

ترموشیمی (گرماشیمی)

ترموشیمی بخشی از ترمودینامیک است که در آن گرمای واکنشهای شیمیایی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. مطالعه گرمای واکنشهای شیمیایی سابقه تاریخی نسبتاً طولانی دارد. هنری هس شیمیدان و فیزیکدان سوئدسی- روسی تبار در سال ۱۸۴۰ به اندازه‌گیری گرمای حاصل از برخی واکنشهای شیمیایی پرداخت و از آنجا دریافت که گرمای یک واکنش شیمیایی معین تابع راه و روشی که برای انجام آن به کار می‌رود نیست. امروزه از این نتیجه‌گیری به عنوان قانون هس یاد می‌شود. پییر برتلو شیمیدان فرانسوی در سالهای آخر دهه ۱۸۶۰ با ساختن یک گرماسنج به اندازه‌گیری گرمای صدها واکنش شیمیایی پرداخت و نتایج ارزشمندی را به دست آورد. در همان سالها، یک شیمیدان دانمارکی به نام هانس تامسون نیز به طور مستقل به اندازه‌گیری گرمای واکنشهای شیمیایی پرداخت. از دید امروزی ترموشیمی مبحثی از ترمودینامیک است که در آن از کاربرد قانون اول ترمودینامیک در مطالعه گرمای وابسته به فرایندهای شیمیایی استفاده می‌شود.

در جریان یک واکنش شیمیایی انرژی آزاد یا جذب می‌شود. محاسبات مربوط به این تغییرات انرژی همان‌قدر اهمیت دارد که محاسبات مربوط به جرمهای واکنش‌دهنده. گرماشیمی مطالعه گرمای آزاد شده یا جذب شده به وسیله فرایندهای شیمیایی و فیزیکی است.

اندازه‌گیری انرژی

معمولاً نیرو را به صورت کاربرد قدرت فیزیک، به صورت هل دادن تصور می‌کنیم. اگر اصطکاک نباشد، جسم در حال حرکت با سرعت ثابتی در حال حرکت باقی می‌ماند و جسم ساکن (که سرعت آن صفر است) ساکن می‌ماند. اگر نیرویی بر این اجسام وارد کنیم، تغییری در سرعت آنها پدید می‌آید. افزایش سرعت در واحد زمان را شتاب می‌نامیم.

مثلاً، فرض کنید جسمی با سرعت $1m/s$ حرکت می‌کند. اگر نیروی ثابتی بر این جسم اعمال شود، حرکت آن همواره سریعتر و سریعتر می‌شود. ممکن است در پایان یک ثانیه سرعت آن به $2m/s$ و در پایان ثانیه دوم سرعت آن به $3m/s$ برسد. هرگاه تغییر سرعت جسمی در هر ثانیه یک متر بر ثانیه باشد می‌گوییم شتاب این جسم $1m/s^2$ است.

نیروی که به یک جسم یک گرمی شتاب $1m/s^2$ می‌دهد به بزرگی همان نیرویی نیست که به جسم یک کیلوگرمی همان شتاب را بدهد. بنابراین بزرگی نیرو (F) متناسب با جرم جسم (m) و همچنین متناسب با شتابی است (a) که آن نیرو ایجاد می‌کند، یعنی:

$$F = ma$$

واحد SI نیرو نیوتن (با نماد N) نامیده می‌شود و از واحدهای اصلی جرم (کیلوگرم)، طول (متر)، و زمان (ثانیه) به دست می‌آید.

$$F = ma$$

$$1N = (1kg)(1m/s^2) = 1kg \cdot m/s^2$$

کار (W) به صورت حاصلضرب نیرو در فاصله‌ای که نیرو بر جسم اثر می‌کند (d) تعریف می‌شود:

$$W = Fd$$

در سیستم بین‌المللی (SI) واحد کار ژول (با نماد J) است. هرگاه نیروی یک نیوتن در فاصله یک متر اعمال شود، می‌گوییم یک ژول کار انجام شده است.

$$W = Fd$$

$$1J = (1N)(1m) = 1N \cdot m \Rightarrow 1J = 1kg \cdot m^2/s^2$$

انرژی را به صورت ظرفیت انجام کار تعریف می‌کنیم. انرژی به صورتهای گوناگون وجود دارد، مانند انرژی گرمایی، انرژی الکتریکی و انرژی شیمیایی. وقتی که انرژی از یک صورت به صورت دیگر تبدیل می‌شود، نه خلق می‌شود و

نه از میان می‌رود. واحد SI کار ژول است، که برای اندازه‌گیری همه نوع انرژی از جمله انرژی گرمایی به کار می‌رود. این واحد به افتخار جیمز ژول (۱۸۱۸-۸۹)، شاگرد جان دالتون، نامیده شده است. ژول نشان داد که وقتی مقدار معینی کار به گرما تبدیل می‌شود، مقدار معینی گرما به دست می‌آید.

حالت‌های مختلف انرژی، تبدیل آن‌ها

در حالت کلی برای هر جسم می‌توان دو نوع انرژی، پتانسیل و جنبشی، در نظر گرفت. انرژی پتانسیل به موقعیت جسم و انرژی جنبشی به حرکت جسم بستگی دارد. این دو نوع انرژی می‌توانند به هم تبدیل شوند. مثلاً اگر جسمی از فاصله ۱۰ متری سطح زمین رها شود در هنگام سقوط کردن انرژی پتانسیل به انرژی جنبشی تبدیل می‌شود. در لحظه برخورد با زمین، جسم مقداری در زمین فرو می‌رود. لذا جسم، روی زمین کار انجام می‌دهد. باقی‌مانده انرژی جنبشی نیز به صورت گرما آزاد می‌شود.

با استفاده از تئوری‌های اتمی می‌توان برای این دو نوع انرژی، حالت‌های مختلفی چون الکتریکی، شیمیایی، هسته‌ای و انرژی شبکه را در نظر گرفت. هنگامی که انرژی از نقطه‌ای به نقطه دیگر منتقل می‌شود و پدیده گرما یا کار ظاهر می‌شوند.

سیستم و محیط

برای مشاهده و اندازه‌گیری تغییرات انرژی نیازمند مشخص کردن فضای مورد بررسی از بقیه جاها داریم. به این قسمت مشخص شده، سیستم و به مابقی فضا، محیط گوییم. مثلاً هنگامی که با ریختن دو محلول در یک بشر، واکنشی انجام می‌گیرد به بشر و محتویات آن، سیستم و به مابقی فضا، محیط گوییم.

انرژی درونی

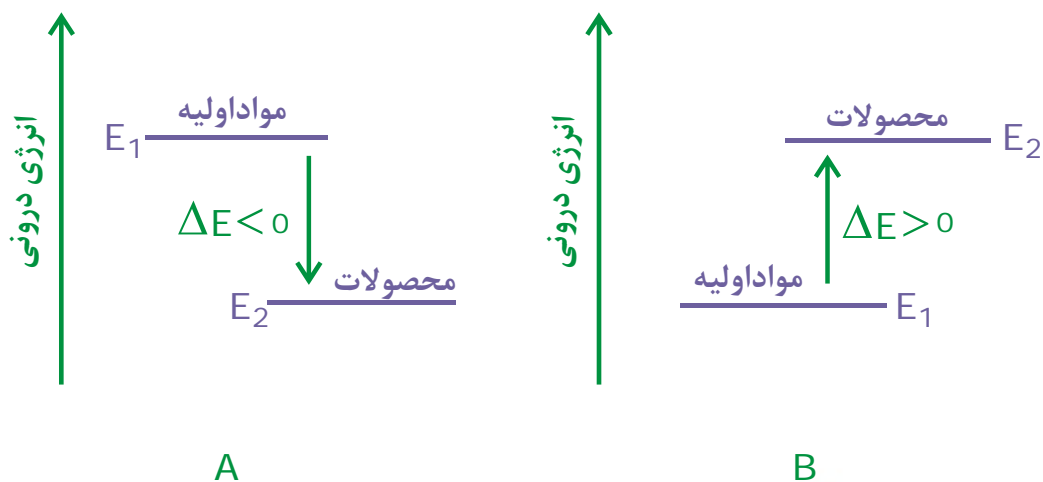
هر ذره‌ای درون سیستم دارای انرژی پتانسیل و جنبشی است. به مجموع انرژی پتانسیل و جنبشی تمام

ذرات در سیستم، انرژی درونی گویند و آن را با E یا U نمایش می‌دهند. اگر در سیستمی واکنشی رخ دهد و مواد اولیه به محصولات تبدیل شوند پس از بازگشت دمای سیستم به دمای اولیه، انرژی درونی سیستم با مقدار اولیه آن برابر نخواهد بود. برای مشخص کردن تغییرات آن، باید انرژی درونی سیستم را در حالت اولیه از مقدار نهایی آن کسر کرد. اگر از حرف یونانی دلتا، Δ ، برای مشخص کردن تغییرات انرژی درونی استفاده کنیم خواهیم داشت:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{محصولات}} - E_{\text{مواد اولیه}}$$

اگر سطح انرژی محصولات از سطح انرژی مواد اولیه کمتر باشد، واکنش انرژی‌زا بوده و $\Delta E < 0$ است. در این حالت، مقداری انرژی از سیستم به محیط منتقل می‌شود. (شکل A)

اگر سطح انرژی محصولات از سطح انرژی مواد اولیه بیشتر باشد، واکنش انرژی‌گیر بوده و $\Delta E > 0$ است. در این حالت، مقداری انرژی از محیط به سیستم منتقل می‌شود. (شکل B)



انرژی به دو صورت می‌تواند بین سیستم و محیط مبادله شود: گرما و کار. اگر سیستم و محیط اختلاف دما داشته باشند و جنس بدنه جداکننده سیستم از محیط، عایق گرما نباشد در این حالت انرژی گرمایی یا گرما (q) از منطقه گرم‌تر به منطقه سردتر جابه‌جا می‌شود. به سایر حالت‌های مبادله انرژی (مکانیکی، الکتریکی و ...) بین

سیستم و محیط، کار گویند و آن را با w نشان می‌دهند. در مبادله انرژی مکانیکی، انرژی با جابه‌جا کردن یک جسم توسط نیرویی خاص، به صورت کار منتقل می‌شود.

در حالت کلی اگر گرمای وارد شده به سیستم را q + و کار انجام شده روی سیستم را w + بنامیم خواهیم داشت:

$$\Delta E = q + w$$

علامت جبری q و w به جهت انتقال انرژی بستگی دارد. علامت جبری این دو کمیت اگر به سیستم وارد شوند، مثبت و در غیر این صورت، منفی است.

دو کمیت که با هم جمع می‌شوند باید واحدهای یکسانی داشته باشند. واحد انرژی در سیستم SI ، ژول (J) است. یک ژول برابر میزان کاری است که در جابه‌جایی جسمی با نیروی یک نیوتنی به میزان یک متر در راستای نیرو انجام می‌شود.

واحد قدیمی گرما، کالری (cal) است. یک کالری برابر میزان گرمایی است که دمای یک گرم آب را یک درجه سلسیوس افزایش دهد (از $14.5^{\circ}C$ به $15.5^{\circ}C$). پس از کشف رابطه‌ی گرما و کار، بیشتر از ژول برای مشخص کردن می‌شود. هر کالری، $4/184$ ژول است.

