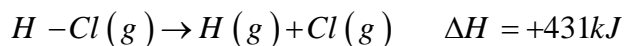
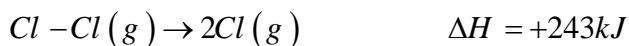
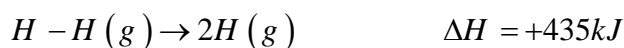
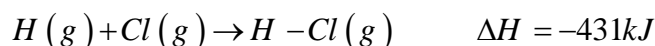


با استفاده از انرژیهای پیوندی:

اتمها در مولکولها، به وسیله پیوندهای شیمیایی متصل به یکدیگر نگاه داشته شده‌اند. انرژی لازم برای شکسته شدن پیوندی که دو اتم را در یک مولکول دو اتمی متصل به هم نگاه داشته است. انرژی تفکیک پیوند نامیده می‌شود. مقدار این انرژی برحسب کیلوژول بر مول پیوند، بیان می‌شود. در معادله‌های زیر، که این فرایند را نشان می‌دهند، خطهای کوچک نماینده پیوندهای میان اتمها هستند، مثلاً H_2 به صورت $H - H$ نشان داده می‌شود:



هر یک از این مقادیر ΔH مثبت است و بنابراین دلالت دارد بر اینکه در هر فرایند انرژی جذب شده است. پیوند موجود در مولکول H_2 از دو پیوند دیگر محکمتر است، زیرا برای جدا شدن اتمهای مولکول H_2 انرژی بیشتری لازم است. اگر یکی از این سه معادله را معکوس کنیم، علامت مقدار ΔH نیز باید تغییر کند:



هرگاه پیوندی تشکیل شود، انرژی آزاد می‌شود و این انرژی آزاد شده به همان مقداری است که برای شکسته شدن پیوند لازم است.

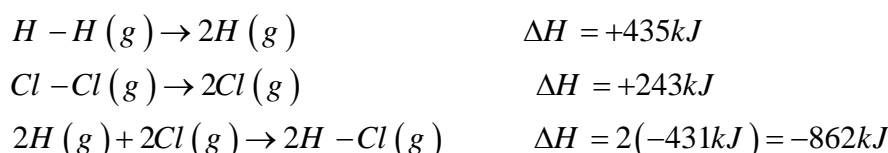
از روی انرژی پیوندهایی را که در یک واکنش شیمیایی شکسته و تشکیل می‌شوند، می‌توان تخمینی از

تغییر انرژی وابسته به آن واکنش را به عمل آورد. در اینجا هم، برای به دست آوردن قاعده مورد نظر به یک مثال

ساده توجه می‌کنیم



مقدار ΔH برای این واکنش دو برابر آنتالپی تشکیل $HCl(g)$ است، زیرا معادله نشان می‌دهد که دو مول $HCl(g)$ تشکیل شده است. این مقدار ΔH را می‌توانیم از انرژیهای تفکیک پیوند به طریق زیر به دست آوریم. تغییر آنتالپی، مجموع مقادیر ΔH جهت انرژی لازم برای شکستن یک مول از پیوندهای $H-H$ ، انرژی لازم برای شکستن یک مول از پیوندهای $Cl-Cl$ ، و انرژی تولید شده بر اثر تشکیل ۲ مول پیوندهای $H-Cl$ است:



مجموع این معادله‌های عبارت است از:



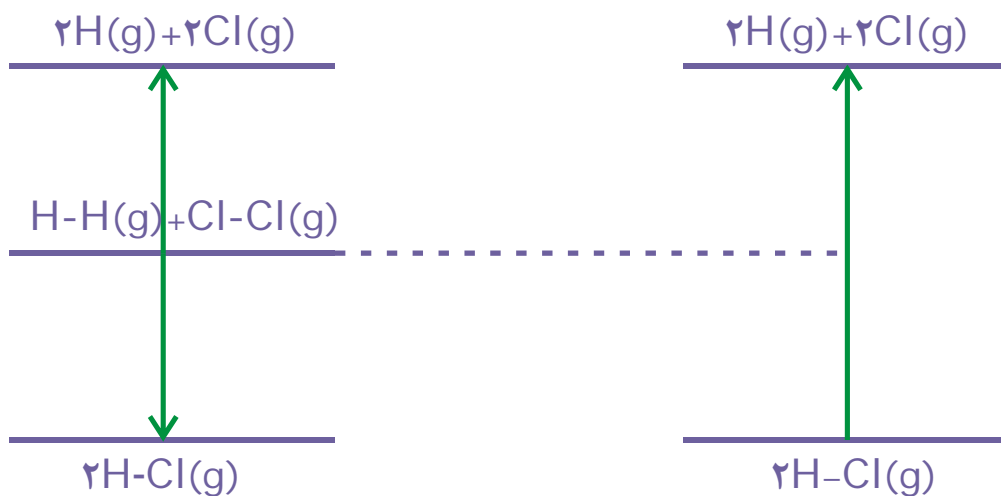
از دقت در نمودار شکل زیر نیز می‌توان قاعده خواسته شده را نتیجه گرفت.

با شروع از $[H-H(g) + Cl-Cl(g)]$ از دو راه آن را به $[2H(g) + 2Cl(g)]$ می‌رسانیم. در راه نخست (حرکت به طرف پایین)، ابتدا آن را به $2H-Cl(g)$ تبدیل می‌کنیم و آنگاه $2H-Cl$ به دست آمده را به $(2H + 2Cl)$ می‌شکنیم. انرژیهای مبادله شده در این راه یکی ΔU° واکنش مورد مطالعه است و دیگری $2\Delta H^\circ_{H-Cl}$ (۲ برابر انرژی پیوند $H-Cl$) است. در راه دوم (حرکت به طرف بالا)، مولکولهای واکنش‌دهنده را مستقیماً به اتمهایشان می‌شکنیم. انرژی مبادله شده در این راه مجموع انرژی پیوندهای موجود در مولکولهای واکنش‌دهنده است. چون شرایط آغازی و پایانی در دو راه یاد شده یکی است، پس مجموع انرژیهای مبادله شده در آن دو راه با هم مساوی است. از این‌رو می‌توان نوشت.

$$\Delta U^\circ_{\text{واکنش}} + 2\Delta H^\circ_{H-Cl} = \Delta U^\circ_{H-H} + \Delta U^\circ_{Cl-Cl}$$

از آنجا

$$\Delta U^\circ_{\text{واکنش}} = [\Delta U^\circ_{H-H} + \Delta U^\circ_{Cl-Cl}] - [2\Delta U^\circ_{H-Cl}]$$



$$\Delta U^{\circ} \text{ واکنش} = \Delta U_{H-H}^{\circ} + \Delta U_{Cl-Cl}^{\circ} - 2\Delta U_{H-Cl}^{\circ}$$

یک نمودار ساده برای حساب کردن تغییر انرژی واکنش از روی انرژیهای پیوندی.

از جایگزین کردن مقدارهای عددی داده شده در جدول در تساوی بالا، نتیجه می‌گیریم که

$$\Delta U^{\circ} \text{ واکنش} = (432 + 240) - (2 \times 428) = -184 \text{ kJ}$$

با توجه به نمودار شکل قبل و نتیجه حاصل از آن، قاعده حساب کردن وابسته به یک واکنش از روی

انرژیهای پیوندی عبارت است از

$$\Delta U^{\circ} = \text{(مجموع انرژی پیوندهای شرکت‌کننده در مولکولهای واکنش دهنده)}$$

واکنش دهنده)

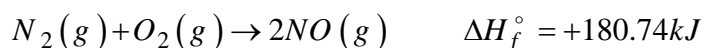
(مولکولهای محصولات)

در این مثال، انرژی کل تولید شده به وسیله تشکیل پیوند $(\Delta H = -862 \text{ kJ})$ بیشتر از کل انرژی لازم برای

شکستن پیوند است $(\Delta H = +435 \text{ kJ} + 243 \text{ kJ} = +678 \text{ kJ})$ بنابراین واکنش گرماده است.

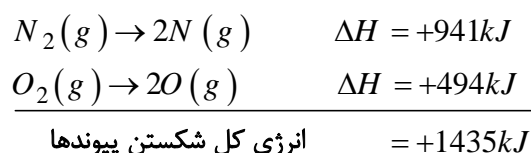
در واکنشهای گرماگیر عکس این مطلب صادق است. یعنی انرژی لازم برای شکستن پیوندها بیشتر از انرژی

آزاد شده در تشکیل پیوندهای جدید است. واکنشهای زیر را در نظر بگیرید:

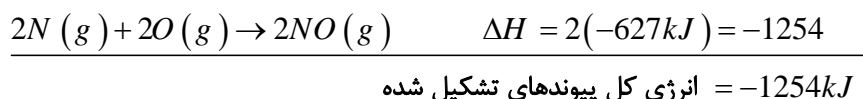


هیچ یک از پیوندهای این مولکولها پیوند یگانه نیست و ما برای مشخص کردن پیوندها از خطوط نمایش پیوند استفاده نمی‌کنیم. اما، انرژیهای تفکیک پیوند برای سه مولکول دو اتمی موجود در معادله معین شده‌اند و می‌توان برای یافتن ΔH واکنش از آنها استفاده کرد.

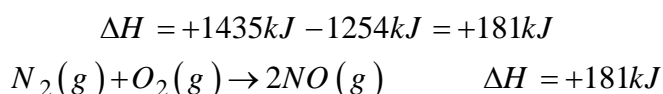
انرژی کل لازم برای شکستن پیوندها در مولکولهای $N_2(g)$ و $O_2(g)$ مجموع انرژیهای تفکیک پیوند دو مولکول است:



ΔH برای انرژی تولید شده به وسیله تشکیل $2 \text{ mol } N(g)$ با ضرب کردن انرژی تفکیک پیوند مولکول $NO(g)$ در ۲ و تغییر علامت آن به دست می‌آید:



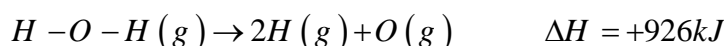
مقدار ΔH واکنش از جمع مقادیر ΔH برای پیوندهای شکسته شده و پیوندهای تشکیل شده به دست می‌آید. چون انرژی لازم برای شکستن پیوندها بیشتر از انرژی آزاد شده به وسیله تشکیل پیوند است، واکنش گرماگیر است:



این روش فوق‌العاده محدود خواهد بود اگر ما مقید به استفاده از انرژیهای پیوند برای مولکولهای دو اتمی باشیم. اما با استخراج مقادیر انرژی تقریبی پیوند برای پیوندهایی که در انواع دیگر مولکولها یافت می‌شوند این سیستم گسترش می‌یابد.

مولکولی مانند مولکول H_2O را که بیشتر از دو اتم دارد، مولکول چنداتمی می‌نامیم. در مولکول H_2O دو

پیوند $H-O$ وجود دارد، و تفکیک مولکول H_2O به اتمها شامل شکستن دو پیوند $H-O$ است. واکنش:

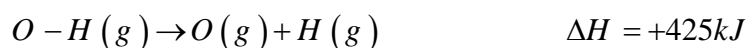
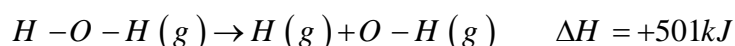


به فرایندی باز می‌گردد که در آن دو مول پیوند $H-O$ شکسته می‌شوند. بنابراین میانگین انرژی پیوند برای پیوند

$H-O$ عبارت است از: $926kJ/mol$ یا $463kJ/mol$.

در مولکول H_2O پیوندهای $H-O$ معادلند. اما اگر پیوندها هر یک در زمان جداگانه‌ای شکسته شوند،

مقادیر ΔH یکسان نخواهد بود.



به طور کلی، پیوند دوم مولکولی مانند مولکول H_2O آسانتر از پیوند اول شکسته می‌شود. پس از جدا شدن یک

H ، جزء باقیمانده ($H-O$) پایداری مولکول اولیه ($H-O-H$) را ندارد. مقادیر ΔH برای تک‌تک مراحل که

در بالا به آنها اشاره شد برای ما اهمیتی ندارد. میانگین مقادیر ΔH برای این مراحل $463kJ/mol$ است، که

انرژی پیوند میانگین می‌باشد و مقداری است که در محاسبات شامل پیوند $H-O$ به کار می‌رود.

استحکام یک پیوند در یک مولکول به ساختار کل مولکول بستگی دارد. بنابراین، انرژی پیوند یک نوع پیوند

معین در همه مولکولهایی که شامل چنین پیوندی هستند یکسان نیست. مثلاً انرژی پیوند $H-O$ در مولکول H

$H-O-H$ با انرژی پیوند $H-O$ در مولکول $H-O-Cl$ متفاوت است. مقادیری که در جدول زیر برای

مولکولهای دو اتمی فهرست شده‌اند، انرژیهای تفکیک پیوند هستند. مقادیر دیگر جدول انرژیهای پیوند میانگین‌اند،

و هر یک از این مقادیر میانگینی است که از موارد بسیار متعدد استخراج شده‌اند. چون بسیاری از انرژیهای پیوند

تقریبی هستند، مقدار ΔH معینی که با استفاده از این مقادیر به دست می‌آید باید به عنوان یک مقدار تقریبی در

نظر گرفته شود.

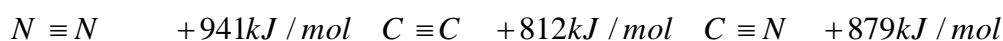
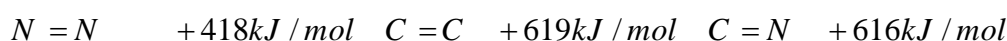
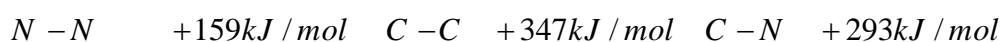
در بعضی از مولکولها، دو اتم با پیوند چندگانه به هم متصل شده‌اند. مثلاً دو اتم نیتروژن ممکن است با یک

پیوند یگانه ($N - N$)، یا پیوند دوگانه ($N = N$)، با یک پیوند سه‌گانه ($N \equiv N$) به هم متصل شوند و این

بستگی به نوع مولکول دارد. بعضی از پیوندهای چندگانه در جدول زیر نشان داده شده‌اند. به طوری که ملاحظه

می‌شود انرژی پیوند در هر دسته از این نوع پیوندها به این ترتیب افزایش می‌یابد:

پیوند سه‌گانه < پیوند دوگانه < پیوند یگانه



جدول: انرژیهای پیوند میانگین (kJ/mol)*

انرژی پیوند میانگین	پیوند	انرژی پیوند میانگین	پیوند	انرژی پیوند میانگین	پیوند
۹۴۱	$N \equiv N$	۲۴۳	$Cl - Cl$	۱۹۳	$Br - Br$
۲۰۵	$O - Cl$	۱۵۵	$F - F$	۳۴۷	$C - C$
۱۸۴	$O - F$	۳۶۴	$H - Br$	۶۱۹	$C = C$
۴۶۳	$O - H$	۴۳۱	$H - Cl$	۸۱۲	$C \equiv C$
۱۳۸	$O - O$	۵۶۵	$H - F$	۳۲۶	$C - Cl$
۴۹۴	$**O_2$	۴۳۵	$H - H$	۴۸۵	$C - F$
۳۲۶	$P - Cl$	۲۹۷	$H - I$	۴۱۴	$C - H$
۳۱۸	$P - H$	۱۵۱	$I - I$	۲۹۳	$C - N$
۲۷۶	$S - Cl$	۲۰۱	$N - Cl$	۶۱۶	$C = N$
۳۳۹	$S - H$	۳۸۹	$N - H$	۸۷۹	$C \equiv N$
۲۱۳	$S - S$	۱۵۹	$N - N$	۳۳۵	$C - O$
		۴۱۸	$N = N$	۷۰۷	$C = O$

* واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در حالت گازی

** پیوند دوگانه اکسیژن مولکولی

وقتی که انرژیهای پیوند را برای تعیین ΔH واکنش به کار می‌بریم باید سه نکته را به خاطر داشته باشیم.

۱. این روش آن‌طور که ارائه شده فقط باید برای واکنشهایی که در آنها همه واکنش‌دهنده‌ها و محصولات به حالت گازی هستند به کار برده شود.

۲. نتایج این نوع محاسبات را باید تقریبی دانست، زیرا مقادیر بسیاری از انرژیهای پیوند میانگین تقریبی هستند.

۳. گاهی انرژیهای پیوند برای بعضی از پیوندهایی که به آسانی مشخص نمی‌شوند با الگوی کلی انرژیهای پیوند میانگین جور در نمی‌آیند. ما از آوردن مثالهایی که شامل این گونه پیچیدگی باشند اجتناب می‌کنیم.

مثال. حساب کردن ΔU° یک واکنش از روی انرژی پیوندها

ΔU° واکنش، $CH_2(g) + 4Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + 4HCl(g)$ را از روی انرژیهای پیوندی داده شده در جدول زیر تخمین بزنید.

جدول انرژیهای پیوندی برحسب کیلوژول بر مول بر پایه مقادیرهای ΔU°

الف- در مولکولهای دواتمی					
			۴۳۲	$H - H$	
$O = O$	۵۶۵	$H - F$	۱۵۵	$F - F$	
					۴۹۴
$N \equiv N$	۴۲۸	$H - Cl$	۲۴۰	$Cl - Cl$	
					۹۴۲
	۳۶۲	$H - Br$	۱۹۰	$Br - Br$	
	۲۵۹	$H - I$	۱۴۹	$I - I$	
ب- در مولکولهای چنداتمی به طور متوسط					
۴۸۴	$C - F$	۴۱۰	$C - H$	۳۵۳	$C - C$
	(در CF_4)		(در CH_4)		(در الماس)
۳۲۳	$C - Cl$	۳۸۶	$N - H$	۲۲۶	$Si - Si$

(در CCl_4)	۴۵۹	(در NH_3) $O-H$	۲۲۴	$P-P$
		(در H_2O)		(در P_4)
ج- در مولکولهای چنداتمی با استفاده از مقدارهای داده شده در (الف) و (ب)				
	۳۲۳	$C-O$	۳۲۴	$C-C$
		(در CH_3OH)		(در C_2H_6)
	۳۵۲	$C-Br$	۱۵۳	$N-N$
		(در CH_3Br)		(در N_2H_4)
			۱۳۸	$O-O$
				(در H_2O_2)

حل.

در این واکنش، ۴ پیوند $C-H$ و ۴ پیوند $Cl-Cl$ شکسته می‌شود، در مقابل، ۴ پیوند $C-Cl$ و ۴

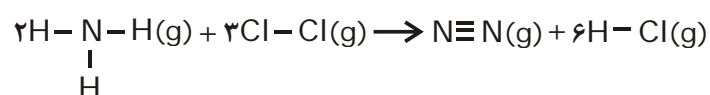
پیوند $H-Cl$ تشکیل می‌شود. اکنون با به کار بردن قاعده بالا می‌توان نوشت

$$\Delta U^\circ = [4\Delta U_{C-H}^\circ + 4\Delta U_{Cl-Cl}^\circ] - [4\Delta U_{C-Cl}^\circ + 4\Delta U_{H-Cl}^\circ]$$

$$= (4 \times 410 + 4 \times 240) - (4 \times 323 + 4 \times 428) = -404 \text{ kJ}$$

مثال.

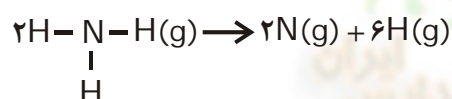
با استفاده از انرژیهای پیوند میانگین، مقدار ΔH واکنش زیر را محاسبه کنید:



حل.

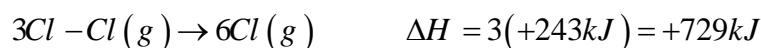
می‌توانیم تصور کنیم که این واکنش در یک سلسله مراحل گوناگون انجام می‌شود. وقتی که پیوندی

شکسته می‌شود انرژی جذب می‌کند (ΔH مثبت است)، و وقتی که پیوندی تشکیل می‌شود انرژی آزاد می‌کند

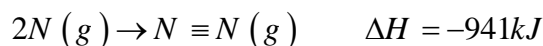


$$\Delta H = 6(+389 \text{ kJ}) = +2334 \text{ kJ}$$

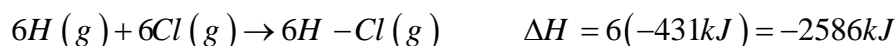
سه مول پیوند $Cl - Cl$ شکسته شده است:



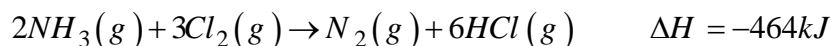
یک مول پیوند $N \equiv N$ تشکیل شده است:



شش مول پیوند $H - Cl$ تشکیل شده است:



مجموع این مراحل پاسخ مسئله ماست:



حل این مسئله را به شیوه خلاصه‌تری می‌توان نشان داد. همه پیوندهای شکسته شده (با مقادیر ΔH مثبت) و

هم‌پیوندهای تشکیل شده (با مقادیر ΔH منفی) را فهرست می‌کنیم. پاسخ مسئله حاصل جمع این فهرست است:

ΔH :

پیوندهای شکسته شده:

$$6mol(+389kJ/mol) = +2334kJ$$

۶ مول پیوند $N - H$

$$3mol(+243kJ/mol) = +729kJ$$

۳ مول پیوند $Cl - Cl$

پیوند تشکیل شده:

$$1mol(-941kJ/mol) = -941kJ$$

۱ مول پیوند $N \equiv N$

$$6mol(-431kJ/mol) = -2586kJ$$

۶ مول پیوند $H - Cl$

$-464kJ$

نتیجه

شبکه رشد - شبکه ملی مدارس ایران



Olympiad.roshd.ir

www.ShimiPedia.ir