

تغییر آنتالپی، ΔH :

بیشتر واکنش‌ها در شیمی در فشار ثابت انجام می‌گیرند. سوختن کبریت در هوای آزاد و همچنین واکنش خنثی شدن سود با سولفوریک اسید در یک بشر نمونه‌ای از واکنش‌هایی هستند که در فشار ثابت انجام می‌شوند. در این واکنش‌ها گرمای جذب شده یا آزاد شده مربوط به خاصیتی از مواد می‌شود که به آن محتوای گرمایی یا آنتالپی گویند و آن را با H نمایش می‌دهند. در اینجا فرض می‌شود که هر ماده خالصی، آنتالپی یا محتوای گرمایی خاصی دارد.

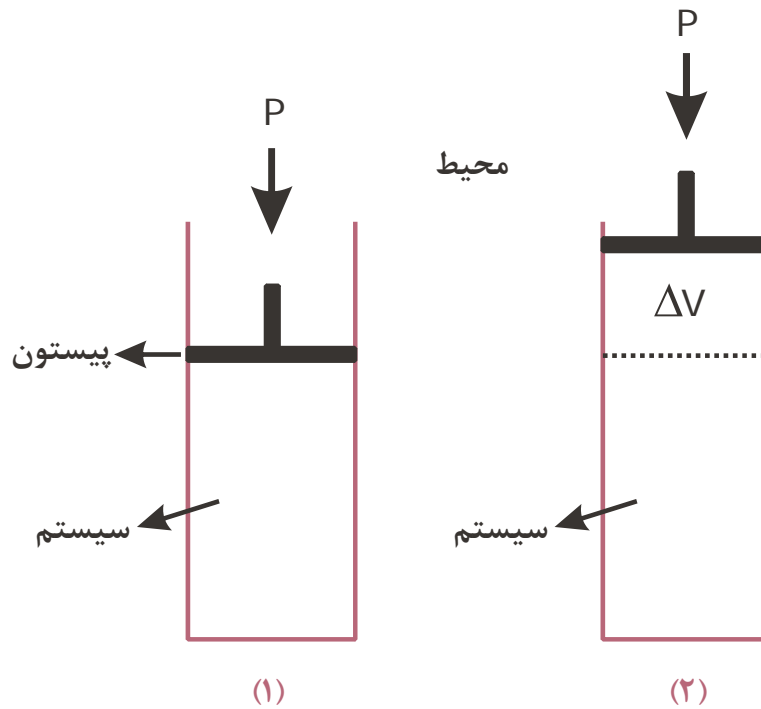
به عنوان مثال، سیلندری را مجهز به یک پیستون، که می‌تواند آزادانه در سیلندر حرکت کند، و محتوی یک مخلوط گازی در نظر بگیرید. فشار درون سیلندر، به علت قابلیت جابه‌جایی پیستون، همواره با فشار هوا برابر است. فرض کنید در لحظه‌ای اجزای این مخلوط، با هم واکنش داده و مواد جدیدی تولید می‌کنند. تعداد مول مواد حاصل نیز از مواد اولیه بیشتر است. لذا سیستم، با بالا راندن پیستون، افزایش حجم پیدا می‌کند. در این حالت، سیستم روی محیط کار انجام داده است و به عبارتی مقداری از انرژی از سیستم به محیط منتقل شده است. می‌توان نشان داد

مقدار کاری که سیستم روی محیط انجام داده است برابر $P\Delta V$ می‌باشد. ($w = -P\Delta V$)



Olympiad.roshd.ir

www.ShimiPedia.ir



میزان گرمایی که سیستم در این فرآیند از محیط می‌گیرد طی رابطه‌های زیر مشخص می‌شود:

$$\Delta E = q + w \Rightarrow q = \Delta E - w = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Rightarrow q_P = (E_2 - E_1) + P(V_2 - V_1) = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$$

q_P برابر گرمایی است که سیستم در فشار ثابت از محیط می‌گیرد. اگر کمیت $E + PV$ را H بنامیم خواهیم

داشت:

$$\begin{aligned} q_P &= (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \\ &= H_2 - H_1 = \Delta H \end{aligned}$$

به H ، آنتالپی نیز می‌گویند. آنتالپی یک ماده شیمیایی فقط به دما، فشار و حالت فیزیکی آن بستگی دارد. میزان

آنتالپی یا محتوای گرمایی یک ماده را نمی‌توان از طریق آزمایش به دست آورد. پس در واکنش‌های شیمیایی تنها

می‌توان تفاوت آنتالپی‌ها را محاسبه کرد.

آنتالپی مواد با دما تغییر می‌کند. برای مثال برای تغییر دمای ۱ گرم آب مایع از 0°C به 100°C به

۱۰۰ cal گرما نیاز است ($\Delta H = +100 \text{ cal}$). با تغییر فاز نیز آنتالپی ماده تغییر می‌کند. برای مثال برای تبدیل

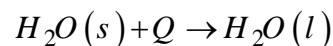
یک گرم یخ 0°C به یک گرم آب 0°C به ۸۰ cal گرما نیاز است ($\Delta H = +80 \text{ cal}$). آنتالپی یا محتوای

گرمایی یک ماده به مقدار ماده نیز بستگی دارد. برای مثال آنتالپی ۲ مول آب دو برابر آنتالپی ۱ مول آب است.

اکثر واکنش‌های در فشار ثابت انجام می‌گیرند. q_p گرمایی است که سیستم از محیط می‌گیرد. لذا اگر

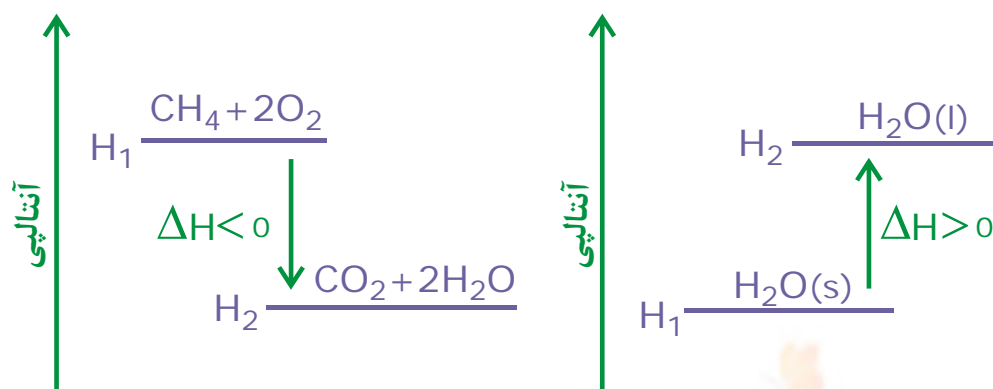
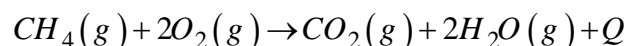
علامت q_p مثبت باشد واکنش، گرماگیر است. در این حالت، $\Delta H > 0$ است و به عبارتی، سطح آنتالپی مواد

حاصل از مواد اولیه بیشتر می‌شود. از بین این واکنش‌ها می‌توان به ذوب شدن یخ اشاره کرد:



اگر علامت q_p منفی باشد واکنش، گرمازا است. در این حالت، $\Delta H < 0$ است و به عبارتی، سطح آنتالپی مواد

حاصل از مواد اولیه کمتر می‌شود. از بین این واکنش‌ها می‌توان به سوختن گاز متان اشاره کرد:



فرایند گرمازا

فرایند گرماگیر

اندازه‌گیری گرما

برای اندازه‌گیری همه انواع انرژی، از جمله اندازه‌گیری گرمایی، از ژول که واحد SI است استفاده می‌شود.

اما در گذشته شیمی‌دانان معمولاً گرما را برحسب کالری اندازه‌گیری می‌کردند. گرمای ویژه یک ماده به صورت مقدار گرمای لازم برای آنکه دمای ۱g ماده را 1°C بالا ببرد تعریف می‌شد و تعریف کالری هم بر مبنای گرمای ویژه آب بود. چون گرمای ویژه آب با تغییر دما اندکی تغییر می‌کند فاصله دمایی یک درجه می‌باید مشخص می‌شد. سالها کالری به صورت مقدار گرمای لازم برای بالا بردن دمای آب از 14.5°C به 15.5°C تعریف می‌شد.

تعیین بسیار دقیق انرژی گرمایی، برحسب ژول، با اندازه‌گیری الکتریکی ممکن می‌شود. بنابراین امروزه کالری به جای گرمای ویژه آب، برحسب معادل آن ژول تعریف می‌شود:

$$1\text{cal} = 4.184\text{J} \quad (\text{دقیقاً})$$

در اینجا ذکر چند نکته ضروری به نظر می‌رسد:

۱. ژول و کالری برای اندازه‌گیری مقادیر ترمودینامیکی واحدهای نسبتاً کوچکی هستند. این مقادیر بیشتر برحسب کیلوژول (یک kJ برابر 1000J) و کیلوکالری (یک kcal برابر 1000cal است) بیان می‌شوند.

۲. کمیته بین‌المللی اوزان و مقادیر توصیه می‌کند که همه اندازه‌گیریهای انرژی بر مبنای ژول باشد و از کالری استفاده نشود. اما در گذشته، مقادیر ترمودینامیکی معمولاً برحسب کالری و کیلوکالری گزارش می‌شد.

الف) برای تبدیل کالری به ژول باید مقدار کالری مورد نظر را در $4/184\text{J/cal}$ ضرب کنیم.

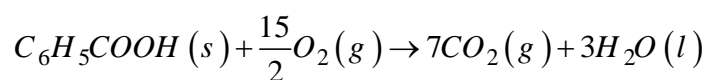
ب) برای تبدیل کیلوکالری به کیلوژول باید مقدار کیلوکالری مورد نظر را در $4/184\text{kJ/kcal}$ ضرب کنیم.

۳. برای مقاصد خود، می‌توان گرمای ویژه آب را برای هر فاصله دمایی میان نقطه انجماد و نقطه جوش یک مقدار ثابت $4.184\text{J}/(\text{g}^{\circ}\text{C})$ یا $1.000\text{cal}/(\text{g}^{\circ}\text{C})$ در نظر گرفت.

گرمای واکنش

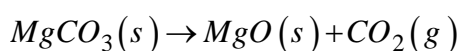
همانطور که می‌دانید انجام هر واکنش شیمیایی، در حالت کلی، با تولید یا جذب مقداری گرما همراه است.

برای مثال، از مطالعه گرماسنجی در حجم ثابت معلوم شده است که واکنش



در حدود ۳۲۲۸ کیلوژول گرماده است، از سوی دیگر، واکنش تجزیه کربنات منیزیم در دمای $900^\circ C$ و در فشار

معمولی



در حدود ۱۰۸/۸ کیلوژول گرماگیر است.

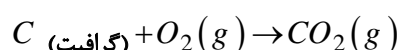
در یک واکنش شیمیایی موادی به نام واکنش دهنده‌ها با هم واکنش می‌دهند و به مواد دیگری به نام محصولات تبدیل می‌شوند و به همراه آن مقداری انرژی در شکل گرما یا در شکل سایر انرژیها مبادله می‌شود. در اینجا این پرسش مطرح است که چرا انجام یک واکنش شیمیایی، در حالت کلی، با مبادله انرژی همراه است؟ پاسخ این است که همانطور که می‌دانید یک مقدار از هر ماده شیمیایی در یک شرایط معین، دارای انرژی معینی است و چون در هر واکنش شیمیایی مقدارهای مشخصی از مواد واکنش دهنده به محصولات تبدیل می‌شوند و در حالت کلی انرژی مواد واکنش دهنده با انرژی مواد حاصل یکی نیست، پس با انجام هر واکنش شیمیایی مقداری انرژی مبادله خواهد شد.

تغییر انرژی وابسته به واکنشهای شیمیایی ممکن است به شکل گرما، یا به شکل دیگری از انرژی ظاهر شود. در این بخش تنها واکنشهایی را مورد مطالعه قرار می‌دهیم که تغییر انرژی وابسته به آنها به شکل گرما ظاهر می‌شود.

برای ادامه بحث، یک سیستم ترمودینامیکی بسته را به نام سیستم واکنش در نظر می‌گیریم، به طوری که در آن مواد واکنش دهنده به محصولات تبدیل شوند. برای مثال، یک مول گاز هیدروژن و نیم‌مول گاز اکسیژن که در یک ظرف مسدود و در یک دمای مناسب، به یک مول آب تبدیل می‌شوند به عنوان یک سیستم واکنش است. در واقع، منظورمان از سیستم واکنش همان واکنش شیمیایی مورد مطالعه است که در شرایط معینی انجام می‌شود.

همانطور که یک سیستم ترمودینامیکی دارای ویژگیهای مربوط به خود است، یک سیستم واکنش نیز ویژگیهای مخصوص به خود را دارا است.

وقتی از یک واکنش شیمیایی گفتگو می‌کنیم، بایستی معادله شیمیایی آن و حالت فیزیکی مواد شرکت‌کننده در آن را به روشنی معرفی کنیم. برای مثال واکنش سوختن کربن (به شکل گرافیت) را به شکل زیر می‌نویسیم



در سیستم واکنش بالا، ۱۲ گرم کربن به شکل گرافیت با ۳۲ گرم اکسیژن به حالت گاز ترکیب می‌شود و از آن ۴۴ گرم گاز دی‌اکسید کربن حاصل می‌شود.

علاوه بر معرفی معادله واکنش و ذکر حالت فیزیکی مواد شرکت‌کننده در واکنش، بایستی دما و فشاری که واکنش در آن انجام می‌شود نیز به روشنی بیان کرد. به طور معمول، واکنشهای شیمیایی را در دمای ثابت به مطالعه در می‌آورند و علاوه بر آن، فشار یا حجم سیستم واکنش را هم ثابت نگاه می‌دارند. لازم است به خاطر داشته باشید که مطالعه واکنشهای شیمیایی در فشار ثابت بسیار آسان‌تر از مطالعه آنها در حجم ثابت است.

همانطور که یک سیستم ترمودینامیکی وقتی با تغییری روبرو می‌شود، انرژی و آنتالپی آن تغییر می‌کند و برای آن ΔH , ΔU معینی در کار می‌آید، انجام یک واکنش شیمیایی نیز با ΔH , ΔU معینی همراه است. تغییر انرژی، ΔU ، و تغییر آنتالپی، ΔH ، یک واکنش، معمولاً به شکل گرما پدیدار می‌شود.

هرگاه واکنشی در دما و حجم ثابت انجام شود، تغییر انرژی درونی آن، ΔU_V ، با گرمای مبادله شده در آن، q_V ، مساوی است

$$\Delta U_V = q_V$$

زیرنویس V ثابت بودن حجم را بیان می‌کند. از سوی دیگر، هرگاه واکنشی در دما و فشار ثابت انجام شود، گرمای مبادله شده در آن، ممکن است، با تغییر انرژی درونی واکنش یکی نباشد، اما با تغییر آنتالپی واکنش، ΔH ، یکی

است.

$$\Delta H_P = q_P$$

زیرنویس P ثابت بودن فشار را می‌رساند.

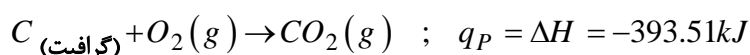
با در نظر گرفتن معادله‌های بالا همان قراردادهایی را که قبلاً در مورد علامت جبری ΔH , ΔU به کار

بردیم، در مورد علامت q_P , q_V نیز به کار خواهیم برد. به این ترتیب، q_P , q_V هر واکنش گرماده را به صورت یک

مقدار منفی و برعکس، q_P , q_V هر واکنش گرماگیر را به صورت یک مقدار مثبت گزارش خواهیم کرد. برای مثال،

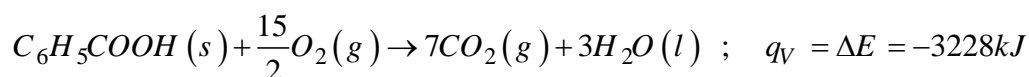
واکنش سوختن گرافیت در اکسیژن در دما و فشار ثابت معمولی $393/51$ کیلوژول گرماده است. از این‌رو، برای آن

می‌توان نوشت

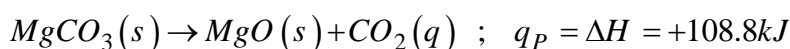


و یا واکنش سوختن اسید بنزوئیک جامد در اکسیژن در حجم ثابت، در حدود 3228 کیلوژول گرماده است که در

نتیجه، برای آن می‌توان داشت.



به همین ترتیب برای واکنش تجزیه کربنات منیزیم که گرماگیر است در فشار ثابت داریم



هرگاه در معادله یک واکنش شیمیایی، حالت فیزیکی مواد شرکت‌کننده در واکنش را معلوم کرده و علاوه بر

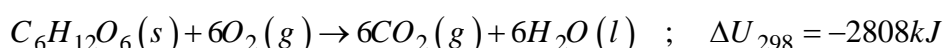
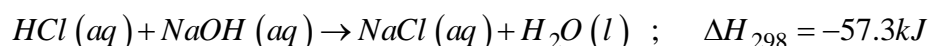
آن، ΔH یا ΔU واکنش را هم ذکر کنیم، به آن معادله، یک معادله ترموشیمیایی (معادله گرمایشیمیایی) گفته

خواهد شد. برای بیان حالت فیزیکی مواد شرکت‌کننده در واکنش، از حرف g برای نشان دادن حالت گاز، از حرف l

برای نشان دادن حالت مایع، و از حرف s برای نشان دادن حالت جامد به صورت زیرنویس استفاده می‌شود.

زیرنویس aq محلول آبی را می‌رساند.

یک معادله ترموشیمیایی وقتی معلومات لازم را در بر دارد که علاوه بر بیان معادله واکنش و حالت فیزیکی مواد شرکت کننده در آن، ΔH یا ΔU وابسته به واکنش و دما و فشاری که آن واکنش در آن انجام می شود نیز به درستی با آن داده شود. در زیر چند معادله ترموشیمیایی را مشاهده می کنید:

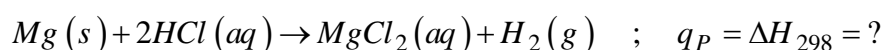


مثال. حساب کردن گرمای یک واکنش

وقتی ۱/۲ گرم منیزیم را در محلول رقیق اسید هیدروکلریک لازم در دمای $25^\circ C$ و فشار ثابت 1 atm حل می کنیم ۲۳/۳۴ کیلوژول گرما از آن آزاد می شود. گرمای واکنش را حساب کنید.

حل.

نخست معادله واکنش را می نویسیم



براساس معادله بالا، وقتی از واکنش منیزیم با محلول اسید هیدروکلریک گفتگو می کنیم، نظیرمان آن است که یک اتم گرم منیزیم (۲۴ گرم منیزیم) با محلول اسید لازم واکنش بدهد. بنابراین، گرمای واکنش نیز متناظر با حل شدن یک اتم گرم منیزیم در مقدار لازمی از محلول اسید است. اکنون در گام نخست گرمای حاصل از حل شدن یک گرم منیزیم در محلول اسید را حساب می کنیم.

$$-23.34kJ \div 1.2g = -19.45kJg^{-1}$$

(علامت منفی به دلیل گرماده بودن واکنش به کار رفته است)

از آنجا

$$q_P (\text{واکنش}) = \Delta H (\text{واکنش}) = -19.45 \text{kJg}^{-1} \times 24 \text{g} = -466.8$$

تمرین. از حل شدن ۳/۲۷ گرم روی در محلول رقیق اسید هیدروکلریک لازم در دمای 25°C و فشار ثابت 1atm در حدود ۷۶۹۵ ژول گرما آزاد می‌شود.

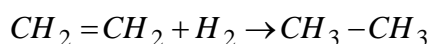
q_P و ΔH واکنش $\text{Zn}(s) + 2\text{HCl}(aq) \rightarrow \text{ZnCl}_2(aq) + \text{H}_2(g)$ را حساب کنید.

جواب: $[q_P = \Delta H_{298} = -153.89 \text{kJ}]$

مثال. حساب کردن یک ΔH°

وقتی $1/4$ گرم اتیلن خالص با فشار ۱ بار به وسیله مقدار لازمی از H_2 خالص با فشار ۱ بار در دمای 25°C هیدروژن‌دار شود و به اتان خالص با فشار ۱ بار تبدیل گردد، $6/85$ کیلوژول گرما آزاد می‌شود. با توجه به آن،

ΔH° واکنش



را حساب کنید.

حل.

در واکنش داده شده بایستی ۱ مول اتیلن (۲۸ گرم اتیلن) هیدروژن‌دار شود. از این رو ΔH° این واکنش

برابر با گرمای مبادله شده در ازای هیدروژن‌دار شدن ۲۸ گرم اتیلن است. برای حساب کردن این ΔH° ، نخست

گرمای وابسته به هیدروژن‌دار شدن ۱ گرم اتیلن را حساب می‌کنیم

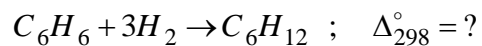
$$-6.85 \text{kJ} \div 1.4 \text{g} = -4.89 \text{kJg}^{-1}$$

از این رو

$$\Delta H_{298}^\circ = -4.89 \text{kJg}^{-1} \times 28 \text{g} = -137 \text{kJ}$$

تمرین. از هیدروژن دار کردن ۱/۵۶ گرم بنزن، ۴/۱۰ کیلوژول گرما در $25^{\circ}C$ آزاد می‌شود (واکنش دهنده‌ها و

محصول به حالت استاندارد هستند). ΔH° واکنش



را حساب کنید.

جواب: $[-205kJ]$

