

ترمودینامیک شیمیایی

دانش مطالعه تبدیل شکل‌های مختلف انرژی به یکدیگر و راه‌های انتقال آن **ترمودینامیک** نام دارد و شاخه‌ای از شیمی که تغییرات انرژی گرمایی در واکنش‌های شیمیایی را بررسی می‌کند **ترموشیمی** نامیده می‌شود.

انرژی و ذرات سازنده ماده: ذرات سازنده یک ماده همواره در حال حرکت و جنبش‌اند بنابراین دارای انرژی جنبشی هستند... به حرکت‌های نامنظم ذرات **حرکت‌های گرمایی** می‌گویند. حرکت‌های ذرات شامل حرکت انتقالی، چرخشی و ارتعاشی است. مجموع انرژی جنبشی ذرات سازنده یک ماده، **گرمای آن ماده** نامیده می‌شود و با یکای ژول و کالری سنجیده می‌شود. هر کالری برابر ۴/۱۸ ژول و هر کیلو کالری برابر ۴/۱۸ کیلو ژول است.

به میانگین انرژی جنبشی ذرات یک ماده **دمای آن ماده** می‌گویند و با یکای درجه سلسیوس و کلوین سنجیده می‌شود. دمای یک ماده معیاری از میزان گرمی و سردی آن ماده است.

$$K = \dot{C} + 273$$

ظرفیت گرمایی: مقدار گرمایی است که دمای جسم را یک درجه سلسیوس افزایش دهد و به مقدار ماده بستگی دارد.

ظرفیت گرمایی ویژه: مقدار گرمایی است که دمای یک گرم جسم را یک درجه سلسیوس افزایش دهد و به مقدار ماده بستگی ندارد.

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

$$q = mc \Delta \theta \quad \rightarrow \quad C = \frac{q}{m \Delta \theta}$$

ظرفیت گرمایی مولی: مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک مول ماده به اندازه یک درجه سلسیوس

$$C_M = \frac{q}{m/M \Delta \theta}$$

جرم مولی. ظرفیت گرمایی ویژه = ظرفیت گرمایی مولی

تمرین:

۱- مقدار ۱۵g از یک نمونه از فلز طلا (با ظرفیت گرمایی مولی برابر با $25/4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$) حرارت داده می شود تا از دمای $16/1 \text{ C}^{\circ}$ به دمای $49/3 \text{ C}^{\circ}$ برسد. مقدار گرمای جذب شده توسط طلا را محاسبه کنید

$$AU = 197 \text{ g/mol} \quad q = 64/2 \text{ J}$$

۲- یک قطعه فلز آهن به جرم ۲۵g و دمای $14/4 \text{ C}^{\circ}$ در تماس با یک قطعه طلا به جرم ۲۵g و دمای C° قرار گرفته

$$\text{است؟} \quad \text{C آهن} = 0/451 \quad \text{C طلا} = 0/129$$

الف) با فرض این که هیچ گرمایی توسط سامانه از دست نرفته باشد دمای نهایی آهن را تعیین کنید. ب) فلز آهن چه مقدار گرمابه دست آورده است؟ ج) فلز طلا چه مقدار گرما از دست داده است؟

۳- با توجه به جدول ظرفیت گرمایی ویژه داده شده مشخص کنید اگر به اجسام زیر که دارای جرم یکسانند، یک اندازه انرژی گرمایی بدهیم کدام یک تغییر دمای بیشتری پیدا می کند.

ماده	ظرفیت گرمایی ویژه ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$)
آب	۴/۱۸۴
آلومینیم	۰/۹۰۲
آب دریا	۳/۹۰۰
جیوه	۰/۱۵

۴- با 45 KJ انرژی دمای چند کیلوگرم آب، 10 C° افزایش میابد؟ (ظرفیت گرمایی ویژه آب برابر است با $4/18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$)

سوالهای چهار جوابی:

۱- نوعی انرژی است که به حرکت ذره های تشکیل دهنده ماده بستگی دارد.

(۱) انرژی پتانسیل (۲) انرژی شیمیایی (۳) انرژی گرمایی (۴) هر سه

۲- شاخه ای از ترمودینامیک است که گرما و انتقال انرژی در واکنشهای شیمیایی را مورد بررسی قرار می دهد.

(۱) ترموشیمی (۲) سینتیک (۳) الکتروشیمی (۴) بیوشیمی

۳- مطالعه ی انرژی گرمایی در طی یک و بررسی تغییرات آن و تأثیری که بر حالت ماده دارد موضوع ترموشیمی است.

(۱) کمی - تغییر فیزیکی (۲) کیفی - تغییر فیزیکی

(۳) کمی و کیفی - واکنش شیمیایی (۴) کمی و کیفی - تغییر فیزیکی

۴- حرکت های نامنظم ذره های سازنده ی یک ماده را می گویند .

(۱) حرکت براونی (۲) حرکت الکترونی (۳) حرکت گرمایی (۴) حرکت چرخشی

۵- کدام عبارت نادرست است ؟

(۱) دمای هر جسم معیاری از درجه ی گرمی آن است .

(۲) هنگام تبدیل بخار آب به باران ، مقداری گرما جذب می شود .

(۳) تفاوت دمای دو جسم ، نشانگر تفاوت انرژی جنبشی ذره های آنهاست.

(۴) انرژی گرمایی ، نوعی انرژی است که به حرکت ذره های ماده بستگی دارد.

۶- مقدار گرمای مورد نیاز برای بالا بردن دمای یک گرم آب خالص به اندازه 10°C می باشد .

(۱) 1 cal -۲ (Kcal) 1 Cal -۳ 1 J -۳ 1 KJ - ۴

۷- ژول انرژی لازم برای بالا بردن کتابی به جرم به ارتفاع از سطح زمین تعریف می شود.

(۱) ۱۰ کیلوگرم - ۱۰ سانتی متر (۲) ۱ کیلوگرم - ۱ سانتی متر

(۳) ۱ کیلوگرم - ۱۰ سانتی متر (۴) ۱۰ کیلوگرم - ۱ سانتی متر

۸- یکای $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ مربوط به کدام یک از عبارتهای زیر می باشد ؟

(۱) مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک مول ماده به اندازه 1°C می باشد.

(۲) مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک گرم ماده به اندازه 1°C می باشد.

(۳) مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک ماده به اندازه 1°C می باشد.

(۴) هر سه مورد

۹- از بین یکاهای زیر کدام یک کوچکتر است ؟

(۱) J و KJ (۲) cal و Cal

(۳) KJ و Cal (۴) cal و J

۱۰- کدام یک از کمیت‌های زیر به جرم ماده بستگی دارد؟

(۱) ظرفیت گرمایی ویژه (۲) ظرفیت گرمایی مولی (۳) ظرفیت گرمایی (۴) هر سه

۱۱- ظرفیت گرمایی ویژه آب

(۱) درحالت جامد و مایع برابر است (۲) درحالت جامد بیشتر از مایع است

(۳) در حالت مایع بیشتر از جامد است (۴) در حالت گاز بیشتر از مایع است

۱۲- دو لیوان آب سرد دارای ۱۰۰ میلی لیتر آب می باشند و دمای ظرف اول 50°C و ظرف دوم 60°C می باشد در

اینصورت کدام گزینه درست است؟

(۱) میانگین سرعت حرکت مولکولهای آب در هر دو لیوان برابر است

(۲) ظرفیت گرمایی آب در هر دو لیوان تقریباً برابر است

(۳) انرژی گرمایی آب در لیوان اول بیشتر از لیوان دوم است

(۴) ظرفیت گرمایی ویژه برای لیوان اول بیشتر از لیوان دوم است

۱۳- دو لیوان یکی دارای 50 ml آب و دیگری دارای 100 ml آب می باشند و دمای آب در هر دو لیوان برابر است در این

صورت

(۱) انرژی گرمایی در هر دو لیوان برابر است

(۲) میانگین سرعت حرکت مولکولهای آب در هر دو لیوان برابر است

(۳) ظرفیت گرمایی آب در هر دو لیوان برابر است

(۴) ظرفیت گرمایی لیوان دوم بیشتر از لیوان اول است

۱۴- ظرفیت گرمایی ویژه سرب $0.129\text{ g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ است . چند ژول گرما لازم است تا دمای 200 g سرب را از $22/25$

به دمای $27/25^{\circ}\text{C}$ برساند؟

۴۱۸۴ (۴)

۴۱۸/۴ (۳)

۲۰۹ (۲)

۱۲۹ (۱)

۱۵- ظرفیت گرمایی $100g$ آب چقدر است؟ (ظرفیت گرمایی ویژه آب $4/184 J.g^{-1}.C^{-1}$ می باشد)

(۱) $2/0.92$ (۲) $0/20.92$ (۳) $4/184$ (۴) $4/184$

۱۶- ظرفیت گرمایی ویژه نیکل $1/444 J.g^{-1}.C^{-1}$ است. اگر $72/2 J$ گرما به نمونه ای از نیکل به

جرم $10g$ که در دمای 10 درجه سانتی گراد است بدهیم دمای نهایی آن چقدر خواهد شد؟

(۱) 15 (۲) 25 (۳) 30 (۴) 40

سامانه و محیط پیرامون آن:

به بخشی از جهان که برای مطالعه انتخاب می شود، سامانه می گویند. هنگامی که سامانه مشخص شد، هر چیز دیگری که پیرامون آن باشد محیط آن سامانه می نامند. خواص قابل اندازه گیری سامانه مثل حجم، فشار و دما را خواص ترمودینامیکی سامانه می نامند.

خواص ترمودینامیکی دو نوعند ۱- خواص مقداری: خواصی است که به مقدار ماده وابسته است مانند جرم، حجم، گرما، ظرفیت گرمایی، انرژی درونی

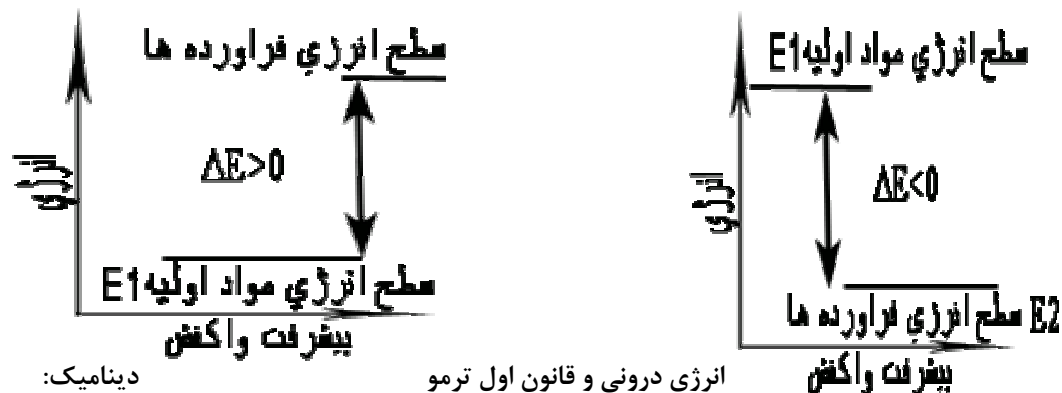
۲- خواص شدتی: خواصی است که به مقدار ماده بستگی ندارد مانند دمای ذوب و جوش، فشار، دما چگالی، رنگ، غلظت ظرفیت گرمایی ویژه، ظرفیت گرمایی مولی.

جریان انرژی در سامانه:

هر ذره دارای انرژی جنبشی و پتانسیل است. مجموع این انرژیها برای ذرات تشکیل دهنده سامانه انرژی درونی سامانه نامیده می شود. در یک سیستم شیمیایی تغییر انرژی درونی ΔE عبارت است از:

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

باید توجه داشت که تغییر انرژی در سامانه با تغییر انرژی محیط اطراف آن همراه است. به عبارت دیگر کل انرژی جهان ثابت است. بنابراین هر تغییر در انرژی یک سامانه با تغییر دیگری در محیط متعادل می شود. اگر انرژی یک سامانه کاهش یابد انرژی محیط پیرامون آن افزایش می یابد و برعکس. نمودارهای تغییر انرژی درونی مطابق زیر است.



اگر برای انجام فرآیندی مسیرهای متفاوتی وجود داشته باشد، تغییر انرژی درونی سامانه در تمام مسیرها یکسان است و فقط به حالت آغازی و پایانی سامانه وابسته است بنابراین این انرژی درونی یک سامانه تابع حالت است.

قانون اول ترمودینامیک (قانون پایستگی انرژی):

انرژی نه بوجود می آید و نه از بین می رود، بلکه از شکلی به شکل دیگر تغییر می کند. انرژی درونی یک سامانه می تواند به صورت یکی از حالت های زیر تغییر کند:

۱- از طریق بدست آوردن یا از دست دادن گرما (q) که در اینصورت

$$\Delta E = +q, -q$$

۲- از طریق انجام کار توسط محیط بر روی سامانه و یا سامانه بر روی محیط که در اینصورت:

$$\Delta E = +w, -w$$

۳- از طریق مبادله ی گرما و کار با محیط خارج هر دو در یک زمان که در اینصورت:

$$\Delta E = w + q$$

نتیجه اینکه کار و گرما انواع متفاوت انرژی هستند که به هم تبدیل می شوند. ΔE می تواند مثبت و هم منفی باشد.

منفی بودن به معنای گرماده بودن و یا انجام کار توسط سامانه روی محیط است. مثبت بودن به معنای گرماگیر بودن

و یا انجام کار توسط محیط بر روی سامانه است.

تمرین:

۱- تغییرات انرژی درونی سیستم را وقتی که سیستم 1 kJ گرما از دست داده و 4 kJ کار روی سیستم انجام شده است

حساب کنید.

۲- از سوختن ۱/۲ کربن در اکسیژن لازم تقریباً ۳۹/۳ کیلو ژول گرما در دمای ثابت و فشار یک اتمسفر حاصل می‌شود، گرمای واکنش سوختن و مقدار ΔE آن را تعیین کنید.

۳- اگر سامانه‌ای با انرژی درونی E_1 مقدار ۶۰۰ ژول گرما جذب کند و مقدار ۴۵۰ ژول کار بر روی محیط انجام دهد اغییر انرژی در این سامانه چقدر است؟

۴- مقدار ۴ کیلو ژول گرما به مقدار معینی هوا اضافه می‌شود مقدار ΔE را برای هوا تعیین کنید، در صورتی که:
الف) هیچ کاری توسط هوا انجام نشده باشد

ب) هوا منبسط شده و مقدار نیم کیلو ژول کار انجام شود.

پ) مقدار یک کیلو ژول کار بر روی هوا انجام می‌شود.

۵- یک سامانه با حجم ۲۵ لیتر مقدار ۱ کیلوژول گرما جذب می‌کند. مقدار ΔE سامانه را در حالت‌های زیر تعیین کنید:

الف) گرما توسط سامانه در حجم ثابت جذب می‌شود.

ب) سامانه تحت فشار یک اتمسفر و حجم ۲۸/۹۵ لیتر منبسط می‌شود.

پ) سامانه تحت فشار ۰/۵۶ اتمسفر و حجم ۴۲/۶۳ لیتر منبسط می‌شود.

کار ناشی از تغییر حجم:

وقتی گازی منبسط می‌شود بر روی محیط خود کار انجام می‌دهد. این نوع کار را کار انبساطی می‌گویند چون این

نوع کار ناشی از افزایش حجم است. وقتی حجم گاز کم می‌شود محیط بر روی سامانه کار انجام می‌دهد (کار

انقباضی). در هر دو حالت مقدار $p\Delta v$ کار انجام شده توسط سامانه در فشار ثابت است. کار $p\Delta v$ می‌تواند توسط

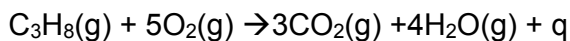
واکنش شیمیایی که حجم آن در ضمن واکنش افزایش و یا کاهش می‌یابد صورت گیرد در این صورت:

$$w = - p \cdot \Delta v$$

(حالت اول) وقتی تعداد مول گازهای فرآورده بیش از تعداد مول گازهای واکنش دهنده باشد:

$$\Delta v > 0 \rightarrow w < 0:$$

مانند واکنش زیر که در یک سیلندر با پیستون متحرک انجام می‌شود. در این صورت:



$$\Delta v > 0 \rightarrow w = -p\Delta v < 0$$

$$q < 0 \rightarrow \Delta E = q + w < 0$$

(حالت دوم) وقتی تعداد مول گازهای فرآورده مساوی با تعداد مول گازهای واکنش دهنده باشد:

$$\Delta V = 0 \rightarrow w = 0$$

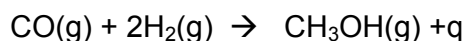
مانند سوختن متان در یک سیلندر مجهز به پیستون در این صورت:



$$\Delta v = 0 \rightarrow w = -p\Delta v = 0$$

$$q < 0 \rightarrow \Delta E = q + w < 0$$

(حالت سوم) وقتی تعداد مول گازهای فرآورده کمتر از تعداد مول گازهای واکنش دهنده باشد مانند انجام واکنش



مقابل در ظرف بالا در این صورت

$$\Delta v < 0 \rightarrow w = -p\Delta v > 0$$

$$q < 0 \rightarrow \Delta E = q + w$$

نکته: چون در واکنش های شیمیایی معمولاً گرمای مبادله شده بیشتر از کار انجام شده است، معمولاً ΔE هم علامت q

است.

واکنش های شیمیایی به دو روش انجام می شوند

$$\Delta v = 0 \rightarrow w = 0 \quad \Delta E = q_v \quad \text{۱- در حجم ثابت در این صورت:}$$

$$\Delta v = 0 \quad \Delta E = q + w \rightarrow q_p = \Delta E - w = \Delta H \quad \text{۲- در فشار ثابت در این صورت:}$$

به گرمای واکنش در فشار ثابت (q_p)، آنتالپی واکنش (ΔH) می گویند.

آنتالپی یک تابع حالت است:

آنتالپی عبارت است از تغییر انرژی یک سامانه در فشار ثابت. آنتالپی یک تابع حالت است و تغییرات آن فقط به حالت

آغازی و پایانی فرآیند بستگی دارد و با ΔH نشان داده می شود.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \text{واکنش دهنده ها} - H - \text{فرآورده ها} = \Delta H$$

آنتالپی مربوط به مبادله انرژی همراه با انجام کار توسط سیستم روی محیط پیرامون یا برعکس است (در فشار ثابت) و مقدار آن با تغییر انرژی درونی تفاوت دارد. (به اندازه $P\Delta V$)

در یک واکنش گرماده، گرما آزاد می‌شود و آنتالپی سامانه کاهش می‌یابد $\Delta H < 0$ مانند سوختن متان و در یک واکنش گرماگیر، گرما وارد سامانه می‌شود و آنتالپی سامانه افزایش می‌یابد $\Delta H > 0$ مانند ذوب شدن یخ

تمرین:

یک سیستم با حجم ۲۵ لیتر، مقدار ۱kj گرما جذب می‌کند. مقدار ΔE سیستم را در حالت‌های زیر محاسبه کنید.

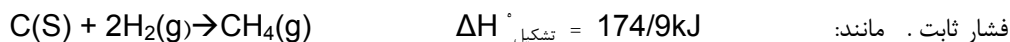
الف) اگر گرما در حجم ثابت توسط سیستم جذب شود.

ب) اگر سیستم در فشار ۱ atm منبسط شود و به حجم ۹۵ لیتر برسد.

ج) اگر سیستم منبسط شود در فشار ۰/۵ atm و به حجم ۳۶ لیتر برسد

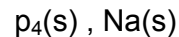
برخی از تغییر آنتالپی های مهم :

۱- آنتالپی تشکیل (تشکیل ΔH°): مقدار گرمای مبادله شده به ازای تشکیل یک مول ماده از عنصرهای سازنده اش در



آنتالپی تشکیل ممکن است مثبت یا منفی باشد (تشکیل شدن گرماگیر یا گرماده باشد)، ولی اکثراً منفی است آنتالپی

تشکیل پایدارترین دگر شکل یک عنصر در حالت استاندارد صفر در نظر گرفته شده است مانند: $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$,



۲- آنتالپی استاندارد سوختن (سوختن ΔH°):

گرمای حاصل از سوختن یک مول ماده در مقدار کافی اکسیژن خالص در فشار ثابت را آنتالپی سوختن می‌نامند. مثلاً

از سوختن یک مول متان $802/7\text{KJ}$ گرما آزاد می‌شود. (منفی)

تمرین:

وقتی یک مول CH_4 در فشار ثابت می‌سوزد مقدار 890KJ انرژی گرمایی تولید می‌کند. اگر $1/5$ گرم از گاز متان

در فشار ثابت بسوزد مقدار گرمای آزاد شده را محاسبه کنید.

۳- آنتالپی استاندارد ذوب ($\Delta H^\circ_{\text{ذوب}}$): مقدار گرمای لازم برای ذوب شدن یک مول ماده را آنتالپی ذوب آن ماده

می نامند. مثلاً برای ذوب کردن یک مول نفتالن $18/98\text{kJ}$ گرما لازم است. (مثبت)

۴- آنتالپی استاندارد تبخیر ($\Delta H^\circ_{\text{تبخیر}}$): تغییر آنتالپی فرایند تبخیر یک مول مایع در دمای جوش آن را آنتالپی

تبخیر می گویند (مثبت)

۵- آنتالپی استاندارد تصعید ($\Delta H^\circ_{\text{تصعید}}$):

تغییر آنتالپی فرآیند تصعید یک مول ماده را آنتالپی تصعید می نامند. یک مول یخ خشک در فشار معمولی مستقیماً

به گاز CO_2 تبدیل می شود و $25/2\text{kJ}$ گرما می گیرد. (مثبت)

۶- متوسط آنتالپی پیوند:

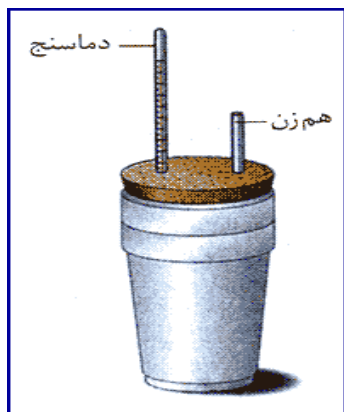
اتمهای H در مولکول H_2 توسط پیوند کووالانسی به هم متصل شده اند. برای شکستن این پیوند باید انرژی مصرف

شود. به مقدار انرژی لازم برای شکستن یک مول پیوند انرژی تفکیک پیوند یا آنتالپی پیوند می گویند. (مثبت)

$$\Delta H_{\text{H-H}} = 435\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

این مقدار برای مولکول H_2 برابر 435kJ/mol است.

تعیین آنتالپی واکنشهای شیمیایی :



گرمای یک واکنش را می توان به روش مستقیم یا غیر مستقیم تعیین کرد. در روش مستقیم باید مقداری از واکنش

دهنده ها را در شرایط مناسب بر هم اثر داد و گرمای حاصل را توسط گرماسنج اندازه گرفت. در این روش از گرماسنج

لیوانی برای اندازه گیری گرمای واکنش در فشار ثابت (ΔH°) و از گرماسنج بمبی برای اندازه گیری گرمای واکنش در

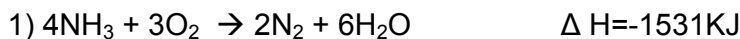
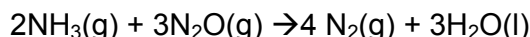
حجم ثابت (ΔE) استفاده می‌شود. گرمای بسیاری از واکنش‌ها را نمی‌توان به طور مستقیم اندازه‌گیری کرد چون در شرایط سختی انجام می‌شوند. گرمای چنین واکنش‌هایی را از روش غیرمستقیم محاسبه می‌کنند.

روشهای غیرمستقیم تعیین آنتالپی واکنش:

۱- استفاده از قانون هس

بر طبق قانون هس «اگر یک واکنش جمع دو یا چند واکنش دیگر باشد، ΔH واکنش کلی مجموع مقادیر ΔH همه ی واکنشهای تشکیل دهنده آن است.

مثال: ΔH واکنش زیر را به کمک ΔH واکنش‌های داده شده بدست آورید



پاسخ: چون معادله مورد نظر دارای ۲ مول NH_3 در طرف چپ است معادله ی اول را بر ۲ تقسیم می‌کنیم.

ΔH معادله اول هم بر ۲ تقسیم می‌شود. معادله دوم و ΔH آن را در ۳ ضرب می‌کنیم تا ضریب N_2O با

ضریب معادله ی مورد نظر یکی شود. برای حذف $3\text{H}_2\text{O}$ از سمت چپ باید معادله سوم را در ۳ ضرب کرده و سپس آن را وارونه کنیم. ΔH آن هم قرینه و ۳ برابر می‌شود.

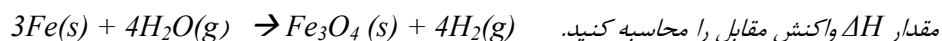
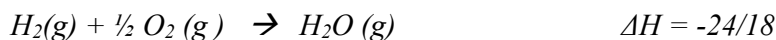
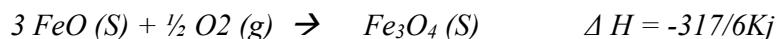
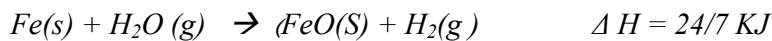


این معادله‌ها و ΔH های آن را با هم جمع می‌کنیم. موارد مشابه را از دو طرف حذف می‌کنیم.



تمرین:

۱- با در دست داشتن معادله های زیر:



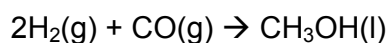
۲- با استفاده از آنتالپی های استاندارد تشکیل

آنتالپی یک واکنش را می توان به کمک آنتالپی های استاندارد تشکیل از رابطه زیر محاسبه کرد.

(مجموع آنتالپی تشکیل واکنش دهنده ها) - (مجموع آنتالپی تشکیل فراورده ها) = واکنش ΔH

مثال: به کمک آنتالپی های تشکیل داده شده آنتالپی واکنش داده شده را محاسبه کنید

ماده	ΔH تشکیل [°] (KJmol ⁻¹)
CO(g)	-111
CH ₃ OH(l)	-239

(تشکیل واکنش دهنده ها) ΔH - (تشکیل فراورده ها) ΔH = واکنش ΔH

$$\Delta H = -239 - (-111 + 0) = -128 \text{ kJmol}^{-1}$$

۳- استفاده از آنتالپی پیوند...

در یک واکنش شیمیایی برخی پیوندها در واکنش دهنده ها شکسته می شوند و پیوندهای تازه ای در فرآورده ها

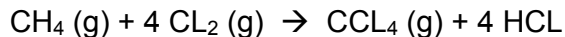
تشکیل می شود. می دانید که شکستن پیوندها گرماگیر و تشکیل پیوندها گرماده است بنابراین:

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = \Delta H_{\text{شکستن پیوندها}} + \Delta H_{\text{تشکیل پیوندها}}$$

همچنین می توان نوشت:

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = \{ \text{مجموع انرژی پیوندهای تشکیل شده} \} - \{ \text{مجموع انرژی پیوندهای شکسته شده} \}$$

مثال: اگر متان با گاز کلر واکنش دهد یکی از فرآورده ها کربن تتراکلرید است. با استفاده از جدول انرژی پیوند ΔH واکنش را محاسبه کنید و تعیین کنید واکنش گرماده است یا گرماگیر.



پیوند	انرژی پیوند KJ
C-H	۴۱۵
C-Cl	۳۹۲
Cl-Cl	۲۴۰
H-Cl	۴۳۱

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = [(4 \times 415) + (4 \times 240)] - [(4 \times 392) + (4 \times 431)]$$

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = -420 \text{ KJ}$$

واکنش گرماده است چون ΔH منفی بدست آمده است.

تمرین:

۱ - حالت استاندارد ترمودینامیکی پایدارترین شکل ماده خالص در فشار و دمای و در حالت محلول

غلظت تعریف می شود.

(۱) 1 atm ، صفر درجه، ۱ گرم بر لیتر (۲) 10 atm ، صفر درجه، ۱ گرم بر لیتر

(۳) 1 atm ، ۲۵ درجه، ۱ مول بر لیتر (۴) 10 atm ، ۲۵ درجه، ۱ مول بر لیتر

۲- کدام یک از آنتالپی های زیر می تواند هم مقداری مثبت و هم مقداری منفی باشد؟

(۱) آنتالپی تشکیل (۲) انتالپی پیوند (۳) آنتالپی ذوب (۴) آنتالپی تبخیر

۲- کدامیک از آنتالپی های زیر می تواند فقط مقداری منفی باشد؟

(۱) آنتالپی تشکیل (۲) انتالپی پیوند (۳) آنتالپی سوختن (۴) آنتالپی تصعید

۳- آنتالپی تشکیل در کدام گونه زیر صفر است؟

(۱) $Na(g)$ (۲) $H_2O(g)$ (۳) $NH_3(g)$ (۴) $Hg(l)$

۴- تغییر انتالپی در معادله $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ معادل کدام گزینه می باشد؟

(۱) آنتالپی تشکیل (۲) انتالپی پیوند (۳) آنتالپی تبخیر (۴) آنتالپی تصعید

۵- تغییر انتالپی در کدام مورد برابر آنتالپی پیوند است؟

(۱) $2 HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$ (۲) $O_2 \rightarrow 2 O$

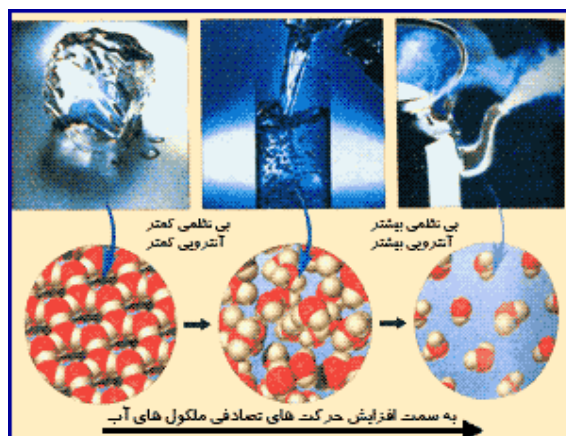
(۳) $H_2O(S) \rightarrow H_2O(g)$ (۴) $2O_2 \rightarrow 4 O$

۶- تغییر انتالپی در کدام مورد زیر معادل گرمای تشکیل مولی است؟

(۱) $H_2 + Cl \rightarrow HCl + H$ (۲) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$

(۳) $H + Cl \rightarrow HCl$ (۴) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$

آنتروپی و تعیین جهت پیشرفت واکنش ها:



مقدار بی نظمی یک سیستم یا بی نظمی مولکولی را آنتروپی می نامند. آنتروپی را با حرف «S» نشان می دهیم. واضح است که هرچه جنبش های مولکولی و میزان پراکندگی مولکول ها بیشتر باشد آنتروپی بیشتر است پس آنتروپی :

گاز < محلول < مایع < جامد

تغییر آنتروپی هم یک تابع حالت است. تغییر آنتروپی یک سامانه را می توان به صورت زیر نوشت :

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

عوامل موثر بر تغییر آنتروپی یک سامانه عبارتند از

- ۱- حالت فیزیکی مواد: آنتروپی: گاز < محلول < مایع < جامد
- ۲- دما: افزایش دما سبب افزایش تعداد حرکت های تصادفی ذرات می شود و آنتروپی افزایش می یابد.
- ۳- حجم: با افزایش حجم سامانه گازی شکل درجات آزادی ذرات بیشتر شده و تعداد حرکت های تصادفی افزایش می یابد و آنتروپی زیاد می شود.
- ۴- تغییر تعداد مولهای گاز در یک سامانه: با افزایش تعداد مولهای گاز در یک سامانه تعداد حرکات تصادفی بیشتر و آنتروپی زیادتر می شود.
- ۵- در یک ماده خالص: هرچه تعداد اتمها در مولکول و تعداد پیوندها بیشتر باشد درجات آزادی بیشتر و آنتروپی افزایش می یابد.

قانون دوم ترمودینامیک: هر تغییر خود به خودی با افزایش آنتروپی همراه است.

در پیشرفت خود به خودی یک فرآیند دو عامل زیر دخالت دارند:

۱) کاهش سطح انرژی درونی مواد موجود در سامانه (گرماده بودن) $\Delta H < 0$

۲) افزایش میزان بی‌نظمی یا آنتروپی سامانه $\Delta S > 0$

بنابراین فرایندهایی که در آنها هر دو عامل مساعدند همواره خود به خودی هستند ولی برای تعیین پیشرفت خود به

خودی واکنشهایی که در آنها یک عامل مساعد و دیگری نا مساعد است باید از انرژی آزاد گیبس استفاده کرد. انرژی

آزاد (G) مقدار انرژی در دسترس برای انجام یک فرایند تعریف می‌شود و کمیتی است که انتالپی و آنتروپی ر به هم

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

رابطه می دهد

در این رابطه T دما و بر حسب کلوین منظور می‌شود. برای خود به خودی بودن یک واکنش ΔG باید منفی شود. از

عوامل آنتروپی و انرژی درونی هر کدام اثر بیشتری داشته باشند واکنش را کنترل می کنند.

با در نظر گرفتن رابطه بالا در یک فرایند چهار حالت ممکن است بوجود آید:

۱- اگر $\Delta S > 0$ و $\Delta H < 0$ باشد ← پیش رفت واکنش خود به خود است

۲- اگر $\Delta S < 0$ و $\Delta H > 0$ باشد ← واکنش خود به خود پیشرفت نمی کند

۳- اگر $\Delta S > 0$ و $\Delta H > 0$ باشد ← واکنش در دمای بالا خود به خودی است

۴- اگر $\Delta S < 0$ و $\Delta H < 0$ باشد ← واکنش در دمای پایین خود به خودی است

مطالب فوق در جدول زیر خلاصه می‌شود

		ΔH / ΔS
+	-	+
خود به خودی فقط در دمای بالا	خود به خودی در همه دماها	
-	+	-
غیر خود به خودی در همه دماها	خود به خودی فقط در دمای پایین	

توجه: عواملی چون افزایش دما، افزایش حجم، افزایش تعداد ذره های موجود در سیستم و افزایش تعداد مولهای

گازی در فرآورده ها به افزایش بی‌نظمی سیستم و پیشرفت خود به خود واکنش کمک می کند.

تمرین:

(۱) برای کدامیک از فرایندهای زیر مقدارهای ΔE و ΔH دقیقا متفاوتند؟ چرا؟آ) ذوب شدن CO_2 جامد

ب) تصعید نفتالن جامد

پ) ترکیب CaO جامد با گاز CO_2 و تشکیل $CaCO_3$ جامدت) ترکیب گاز HCl و گاز NH_3 و تشکیل NH_4Cl جامدث) ترکیب گاز H_2 و گاز Cl_2 و تشکیل گاز HCl

(۲) شرط انجام خود به خودی یک واکنش و کامل بودن آن چیست؟

(۳) چرا واکنش $N_2O_4(g) + q \rightarrow 2NO_2(g)$ در یک دمای مناسب تا حدی خود به خود پیشرفت می‌کند؟

سوال‌های چهار جوابی:

۱- برای واکنشی که در حجم ثابت انجام می‌شود q برابر است با:

$$\Delta H \quad (۱) \quad \Delta E \quad (۲) \quad \Delta S \quad (۳) \quad w \quad (۴)$$

۲- برای واکنشی که در فشار ثابت انجام می‌شود q برابر است با:

$$\Delta E \quad (۱) \quad \Delta S \quad (۲) \quad \Delta H \quad (۳) \quad \Delta V \quad (۴)$$

۳- در ترمودینامیک به فرآیندی که در آن q برابر باشد فرآیند می‌گویند.

(۱) صفر- بی دررو (۲) بی نهایت - بی دررو

(۳) صفر - کامل (۴) بی نهایت - کامل

۴- راز تهیه ی برف مصنوعی در معادله ی $\Delta E = q + W$ نهفته است و دستگاه سازنده ی برف دارای با

فشار اتمسفر است که پس از خروج به هوای بیرون به سرعت انبساط می‌یابد به طوری که تقریباً بین

سامانه و محیط صورت نمی‌گیرد.

(۱) هوای فشرده - یک - مبادله ی کار

۲) هوای فشرده و بخار آب - یک - مبادله ی گرمایی

۳) هوای فشرده و بخار آب - ۲۰ - مبادله ی گرمایی

۴) بخار آب - یک - مبادله ی کار

۵- حل شدن کلسیم کلرید خشک در آب و آمونیوم نیترات در آب می باشد.

(۱) گرماگیر - گرماده (۲) گرماده - گرماگیر (۳) گرماگیر - گرماگیر (۴) گرماده - گرماده

۶- زنگ زدن یک ورقه آهنی در معرض هوا و یخ بستن آب یک رودخانه فرآیندی است که

(۱) در حجم ثابت انجام می شود و $\Delta H = q$ می باشد

(۲) در فشار ثابت انجام می شود و $\Delta H = q$ می باشد

(۳) در حجم ثابت انجام می شود و $\Delta E = q$ می باشد

(۴) در فشار ثابت انجام می شود و $\Delta E = q$ می باشد

۷- در واکنشی حجم سیستم از ۲ لیتر به ۵ لیتر افزایش یافته است در صورتی که واکنش در فشار ثابت ۱ اتمسفر

انجام شود کار انجام شده بر حسب $L.atm$ کدام است؟

(۱) +۳ (۲) -۳ (۳) +۵ (۴) -۵

۸- در واکنش سوختن اتان تغییر آنتالپی هنگامی که بخار آب تولید می شود نسبت به موقعی که آب در حالت مایع

تولید می شود ،

(۱) منفی تر است (۲) مثبت تر است

(۳) مساوی است (۴) نمی توان اظهار نظر کرد

۹- تغییر آنتروپی در کدام فرایند منفی است

(۱) واکنش زنگ زدن آهن (۲) مخلوط کردن دو گاز ایده آل (۳) تصعید کربن دی اکسید (۴) انحلال نمک در آب

۱۰- در فرایند تبخیر تغییرات ΔH و ΔS به ترتیب چگونه است؟

(۱) + و + (۲) - و + (۳) + و - (۴) - و -