

مبانی ترمودینامیک شیمیایی

دروني یک سیستم شامل جاذبه‌ها و دافعه‌های بین اتم‌ها، مولکول‌ها، یون‌ها، و ذرات بنیادی تشکیل‌دهنده سیستم، و انرژی جنبشی تمام بخش‌های آن است.

براساس قانون اول ترمودینامیک، انرژی داخلی یک سیستم منزوی ثابت است. مقدار واقعی E برای هر سیستم معلوم نیست و قابل محاسبه نیز نمی‌باشد. در نتیجه، ترمودینامیک فقط با تغییرات انرژی داخلی سر و کار دارد، و این تغییرات قابل اندازه‌گیری هستند.

حالت یک سیستم را می‌توان با مشخص کردن مقادیر خواصی مانند دما، فشار، و ترکیب اجزاء مشخص کرد. انرژی درونی یک سیستم، به حالت سیستم بستگی دارد نه به چگونگی رسیدن سیستم به آن حالت. در نتیجه، انرژی درونی را یک تابع حالت نامند. نمونه‌ای از یک گاز ایده‌آل را در نظر بگیرید که در دمای K ۱۰۰ و فشار ۱ جو، حجم ۱ L را اشغال کرده است (حالت A). در K ۲۰۰ و 5 atm (حالت B)، حجم نمونه ۴ L است. براساس قانون اول ترمودینامیک، انرژی درونی سیستم در حالت A، یعنی E_A ، ثابت است، و همین طور انرژی سیستم در حالت B، یعنی E_B .

به این ترتیب، تفاوت انرژی درونی دو حالت، یعنی ΔE ، نیز ثابت است و به مسیر اختیار شده بین حالت‌های A و B بستگی ندارد. فرقی نمی‌کند که گاز پیش از تغییر فشار گرم شود، یا پس از آن، یا در واقع کل تغییر طی چند مرحله صورت گیرد:

$$\Delta E = E_B - E_A$$

فرض کنید سیستمی در حالت آغازین داریم و انرژی درونی آن، E_i است. اگر سیستم از پیرامون انرژی جذب کند، q ، انرژی درونی آن به صورت زیر خواهد بود:

$$E_i + q$$

اگر این سیستم، بخشی از انرژی درونی خود را صرف انجام کار برروی پیرامون کند، w ، انرژی درونی سیستم در حالت پایانی، یعنی E_f ، به صورت زیر خواهد بود:

$$E_f = E_i + q - w$$

$$E_f - E_i = q - w$$

$$\Delta E = q - w \quad (1-19)$$

به خاطر سپردن علامت‌های قرار دادی این کمیت‌ها، مهم است:

ترمودینامیک، مطالعه تغییرات انرژی مربوط به تغییرات فیزیکی و شیمیایی است. یکی از جنبه‌های مهم قوانین ترمودینامیک شیمیایی آن است که ما را قادر می‌سازند تا بینیم آیا یک واکنش معین در شرایط مشخص، از لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیر است یا نه. واکنشی که به طور طبیعی می‌بل به انجام داشته باشد، خود به خود نام دارد. اصول ترمودینامیک را برای تعیین میزان پیشرفت یک واکنش خود به خود، یعنی موقعیت تعادل، نیز می‌توان به کاربرد.

ولی ترمودینامیک درباره سرعت یا مکانیسم یک واکنش خود به خود چیزی به ما نمی‌گوید. این پرسش‌ها، موضوع سینتیک شیمیایی (فصل ۱۴ را بینید) هستند. برخی از تغییرات خود به خود، با کندی بسیار انجام می‌شود. فرم پایدار کردن در شرایط معمولی، گرافیت است، نه الماس. در نتیجه، تغییر المسار به گرافیت از لحاظ ترمودینامیکی، خود به خود است. ولی این تغییر چنان آهسته است که در دما و فشار معمولی مشاهده نمی‌شود.

۱-۱۹ قانون اول ترمودینامیک

بسیاری از دانشمندان اوخر سده هیجدهم و اوایل سده نوزدهم میلادی، رابطه بین کار مکانیکی و گرمای را مطالعه کردند. ترمودینامیک، ریشه در این مطالعات دارد. در دهه ۱۸۴۰ روشن شد که:

۱- کار و گرمای هر دو جلوه یک طبقه‌بندی بزرگ‌تر به نام انرژی هستند.

۲- یک فرم انرژی را می‌توان به فرم دیگر آن تبدیل کرد.

۳- انرژی را نمی‌توان به وجود آورد یا از بین برد.

قانون اول ترمودینامیک، قانون بقای انرژی است: انرژی را می‌توان از یک صورت به صورت دیگر تبدیل کرد ولی نمی‌توان آن را به وجود آورد یا نابود ساخت. به بیان دیگر، انرژی کل جهان ثابت است.

در اعمال مفاهیم ترمودینامیکی، اغلب توجه خود را به تغییرات واقع شده در داخل مرز معین معطوف می‌داریم. بخشی از طبیعت که در داخل این مرز قرار می‌گیرد، سیستم نام دارد. بقیه طبیعت را پیرامون می‌نامیم. مثلاً مخلوطی از ترکیبات شیمیایی می‌تواند یک سیستم تشکیل دهد. ظرف واکنش و هر چیز دیگری در پیرامون سیستم، پیرامون را به وجود می‌آورند.

یک سیستم دارای انرژی درونی، E ، است که شامل تمام صورت‌های انرژی مربوط به آن سیستم می‌باشد. بخش‌های مهم انرژی

متر مکعب (m^3) بیان کنیم، حاصل ضرب PV به صورت زیر خواهد بود:

$$PV = (\text{N/m}^2)(\text{m}^3) = \text{N} \cdot \text{m}$$

نیوتن. متر (که ژول است) واحد کار به شمار می‌رود، زیرا کار به صورت نیرو (نیوتن) ضرب در فاصله (متر) تعریف می‌شود. همین طور، لیتر، جوّ نیز واحد کار است. اگر فشار ثابت بماند، کار انجام شده در ابساط از V_A به V_B برابر است با

$$w = P(V_B - V_A) = P \Delta V \quad (2-19)$$

اگر فرایند در حجم ثابت انجام گیرد، کار فشار - حجم انجام نخواهد شد، و $w = 0$ است. در نتیجه، در حجم ثابت معادله

$$\Delta E = q - w$$

به صورت

$$\Delta E = q, \quad (3-19)$$

در می‌آید که در آن، q گرمای جذب شده به وسیله سیستم در حجم ثابت است.

در شیمی، فرایندهای انجام شده در حجم ثابت، متداول‌تر از فرایندهای انجام شده در فشار ثابت هستند. اگر توجه خود را به کار فشار - حجم معطوف سازیم، کار انجام شده در فرایندهای فشار ثابت برابر با $P\Delta V$ است. به این ترتیب در فشار ثابت معادله

$$\Delta E = q - w$$

به این صورت در می‌آید

$$\Delta E = q_p - P \Delta V$$

یا، با تغییر آرایش،

$$q_p = \Delta E + P \Delta V \quad (4-19)$$

که در آن، q_p گرمای جذب شده به وسیله سیستم در فشار ثابت است.تابع ترمودینامیکی آنتالپی، H ، با معادله زیر تعریف می‌شود:

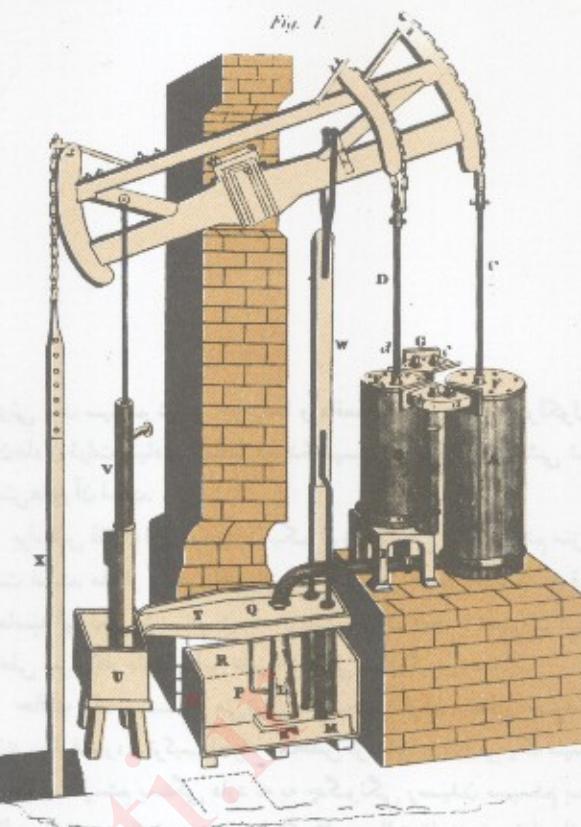
$$H = E + PV \quad (5-19)$$

بنابراین

$$q_p = \Delta H \quad (6-19)$$

گرمای جذب شده به وسیله واکنش که در فشار ثابت انجام گیرد برابر است با تغییر آنتالپی. آنتالپی، مانند انرژی درونی، تابع حالت سیستم است و مستقل از شیوه رسیدن به آن حالت می‌باشد. اعتبار قانون هیون براین واقعیت تجربی استوار است (بخش ۵-۵ را ببینید).

هنگام استفاده از یک بمب گرماسنج برای سنجش گرما (بخش ۳-۵ را ببینید).



ترمودینامیک یا مطالعه ماشین‌های بخار آغاز شد. ماشین بخار نشان داده شده در این تصویر، از نوع نخستین ماشین‌های اختیاع شده، توسط نیوکلمن است.

q ، مثبت = گرمای جذب شده به وسیله سیستم

q ، منفی = گرمای تولید شده به وسیله سیستم

w ، مثبت = کار انجام شده به وسیله سیستم

w ، منفی = کار انجام شده بر سیستم

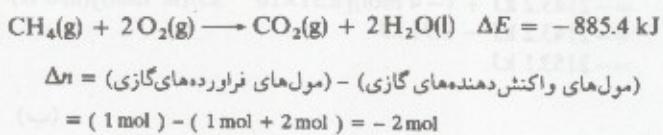
مقادیر q و w دخیل در تغییر یک سیستم از حالت آغازین به حالت پایانی، بستگی به روش انجام این تغییر دارد. ولی $(q - w) = \text{مقدار ثابتی}$ است برابر با ΔE ، که به چگونگی انجام تغییر بستگی ندارد. اگر سیستمی دستخوش تغییری شود که در آن، انرژی درونی سیستم ثابت بماند، کار انجام شده به وسیله سیستم برابر با گرمای جذب شده به وسیله آن است.

۱۹-۲۰ آنالیز

برای واکنش‌های شیمیایی معمولی، جمله مربوط به کار عموماً به عنوان نتیجه تغییرات فشار - حجم مطرح می‌شود. کار انجام شده در مقابل فشار جوّ، در صورتی که سیستم طی واکنش منبسط شود (به علت تولید گاز)، نمونه‌ای از کار فشار - حجم است. جمله PV دارای ابعاد کار است. فشار که نیروی وارد شده بر واحد سطح می‌باشد را می‌توان بر حسب نیوتن بر متر مربع (N/m^2) بیان کرد. اگر حجم را بر حسب

مثال ۱-۱۹
گرمای سوختن (g) CH_4 در حجم ثابت، در یک بمب گرماسنج در 25°C ، برابر با -885.4 kJ/mol - اندازه گیری شده است. مقدار ΔH را بدست آورید.

حل برای واکنش



بنابراین

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta E + (\Delta n)RT \\ &= -885.4 \text{ kJ} + (-2 \text{ mol})[8.314 \text{ J/(K·mol)}](298.2 \text{ K}) \\ &= -885.4 \text{ kJ} - 4958 \text{ J} \\ &= -885.4 \text{ kJ} - 5.0 \text{ kJ} = -890.4 \text{ kJ}\end{aligned}$$

مثال ۲-۱۹مقدار ΔH° و ΔE° را برای واکنش زیر محاسبه کنید.

آنالیپی استاندارد تشکیل (g)، OF_2 (g)؛ + 23.0 kJ/mol ، H_2O (g)؛ - 241.8 kJ/mol ، HF (g)؛ - 268.6 kJ/mol - است.

حل

آنالیپی های استاندارد تشکیل را برای محاسبه ΔH° واکنش به کار می بیرم (بخش ۵ - ۶ را ببینید):

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= 2\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{HF}) - [\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{OF}_2) + \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})] \\ &= 2(-268.6 \text{ kJ}) - [(+23.0 \text{ kJ}) + (-241.8 \text{ kJ})] \\ &= -537.2 \text{ kJ} + 218.8 \text{ kJ} = -318.4 \text{ kJ}\end{aligned}$$

این مقدار ΔH° را برای پیدا کردن ΔE° به کار می بیرم. برای این واکنش $\Delta n = +1 \text{ mol}$

$$\begin{aligned}\Delta E^\circ &= \Delta H^\circ - (\Delta n)RT \\ &= -318.4 \text{ kJ} - (1 \text{ mol})[(8.314 \text{ J/(K·mol)})(298.2 \text{ K})] \\ &= -318.4 \text{ kJ} - 2479 \text{ J} \\ &= -318.4 \text{ kJ} - 2.5 \text{ kJ} = -320.9 \text{ kJ}\end{aligned}$$

مثال ۳-۱۹
برای واکنش

را ببینید)، اثر گرما در حجم ثابت اندازه گیری می شود. معمولاً واکنش های شیمیایی را در فشار ثابت انجام می دهند. رابطه بین تغییر آنتالپی و تغییر انرژی درونی را برای تبدیل گرمای واکنش در حجم ثابت $\Delta E^\circ = q_p$ به گرمای واکنش در فشار ثابت $\Delta H = q_p$ به کار تغییر حجم مایعات و جامدات چنان کوچک است که می توان از آن چشم پوشید.

اما برای واکنش های مربوط به گازها، تغییرات حجم می تواند قابل توجه باشد. اجازه دهید V_A را حجم کل مواد واکنش دهنده گازی، V_B را حجم کل فراورده های گازی، n_A عدد مول های واکنش دهنده های گازی، n_B عدد مول های فراورده های گازی، و فشار و دما را ثابت اختیار کنیم:

$$PV_A = n_A RT \quad PV_B = n_B RT$$

در نتیجه،

$$\begin{aligned}P\Delta V &= PV_B - PV_A \\ &= n_B RT - n_A RT \\ &= (n_B - n_A) RT \\ &= (\Delta n) RT\end{aligned} \quad (V-19)$$

چون

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (A-19)$$

سپس

$$\Delta H = \Delta E + (\Delta n) RT \quad (9-19)$$

که در آن، Δn عدد مول های فراورده های گاز منهای عدد مول های مواد واکنش دهنده گازی است.

برای حل مسائل باستفاده از این معادله، باید مقدار R را با واحد های مناسب بیان کنیم. قبل از آن شده ایم که لیتر جو واحد انرژی است. مقدار R ، 8.314 J/(K·mol) ، را می توان با استفاده از ضرایب به دست آمده از روابط زیر، به J/(K·mol) تبدیل کرد:

$$1 \cdot \text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

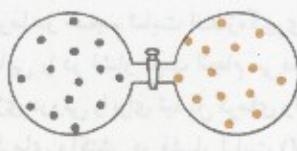
$$1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$$

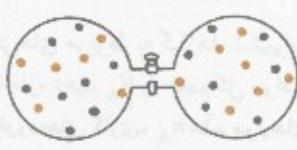
در نتیجه

$$\begin{aligned}8.2057 \times 10^{-2} \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \left(\frac{1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}} \right) \left(\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}} \right) \left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ N} \cdot \text{m}} \right) \\ = 8.3144 \text{ J/(K·mol)}$$

محاسبات گوناگونی شامل تغییرات آنتالپی در فصل ۵ امده است. قهرستی از آنتالپی استاندارد تشکیل، در جدول ۵ - ۱ نشان داده شده است.



پس از اختلاط



پس از اختلاط

شکل ۱۹ - ۱ اختلاط خودبهخود دو گاز

است. این واقعیت تجربی که گازها به طور خودبهخود با هم مخلوط می‌شوند شگفت‌آور نیست؛ هر کسی می‌تواند از روی تجربه‌های شخصی خود این پیش‌بینی را بکند. در واقع، اگر عکس این عمل مشاهده می‌شد شگفت‌آور بود. یعنی اگر اجزا مخلوط گازی بالا خودبهخود جدا می‌شدند و هر جزء به صورت یک گاز خالص در یکی از حباب‌ها جای می‌گرفت، جای تعجب داشت.

برای یک ماده خالص معین، حالت جامد بلورین، حالتی است با کمترین آنتروپی (منظلم ترین حالت): حالت گازی، حالتی است با بالاترین آنتروپی (بیشترین بی‌نظمی)، و حالت مایع، بین‌این دو حالت است. در نتیجه وقتی یک ماده ذوب یا تبخیر می‌شود، آنتروپی آن افزایش می‌یابد. تغییرات عکس، یعنی تبلور و تراکم، تغییراتی است که در آنها آنتروپی جسم کاهش می‌یابد. پس چرا یک ماده خالص در دهه‌های پایین‌تر از دمای ذوبش خودبهخود منجمد می‌شود، حال آنکه این تغییر نشانه کاهشی در آنتروپی آن ماده است؟

باید تمام آثار آنتروپی که از تغییر مفروض ناشی می‌شود را در نظر بگیریم. وقتی که دو گاز ایده‌آل، به شیوه‌ای که قبلًا بیان شده با هم مخلوط می‌شوند، هیچ‌گونه تبادل ماده یا انرژی بین سیستم منزوی حامل تغییر و پیرامون آن روی نمی‌دهد. تنها اثر آنتروپی، افزایش در آنتروپی خود سیستم منزوی است. اماً معمولاً یک واکنش شیمیایی یا یک تغییر فیزیکی به گونه‌ای صورت می‌گیرد که سیستم از پیرامونش منزوی نمی‌شود و تغییر در آنتروپی برابر با حاصل جمع تغییر در آنتروپی سیستم (بیم ΔS) و تغییر در آنتروپی پیرامون (ΔS_{sur}) می‌شود.

$$(19) \quad \Delta S = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}}$$

وقتی مایعی منجمد می‌شود، آنتالپی ذوب از مایع آزاد و به وسیله پیرامون جذب می‌شود. انرژی افزایش می‌یابد و حرکت بی‌نظم مولکول‌های پیرامون را افزایش می‌دهد و بنابراین آنتروپی پیرامون را

$\Delta E^\circ = 2143.2 \text{ kJ}$ برابر با -2143 kJ است. (الف) ΔH° واکنش را محاسبه کنید.
(ب) مقدار آنتالپی آستاندارد تشکیل $(g) \rightarrow (l)$ B_2H_6 را تعیین کنید. برای $B_2O_3(s)$ ، $\Delta H_f^\circ = -1264 \text{ kJ/mol}$ و برای $H_2O(l)$ $\Delta H_f^\circ = -285.9 \text{ kJ/mol}$.

حل

(الف) $\Delta n = 4$. در نتیجه،

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta E^\circ + (\Delta n)RT \\ &= -2143.2 \text{ kJ} + (-4 \text{ mol})[8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol})](298 \text{ K}) \\ &= -2143.2 \text{ kJ} - 9.91 \text{ kJ} \\ &= -2153.1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(ب)

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(B_2O_3) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(B_2H_6) \\ &= -2153.1 \text{ kJ} = (-1264.0 \text{ kJ}) + 3(-285.9 \text{ kJ}) - \Delta H_f^\circ(B_2H_6) \\ \Delta H_f^\circ(B_2H_6) &= +31.4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

۳ - ۳ قانون دوم ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک فقط یک محدودیت بر تغییرات فیزیکی یا شیمیایی تحمیل می‌کند و آن اینکه انرژی از میان نمی‌رود. ولی قانون اول مبنایی برای تعیین اینکه یک تغییر معین خودبهخود صورت می‌گیرد یا نه، به دست نمی‌دهد. قانون دوم ترمودینامیک معیارهایی برای این پیش‌بینی مهم برقرار می‌سازد.

تابع ترمودینامیکی آنتروپی، S ، محور قانون دوم است. آنتروپی را می‌توان به عنوان میزان آشفتگی یا بی‌نظمی یک سیستم تفسیر کرد. چون یک حالت بی‌نظم از لحاظ آماری محتمل‌تر از یک حالت بانظم است، آنتروپی را می‌توان به عنوان یک تابع احتمال در نظر گرفت. یک بیان قانون دوم ترمودینامیک این است: هر تغییر خودبهخود همراه با افزایش آنتروپی است.

به عنوان یک مثال از تغییر خودبهخود، اختلاط دو گاز ایده‌آل را در نظر بگیرید. دو گاز با فشار یکسان، در حباب‌هایی که با یک شیر به هم متصل شده‌اند، قرار دارند (شکل ۱۹ - ۱). وقتی شیر باز می‌شود، گازها خودبهخود مخلوط می‌شود تا زمانی که توزیع هر کدام در سراسر دستگاه یکنواخت شود. راستی، چرا این تغییر خودبهخود صورت می‌گیرد؟ قانون اول نمی‌تواند برای پاسخ به مسئله ما را یاری کند. در جریان اختلاط، همواره، حجم و فشار کل ثابت می‌ماند. چون گازها ایده‌آل هستند، نیروهای بین مولکولی وجود ندارند و انرژی داخلی و آنتالپی سیستم هم تغییر نمی‌کند.

این تغییر نشان‌دهنده افزایشی در آنتروپی است. حالت پایانی، بی‌نظم‌تر است، بنابراین، احتمال آن از حالت آغازین بیشتر است. حرکت بی‌سامان مولکول‌های گاز، حالت بی‌نظم‌تری به وجود آورده

را می‌توان برای مدت‌های مديدة، بدون آنکه واکنش محسوسی بین آنها صورت گیرد، نگهداشت؛ چنین واکنش‌هایی، معمولاً با شیوه‌های مناسب آغاز می‌شوند. ترمودینامیک، با قدرت، می‌تواند تغییر مفروضی را که امکان وقوع ندارد و نباید برای انجام آن تلاشی صورت گیرد، مشخص کند و همچنین، می‌تواند به ما بگوید که چگونه باید شرایط یک واکنش غیرمحتمل را به طرقی تغییر داد که واکنش از لحاظ ترمودینامیکی ممکن باشد.

۱۹-۴ انرژی آزاد گیبس

البته، نوع تغییری که بیش از همه مورد توجه شیمیدان قرار می‌گیرد، واکنش شیمیایی است. مقدار پیرامون ΔH برای سیستم که در دما و فشار ثابت انجام می‌شود را از معادله زیر می‌توان به دست آورد:

$$(11-19) \quad \Delta S = -\frac{\Delta H}{T}$$

که در آن، ΔH تغییر آنتالپی واکنش و T دمای مطلق است. تغییر آنتروپی پیرامون، با انتقال گرما به پیرامون یا از آن در اثر تغییر آنتالپی واکنش، صورت می‌گیرد. چون گرمای حاصل از واکنش بوسیله پیرامون جذب می‌شود (و به عکس)، علامت ΔS باید معکوس شود. در نتیجه، مقدار ΔE -هر چه بزرگ‌تر باشد، بی‌نظمی بیشتری در پیرامون ایجاد می‌شود و مقدار پیرامون ΔS بزرگ‌تر خواهد بود.

از سوی دیگر، تغییر آنتروپی پیرامون با دمای مطلقی که تغییر در آن رخ می‌دهد، نسبت عکس دارد. یعنی وقتی مقدار معینی گرما، در دمای پابین به پیرامون اضافه شود (جایی که حالت بی‌نظمی در ابتدا نسبتاً پابین است) تفاوت زیادتری در بین نظمی پیرامون به وجود می‌آید تا همان مقدار گرما در دمای بالا اضافه شود (جایی که حالت بی‌نظمی در آغاز نسبتاً زیاد است). بنابراین آنتروپی پیرامون به حسب واحد J/K اندازه گیری می‌شود.

در بخش پیش دیدیم که

$$(10-19) \quad \Delta S = \text{پیرامون } \Delta H + \text{سیستم } \Delta H$$

اگر $\Delta H/T$ - را به جای پیرامون ΔH قرار دهیم و اگر نماد ΔS (بدون زیرنوشت) برای نشان دادن تغییر آنتروپی سیستم به کار ببریم، معادله زیر را به دست خواهیم آورد:

$$(12-19) \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} - \Delta H$$

با ضرب کردن در T ، داریم

$$(13-19) \quad T \Delta S = T \Delta H - \Delta H$$

با تغییر علامت عبارت‌های این معادله، به معادله زیر می‌رسیم،

$$(14-19) \quad -T \Delta S = \Delta H - T \Delta H$$

این معادله را می‌توان برای نشان دادن اینکه چگونه تابعی موسوم به انرژی آزاد گیبس خودبه‌خودی بودن واکنش را تعیین می‌کند، به کار گرفت.

انرژی آزاد گیبس، G ، با معادله زیر تعریف می‌شود:

جدول ۱۹-۱ تغییرات آنتروپی برای تبدیل $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ در ۱ atm

دما (°C)	سیستم ΔS [J/(K·mol)]	پیرامون ΔS [J/(K·mol)]	کل ΔS [J/(K·mol)]
+ ۱	- ۲۲۰۱۳	+ ۲۲۰۵	- ۰۰۸
.	- ۲۱۹۹	+ ۲۱۹۹	.
- ۱	- ۲۱۸۵	+ ۲۱۹۳	+ ۰۰۸

فزونی می‌بخشد. به این ترتیب، انجاماد خودبه‌خود مایع در زیر دمای ذوب به این علت رخ می‌دهد که آنتروپی مایع (سیستم ΔS) کمتر از مقداری است که با افزایش در آنتروپی پیرامون (پیرامون ΔS) جبران می‌شود، آنچنان‌که در مجموع افزایشی در آنتروپی وجود دارد.

برای تعیین خودبه‌خودی بودن یک فرایند همواره باید به تغییر کلی در آنتروپی توجه داشته باشیم. وقتی ماده خالصی ذوب می‌شود، آنتروپی افزایش می‌یابد، اما این اثر به تنها می‌معین نمی‌کند که تبدیل خودبه‌خود است یا نه. آنتروپی پیرامون را نیز باید در نظر گرفت، و خودبه‌خودی بودن فرایند در واقع، فقط وقتی مشخص می‌شود که آنتروپی سیستم و پیرامون برروی هم، افزایش یابد.

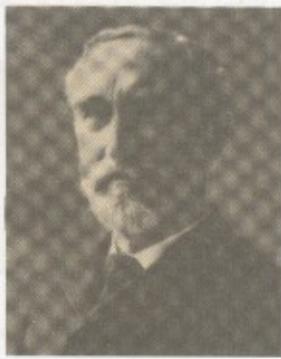
داده‌های جدول ۱۹-۱، مربوط به انجاماد آب است. معنی واحدهای ΔS را در بخش‌های بعدی بحث خواهیم کرد. در اینجا فقط به مقادیر عددی فهرست شده در جدول می‌پردازم. در $0^\circ C$ ، تغییر خود به خود است؛ کل ΔS مثبت است. ولی، در $1^\circ C$ ، کل ΔS منفی است، و انجاماد یک تغییر خود به خود نیست. از سوی دیگر، تغییر معکوس، یعنی ذوب، در $1^\circ C$ خود به خود است (علامت تمام مقادیر ΔS معکوس می‌شود).

به این ترتیب، کل ΔS یک تغییر مفروض را می‌توان به عنوان معیار خودبه‌خود بودن آن تغییر در نظر گرفت. آنتروپی جهان به طور مستمر به صورت یک تغییر خودبه‌خود، در حال افزایش است. رودلف کلایرس، قانون دوم ترمودینامیک را به این صورت خلاصه کرد «انرژی جهان ثابت است؛ آنتروپی جهان مدام افزایش می‌یابد».

آنتروپی، مانند انرژی درونی و آنتالپی، یک تابع حالت است. آنتروپی، یا بی‌نظمی، یک سیستم در یک حالت معین، مقدار مشخصی است، و در نتیجه، ΔS تغییر از یک حالت به حالت دیگر مقدار معین است که فقط به حالت‌های آغازین و پایانی بستگی دارد و از میزان آنها مستقل است.

یادآوری این مطلب ضروری است که مفاهیم ترمودینامیکی در حالی که می‌توانند برای تعیین امکان وقوع تغییرات مورد استفاده قرار گیرند، اصولاً ترمودینامیک چیزی درباره سرعت تغییرات نمی‌تواند بگوید. برخی از تغییراتی که از لحاظ ترمودینامیک امکان وقوع دارند بسیار آهسته صورت می‌گیرند.

گرچه واکنش‌های بین کربن و اکسیژن، همچنین بین هیدروژن و اکسیژن، در $25^\circ C$ و فشار ۱ atm از لحاظ نظری قطعی پیش‌بینی می‌شود، مخلوط کربن و اکسیژن، همچنین مخلوط هیدروژن و اکسیژن



ویلارد گیبس، ۱۸۳۹ - ۱۹۰۳ نا

مقدار ΔG ، برای خودبه‌خود بودن واکنش مطلوب است (بی‌نظمی زیاد می‌شود). چون ΔS در عبارت $T\Delta S$ - ظاهر می‌شود، مثبت بودن مقدار ΔG به منفی شدن مقدار ΔG که بیانگر خودبه‌خود بودن واکنش است، کمک می‌کند.

مطلوب‌ترین شرط برای منفی شدن ΔG که بیانگر یک واکنش خودبه‌خود است، یک مقدار منفی از ΔH همراه با یک مقدار مثبت از ΔS است [واکنش (الف) در جدول ۱۹ - ۲ را بینید]. ولی یک مقدار منفی زیاد از ΔH می‌تواند بر یک تغییر آنتروپی نامطلوب غلبه کند و در نتیجه، مقدار ΔG منفی شود [واکنش (ب) در جدول ۱۹ - ۲ را بینید]. علاوه بر این، یک مقدار مثبت زیاد ΔS نیز می‌تواند یک آنتالپی نامطلوب را تحت الشاع قرار دهد و به یک مقدار منفی ΔG منجر شود [واکنش (ج) در جدول ۱۹ - ۲ را بینید]. برای اغلب واکنش‌های شیمیابی در 25°C و 1atm ، مقدار مطلق ΔH بسیار بزرگ‌تر از مقدار $T\Delta S$ است. در این شرایط، واکنش‌های گرمایزا معمولاً خودبه‌خود صورت می‌گیرند و تغییرات آنتروپی برای آنها اهمیتی ندارد.

ولی، بالافزایش دما، مقدار $T\Delta S$ افزایش می‌یابد و اثر آنتروپی بر ΔG زیاد می‌شود. معمولاً ΔH و ΔS با افزایش دما، تغییر چندانی نمی‌کنند؛ ولی جمله شامل خود دما نیز هست، بنابراین در دماهای بالا $T\Delta S$ ممکن است آنقدر بزرگ شود که اثری تعیین کننده بر ΔG داشته باشد. مثلاً واکنش (د) در جدول ۱۹ - ۲ را در نظر بگیرید (یک واکنش تجزیه) که در آن، هم ΔH و هم ΔS مثبت‌اند. در 25°C ، ΔH بزرگ‌تر از $T\Delta S$ است، در نتیجه ΔG مثبت می‌باشد. اگر پذیریم که ΔS با افزایش دما تغییر نمی‌کند (تغییر واقعی انداخته است)، در 300°C ، مقدار $T\Delta S$ به علت افزایش T ، به 75.95KJ می‌رسد. به این ترتیب، ΔS از ΔH (که مقدار آن نیز بالافزایش دما تغییر نمی‌کند) بزرگ‌تر و در نتیجه ΔG منفی می‌شود. مقادیر جدول ۱۹ - ۲ به تفاوت بین انرژی آزاد فراورده‌ها و انرژی آزاد مواد واکنش‌دهنده در 25°C و 1atm اشاره دارد. ولی، در برخی موارد [مثلًا، واکنش (ج)] واکنش به جای کامل شدن، به یک حالت تعادل بینابینی می‌رسد زیرا انرژی آزاد حالت تعادل پایین‌تر از انرژی آزاد حالت کامل شدن واکنش است. تا زمانی که به بحث تعادل برسیم

$$G = H - TS \quad (15-19)$$

برای یک واکنش شیمیایی که در دما و فشار ثابت انجام گیرد،

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16-19)$$

اگر معادله ۱۹ - ۱۶ را با معادله ۱۹ - ۱۴ مقایسه کنیم

$$-T\Delta S = \Delta H - T\Delta S \quad (14-19)$$

خواهیم دید که

$$\Delta G = T\Delta S \quad (17-19)$$

براساس این نتیجه، یادآور می‌شویم که:

- ۱- اگر ΔG منفی باشد، واکنش خودبه‌خود است. چون کل ΔG برای یک تغییر خودبه‌خود بزرگ‌تر از صفر است، کل $T\Delta S$ نیز باید بزرگ‌تر از صفر و کل ΔS - باید کوچک‌تر از صفر باشد. به این ترتیب، برای یک تغییر خودبه‌خود در دما و فشار ثابت،

$$\Delta G < 0$$

و هنگام وقوع یک تغییر خودبه‌خود، انرژی آزاد سیستم کاهش می‌یابد. مقدار منفی کل $T\Delta S$ در معادله‌های ۱۹ - ۱۴ و ۱۷ - ۱۹ چنان به کار برده می‌شود که علامت مقادیر ΔG نیز مانند علامت سایر عبارت‌های انرژی شود. مقدار منفی بیانگر آزاد شدن انرژی به وسیله سیستم است.

- ۲- اگر ΔG صفر باشد، سیستم در حالت تعادل است. برای یک سیستم در حال تعادل، کل ΔS صفر است، در نتیجه،

$$\Delta G = 0$$

- ۳- اگر ΔG مثبت باشد، واکنش خودبه‌خود نیست. ولی واکنش معکوس خودبه‌خود خواهد بود.

توجه کنید که تمام جمله‌های عبارت بسیار مهم

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

به تغییر خواص سیستم مربوط‌اند. بنابراین، استفاده از مقادیر انرژی آزاد، نیاز به منظور کردن تغییرات پیرامون را برطرف می‌کند. همچنین توجه کنید که هر یک از عبارت‌های معادله، یک عبارت انرژی است. چون کل ΔG بر حسب J/K اندازه‌گیری می‌شود، عبارت $T\Delta S$ بر حسب J بیان می‌شود؛ و ΔG و ΔH نیز بر حسب J بیان می‌گردند.

انرژی آزاد گیبس به افتخار ویلارد گیبس^۱ که کاربرد مفاهیم ترمودینامیک در شیمی را بنیاد گذاشت، نامگذاری شده است. تغییر انرژی آزاد گیبس، ΔG ، دو عامل مؤثر بر خودبه‌خودی واکنش را ترکیب می‌کند:

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

- ۱- واکنش‌ها میل رسیدن به انرژی کمینه دارند. منفی بودن مقدار ΔH ، برای خودبه‌خود بودن واکنش مطلوب است (سیستم انرژی آزاد می‌سازد). مقدار منفی ΔH ، به منفی شدن مقدار ΔG که بیانگر خودبه‌خود بودن واکنش است، کمک می‌کند.

- ۲- واکنش‌ها میل رسیدن به بی‌نظمی بیشینه دارند. مثبت بودن

1. J. Willard Gibbs

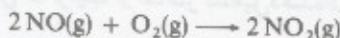
آن که در حالت استاندارد قرار دارند، تعریف می‌شود. براساس این تعریف، انرژی آزاد استاندارد تشکیل هو عنصر در حالت استاندارد، صفر است. مقدار ΔG° برای یک واکنش برابر است با حاصل جمع انرژی‌های آزاد استاندارد تشکیل فراورده‌ها منهای حاصل جمع انرژی‌های آزاد استاندارد تشکیل مواد واکنش دهنده. برخی از انرژی‌های آزاد استاندارد تشکیل در جدول ۱۹ - ۴ آمده است.

جدول ۱۹ - ۲ مقادیر ترمودینامیکی برای برخی از واکنش‌های شیمیایی در 25°C و 1atm (kJ)

واکنش	$\Delta H - (\Delta S) = \Delta G$
(الف) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$	-۷۷۴۴۷ - (+۳۴۰۲) = -۱۰۶۴۴۹
(ب) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-۴۷۱۷۰ - (-۹۷۲۸) = -۴۷۴۴۲
(ج) $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{BrCl}(\text{g})$	+۲۹۳۷ - (+۳۱۱۷) = -۱۰۰
(د) $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$	+۶۱۱۷ - (+۲۹۵۰) = +۲۱۶۷

مثال ۱۹ - ۴

بالستقاده از مقادیر ΔG° جدول ۱۹ - ۴، مقدار ΔG° را برای تبدیل زیر محاسبه کنید.



حل

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 2\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) - 2\Delta G_f^\circ(\text{NO}) \\ &= 2(+51.84 \text{ kJ}) - 2(+86.69 \text{ kJ}) \\ &= -69.70 \text{ kJ}\end{aligned}$$

جدول ۱۹ - ۳ اثر علامت ΔH و ΔS بر خودبه‌خود بودن واکنش

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	نکته‌ها
-	+	-	واکنش در تمام دمای خودبه‌خود است
+	-	+	واکنش در تمام دمای خودبه‌خود نیست
-	-	- (در T پایین)	واکنش در دمای پایین خودبه‌خود است - (در T بالا)
+	+	+ (در T بالا)	واکنش در دمای بالا خودبه‌خود نیست + (در T پایین)
+	-	- (در T بالا)	واکنش در دمای بالا خودبه‌خود است - (در T بالا)

(بخش ۱۹ - ۷ را ببینید)، باید از هر گونه استنتاجی درباره درجه کامل شدن واکنش از چنان داده‌هایی، خودداری کنیم.

جدول ۱۹ - ۳، چکیده چگونگی تعیین خودبه‌خود بودن یک واکنش معین براساس علامت ΔH و ΔS را به دست می‌دهد. شرط خودبه‌خود بودن واکنش، منفی بودن ΔG است، و علامت ΔG به علامت ΔH و ΔS بستگی دارد: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

در دمای پایین، علامت ΔG به وسیله علامت ΔH تعیین می‌شود. در دمای بالا، چون T در عبارت $-T\Delta S$ قرار دارد، این عبارت به صورت دمای کنندگان در محاسبات درمی‌آید.

اعمال تعیین کنندگان در ترمودینامیکی گفته شده، یک انرژی آزاد گیس، مانند سایر توابع ترمودینامیکی تابع حالت است. مقدار ΔG برای یک فرایند فقط به حالت‌های آغازین و پایانی سیستم بستگی دارد، نه به مسیر اختیار شده در بین آن حالت‌ها. وقتی یک واکنش خودبه‌خود انجام شود، انرژی آزاد سیستم کاهش خواهد یافت.

۱۹ - ۵ انرژی آزاد استاندارد

تفییر انرژی آزاد استاندارد که با نماد ΔG° نشان داده می‌شود، عبارت است از تغییر انرژی آزاد برای فرایندی در 1atm که در آن، مواد واکنش دهنده از حالت استاندارد خود به فراورده‌هایی که در حالت استاندارد خود قرار دارند، تبدیل می‌شوند. مقدار ΔG° برای یک واکنش شیوه که مقادیر ΔH° از آنتالپی استاندارد تشکیل محاسبه می‌شد، به دست آورد. داده‌های فهرست شده، معمولاً شامل مقادیر اندازه‌گیری شده در 25°C هستند.

انرژی آزاد استاندارد تشکیل یک ترکیب، ΔG° ، به صورت تغییر انرژی آزاد استاندارد تشکیل برای تولید 1mol از ترکیب از عناصر تشکیل دهنده

جدول ۱۹ - ۴ انرژی آزاد گیس برای تشکیل (kJ/mol) در 25°C و 1atm

ترکیب	ΔG°	ترکیب	ΔG°
Fe_2O_3	-۷۴۱۴۹	$\text{AgCl}(\text{s})$	-۱۰۹۷۰
$\text{HBr}(\text{g})$	-۵۳۲۲	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-۱۵۷۶۴۱
$\text{HCl}(\text{g})$	-۹۵۲۷	$\text{BaCO}_3(\text{s})$	-۱۱۳۸۹
$\text{HF}(\text{g})$	-۲۷۰۷	$\text{BaO}(\text{s})$	-۵۲۸۴
$\text{HI}(\text{g})$	+۱۳۰	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-۱۱۲۸۷۶
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-۲۲۸۶۱	$\text{CaO}(\text{s})$	-۶۰۴۲
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-۲۳۷۱۹	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	-۸۹۶۷۶
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-۳۳۰	$\text{CH}_4(\text{g})$	-۵۰۷۹
$\text{NaCl}(\text{s})$	-۳۸۴۰۵	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	+۲۰۹۲۰
$\text{NH}_3(\text{g})$	-۱۶۷	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	+۶۸۱۲
$\text{NO}(\text{g})$	+۸۶۶۹	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-۳۲۸۹
$\text{NO}_2(\text{g})$	+۵۱۸۴	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{l})$	+۱۲۹۶
$\text{SO}_2(\text{g})$	-۳۰۰۳۷	$\text{CO}(\text{g})$	-۱۳۷۲۸
$\text{ZnO}(\text{s})$	-۳۱۸۱۹	$\text{CO}_2(\text{g})$	-۳۹۴۳۸

جدول ۱۹ - ۵ آنتروپی مطلق [J/(K·mol)] در ۲۵°C و ۱ atm

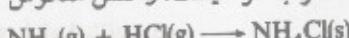
S°	جسم	S°	جسم
۱۸۶.۷	HCl(g)	۴۲.۷۷	Ag(s)
۱۷۳.۵	HF(g)	۹۶.۱۱	AgCl(s)
۷۷.۴	Hg(l)	۲۸.۳	Al(s)
۷۲.۰	HgO(s)	۵۱.۰۰	Al₂O₃(s)
۲۰۶.۳	Hl(g)	۱۵۲.۳	Br(l)
۱۸۸.۷	HγO(g)	۵۶.۹	C(گرافن)
۶۹.۹۶	HγO(l)	۴۱.۶	Ca(s)
۲۰۵.۰	HγS(g)	۹۲.۹	CaCO₃(s)
۱۱۶.۷	Iγ(s)	۳۹.۸	CaO(s)
۵۷.۳	La(s)	۷۶.۱	Ca(OH)₂(s)
۲۸.۰	Li(s)	۱۸۶.۲	CH₄(g)
۱۹۱.۵	Nγ(g)	۲۰۰.۸	CγHγ(g)
۵۱.۰	Na(s)	۲۱۹.۵	CγHγ(g)
۷۲.۳۸	NaCl(s)	۲۲۹.۵	CγHγ(g)
۱۹۲.۵	NHγ(g)	۲۲۳.۰	Clγ(g)
۲۱۰.۰	NO(g)	۱۹۷.۹	CO(g)
۲۴۰.۵	NOγ(g)	۲۱۳.۶	COγ(g)
۲۰۵.۰۳	Oγ(g)	۲۰۳.۳	Fγ(g)
۳۱.۹	S(rhombic)	۲۷.۲	Fe(s)
۲۴۸.۵	SOγ(g)	۹۰.۰	FeγOγ(s)
۴۱.۰	Zn(s)	۱۳۰.۶	Hγ(g)
۴۲.۹	ZnO(s)	۱۹۸.۵	HBr(g)

$\Delta G^\circ = +91.9 \text{ kJ}$, $\Delta H^\circ = +177 \text{ kJ}$, $\Delta S^\circ = +285 \text{ J/K}$, در ۲۵°C

(الف) آیا واکنش در ۲۵°C خود به خود است؟ (ب) فرض کنید ΔH و ΔS با افزایش دما تغییر نمی‌کنند و مقدار ΔG° را در ۵۰°C (50.0°C) محاسبه کنید. آیا در این دما واکنش خود به خود است؟

حل

(الف) چون ΔG° در ۲۵°C مقداری مثبت است ($+91.9 \text{ kJ}$)، واکنش در این دما خود به خود نیست. واکنش معکوس



که برای آن، مقدار ΔG° برابر با -91.9 kJ است. در ۲۵°C خود به خود می‌باشد.

(ب) برای واکنش، به صورتی که در مسئله داده شده است،



$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= +177 \text{ kJ} - (773 \text{ K})(+0.285 \text{ kJ/K}) \\ &= +177 \text{ kJ} - 220 \text{ kJ} = -43 \text{ kJ}\end{aligned}$$

1. Walter Nernst

می‌توان صفر اختیار کرد. این همارت را اغلب قانون سوم ترمودینامیک نامند و نخستین بار توسط والتر نرنست^۱ در ۱۹۰۶ میلادی فرمول بندی شد. آنتروپی یک بلور ناکامل، مانند شیشه، یا یک محلول جامد در صفر کلوین، صفر نیست.

براساس قانون سوم، آنتروپی مطلق را می‌توان از داده‌های ظرفیت گرمایی محاسبه کرد. آنتروپی مطلق استاندارد یک جسم، S° , آنتروپی آن جسم در حالت استاندارد در ۱ atm در ۲۵°C است. برخی مقادیر S° در جدول ۱۹ - ۵ آمده است. مقدار ΔS° یک واکنش برابر با حاصل جمع آنتروپی مطلق فراورده‌ها منتهای حاصل جمع آنتروپی مطلق مواد واکنش دهنده است. توجه کنید که آنتروپی مطلق یک عنصر برابر با صفر نیست و آنتروپی مطلق یک ترکیب برابر با تغییر آنتروپی مربوط به تشکیل آن ترکیب از عناصر تشکیل دهنده‌اش نیست.

مثال ۱۹ - ۵

(الف) با استفاده از آنتروپی مطلق جدول ۱۹ - ۵، تغییر آنتروپی استاندارد، ΔS° , برای تشکیل یک مول (s) HgO(s) از عناصر آن را محاسبه کنید. (ب) آنتالپی استاندارد تشکیل، ΔH° , HgO(s), به دست آورد.

حل

(الف)

$$\text{Hg(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HgO(s)}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{HgO}) - [S^\circ(\text{Hg}) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2)]$$

$$\begin{aligned}&= (72.0 \text{ J/K}) - [(77.4 \text{ J/K}) + \frac{1}{2}(205.0 \text{ J/K})] \\ &= -107.9 \text{ J/K}.\end{aligned}$$

(ب)

$$\begin{aligned}\text{(b)} \quad \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -90.7 \text{ kJ} - (298.2 \text{ K})(-0.1079 \text{ kJ/K}) \\ &= -90.7 \text{ kJ} + 32.2 \text{ kJ} \\ &= -58.5 \text{ kJ}\end{aligned}$$

با استفاده از مقادیر ΔS° (محاسبه شده از مقادیر S° ; جدول ۱۹ - ۵) را بینید، مقادیر ΔH° (جدول ۱۹ - ۵ را بینید)، مقادیر ΔG° (جدول ۱۹ - ۴ را بینید)، مسائل زیادی را می‌توان حل کرد. با فرض ثابت بودن مقادیر ΔH و ΔS هنگام تغییر دما، می‌توان پاسخ تقریبی مسائل گوناگونی را به دست آورد. این فرض، فرض خوبی است زیرا تغییرات مشاهده شده در این مقادیر نسبتاً کوچک‌اند.

مثال ۱۹ - ۶
برای واکنش

لگاریتم طبیعی فعالیت آن جسم است. فعالیت یک جسم در حالت استاندارد آن برابر ۱ است. توجه کنید چون لگاریتم طبیعی ۱، صفر است، براساس این معادله، وقتی جسم در حالت استاندارد خود باشد، $G^\circ = G$ است. حالت استاندارد یک گاز ایده‌آل، گاز در ۱ atm است. اگر فشار جزئی گاز ۰.۵ atm باشد، فعالیت گاز برابر با ۰.۵ خواهد بود. حالت استاندارد یک ماده حل شده در یک محلول، غلظت M ماده حل شده، باصرف نظر کردن از تصحیح رفتار غیر ایده‌آل است. به این ترتیب، فعالیت یک ماده حل شده، تقریباً با غلظت آن بر حسب مولاریت، به ویژه هنگامی که محلول رقیق باشد، برابر است. حالت استاندارد یک مایع یا یک جامد، مایع خالص یا جامد خالص در ۱ atm است.

معادله ۱۸ - ۱۹ را می‌توان برای به دست آوردن عبارتی برای تغییر انرژی آزاد مربوط به یک واکنش شیمیایی به کاربرد. تغییر انرژی آزاد برای معادله کلی زیر



با رابطه زیر بیان می‌شود

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{(a_Y)^y(a_Z)^z}{(a_W)^w(a_X)^x} \right) \quad (19-19)$$

کسر معادله بالا حاوی فعالیت اجسام شرکت کننده در واکنش است که هر یک از فعالیت‌ها به توان ضرب آن در معادله واکنش موازن شده رسانیده است. جمله لگاریتمی معادله، مقدار ΔG را نسبت به شرایط کلی تری که در آن فعالیت هر یک از مواد برابر با ۱ نسبت، تصحیح می‌کند.

در تعادل، $0 = \Delta G$ و، به این ترتیب،

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{(a_Y)^y(a_Z)^z}{(a_W)^w(a_X)^x} \right) \quad (20-19)$$

چون سیستم در حال تعادل است، فعالیت‌های ظاهر شده در این معادله، فعالیت‌های تعادلی هستند، و کسر برابر با ثابت تعادل ترمودینامیکی، یعنی K است. در نتیجه،

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (21-19)$$

یا

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log K \quad (22-19)$$

ثابت گاز ایده‌آل، R ، برابر با $(8.3144 \text{ J/(K}\cdot\text{mol})$ است. به این ترتیب، برای یک سیستم تعادلی در 25°C 298.15 K است.

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -2.303RT \log K \\ &= -2.303[8.3144 \text{ J/(K}\cdot\text{mol})](298.15 \text{ K}) \log K \\ &= -(5709 \text{ J/mol}) \log K \\ &= -(5.709 \text{ kJ/mol}) \log K \end{aligned}$$

توجه کنید که ΔG° را بر حسب kJ/K بیان می‌کنیم تا عبارت $T\Delta S^\circ$ دارای همان واحد (kJ) باشد. چون در 0°C ، مقدار ΔG° منفی است، در این دما، واکنش خود به خود است. نتیجه به دست آمده نمونه‌ای از واکنش‌های تجزیه‌ای است که گرمایشی و یا افزایش دما، بیشتر و بیشتر انجام می‌گیرند.

مثال ۱۹ برای تبخیر متیل الکل



در 25°C و 1 atm ، $\Delta H^\circ = +37.4 \text{ kJ}$ و $\Delta S^\circ = +0.111 \text{ J/K}$. فرض کنید که این مقادیر با افزایش دما تغییر نمی‌کنند. وقتی $\Delta G^\circ = 0$ باشد، تبدیل در هیچ جهتی خود به خود نیست، سیستم در حال تعادل است، و دما همان دمای جوش نرمال متیل الکل می‌باشد. دمای جوش نرمال CH_3OH را محاسبه کنید.

حل

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

$$0 = +37.4 \text{ kJ} - T(+0.111 \text{ kJ/K})$$

$$T = \frac{+37.4 \text{ kJ}}{+0.111 \text{ kJ/K}} = 337 \text{ K}$$

به این ترتیب، دمای جوش نرمال براساس این محاسبات، $64^\circ\text{C} = 337 - 273 = 27^\circ\text{C}$ است. دمای ثبت شده برای متیل الکل در کتاب‌های مرجع، 49.6°C است. چون 49.6°C با تغییر دما، اندکی تغییر می‌کند، مقدار محاسبه شده مانندکی خطأ دارد.

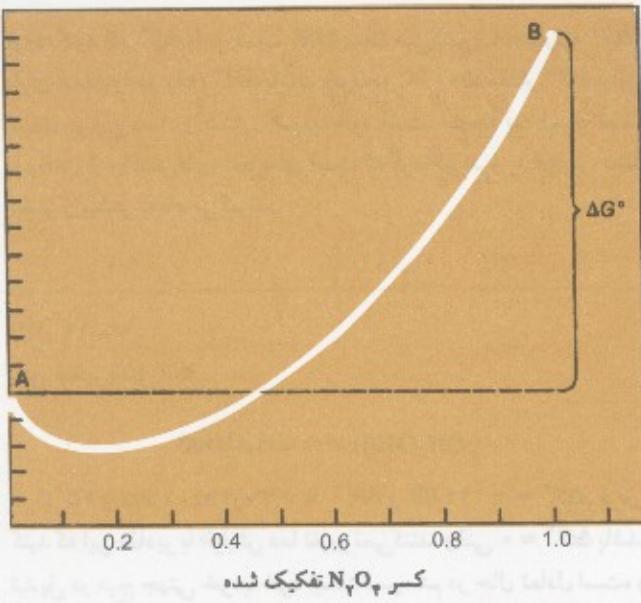
علاوه بر محاسبات مبتنی بر مقادیر ΔH° و ΔS° ، راههای دیگری نیز برای به دست آوردن مقادیر ΔG° وجود دارد. دو نوع داده تجربی که می‌توانند مبنای محاسبه مقادیر ΔG° قرار گیرند، عبارت اند از ثابت‌های تعادل (مبحث ۱۹ - ۷) و سنجش‌های الکتروشیمیایی (بخش ۲۰ - ۸). نتایج حاصل از داده‌های گرمائی، تعادل، و الکتروشیمیایی سازگاری کامل دارند.

۱۹-۷ انرژی آزاد گیبس و تعادل

چون مقدار ΔG برای یک سیستم در حال تعادل صفر است، تغییرات انرژی آزاد را می‌توان برای ارزیابی حالت تعادلی یک واکنش شیمیایی به کار برد. بین انرژی آزاد یک گاز ایده‌آل در حالتی بجز حالت استاندارد آن، G° ، و انرژی آزاد حالت استاندارد، G ، رابطه زیر برقرار است،

$$G = G^\circ + RT \ln a \quad (18-19)$$

که در آن، R ثابت گاز ایده‌آل، $(8.3144 \text{ J/K}\cdot\text{mol})$ است، T دمای مطلق، و a

کسر N_2O_4 تفکیک شده

شکل ۲-۱۹ ارزی آزاد سیستم شامل هم ارز N_2O_4 از ۰ mol طی واکنش $N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g)$ در $25^\circ C$ و 1 atm .

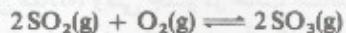
می شود، بر حسب کسر N_2O_4 تفکیک شده در شکل ۲-۱۹ رسم شده است. نقطه A نمایش دهنده ارزی آزاد استاندارد ۱ mol N_2O_4 از ۰ mol نقطه B نمایشگر ارزی آزاد استاندارد ۲ mol NO_2 ، و نقطه های بینایین بروی این منحنی نشان دهنده ارزی آزاد مخلوط های N_2O_4 و NO_2 می باشد. مقادیر مطلق ارزی آزاد معلوم نیست، و به همین دلیل، بر محور عمودی نمودار، مقیاسی نشان داده نشده است. ولی تفاوت ارزی آزاد را می توان چنان محاسبه کرد که شکل منحنی به دقت نمایش داده شود. منحنی ارزی آزاد نشان دهنده کمینه ای در نقطه تعادل، E، جایی که عرض ۱۶٪ از N_2O_4 تفکیک شده است، می باشد. تفاوت بین ارزی آزاد استاندارد ۲ مول از NO_2 (نقطه B) و ارزی آزاد استاندارد ۱ مول از N_2O_4 (نقطه A) برابر با ΔG° برای واکنش (کتاب ۴۰۵۰) است و بروی شکل مشخص شده است. ولی ΔG° برای تهیه مخلوط تعادلی (نقطه E) از ۱ مول از N_2O_4 (نقطه A) برابر با 24.52×10^{24} است که نشان می دهد N_2O_4 تاریخیدن به تعادل، به طور خود به خود تفکیک می شود.

شکل ۲-۱۹ نشان می دهد که از هر دو جهت می توان به نقطه تعادل رسید. در نتیجه، برای تهیه مخلوط تعادل (نقطه E) از ۲ مول از NO_2 خالص (نقطه B)، $\Delta G^\circ = -6234 \text{ kJ}$ است. مقادیر متفق ΔG° برای NO_2 هر دو تغییر (از A به E و از B به E) نشان می دهد که هر دو تغییر خود به خود هستند.

به این ترتیب، هنگام تفسیر معنی مقادیر ΔG° در رابطه با خود به خود بودن واکنش، باید دقت کنیم. مقادیر K مربوط به مقادیر ΔG° در جدول ۲-۱۹ آمده است. مقادار بزرگ و منفی ΔG° ، به این معنی است که برای واکنش، بزرگ و مثبت است و در نتیجه، واکنش از چپ به راست تقریباً به طور کامل، پیش می رود. از سوی دیگر، اگر ΔG° ، مقاداری بزرگ و مثبت باشد، مقادار K بسیار کوچک خواهد بود، و نشان خواهد داد که واکنش معکوس، از راست به چپ، تقریباً به طور

مثال ۲-۱۹

مقدار K_p را برای واکنش زیر در $25^\circ C$ محاسبه کنید:



برای $SO_3(g)$ $\Delta G_f^\circ = -300.4 \text{ kJ/mol}$ است. برای $O_2(g)$ $\Delta G_f^\circ = -370.4 \text{ kJ/mol}$ است.

حل

تفییر ارزی آزاد استاندارد برای این واکنش برابر است با

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2\Delta G_f^\circ(SO_3) - 2\Delta G_f^\circ(SO_2) \\ &= 2\text{ mol}(-370.4 \text{ kJ/mol}) - 2\text{ mol}(-300.4 \text{ kJ/mol}) \\ &= -140.0 \text{ kJ} \end{aligned}$$

این مقدار را برای پیدا کردن K_p به کار می بریم. چون

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -(5.709 \text{ kJ/mol}) \log K \\ \log K &= \frac{\Delta G^\circ}{-5.709 \text{ kJ/mol}} \\ &= \frac{-140.0 \text{ kJ/mol}}{-5.709 \text{ kJ/mol}} = 24.52 \end{aligned}$$

بنابراین

$$K = \text{antilog } 24.52 = 3.3 \times 10^{24}$$

نوع K به دست آمده با این روش به تعریف حالت های استاندارد به کار رفته در تعیین مقادیر ΔG° بستگی دارد. برای واکنش های گازها، مقادیر K_p به دست می آید، زیرا حالت استاندارد یک گاز به صورت گازی در فشار جزئی 1 atm تعریف می شود

برای واکنش زیر در $25^\circ C$:



$$\Delta G^\circ = +5.40 \text{ kJ}$$

چون ΔG° مثبت است، می توان پیش بینی کرد که N_2O_4 در حالت استاندارد خود در $25^\circ C$ و 1 atm به NO_2 تجزیه نمی شود و واکنش برگشت (تشکیل NO_2 از N_2O_4) کامل خواهد بود. هیچ کدام از این دو پیش بینی درست نیست.

اگر مقادیر ΔG° را برای محاسبه ثابت تعادل برای این سیستم در $25^\circ C$ به کار ببریم، داریم،

$$K_p = 0.113$$

بنابراین در حالت تعادل، مقادیر از N_2O_4 تفکیک شده است. ارزی آزاد سیستمی که این واکنش در $25^\circ C$ و 1 atm در آن انجام

$$\Delta S^\circ = R \ln K_1 + \frac{\Delta H^\circ}{T_1} \quad (27-19)$$

با استفاده از همین روش، می‌توانیم معادله‌ای به دست آوریم که به دمای متفاوتی، یعنی T_2 ، با ثابت تعادل K_2 ، مربوط باشد:

$$\Delta S^\circ = R \ln K_2 + \frac{\Delta H^\circ}{T_2} \quad (28-19)$$

به این ترتیب، طرف راست معادله‌های ۱۹-۲۷ و ۱۹-۲۸ هر یک برابر با ΔS° هستند، و از این رو با هم برابرند:

$$R \ln K_2 + \frac{\Delta H^\circ}{T_2} = R \ln K_1 + \frac{\Delta H^\circ}{T_1} \quad (29-19)$$

$$R \ln K_2 - R \ln K_1 = \frac{\Delta H^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H^\circ}{T_2} \quad (30-19)$$

$$R \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \Delta H^\circ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (31-19)$$

$$2.303 R \log \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \Delta H^\circ \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (32-19)$$

$$\log \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (33-19)$$

در مسائل مربوط به این معادله، مقدار R مورد استفاده باید $(2.303 R)^{-1} \text{ ج.مول}^{-1} \text{ ک.مول}^{-1}$ باشد. چون ΔH° با دما تغییر می‌کند، معادله ۳۳-۳۳ فقط یک معادله تقریبی است. ولی در یک فاصله دمایی کوچک، یک مقدار ΔH° که میانگین فاصله دمایی مربوطه می‌باشد، را می‌توان با موفقیت به کاربرد.

به شباهت بین معادله ۱۹-۳۳ و معادله کلازیوس-کلابیرون (بخش ۱۱-۷) توجه کنید. معادله کلازیوس-کلابیرون، فشار بخار و دما را به هم ربط می‌دهد. فشار بخار یک جسم، نوعی K است زیرا به تعادل بین یک جسم و بخار آن اشاره دارد.

مثال ۱۹-۱۹

برای واکنش



مقدار K_p در 700°C و در 800°C ایست. (الف) مقدار ΔH° برای این فاصله دمایی چقدر است؟ (ب) مقدار K_p در 800°C چقدر است؟

جدول ۱۹-۶ مقادیر K مربوط به ΔG° براساس معادله $\Delta G^\circ = -2.303 RT \ln K$

ΔG° (kJ)	K
-200	1.1×10^{30}
-100	3.5×10^{17}
-50	5.7×10^8
-25	2.7×10^4
-5	7.5
0	1.0
+5	0.13
+25	4.2×10^{-5}
+50	1.7×10^{-9}
+100	3.0×10^{-18}
+200	9.3×10^{-36}

کامل انجام خواهد شد. فقط در صورتی که ΔG° نه چندان بزرگ و نه خیلی کوچک باشد (جدول ۱۹-۶ را ببینید)، مقدار K بیانگر وضعیتی است که در آن، واکنش در هیچ جهتی کامل نخواهد بود.

۱۹-۸ ثابت‌های تعادل و دما

رابطه بین تغییر انرژی آزاد گیس و ثابت تعادل را می‌توان برای تکرین معادله‌ای که ثابت‌های تعادل را به دما مربوط می‌سازد، مورد استفاده قرار داد. فرض می‌کنیم که ΔH° و ΔS° در اثر تغییر دما، تغییر نمی‌کنند. از این رو، در دمای T ، مقدار ΔG° برابر است با

$$\Delta G_1^\circ = \Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ \quad (23-19)$$

ثابت تعادل K مربوط به دمای T ، از معادله زیر به دست می‌آید:

$$\Delta G_1^\circ = -RT_1 \ln K_1 \quad (24-19)$$

چون طرف راست معادله‌های ۱۹-۲۳ و ۱۹-۲۴ هر یک برابر با ΔG° هستند، این دو معادله با هم برابرند:

$$\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ = -RT_1 \ln K_1 \quad (25-19)$$

یا

$$T_1 \Delta S^\circ = RT_1 \ln K_1 + \Delta H^\circ \quad (26-19)$$

با تقسیم کردن بر T_1 ، داریم،

حل

(ب) بگذارید، $T_1 = ۷۰۰^\circ\text{C} = ۹۷۳\text{K}$ و $T_2 = ۸۰۰^\circ\text{C} = ۱۰۷۳\text{K}$ نامعلوم باشد.

$$\log\left(\frac{K_2}{0.63}\right) = \frac{3.33 \times 10^4 \text{ J/mol}}{2.303[8.314 \text{ J/(K·mol)}]} \left(\frac{1073 \text{ K} - 973 \text{ K}}{(973 \text{ K})(1073 \text{ K})} \right)$$

$$\log\left(\frac{K_2}{0.63}\right) = 0.167$$

$$\left(\frac{K_2}{0.63}\right) = 1.47$$

$$K_2 = 0.93$$

(الف) بگذارید $T_1 = ۷۰^\circ\text{C} = ۹۷\text{K}$ و $T_2 = ۱۰۰^\circ\text{C} = ۱۲۷\text{K}$ باشد.

$$\log\left(\frac{K^2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (۱۹ - ۳۳)$$

$$\log\left(\frac{1.66}{0.63}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{2.303[8.314 \text{ J/(K·mol)}]} \left(\frac{1273 \text{ K} - 973 \text{ K}}{(973 \text{ K})(1273 \text{ K})} \right)$$

$$0.421 = \frac{\Delta H^\circ}{19.15 \text{ J/(K·mol)}} \left(\frac{300 \text{ K}}{1.239 \times 10^6 \text{ K}^2} \right)$$

$$\Delta H^\circ = 3.33 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

چکیده مطالب

براساس قانون اول ترمودینامیک که قانون بقای انرژی است، وقتی سیستم از حالت آغازین به حالت پایانی می‌رسد، تغییر انرژی درونی آن سیستم، یعنی ΔE ، برابر با گرمای جذب شده به وسیله سیستم، q ، مینهای کار انجام شده به وسیله سیستم، w است: برای یک واکنش شیمیایی معمولی، $\Delta E = q - w$ است: محمله مربوط به کار، معمولاً، نتیجه کار حجم - فشار است. بنابراین، در حجم ثابت کار فشار - حجم انجام نمی‌شود و $q_v = \Delta E$. مقادیر گرمای اندازه‌گیری شده در یک بمب گرماسنج برای گرمای واکنش در حجم ثابت است، q_v یا ΔE .

قانون سوم ترمودینامیک می‌گوید که در صفر کلوین، آنتروپی، یک جسم بلورین کامل صفر است. براساس قانون آنتروپی مطلق استاندارد، S° ، از داده‌های ظرفیت گرمایی محاسبه می‌شود. این مقادیر S° در جدول‌هایی جمع آوری شده‌اند. تغییر در آنتروپی استاندارد، ΔS° ، را می‌توان از مقادیر جدول شده S° محاسبه کرد. از سوی دیگر، مقادیر ΔG° را می‌توان از مقادیر جدول شده ΔH° و ΔS° محاسبه کرد.

بین تغییر انرژی آزاد استاندارد و ثابت تعادل رابطه $\ln K = -RT - \Delta G^\circ$ - برقرار است. بنابراین، مقادیر ΔG° را می‌توان برای پیش‌بینی درجه کامل بودن واکنش مربوطه و موقعیت تعادل به کاربرد. با استفاده از معادله مربوط به ΔG° معادله‌ای می‌توان به دست آورد که ثابت تعادل و دما را به یکدیگر ربط می‌دهد:

$$\log(K_2/K_1) = (\Delta H^\circ/2.303RT)[(T_2 - T_1)/T_1 T_2]$$

انرژی درونی یک سیستم، یعنی ΔE ، به صورت تفاوت بین گرمای جذب شده به وسیله سیستم، q ، و کار انجام شده به وسیله سیستم، w ، تعریف می‌شود: $\Delta E = q - w$

Second law of thermodynamics

(بخش ۱۹ - ۳). هر تغییر خودبه‌خودی با افزایش آنتروپی همراه است.

Turbulence change آنتروپی خودبه‌خود (بخش ۱۹ - ۴). تغییری که بدون نیاز به افزودن گرمای به سیستم یا انجام کار برروی آن، به طور طبیعی صورت گیرد. ولی برخی از تغییرات خودبه‌خودی بسیار آهسته‌اند.

Standard absolute entropy، S° آنتروپی مطلق استاندارد، S° (بخش ۱۹ - ۵). آنتروپی یک جسم در حالت استاندارد آن، برمنای قانون سوم ترمودینامیک محاسبه می‌شود؛ برحسب (K.mol).

Standard free energy of formation، ΔG_f° آنتروپی در حالت استاندارد آن، از یک ترکیب در حالت استاندارد آن، از عناصر تشکیل‌دهنده آن ترکیب در حالت استانداردشان، ساخته می‌شود.

براساس قانون دوم ترمودینامیک، هر تغییر خودبه‌خود با افزایش آنتروپی همراه است. تابع ترمودینامیکی آنتروپی، S ، را می‌توان به صورت اندازه‌گیری شده، یعنی q_v ، از انتالپی، H ، که در آن، $E = H - PV$ ، با معادله $H = E + PV$ تعریف می‌شود. گرمای واکنش در فشار ثابت $\Delta E = \Delta H - P\Delta V$ ، $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ ، $\Delta H = \Delta E + (TS)$ برقرار است. از $\Delta H = \Delta E + (TS)$ برای آنتروپی، G ، معیاری برای خودبه‌خود بودن فراسندها به دست می‌دهد که بمحور سیستم به تهایی استوار است. این تابع ترمودینامیکی به صورت معادله $G = H - TS$ تعریف می‌شود. برای یک واکنش در فشار و دمای ثابت:

مفهوم‌کلیدی

Enthalpy آنتالپی، H (بخش ۱۹ - ۲). تابع ترمودینامیکی تعریف شده با معادله $H = E + PV$ ، که در آن، E ، انرژی درونی سیستم، P ، فشار، و V حجم است. برای واکنشی که در فشار ثابت صورت می‌گیرد تغییر آنتالپی، ΔH ، همان گرمای منتقل شده، یعنی q_p ، است.

Entropy آنتروپی، S (بخش ۱۹ - ۳). اندازه آشفتگی یا بین‌نظمی یک سیستم؛ به صورت معیاری برای خودبه‌خود بودن واکنش به کار می‌رود؛ برحسب $J/(K\cdot mol)$ بیان می‌شود.

First law of thermodynamics قانون اول ترمودینامیک (بخش ۱۹ - ۱). انرژی می‌تواند از صورتی به صورت دیگر تبدیل شود، ولی نمی‌تواند به وجود آید یا از بین برود.

Gibbs free energy، G (بخش ۱۹ - ۴). تابع ترمودینامیکی که آنتالپی، H ، آنتروپی، S ، یک سیستم را به حساب می‌آورد؛ $G = H - TS$. برای واکنش در دما و فشار ثابت، $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Internal energy، E (بخش ۱۹ - ۱). محتوی انرژی یک سیستم؛ شامل تمام صورت‌های انرژی مربوط به سیستم می‌شود. تغییر

سیستم System (بخش ۱۹ - ۱). آن بخش از طبیعت که مورد نظر است. ترمودینامیک Thermodynamics (مقدمه). مطالعه تغییرات انرژی ربط به تغییرات فیزیکی و شیمیایی.

قانون سوم Thermodynamics قانون سوم ترمودینامیک (بخش ۱۹ - ۶). در صفر کلوین، آنتروپی یک جسم بلوارین کامل صفر است.

تابع حالت State function (بخش ۱۹ - ۱). تابعی که به حالت یک سیستم (به وسیله خواص مانند دما، فشار، و ترکیب اجزاء تعریف می‌شود) بستگی دارد ته به چگونگی رسیدن سیستم به آن حالت؛ E ، H ، S ، و G توابع حالت‌اند، q ، w تابع حالت نیستند.

پیرومون Surroundings (بخش ۱۹ - ۱). آن بخش از طبیعت که در داخل مرزهای سیستم مورد نظر قرار ندارد.

مسائل*

قانون دوم، آنتروپی، انرژی آزاد گیبس

۱۹ - ۱۱ چگونه می‌توان از آنتروپی و انرژی آزاد گیبس به عنوان معیاری برای خود به خود بودن واکنش استفاده کرد؟

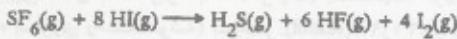
۱۹ - ۱۲ آنتالپی تشکیل استاندارد یک عنصر ΔH°_f ، صفر و انرژی آزاد تشکیل استاندارد عنصر ΔG°_f است. آنتروپی مطلق استاندارد، S° ، صفر نیست. تبیین کنید.

۱۹ - ۱۳ با استفاده از داده‌های جدول ۱۹ - ۴، ΔG° واکنش‌های پیشنهادی زیر را محاسبه کنید:



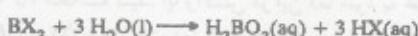
چه فراورده‌هایی را برای واکشن $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ در 25°C پیش‌بینی می‌کنید؟

۱۹ - ۱۴ شیمیدانی ادعایی می‌کند که واکنش زیر در 25°C صورت می‌گیرد:



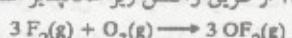
آیا این ادعای طور نظری امکان‌پذیر است؟ با استفاده از داده‌های جدول ۱۹ - ۴ و داشتن این واقعیت که ΔG°_f $\text{SF}_6(\text{g})$ برابر -942 kJ/mol است، ΔG° واکنش را محاسبه کنید.

۱۹ - ۱۵ براساس معادله زیر (که در آن X برابر F یا Cl است) آیا $\text{BF}_3(\text{g})$ و $\text{BCl}_3(\text{g})$ هر دو در 25°C هیدرولیز می‌شوند؟

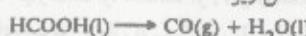


مقادیر ΔG°_f مربوطه عبارتند از: $\text{HF}(\text{aq}) = -963 \text{ kJ/mol}$ ، $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) = -227 \text{ kJ/mol}$ ، $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -121 \text{ kJ/mol}$ ، $\text{HCl}(\text{aq}) = -776 \text{ kJ/mol}$ ، $\text{CO}_2(\text{g}) = -374 \text{ kJ/mol}$ ، $\text{BF}_3(\text{g}) = -1093 \text{ kJ/mol}$ ، $\text{BCl}_3(\text{g}) = -1093 \text{ kJ/mol}$.

۱۹ - ۱۶ آکسیزن دی فلورورید، $\text{OF}_2(\text{g})$ برابر 40 kJ/mol است. (الف) آیا تهیه $\text{OF}_2(\text{g})$ از عناصر مربوطه آن در 25°C یک واکنش خود به خود است؟ (ب) ΔG°_f اوزون برابر 163 kJ/mol است. آیا به طور نظری تهیه $\text{OF}_2(\text{g})$ در 25°C از طریق واکنش زیر امکان‌پذیر است؟



۱۹ - ۱۷ در واکنش زیر:



ΔH°_f برابر 1579 kJ/mol و ΔS°_f برابر 215 J/K است. ΔG° را محاسبه کنید. آیا تجزیه فرمیک اسید، $\text{HCOOH}(\text{l})$ در 25°C خود به خود است؟

* پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

قانون اول، انرژی درونی، آنتالپی

۱۹ - ۱ قانون اول ترمودینامیک را بیان کنید. تفاوت بین انرژی درونی، E ، و آنتالپی، H ، چیست؟

۱۹ - ۲ تابع حالت چیست؟ تابع حالت را که در این فصل توصیف شدند ذکر کنید. آیا در معادله $q - w = \Delta E$ ، q و w تابع حالت هستند؟

۱۹ - ۳ از سوختن 8 g اتیل الکل، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ در 25°C گرما آزاد می‌شود. فراورده‌های این واکشن $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ هستند. وزن مولکولی اتیل الکل برابر 64 g/mol است.

(الف) ΔE° سوختن 8 mol اتیل الکل چقدر است؟ (ج) با معادله $\Delta E^\circ = \Delta H^\circ - \Delta T \Delta S^\circ$ سوختن 8 mol اتیل الکل چقدر است؟ (ب) با این واکشن را بنویسید.

استفاده از مقادیر جدول ۱ - ۱، آنتالپی تشکیل اتیل الکل را محاسبه کنید.

۱۹ - ۴ از سوختن 8 g اتیل الکل، $\text{CS}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ در 25°C گرما آزاد می‌شود. فراورده‌های کالریمتر (در حجم ثابت)، در 25°C ، 1574 J گرما آزاد می‌شود. فراورده‌های واکشن عبارت اند از: $\text{SO}_2(\text{g})$ ، $\text{CO}_2(\text{g})$ ، $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. وزن مولکولی تیواره برای این واکشن 12 g/mol است. (الف) ΔE° سوختن 8 mol اتیل الکل چقدر است؟ (ب)

معادله شیمیایی واکشن را بنویسید. $\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + \Delta T \Delta S^\circ$ سوختن 8 mol اتیل الکل چقدر است؟ (ج) با استفاده از مقادیر جدول ۱ - ۱، آنتالپی تشکیل تیواره را محاسبه کنید.

۱۹ - ۵ سوختن اکتان، $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$ ، به $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ را در 25°C محاسبه کنید. مقدار ΔH° این واکشن برابر 5470 kJ/mol است. کیلو ژول بر مول اکتان است.

۱۹ - ۶ سوختن اتیلن، $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ ، به $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ را در 25°C محاسبه کنید. مقدار ΔH° این واکشن برابر 141 kJ/mol است. (الف) با استفاده از مقادیر جدول ۱ - ۱، آنتالپی تشکیل تیواره را محاسبه کنید.

۱۹ - ۷ در واکشن:



ΔH° برابر -71 kJ/mol است. آن چقدر است؟ (ب) ΔE° در واکشن:

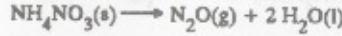


ΔH° برابر -721 kJ/mol است. آن چقدر است؟ (ب) ΔE° در واکشن:



ΔE° برابر -261 kJ/mol است. با استفاده از مقادیر جدول ۱ - ۱، آنتالپی تشکیل $\text{CaCN}(\text{s})$ را محاسبه کنید.

۱۹ - ۱۰ در واکشن:



ΔE° برابر -127 kJ/mol است. با استفاده از مقادیر جدول ۱ - ۱، آنتالپی تشکیل $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ را محاسبه کنید.

آنرژی مطلق، S° ، برای $\text{SO}_4\text{Cl}_2(\text{l})$ را به دست آورید. برای ΔH_f° ، $\text{SO}_4\text{Cl}_2(\text{l})$ را برابر -313 kJ/mol و $\Delta G_f^\circ = -289 \text{ kJ/mol}$ است. مقادیر ترمودینامیکی (g) و $\text{SO}_4\text{Cl}_2(\text{g})$ در جداول ۱-۵ و ۱-۶ آمده است.

۱۹- ۲۸ برای $\text{HgBr}_2(\text{s})$ ، ΔH_f° برابر -169 kJ/mol و $\Delta G_f^\circ = -162 \text{ kJ/mol}$ است. آنرژی مطلق $Hg(\text{l})$ و $\text{Br}_2(\text{l})$ در جدول ۱-۶ آمده است. ΔG_f° ، مربوط به $\text{HgBr}_2(\text{s})$ چقدر است؟

۱۹- ۲۹ سوختن سیانوزن، $\text{C}_2\text{N}_2(\text{g})$ ، در اکسیژن منجر به تشکیل $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{N}_2(\text{g})$ شعله داغی می‌شود. برای $\text{C}_2\text{N}_2(\text{g})$ ΔG_f° برابر -27 kJ/mol و $S^\circ = +296 \text{ J/K mol}$ است. با استفاده از این داده‌ها و مقادیر موجود در جداول ۱-۴ و ۱-۵، مقدار ΔH° واکنش را در 25°C محاسبه کنید.

$$\text{Br}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g})$$

آنرژی مطلق، S° ، $\text{Br}_2(\text{g})$ در 20°C برابر 245 J/K mol و برای $\text{Br}_2(\text{l})$ 152 J/K mol است. مقدار آنتالپی تبخیر برم را در 25°C محاسبه نماید.

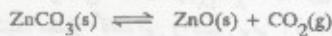
انرژی آزاد گیس و تعادل

۱۹- ۳۱ با استفاده از مقادیر داده شده در مسئله ۱۹-۳۰، مقدار K_p تبخیر برم را در 25°C محاسبه کنید. فشار بخار برم در 25°C چقدر است؟



مقدار K_p تبخیر آب را در 25°C محاسبه کنید. فشار بخار آب در 25°C چقدر است؟

۱۹- ۳۳ مقدار ΔG_f° $\text{ZnCO}_3(\text{s})$ برابر -731 kJ/mol است. با استفاده از این واقعیت تجربی و مقادیر جدول ۱۹-۴، K_p واکنش زیر را تعیین کنید:



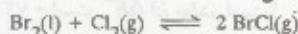
۱۹- ۳۴ برای $\text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta G_f^\circ = -377 \text{ kJ/mol}$ است. با استفاده از این واقعیت تجربی و مقادیر جدول ۱۹-۴، K_p واکنش زیر را تعیین کنید:



۱۹- ۳۵ برای $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ $\Delta G_f^\circ = -197 \text{ kJ/mol}$ است. با استفاده از این واقعیت تجربی و مقادیر جدول ۱۹-۴، K_p واکنش زیر را تعیین کنید:



۱۹- ۳۶ در واکنش:



برای $\Delta H_f^\circ = -108 \text{ kJ}$ است. K_p چقدر است؟



۱۹- ۳۷ در واکنش: $\text{PCl}_5(\text{g})$ در 25°C برابر 10^{-7} atm است. $\Delta G^\circ = -1 \text{ kJ}$ و واکنش زیر در 25°C چقدر است؟



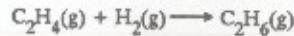
با استفاده از این واقعیت تجربی و مقادیر جدول ۱۹-۴، مقدار ΔG_f° $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ را محاسبه کنید.

۱۹- ۱۸ در واکنش:



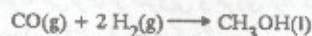
برابر 366 kJ و $\Delta S^\circ = +340 \text{ J/K}$ است. ΔG° را محاسبه کنید. آیا تشکیل گاز سمتی فسون، COCl_2 ، از کلروفم، CHCl_3 و اکسیژن در 25°C یک واکنش خود به خود است؟

۱۹- ۱۹ در واکنش:



ΔH° برابر 136 kJ است. (الف) با استفاده از مقادیر جدول ۱۹-۴، ΔG° و ΔS° را محاسبه کنید؛ (ب) با استفاده از ΔH° و ΔG° ، ΔS° واکنش را محاسبه کنید؛ (ج) با استفاده از مقادیر ΔG° جدول ۱۹-۴، ΔH° و ΔS° را محاسبه کنید.

۱۹- ۲۰ در واکنش:

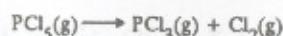


(الف) با استفاده از مقادیر جدول ۱-۵، ΔH° را محاسبه کنید؛ (ب) آنرژی مطلق، S° ، $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ برابر 126 J/K mol است. با استفاده از این واقعیت تجربی و مقادیر داده شده در جدول ۱۹-۵، ΔS° واکنش را محاسبه کنید؛ (ج) با استفاده از ΔH° و ΔS° واکنش را محاسبه کنید؛ (د) با استفاده از مقدار واکنش و مقادیر ΔG° برابر $\text{CO}(\text{g})$ در جدول ۱۹-۴، آنرژی آزاد تشکیل استاندارد $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ را محاسبه کنید.

۱۹- ۲۱ آنرژی آزاد تشکیل استاندارد، ΔG_f° ، مربوط به $\text{PH}_3(\text{g})$ چیست؟ برای $\text{PH}_3(\text{g})$ $\Delta H_f^\circ = -92 \text{ kJ/mol}$ و $S^\circ = 210 \text{ J/K mol}$ است. در حالت استاندارد، $\text{P}_4(\text{s})$ ، $\text{PH}_3(\text{g})$ برابر 177 J/K mol و برای $\text{H}_2(\text{g})$ ، $S^\circ = 125 \text{ J/K mol}$ است.

۱۹- ۲۲ آنتالپی تشکیل استاندارد، ΔH_f° ، $\text{CS}_2(\text{l})$ برابر 874 kJ/mol است. آنرژی مطلق، S° ، مربوط به C (گرافیت) $= 94 \text{ J/K mol}$ و مربوط به $\text{CS}_2(\text{l})$ $= 319 \text{ J/K mol}$ است. با استفاده از این داده‌ها، آنرژی آزاد تشکیل استاندارد، ΔG_f° ، $\text{CS}_2(\text{l})$ $= 151 \text{ J/K mol}$ را محاسبه کنید.

۱۹- ۲۳ در واکنش:



در 25°C ، ΔH° برابر 925 kJ و $\Delta S^\circ = 182 \text{ J/K}$ است. (الف) مقدار ΔG° را در 25°C محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خود به خود است؟ (ب) فرض کنید ΔH° و ΔS° با تغییرات دما ثابت هستند و مقدار ΔG° واکنش را در 300°C محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خود به خود است؟

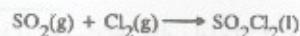
۱۹- ۲۴ در واکنش:



در 25°C ، $\Delta H^\circ = 178 \text{ kJ}$ و $\Delta S^\circ = 160 \text{ J/K}$ است. (الف) مقدار ΔG° واکنش را در 25°C محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خود به خود است؟ (ب) فرض کنید ΔH° و ΔS° با تغییرات دما ثابت هستند و ΔG° واکنش را در 100°C محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خود به خود است؟

۱۹- ۲۵ دمای جوش نرمال آمونیاک، $\text{NH}_4\text{OH}(\text{l})$ را محاسبه کنید، ΔH° تغییر به ترتیب عبارت اند از: $+97.2 \text{ J/K mol}$ و $+23.3 \text{ kJ/mol}$. ۱۹- ۲۶ دمای جوش نرمال $\text{n}-\text{هگزان}$ ، $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$ را محاسبه کنید، ΔH° و ΔS° تغییر به ترتیب عبارت اند از 29.6 kJ/mol و 86.5 J/K mol .

۱۹- ۲۷ با استفاده از واکنش:



مسائل طبقه‌بندی نشده

۱۹ - ۴۵ از سوختن 8 مول سیکلوهگزان ، $(\text{C}_6\text{H}_{12})_2$ ، در یک بمب کالریمتر (در حجم ثابت) 48 kJ برای $46 \text{ گرم} \text{ در } 25^\circ\text{C}$ آزاد می‌شود. فراورده‌های این واکنش عبارت اند از $\text{CO}_2(g)$ و $\text{H}_2\text{O}(l)$ وزن مولکولی سیکلوهگزان برابر 16 ار. است. (الف) ΔE سوختن 8 مول سیکلوهگزان چقدر است؟ (ب) معادله شیمیایی واکنش را بنویسید.

مقادیر جدول - ۱ آنالیپی شکل سیکلوهگزان را محاسبه کنید.

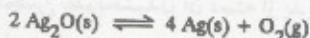
۱۹ - ۴۶ علامت ارزی آزاد تشکیل استاندارد تمام اکسیدهای نیتروژن مشتب است. این واقعیت تجربی در موارد زیر چه کاربردهای دارد؟ (الف) تهیه اکسیدها از نیتروژن و اکسیژن در 25°C و (ب) فراورده‌های سوختن یک ترکیب نیتروژن دار در اکسیژن.

۱۹ - ۴۷ در واکنش:



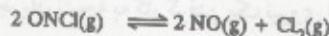
در 25°C $\Delta H^\circ = 137 \text{ J/K}$ $\Delta S^\circ = -180 \text{ J/K}$ برای 8 مول Li است. (الف) مقدار ΔG° واکنش را در 25°C محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خود به خود ΔG° است؟ (ب) فرض کنید $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{نیتروژن}} + \Delta H^\circ_{\text{اکسیژن}}$ در اثر تغییر دما ثابت هستند و مقدار ΔG° واکنش را در 25°C محاسبه کنید. آیا واکنش در این دما خود به خود است؟ (ب) فرض کنید $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{نیتروژن}} + \Delta H^\circ_{\text{اکسیژن}}$ در اثر تغییر دما ثابت هستند و مقدار ΔG° واکنش را در 25°C محاسبه کنید. آیا مربوط به گرافیت برای 8 مول Li $\Delta G^\circ = 4895 \text{ kJ/mol}$ است. برای الماس، $\Delta H^\circ = 895 \text{ kJ/mol}$ و $\Delta G^\circ = 8866 \text{ kJ/mol}$ نظم پیشتری دارد؟

۱۹ - ۴۸ در واکنش:



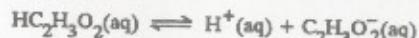
در 25°C $\Delta H^\circ = 118 \text{ kJ}$ و $\Delta S^\circ = 121 \text{ J/(K.mol)}$ برای $2 \text{ مول Ag}_2\text{O}$ عبارت است از: $\text{Ag}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}$. (الف) مقدار ΔG° واکنش در 25°C محاسبه کنید؛ (ب) مقدار K_p این تجزیه را در 25°C محاسبه کنید.

۱۹ - ۵۰ در واکنش:

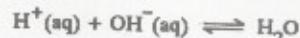


در 25°C $\Delta H^\circ = 580 \text{ KJ/mol}$ و در 500°C $\Delta H^\circ = 500 \text{ KJ/mol}$ است. (الف) $\Delta S^\circ = 100 \text{ J/(mol.K)}$ این واکنش در محدوده دمایی گفته شده چقدر است؟ (ب) مقدار K_p واکنش در 500°C چقدر است؟

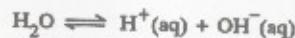
۱۹ - ۳۹ در تعادل:



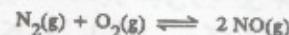
در 25°C $K_p = 10^{-5}$ است. (الف) ΔG° این واکنش در 25°C چقدر است؟ (ب) 40°C در واکنش:



در 25°C $\Delta H^\circ = 55 \text{ kJ/K}$ و $\Delta S^\circ = 80 \text{ J/K}$ است. (الف) ΔG° و مقدار K_p واکنش زیر را در 25°C محاسبه کنید:



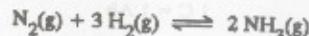
۱۹ - ۴۱ در واکنش:



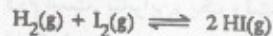
در 2000°K $K_p = 10^{-4}$ و در 2500°K $K_p = 10^{-3}$ است. (الف) ΔH° این واکنش در محدوده دمایی گفته شده چقدر است؟ (ب) مقدار K_p واکنش در 2250°K چقدر است؟ (ب) 42°C در واکنش:



در 936°K $K_p = 10^{-4}$ و در 1125°K $K_p = 10^{-3}$ است. (الف) ΔH° این واکنش در محدوده دمایی گفته شده چقدر است؟ (ب) مقدار K_p این واکنش در 1050°K چقدر است؟ (ب) 43°C در واکنش:



در 400°C $K_p = 10^{-4}$ و در 450°C $K_p = 10^{-3}$ است. (الف) ΔH° در دمایی حدود 400°C برای 425°C این واکنش در 450°C چقدر است؟ (ب) 44°C در واکنش:



در 425°C $K_p = 54 \text{ atm}$ و $\Delta H^\circ = 425 \text{ kJ/mol}$ این واکنش از دمای 300°C تا 400°C چقدر است؟ (ب) 145°C این واکنش در 350°C چقدر است؟