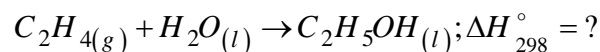


با استفاده از آنتالپیه‌های تشکیل:

گرماهای استاندارد تشکیل جمع‌آوری شده در جدولهای ترمودینامیکی، منبع بسیار مناسبی برای حساب

کردن آنتالپیه‌های استاندارد واکنشهای شیمیایی هستند. برای به دست آوردن قاعده‌ای جهت حساب کردن گرمای

واکنشها از روی آنها به یک مثال ساده توجه می‌کنیم



هرگاه نمودار شکل زیر را به خوبی بررسی کنیم، به آسانی قاعده خواسته شده را از آن به دست می‌آوریم. با شروع

از $\left[2C + 3H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \right]$ ، آن را از دو راه مطابق نمودار به تبدیل می‌کنیم. بر پایه قانون هس یا

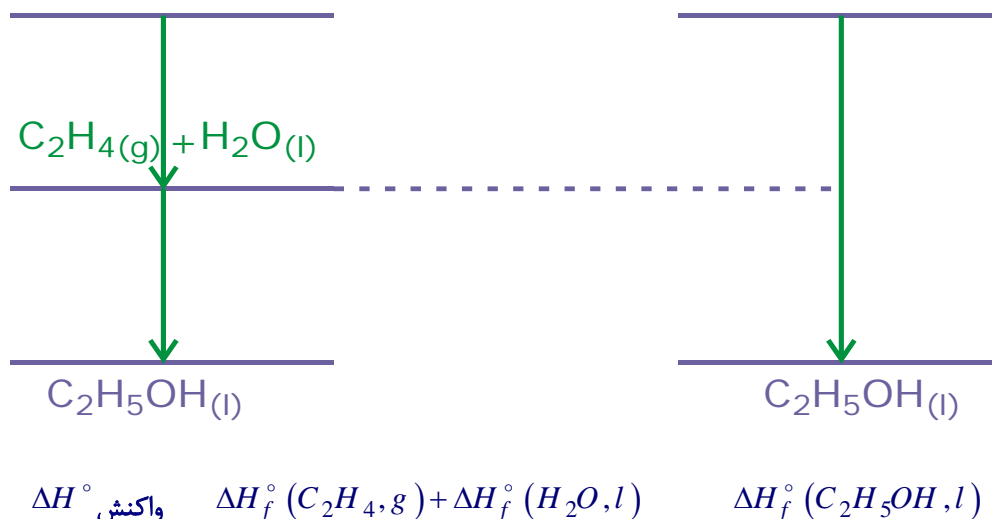
قانون اول ترمودینامیک مجموع آنتالپیه‌های شرکت‌کننده در دو راه با هم مساوی است، یعنی

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_4,g) + \Delta H_f^\circ(H_2O,l) + \Delta H^\circ_{\text{واکنش}} = \Delta H_f^\circ(C_2H_5OH,l)$$

از آنجا

$$\Delta H^\circ_{\text{واکنش}} = \Delta H_f^\circ(C_2H_5OH,l) - \left[\Delta H_f^\circ(C_2H_4,g) + \Delta H_f^\circ(H_2O,l) \right]$$





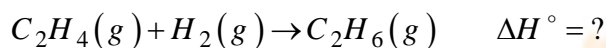
یک نمودار ساده برای حساب کردن گرمای واکنش از روی گرماهای تشکیل.

این تساوی همان قاعده دلخواه ما است. همانطور که دیده می‌شود، آنتالپی استاندارد واکنش برابر با مجموع آنتالپیهای استاندارد تشکیل محصولات منهای مجموع آنتالپیهای استاندارد واکنش‌دهنده‌ها است. اکنون در تساوی به دست آمده به جای آنتالپیهای استاندارد تشکیل، مقدارهای عددی آنها را از جدولهای ترمودینامیکی جایگزین می‌کنیم تا آنتالپی استاندارد واکنش در $298K$ به دست آید

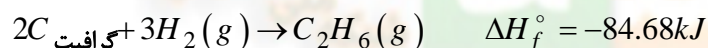
$$\Delta H_{298}^\circ = -277.69 - (+52.26) + (-285.83) = -44.12 kJ$$

همان‌طور که در مثال قبل دیدید، آنتالپی تغییر استاندارد برای یک واکنش را می‌توان از آنتالپیهای تشکیل

استاندارد مواد مرکب موجود در واکنش محاسبه کرد. برای مثال، تغییر آنتالپی استاندارد برای واکنش

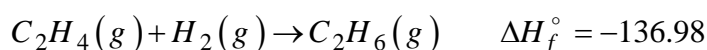
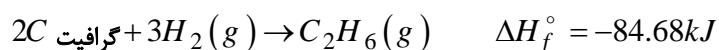
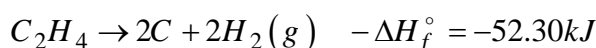


را می‌توان با استفاده از آنتالپیهای تشکیل استاندارد اتیلن، $C_2H_4(g)$ ، و اتان، $C_2H_6(g)$ محاسبه کرد:



اگر معادله اول را به صورت معکوس آن بنویسیم، معادله‌ای به دست می‌آید که تبدیل C_2H_4 به عناصر سازنده این

ترکیب را نشان می‌دهد. مقدار مناسب تغییر آنتالپی برای این معادله معکوس $-\Delta H_f^\circ(C_2H_4)$ یا $-52.30kJ$ خواهد بود. از جمع عناصر حاصل از تجزیه $C_2H_4(g)$ و یک مول $H_2(g)$ اضافی C_2H_6 به دست می‌آید. بنابراین معادله دوم را به صورت نشان داده شده است می‌نویسیم. حال اگر این دو معادله را با هم جمع کنیم معادله ترمودینامیکی مورد نظر به دست می‌آید:



بنابراین، ΔH° مورد نظر می‌شود $\Delta H_f^\circ(C_2H_6) - \Delta H_f^\circ(C_2H_4)$.

به طور کلی، مقدار ΔH° برای یک واکنش را می‌توان با تفریق مجموع آنتالپیهای تشکیل واکنش‌دهنده‌ها

از مجموع آنتالپیهای تشکیل محصولات واکنش به دست آورد:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{محصولات}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش‌دهنده‌ها})$$

استفاده از آنتالپیهای تشکیل برای به دست آوردن مقادیر ΔH :

۱. معادله شیمیایی واکنش را می‌نویسیم.

۲. برای این معادله رابطه زیر را می‌نویسیم.

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{محصولات}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش‌دهنده‌ها})$$

(الف) جمله (محصولات) $\sum \Delta H_f^\circ$ ، مجموع آنتالپیهای تشکیل استاندارد مواد مرکبی است که در طرف راست

معادله شیمیایی دیده می‌شود.

(ب) جمله (واکنش‌دهنده‌ها) $\sum \Delta H_f^\circ$ مجموع آنتالپیهای تشکیل استاندارد مواد مرکبی است که در طرف

چپ معادله شیمیایی دیده می‌شود.

برای به دست آوردن هر یک از این مجموعها، آنتالپی تشکیل استاندارد هر ماده مرکب را در عده مولها

ماده مرکب موجود در واکنش (که با ضریب مناسب معادله شیمیایی داده می‌شود) ضرب می‌کنیم. هیچ یک از

جملات آنتالپی عناصری را که در معادله شیمیایی به شکل پایدار در فشار 1 atm و دمای مرجع 25°C ظاهر

می‌شوند، دخالت نمی‌دهیم.

حرف بزرگ یونانی سیگما، \sum ، نشانه مجموع است. با معکوس کردن علامت (واکنش‌دهنده‌ها) $\sum \Delta H_f^\circ$

فرایندی را نشان می‌دهیم که در آن واکنش‌دهنده‌ها به عناصر سازنده آنها تجزیه می‌شوند. جمله

(محصولات) $\sum \Delta H_f^\circ$ تشکیل محصولات از این عناصر را نشان می‌دهد.

به هنگام استفاده از این روش برای تعیین مقادیر ΔH° دو نکته را باید در نظر داشته باشیم:

۱. آنتالپیهای تشکیل استاندارد برحسب کیلوژول بر مول داده می‌شوند. هر یک از مقادیر فهرست شده در جدول زیر

مربوط به تشکیل فقط یک مول ماده مرکب است. اگر بیشتر از یک مول (یا کمتر از یک مول) از ماده مرکب در

واکنش مورد نظر دخالت داشته باشد، مقدار ΔH_f° باید در عده مولهای مربوط ضرب شود.

آنتالپیهای تشکیل (kJ/mol) در 25°C و 1 atm

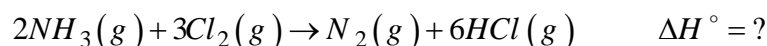
ΔH_f°	ماده مرکب	ΔH_f°	ماده مرکب	ΔH_f°	ماده مرکب
-۱۷۳/۲	$\text{HNO}_3(l)$	-۲۸/۰	$\text{CH}_3\text{NH}_2(g)$	-۱۲۷/۰	$\text{AgCl}(s)$
-۲۴۱/۸	$\text{H}_2(g)$	-۲۰/۱۲	$\text{CH}_2\text{OH}(g)$	-۱۶۶۹/۸	Al_2O_3

-۲۸۵/۹	$H_2O(l)$	-۲۳۸/۶	$CH_3OH(l)$	-۱۲۱۸/۰	$BaCO_3(s)$
-۲۰/۲	$H_2S(g)$	-۲۷۷/۶	$C_2H_5OH(l)$	-۵۸۸/۱	$BaO(s)$
-۶۰۱/۸۳	$MgO(s)$	-۱۱۰/۵	$CO(g)$	-۱۲۰۶/۹	$CaCO_3(s)$
-۴۱۱/۰	$NaCl(s)$	-۳۹۳/۵	$CO_2(g)$	-۶۳۵/۵	$CaO(s)$
-۱۱۳/۰	$NF_3(g)$	-۲۲۳/۰	$COCl_2(g)$	-۹۸۶/۵۹	$Ca(OH)_2(s)$
-۴۶/۱۹	$NH_3(g)$	+۸۷/۸۶	$CS_2(l)$	-۵۰۴/۱۷	$Ca_3P_2(s)$
-۳۶۵/۱	$NH_4NO_3(s)$	-۸۲۲/۲	$Fe_2O_3(s)$	-۹۱۳/۴	$CF_4(g)$
+۹۰/۳۷	$NO(g)$	-۳۶/۲	$HBr(g)$	-۷۴/۸۵	$CH_4(g)$
+۳۳/۸	$NO_2(g)$	-۹۲/۳۰	$HCl(g)$	+۲۲۶/۷	$C_2H_2(g)$
+۹/۲۵	$PH_3(g)$	+۱۳۰/۵	$HCN(g)$	+۵۲/۳۰	$C_2H_4(g)$
-۲۹۶/۹	$SO_2(g)$	-۲۶۹/۰	$HF(g)$	-۸۴/۶۸	$C_2H_6(g)$
-۳۴۸/۰	$ZnO(s)$	-۱۶۹/۰	$HgBr_2(s)$	+۴۹/۰۴	$C_6H_6(g)$
		+۲۵/۹	$HI(g)$	-۱۳۲/۰	$CH_3Cl(l)$

۲. آنتالپی تشکیل استاندارد یک عنصر در پایدارترین شکلی که در 1atm و دمای مرجع دارد، صفر است. هیچ

جمله‌ای برای عناصر، در مجموعهای (محصولات) $\sum \Delta H_f^\circ$ و (واکنش‌دهنده‌ها) $\sum \Delta H_f^\circ$ افزوده نمی‌شود.

واکنش زیر را در نظر بگیرید:



تغییر آنتالپی را به طریق زیر می‌توان محاسبه کرد:

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{محصولات}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش‌دهنده‌ها})$$

$$= 6\Delta H_f^\circ (HCl) - 2\Delta H_f^\circ (NH_3)$$

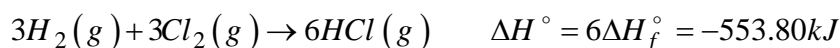
$$= (6\text{mol})(-92.30\text{kJ/mol}) - (2\text{mol})(-46.19\text{kJ/mol})$$

$$= -553.80\text{kJ} + 92.38\text{kJ} = -461.42\text{kJ}$$

درستی این محاسبه را می‌توان با جمع کردن معادله‌های گرمایشیمیایی مناسب امتحان کرد.

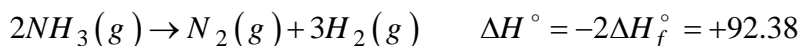
۱. چون واکنش $6\text{mol } HCl(g)$ تولید می‌کند، معادله آنتالپی تشکیل استاندارد یک مول $HCl(g)$ را در ۶ و

همچنین مربوط به $HCl(g)$ را در ۶ ضرب می‌کنیم:



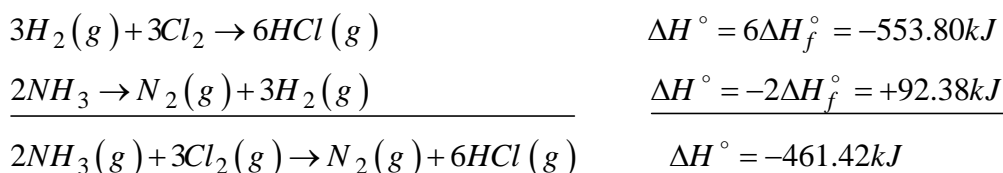
۲. در واکنش دو مول $NH_3(g)$ مصرف می‌شود. معادله تشکیل $NH_3(g)$ را در ۲ ضرب و معکوس می‌کنیم.

مقدار ΔH_f° مربوط به $NH_3(g)$ را نیز در ۲ ضرب می‌کنیم و علامت آن را تغییر می‌دهیم.



۳. این دو رابطه گرماشیمیایی را با هم جمع می‌کنیم و هیچ معادله جداگانه‌ای برای عناصری که در واکنش دخالت

دارند (N_2, Cl_2) در نظر نمی‌گیریم:

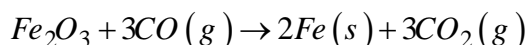


جملات « $3H_2(g)$ » در عمل جمع حذف می‌شوند. به طوری که ملاحظه می‌شود « $3Cl_2(g)$ » و « $N_2(g)$ » با

آنکه هیچ پیش‌بینی خاصی برای دخالت آنها به عمل نیامده است، در معادله نهایی دیده می‌شوند.

مثال.

با استفاده از آنتالپیهای تشکیل ΔH° واکنش زیر را محاسبه کنید:



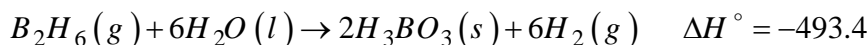
حل.

مقادیر لازم را از جدول به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum \Delta H_f^\circ (\text{محصولات}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش‌دهنده‌ها}) \\ &= 3\Delta H_f^\circ (CO_2) - [\Delta H_f^\circ (Fe_2O_3) + 3\Delta H_f^\circ (CO)] \\ &= (3mol)(-393.5kJ/mol) - [(1mol)(-822.2kJ/mol) + (3mol)(-110.5kJ/mol)] \\ &= -1180.5kJ + 1153.7kJ = -26.8kJ \end{aligned}$$

مثال.

داده‌های زیر مفروض است:



ΔH_f° مربوط به $H_3BO_3(s)$ برابر -1088.7 kJ/mol و ΔH_f° مربوط به $H_2O(l)$ برابر -285.9 kJ/mol است. آنتالپی تشکیل استاندارد B_2H_6 را محاسبه کنید.

حل.

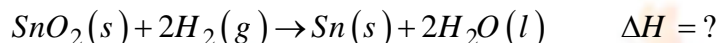
در این مورد، مقدار ΔH° برای واکنش معلوم و مقدار ΔH_f° برای یکی از واکنش‌دهنده‌ها مجهول است:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{محصولات}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{واکنش‌دهنده‌ها})$$

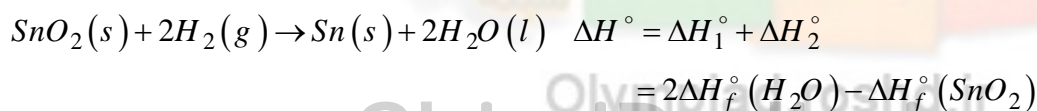
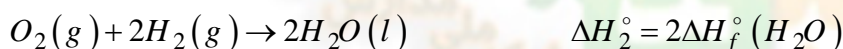
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2\Delta H_f^\circ (H_3BO_3) - [\Delta H_f^\circ (B_2H_6) + 6\Delta H_f^\circ (H_2O)] \\ -493.4 \text{ kJ} &= (2 \text{ mol})(-1088.7 \text{ kJ/mol}) - \\ &\quad [(1 \text{ mol})\Delta H_f^\circ (B_2H_6) + (6 \text{ mol})(-285.9 \text{ kJ/mol})] \\ -493.4 \text{ kJ} &= -2177.4 \text{ kJ} - [(1 \text{ mol})\Delta H_f^\circ (B_2H_6) - 1715.4 \text{ kJ}] \\ -493.4 \text{ kJ} &= -462.0 \text{ kJ} - (1 \text{ mol})\Delta H_f^\circ (B_2H_6) \\ \Delta H_f^\circ (B_2H_6) &= +31.4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

مثال.

می‌خواهیم با استفاده از آنتالپی استاندارد تشکیل، ΔH واکنش زیر را محاسبه کنیم:



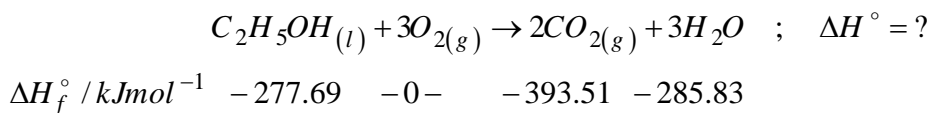
این واکنش را می‌توان واکنشی دو مرحله‌ای در نظر گرفت:



مثال.

حساب کردن ΔH_{298}° یک واکنش

با استفاده از آنتالپیه‌های استاندارد تشکیل داده شده، آنتالپی استاندارد واکنش زیر را در $298K$ حساب کنید.

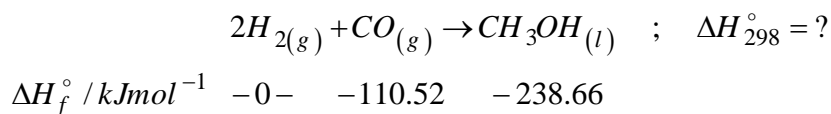


حل.

از معادله استفاده می‌کنیم

$$\Delta H_{298}^\circ = [2 \times (-393.51) + 3 \times (-285.83)] - [-277.69 + 3 \times 0] = -1366.82 kJ$$

تمرین. با استفاده از آنتالپیه‌های استاندارد تشکیل داده شده، آنتالپی استاندارد واکنش زیر را در $298K$ حساب کنید.



جواب: $[-128.14 kJ]$



Olympiad Roshd

www.ShimiPedia.ir