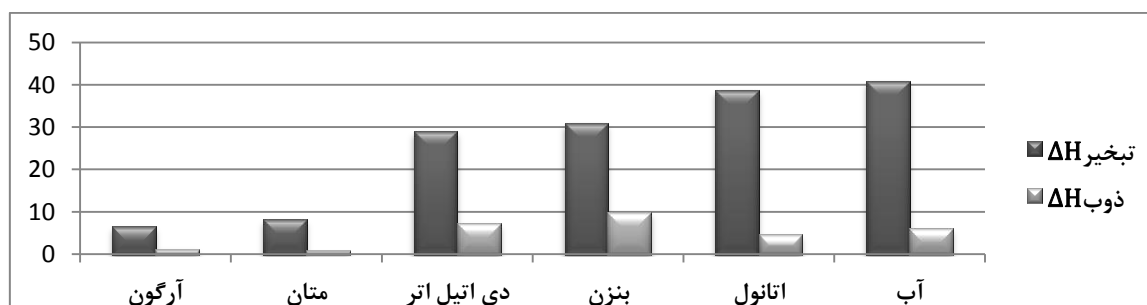
استاندارد ذوب آن ماده می گویند.



نکته : آنتالپی استاندارد ذوب همه ی مواد مثبت است به عبارت دیگر فرآیند ذوب گرماگیر است.

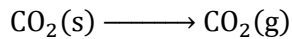
مثال : چرا همواره آنتالپی استاندارد تبخیر یک ماده از آنتالپی استاندارد ذوب آن ماده بیش تر است ؟

پاسخ : زیرا در هنگام تبخیر گرمای لازم به مایع داده می شود و چون ذره های مایع دارای حرکت های ارتعاشی ، چرخشی و انتقالی هستند لذا گرمای بیش تری برای افزایش جنب و جوش ذره ها لازم است. اما در هنگام ذوب گرمای لازم به جامد داده می شود و در حالت جامد ذره ها تنها حرکت ارتعاشی دارند بنابراین برای افزایش این حرکت گرمای کم تری لازم است.



آنتالپی استاندارد تصعید ($\Delta H_{\text{تصعید}}^{\circ}$): تغییر آنتالپی فرآیندی که در آن یک مول از ماده تصعید شود، آنتالپی استاندارد تصعید آن ماده می

گویند.



$$\Delta H_{\text{تصعید}}^{\circ} = +25 \text{ KJ}$$

مثال:



نکته: آنتالپی استاندارد تصعید همه ی مواد مثبت است به عبارت دیگر فرآیند تصعید گرماگیر است. و می توان آنتالپی استاندارد

$$\Delta H_{\text{تصعید}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ذوب}}^{\circ} + \Delta H_{\text{تبخیر}}^{\circ}$$

تصعید را حاصل جمع آنتالپی استاندارد ذوب و تبخیر در نظر گرفت:

آنتالپی استاندارد پیوند ($\Delta H_{\text{پیوند}}^{\circ}$): تغییر آنتالپی فرآیندی است که در آن یک مول پیوند به اتم های سازنده ی خود به حالت گازی شکسته

می شود. به آن آنتالپی تفکیک پیوند یا آنتالپی پیوند نیز می گویند.



مثال:

از آن جا که انرژی لازم برای شکستن همه ی پیوندها در مولکولی مانند CH_4 یکسان نیست، از این رو متوسط آنتالپی پیوند را در نظر می گیرند.

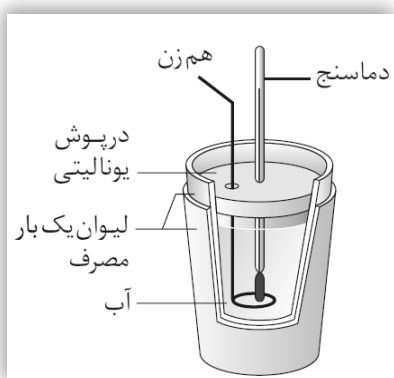
گرماسنجی روش مستقیم اندازه گیری گرمای یک واکنش

در روش مستقیم مقداری از واکنش دهنده ها را در شرایط مناسب بر هم اثر می دهند و گرمای واکنش را به طور مستقیم به وسیله ی دستگاهی به نام گرماسنج اندازه گیری می کنند.

گرماسنج: دستگاهی است که برای اندازه گیری گرمای مبادله شده در یک واکنش شیمیایی به کار برده می شود. دو نوع گرماسنج وجود دارد:

۱. گرماسنج لیوانی

۲. گرماسنج بمبی



گرماسنج لیوانی: 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 قرار دارد. پیش از انجام واکنش دمای اولیه ی آب یا محلول و پس از انجام واکنش

نیز دمای نهایی آب را اندازه گیری می کنند و با استفاده از اختلاف دمای پیش و پس

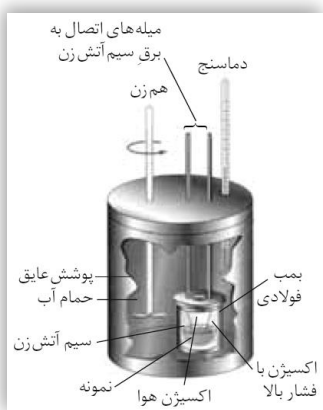
از آزمایش گرمای واکنش را محاسبه می کنند.

$$Q = mc(\theta_2 - \theta_1)$$

فرمول:

نکته: گرماسنج لیوانی برای اندازه گیری گرمای واکنش در فشار ثابت به کار برده می شود. (ΔH را اندازه گیری می کند).





گرماسنج بمبی: در گرماسنج بمبی محفظه‌ی واکنش درون یک حمام آب قرار دارد. گرمای آزاد شده حاصل از انجام واکنش سبب گرم شدن بمب، گرم شدن آب و افزایش دمای حمام آب می‌شود. با استفاده از اندازه‌گیری دمای این مجموعه و محاسبه‌ی ساده می‌توان گرمای واکنش را محاسبه کرد.

نکته: گرماسنج بمبی برای اندازه‌گیری گرمای واکنش در حجم ثابت به کار برده می‌شود. (ΔE را اندازه‌گیری می‌کند). از این نوع گرماسنج برای اندازه‌گیری گرمای سوختن یک ماده استفاده می‌کنند.



روش های غیر مستقیم تعیین گرمای واکنش های شیمیایی

گرمای بسیاری از واکنش‌های شیمیایی را نمی‌توان به طور مستقیم اندازه‌گیری زیرا بسیاری از واکنش‌ها در شرایط بسیار سختی انجام می‌شوند. گرمای چنین واکنش‌هایی را به روش غیر مستقیم محاسبه می‌کنند:

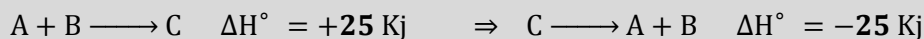
۱. استفاده از قانون هس
۲. استفاده از آنتالپی استاندارد تشکیل مواد
۳. استفاده از آنتالپی پیوند

محاسبه‌ی گرمای واکنش با استفاده از قانون هس: از آن‌جا که تغییر آنتالپی یک واکنش تابع حالت است و تنها به حالت آغازی و پایانی واکنش وابسته است، بنابراین مقدار آن در همه‌ی مسیرها یکسان است.

قانون هس: اگر یک واکنش، جمع دو یا چند واکنش دیگر باشد، ΔH واکنش کلی مجموع مقادیر ΔH همه‌ی واکنش‌های تشکیل دهنده‌ی آن است.



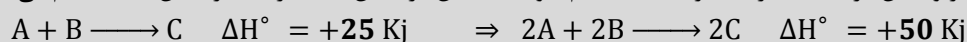
نکته: اگر جهت انجام یک واکنش عکس شود، ΔH آن تغییر علامت می‌دهد.



مثال:

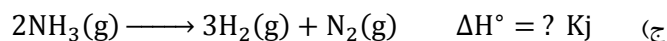
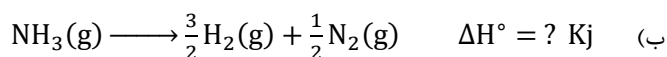


نکته: اگر واکنش در عددی ضرب یا بر عددی تقسیم شود، ΔH آن در همان عدد ضرب یا بر همان عدد تقسیم می‌شود.

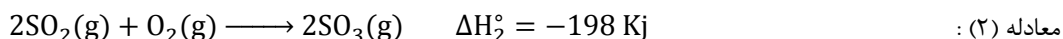
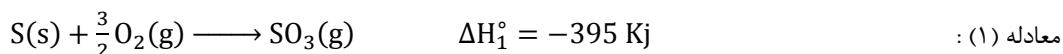
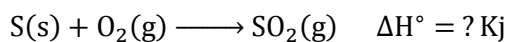


مثال:

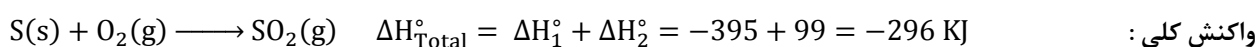
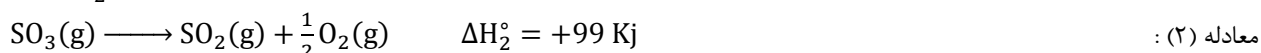
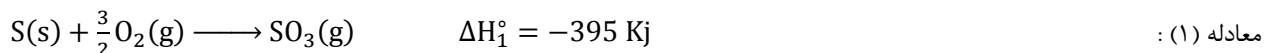
تمرین: با توجه به واکنش مقابل ΔH واکنش‌های زیر را به دست آورید: $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -92 \text{ KJ}$



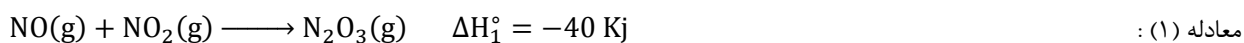
مثال : با توجه به معادله های زیر مقدار ΔH واکنش مقابل را به دست آورید :



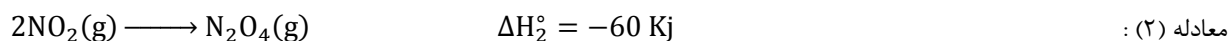
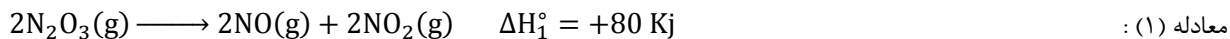
پاسخ : ابتدا باید معادله ها را طوری تغییر دهیم که $SO_2(g)$ در طرف راست ، $S(s)$ و $O_2(g)$ در سمت چپ ظاهر شوند. بنابراین واکنش (۲) را عکس کرده و بر عدد ۲ تقسیم می کنیم :



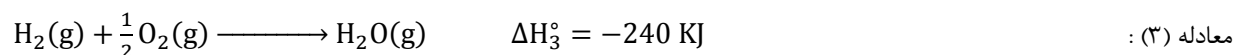
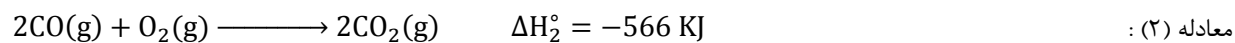
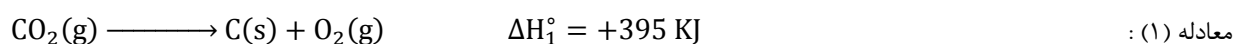
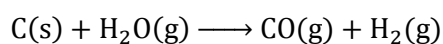
مثال : با استفاده از قانون هس و معادله های زیر ، آنتالپی واکنش : $2N_2O_3(g) \longrightarrow 2NO(g) + N_2O_4(g)$ را حساب کنید:



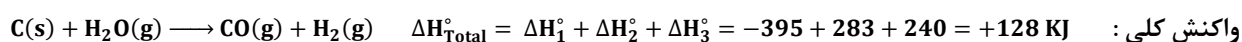
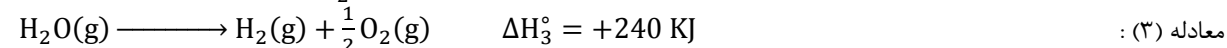
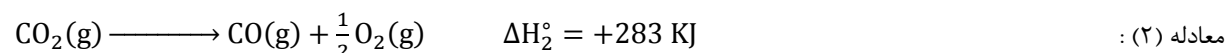
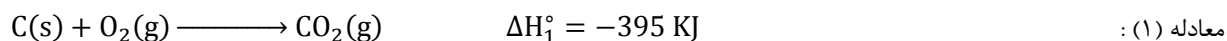
پاسخ : باید معادله (۱) را عکس و در عدد ۲ ضرب و معادله (۲) را عکس کنیم :



مثال : با استفاده از معادله های زیر آنتالپی واکنش مقابل را حساب کنید :



پاسخ : باید معادله (۱) را عکس ، معادله (۲) را عکس و بر ۲ تقسیم و معادله (۳) را عکس کرد:



محاسبه ی گرمای واکنش با استفاده از آنتالپی استاندارد تشکیل مواد : گرمای یک واکنش شیمیایی در دما و فشار ثابت را می توان با استفاده از آنتالپی استاندارد تشکیل واکنش دهنده ها و فرآورده ها به صورت زیر محاسبه کرد :

$$[\text{مجموع آنتالپی استاندارد تشکیل واکنش دهنده ها}] - [\text{مجموع آنتالپی استاندارد تشکیل فرآورده ها}] = \text{گرمای واکنش}$$



نکته : آنتالپی استاندارد تشکیل عناصر در پایدارترین حالت برابر صفر در نظر گرفته می شود.



آنتالپی استاندارد سوختن اتانول را با توجه به اطلاعات زیر محاسبه کنید؟

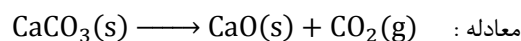
اطلاعات : $\Delta H_{\text{تشکیل}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})) = -278$, $\Delta H_{\text{تشکیل}}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -394$, $\Delta H_{\text{تشکیل}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286$ KJ/mol

پاسخ : $\Delta H_{\text{r}}^\circ = [2\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CO}_2) + 3\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{O}_2)]$

ادامه : $\Delta H_{\text{r}}^\circ = [2 \times (-394) + 3 \times (-286)] - [(-278) + 3 \times (0)] = -1368$ KJ

$\Delta H_{\text{تشکیل}}^\circ$ (Kj. mol ⁻¹)	ماده
-۱۲۰۷	CaCO ₃ (s)
-۶۳۵	CaO(s)
-۳۹۴	CO ₂ (g)

مثال : آنتالپی واکنش زیر را با توجه به اطلاعات داده شده در جدول محاسبه کنید:

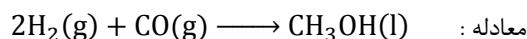


پاسخ : $\Delta H_{\text{r}}^\circ = [\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CaO}) + \Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CaCO}_3)]$

ادامه : $\Delta H_{\text{r}}^\circ = [(-635) + (-394)] - [(-1207)] = +178$ KJ

$\Delta H_{\text{تشکیل}}^\circ$ (Kj. mol ⁻¹)	ماده
-۱۱۱	CO(g)
-۲۳۹	CH ₃ OH(l)

مثال : آنتالپی واکنش زیر را با توجه به اطلاعات داده شده در جدول محاسبه کنید:



پاسخ : $\Delta H_{\text{r}}^\circ = [\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CH}_3\text{OH})] - [2\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{H}_2) + \Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CO})]$

ادامه : $\Delta H_{\text{r}}^\circ = [(-239)] - [2(0) + (-111)] = -128$ KJ

مثال : با توجه به معادله ی واکنش : $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H_{\text{r}}^\circ = -27$ KJ
 استاندارد تشکیل $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ و $\text{CO}(\text{g})$ به ترتیب برابر -۸۲۲ و -۱۱۰ کیلوژول بر مول باشد ، آنتالپی استاندارد تشکیل $\text{CO}_2(\text{g})$ چقدر است؟

پاسخ : $\Delta H_{\text{r}}^\circ = [2\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{Fe}) + 3\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CO})]$

ادامه : $-27 = [2(0) + 3\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CO}_2)] - [(-822) + 3(-110)]$

ادامه : $-27 = 3\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CO}_2) + 1152 \Rightarrow 3\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CO}_2) = -1179 \Rightarrow \Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{CO}_2) = 393$ KJ

محاسبه ی گرمای واکنش با استفاده از آنتالپی متوسط پیوند : در یک واکنش شیمیایی برخی پیوندها در واکنش دهنده ها شکسته شده و پیوندهای جدیدی در فرآورده ها تشکیل می شوند. گرمای یک واکنش به تغییرات انرژی پیوندها وابسته است. اگر همه ی مواد شرکت کننده در واکنش را به صورت گاز در نظر بگیریم ، می توان از رابطه ی زیر برای محاسبه ی گرمای واکنش استفاده کرد :

$$[\text{مجموع آنتالپی استاندارد پیوندهای تشکیل شده}] - [\text{مجموع آنتالپی پیوندهای شکسته شده}] = \text{گرمای واکنش}$$

از آن جا که در واکنش دهنده ها ، پیوندها شکسته شده و در فرآورده ها پیوندهای جدید تشکیل می شوند پس می توان نوشت :

$$[\text{مجموع آنتالپی استاندارد پیوندهای فرآورده ها}] - [\text{مجموع آنتالپی پیوندهای واکنش دهنده ها}] = \text{گرمای واکنش}$$



نکته : در این روش، متوسط آنتالپی پیوند، مبنای محاسبه است بنابراین مقدار گرمای واکنش حاصل از روش مستقیم (گرماسنجی) با مقدار حاصل از روش آنتالپی پیوند تفاوت دارد.

پیوند	C-H	H-Cl	C-Cl	Cl-Cl
آنتالپی (Kj/mol)	412	431	331	242

مثال : آنتالپی واکنش زیر را با استفاده از آنتالپی پیوندهای داده شده در جدول محاسبه کنید :

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CCl}_4(\text{g}) + 4\text{HCl}(\text{g})$$
 واکنش :

$$\Delta H_r^\circ = [4\Delta H_{\text{C-H}}^\circ + 2\Delta H_{\text{Cl-Cl}}^\circ] - [4\Delta H_{\text{C-Cl}}^\circ + 4\Delta H_{\text{H-Cl}}^\circ] \quad \text{پاسخ :}$$

$$\Delta H_r^\circ = [4(412) + 2(242)] - [4(331) + 4(431)] = -432 \text{ Kj} \quad \text{ادامه :}$$

پیوند	N≡N	H-Cl	N-H	Cl-Cl
آنتالپی (Kj/mol)	412	431	389	242

مثال : آنتالپی واکنش زیر را با استفاده از آنتالپی پیوندهای داده شده در جدول محاسبه کنید :

$$2\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 6\text{HCl}(\text{g})$$
 واکنش :

$$\Delta H_r^\circ = [6\Delta H_{\text{N-H}}^\circ + 3\Delta H_{\text{Cl-Cl}}^\circ] - [\Delta H_{\text{N}\equiv\text{N}}^\circ + 6\Delta H_{\text{H-Cl}}^\circ] \quad \text{پاسخ :}$$

$$\Delta H_r^\circ = [6(389) + 3(242)] - [(412) + 6(431)] = +62 \text{ Kj} \quad \text{ادامه :}$$

پیوند	H-Cl	H-H	Cl-Cl
آنتالپی (Kj/mol)	?	435	242

مثال : آنتالپی واکنش زیر برابر 187 KJ - است. با توجه به آنتالپی پیوندهای داده شده در جدول مقدار آنتالپی پیوند H-Cl محاسبه کنید :

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$$
 واکنش :

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_{\text{H-H}}^\circ + \Delta H_{\text{Cl-Cl}}^\circ] - [2\Delta H_{\text{H-Cl}}^\circ] \quad \text{پاسخ :}$$

$$-187 = [(435) + (242)] - [2\Delta H_{\text{H-Cl}}^\circ] \Rightarrow \Delta H_{\text{H-Cl}}^\circ = 432 \text{ Kj/mol} \quad \text{ادامه :}$$

مثال : اگر آنتالپی پیوندهای موجود در NO ، O_2 ، N_2 به ترتیب 150 ، 120 و 225 در نظر بگیریم :



ب) مقدار آنتالپی واکنش را محاسبه کنید؟

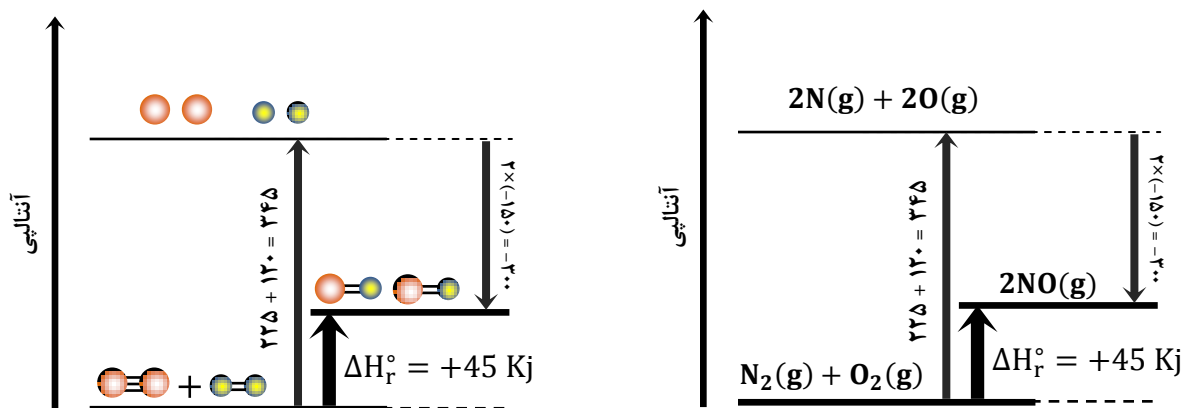
ج) نمودار تغییر آنتالپی واکنش را رسم کنید؟

پاسخ الف : واکنش گرماگیر است.

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_{\text{N}\equiv\text{N}}^\circ + \Delta H_{\text{O}=\text{O}}^\circ] - [2\Delta H_{\text{N-O}}^\circ] \quad \text{پاسخ ب :}$$

$$\Delta H_r^\circ = [(225) + (120)] - [2(150)] = +45 \text{ Kj} \quad \text{ادامه :}$$

پاسخ ج :



آنتروپی و تعیین جهت پیشرفت واکنش های شیمیایی

یکی از هدف های ترمودینامیک تعیین جهت پیشرفت واکنش های شیمیایی است. این که واکنش در کدام جهت خود به خود پیش می رود.

فرآیند خود به خود : فرآیندی است که در شرایط معین بدون نیاز به انرژی به طور خود به خود انجام می شود.

- ❖ یخ زدن آب در فشار یک اتمسفر و دمای ۵ درجه ی سلسیوس
- ❖ بخار شدن آب در دما و فشار معمولی
- ❖ تصعید ید در دما و فشار معمولی



نکته : یکی از عواملی که بر پیشرفت خود بخودی فرآیندها مؤثر است ، **عامل انرژی** می باشد. و فرآیندهایی که با **کاهش انرژی** سامانه همراه هستند ، به طور خود به خود انجام می شوند. مانند یخ زدن آب یا سوختن یک هیدروکربن که فرآیندهایی گرماده هستند. ($\Delta H < 0$)

اما فرآیندهای گرماگیری هم وجود دارند که خود به خود انجام می شوند. به عنوان مثال ، آب در دما و فشار معمولی به طور خود به خود و طی یک فرآیند گرماگیر به بخار آب تبدیل می شود :



برخی از نمک ها نیز طی یک فرآیند گرماگیر به طور خود به خود در آب حل می شوند :



برخی از واکنش های شیمیایی گرماگیر نیز به طور خود به خود انجام می شوند :



بنابراین نمی توان گفت که هر فرآیند گرماده ، خود به خود و هر فرآیند گرماگیر غیر خود به خود انجام می شود. پس باید غیر از عامل انرژی عامل دیگری نیز در تعیین جهت پیشرفت واکنش نقش داشته باشد و آن **عامل بی نظمی** یا **آنتروپی** است.

آنتروپی یا بی نظمی : مقدار بی نظمی سامانه یا بی نظمی مولکولی را آنتروپی می گویند و آن را با نماد S نشان می دهند. تغییرات بی نظمی یک تابع حالت است و تنها به حالت آغازی و پایانی واکنش بستگی دارد.

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



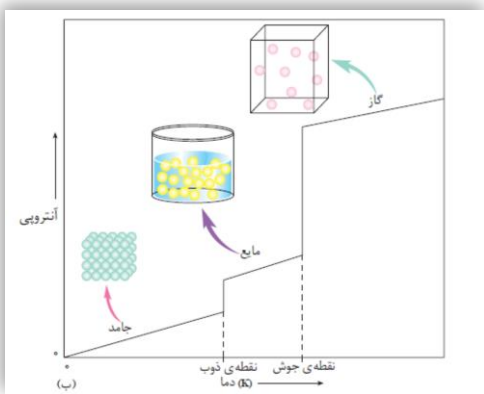
نکته : عامل دیگری که در تعیین جهت پیشرفت واکنش مؤثر است ، عامل **آنتروپی یا بی نظمی** است. واکنش های شیمیایی تمایل دارند در جهتی پیشرفت کنند که با **افزایش بی نظمی** سامانه همراه است. ($\Delta S > 0$)

بنابراین جهت تعیین جهت پیشرفت واکنش های شیمیایی دو عامل مهم نقش دارند :

۱. **عامل انرژی ($\Delta H < 0$) :** فرآیندهایی که با کاهش انرژی سامانه همراه هستند به طور خود به خود انجام می شوند.
۲. **عامل آنتروپی ($\Delta S > 0$) :** فرآیندهایی که با افزایش آنتروپی سامانه همراه هستند به طور خود به خود انجام می شوند.



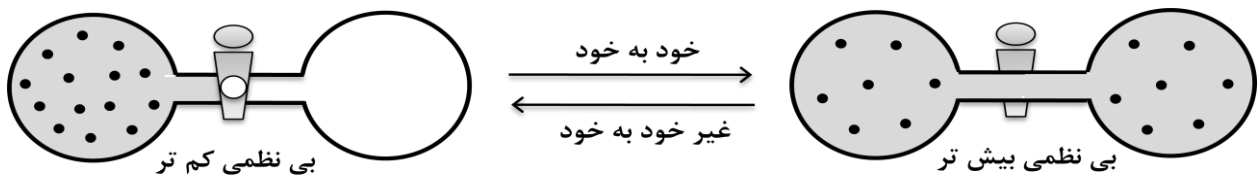
نکته : واکنش های شیمیایی و فرآیندهای فیزیکی در جهتی پیشرفت می کنند که با کاهش انرژی و افزایش آنتروپی همراه باشند.



در مورد **آنتروپی یا بی نظمی** به نکات زیر توجه کنید :

۱. آنتروپی ماده ی خالص با افزایش دما ، افزایش می یابد.
 - ❖ آنتروپی سدیم کلرید خالص در دمای ۴۵ درجه بیش تر از دمای ۳۰ درجه ی سلسیوس است.
۲. آنتروپی مواد خالص در صفر مطلق ، صفر در نظر گرفته می شود. زیرا در این دما ذره های سازنده ی ماده هیچ حرکتی ندارند.
۳. میزان افزایش آنتروپی تبخیر خیلی بیش تر از افزایش آنتروپی ذوب است.
۴. انحلال جامد در مایع با افزایش آنتروپی سامانه همراه است.
 - ❖ حل شدن سدیم کلرید در آب
 - ❖ حل شدن شکر در آب
۵. انحلال مایع در مایع با افزایش آنتروپی سامانه همراه است.
 - ❖ حل شدن الکل در آب
۶. انحلال گاز در مایع با کاهش آنتروپی سامانه همراه است.
 - ❖ حل شدن گاز کربن دی اکسید در آب
۷. در واکنش شیمیایی اگر تعداد مول فرآورده های گازی بیش تر از واکنش دهنده های گازی باشد ، آنتروپی افزایش یافته است.
 - ❖ در واکنش مقابل :
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(g)$$

۹ مول واکنش دهنده ی گازی و ۱۰ مول فرآورده مشاهده می شود. بنابراین آنتروپی سامانه افزایش یافته است.
۸. اگر گازی را به ظرفی با حجم بزرگ تر انتقال دهیم آنتروپی آن افزایش می یابد و بالعکس.



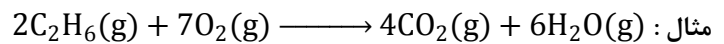
۹. آنتروپی یک سامانه ی منزوی طی یک فرآیند خود به خودی افزایش می یابد.

پیش گویی جهت انجام واکنش های شیمیایی

در بیش تر واکنش های شیمیایی هر دو عامل آنتالپی و آنترופی تغییر می کنند بنابراین به کمک این دو عامل می توان جهت انجام برخی از واکنش های شیمیایی را تعیین نمود :

ΔS	ΔH	پیش گویی جهت انجام واکنش
+	-	همواره خود به خود
مساعد	مساعد	
-	+	همواره غیر خود به خود
نامساعد	نامساعد	
-	-	بستگی به ΔS و ΔH دارد
نامساعد	مساعد	
+	+	بستگی به ΔS و ΔH دارد
مساعد	نامساعد	

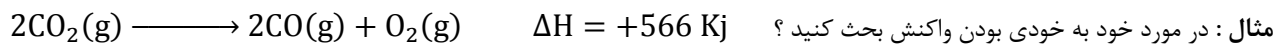
نکته : با استفاده از آنترופی و آنتالپی تنها جهت برخی از واکنش های شیمیایی را می توان تعیین نمود اما اگر یکی از عوامل ، نامساعد باشد نمی توان جهت انجام واکنش را تعیین نمود.



آنتالپی : مساعد چون سوختن گرمازا است. $\Delta H < 0$

آنترופی : مساعد چون افزایش حجم داریم. $\Delta S > 0$

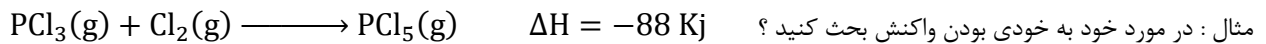
بنابراین واکنش خود به خودی است.



آنتالپی : نامساعد چون گرماگیر است. $\Delta H > 0$

آنترופی : نامساعد چون کاهش حجم داریم. $\Delta S < 0$

بنابراین واکنش غیر خود به خودی است.



آنتالپی : مساعد چون گرمازا است. $\Delta H < 0$

آنترופی : نامساعد چون کاهش حجم داریم. $\Delta S < 0$

بنابراین نمی توان جهت انجام واکنش را تعیین نمود زیرا آنتالپی مساعد ولی آنترופی نامساعد است.

انرژی آزاد گیبس

در بیش تر واکنش های شیمیایی آنتالپی و آنترופی تغییر می کنند و همان طور که در مثال های بالا ملاحظه کردید تعیین خود به خودی یا غیر خود به خودی انجام واکنش تنها با توجه به این دو پارامتر امکان پذیر نیست و نیاز به پارامتر دیگری دارد که این دو پارامتر را به هم ربط دهد. این پارامتر جدید **انرژی آزاد** نام دارد که **ویلارد گیبس** فیزیک دان آمریکایی برای انرژی آزاد معادله ای به دست آورد و این انرژی به افتخار او ، انرژی آزاد گیبس نام دارد :

انرژی آزاد : مقدار انرژی در دسترس برای انجام یک فرآیند را انرژی آزاد می گویند و آن را با **G** نشان می دهند. انرژی آزاد یک تابع حالت است و از رابطه ی زیر به دست می آید :

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

معادله :

در معادله ی فوق ، انرژی آزاد به عوامل زیر بستگی دارد:

۱. آنتالپی

۲. آنترופی

۳. دمای کلون

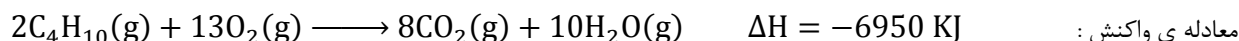
با توجه به علامت ΔG می توان گفت که یک تغییر فیزیکی یا شیمیایی می تواند خود به خود انجام شود یا نه.

۱. اگر تغییرات انرژی آزاد منفی باشد ($\Delta G < 0$) ، فرآیند خود به خودی است.
۲. اگر تغییرات انرژی آزاد مثبت باشد ($\Delta G > 0$) ، فرآیند غیر خود به خودی است.
۳. اگر تغییرات انرژی آزاد صفر باشد ($\Delta G = 0$) ، فرآیند تعادلی است.

در حالت کلی برای تعیین انجام خود به خودی فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی به جدول زیر توجه نمایید :

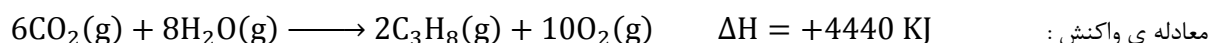
ΔS	ΔH	ΔG	نحوه ی انجام واکنش
+	-	-	در همه ی دماها خود به خود
-	+	+	در همه ی دماها غیر خود به خود
+	+	-	در دماهای بالا خود به خود
+	+	+	در دماهای پایین غیر خود به خود
-	-	-	در دماهای پایین خود به خود
-	-	+	در دماهای بالا غیر خود به خود

مثال : در مورد انجام خود به خود یا غیر خود به خودی واکنش زیر بحث کنید :



پاسخ : آنتالپی منفی ($\Delta H < 0$) و مساعد ، آنتروپی مثبت ($\Delta S > 0$) و مساعد است بنابراین واکنش در همه ی دماها خود به خود انجام می شود.

مثال : آیا واکنش زیر خود به خود انجام می شود ؟ اگر خود به خودی است در چه شرایطی و اگر غیر خود به خودی است در چه شرایطی ؟



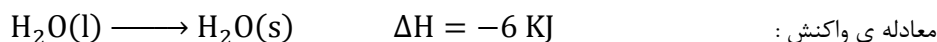
پاسخ : آنتالپی مثبت ($\Delta H > 0$) و نامساعد ، آنتروپی منفی ($\Delta S < 0$) و نامساعد است بنابراین واکنش در همه ی دماها غیر خود به خود انجام می شود.

مثال : آیا واکنش زیر خود به خود انجام می شود ؟ اگر خود به خودی است در چه شرایطی و اگر غیر خود به خودی است در چه شرایطی ؟



پاسخ : آنتالپی مثبت ($\Delta H > 0$) و نامساعد ، آنتروپی مثبت ($\Delta S > 0$) و مساعد است بنابراین واکنش در دماهای بالا خود به خود و در دماهای پایین غیر خود به خود انجام می شود.

مثال : آیا واکنش زیر خود به خود انجام می شود ؟ اگر خود به خودی است در چه شرایطی و اگر غیر خود به خودی است در چه شرایطی ؟



پاسخ : آنتالپی منفی ($\Delta H < 0$) و مساعد ، آنتروپی منفی ($\Delta S < 0$) و نامساعد است بنابراین واکنش در دماهای پایین خود به خود و در دماهای بالا غیر خود به خود انجام می شود.