

فصل هفتم

ترمودینامیک و تعادل شیمیایی

تمامی نکات و خلاصه مباحث شیمی عمومی مورتنر

گروه آموزشی شیمی ناحیه ۲ ری

www.ShimiPedia.ir

ترمودینامیک و تعادل شیمیایی

علم ترمودینامیک رفتار ماده را در مقیاس بزرگ یا ماکروسکپی و تبدیل فرمهای انرژی را به یکدیگر مطالعه می کند . این مطالعه با کمک قوانین ترمودینامیک صورت می گیرد. در ابتدا چند اصطلاح را تعریف می کنیم سپس به بررسی قوانین ترمودینامیک می پردازیم .

ترمودینامیک در مورد حالت تعادل سیستم بحث می کند و در مورد سرعت واکنش ما بحثی به میان نمی آورد .

سیستم : قسمتی از جهانی که واکنش در آن اتفاق می افتد را سیستم می نامیم و بقیه جهان را محیط می گوئیم .

خاصیتی از سیستم که در هر حالت مقدار معینی دارد و مستقل از چگونگی رسیدن به آن حالت است را **تابع حالت** می گوئیم مانند درجه حرارت، فشار و حجم .

سیستم هائی که با محیط اطراف خود تبادل ماده ندارند را **سیستم بسته** و آنهائی که این نوع تبادل را دارند **سیستم باز** می گوئیم .

قانون اول ترمودینامیک

طبق این قانون تغییر انرژی درونی سیستم ΔE برابر است با اختلاف گرمای داده شده به سیستم و کار انجام شده به وسیله سیستم .

$$\Delta E = q - w$$

تغییر انرژی درونی بستگی به مسیر طی شده ندارد و یک تابع حالت می باشد . یابه عبارت دیگر:

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = -\Delta E_{2 \rightarrow 1}$$

در سیستمهای بسته، توابع حالت تابعی از دو متغیر
ترمودینامیکی (مثل T و V یا T و P یا P و V) می باشند .
ولی درگازهای کامل، انرژی درونی فقط تابع دما می باشد .
پس درگاز کامل، اگر درتغییری درجه حرارت ثابت بماند،
تغییرات انرژی درونی برابر صفر خواهد بود ($\Delta E = 0$).

اندازه گیری ΔE

در شرایط عادی، تنها راهی که سیستم می تواند کار انجام دهد، کار مکانیکی ناشی از تغییر فشار و حجم می باشد بنابراین:

$$\Delta E = q - w = q - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

اگر واکنش در یک ظرف سر بسته انجام گیرد ، حجم ثابت بوده و کاری انجام نمی گردد بنابراین در این حالت، برای اندازه گیری ΔE کافی است گرمای آزاد شده یا جذب شده به

وسیله سیستم را اندازه گیری نمایم .
 $\Delta E = q_p$

کار مکانیکی سیستم

اگر فشار خارجی (P_{ex}) ثابت باشد و حجم گاز بعد از انبساط برابر V_2 باشد ، مقدار کار انجام شده برابر است با :

$$w = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} \cdot dV = P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{ex} (V_2 - V_1) = P_{ex} \Delta V$$

پس با داشتن مسیر ، می توان مقدار کار را محاسبه کرد .

مسیر برگشت پذیر ، مسیری است که سیستم در تمام حالتها در حال تعادل است. برای یک گاز ایده آل و در تحولی برگشت پذیر مقدار کار از رابطه زیر محاسبه می شود :

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$$

اگر دما و تعداد مولها ثابت باشند ، در نتیجه داریم :

$$w = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.303nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

www.ShimiPedia.ir

آنتالپی

اکثر واکنش های شیمیایی در فشار ثابت یک اتمسفر انجام می شوند.
در این شرایط q_v با ΔE برابر نخواهد بود . در این حالت تابع حالت جدیدی را به وسیله رابطه زیر تعریف می کنیم .

$$H = E + PV$$

تغییر در آنتالپی رامی توان به صورت زیر نوشت :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta (PV)$$

گروه آموزشی شیمی ناحیه ۲ ری

$$\Delta H = q - w + \Delta (PV)$$

www.ShimiPedia.ir

در فشار ثابت $w = P\Delta V$ و $\Delta(PV) = P\Delta V$ می باشد.

بنابراین :

$$\Delta H = q - P \Delta V + P \Delta V$$

$$\Delta E = q_p$$

پس در فشار ثابت :

بنابر این، هنگامی که واکنش در فشار ثابت انجام می شود، تغییرات آنتالپی برابر است با گرمای جذب شده .

$$\Delta H < 0$$

در واکنشهای گرماده :

$$\Delta H > 0$$

در واکنشهای گرماگیر :

در واکنشهایی که فقط جامدات و مایعات شرکت دارند، تغییرات حجم به مقدار بسیار جزیی روی می دهد بنابراین در این شرایط :

$$\Delta H \approx \Delta E$$

اگر در واکنشی مواد گازی تولید یا مصرف گردند، مقادیر ΔH و ΔE تفاوت زیادی با یکدیگر دارند و برای این واکنشها و در دمای ثابت داریم :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

مثال: هنگامی که یک مول یخ در صفر درجه سانتیگراد و فشار یک جو ذوب می شود، 1440 cal گرما به وسیله سیستم جذب می شود. حجم مولی یخ و آب به ترتیب 0.0196 , 0.018 لیتر می باشد. ΔH و ΔE را حساب کنید.

چون $\Delta H = q_p$ می باشد، داریم:

$$\Delta H = q_p = 1440 \text{ cal}$$

برای محاسبه ΔE باید $\Delta(PV)$ را محاسبه کنیم.

$$\Delta(PV) = P\Delta V = P (V_2 - V_1)$$

$$= 1(0.018 - 0.0196) = -0.039 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

با توجه به پایین بودن مقدار بنابر این تغییرات آنتالپی با تغییرات

انرژی درونی برابر است:

$$\Delta H = \Delta E = 1440 \text{ cal}$$

اما بعضی واکنشها نیز وجود دارند که در حجم ثابت صورت می گیرند، در این حالت :

$$\Delta E = q_v$$

و بنابراین تغییرات آنتالپی برابر است با :

$$\Delta H = q_v + \Delta nRT$$

قانون هس

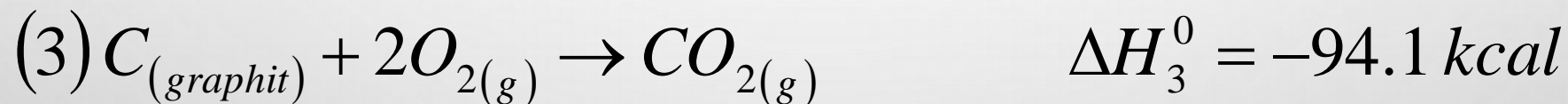
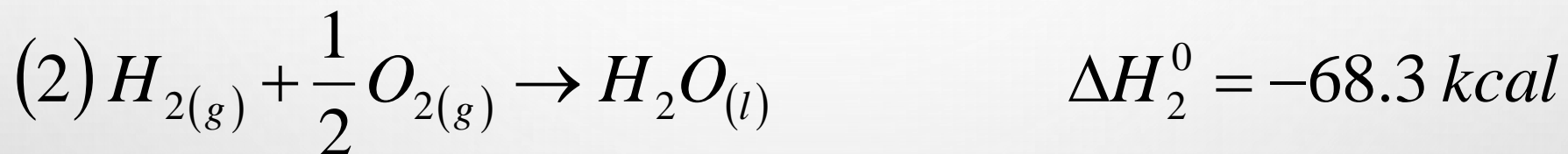
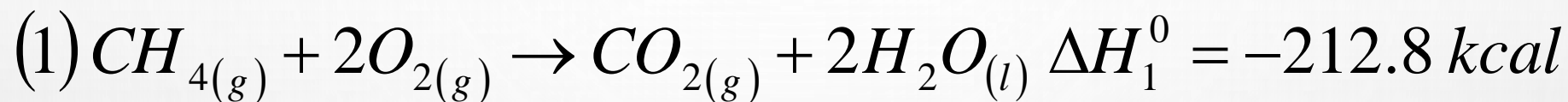
طبق قانون هس تغییر آنتالپی برای هر واکنش شیمیایی مقداری ثابت می باشد خواه واکنش در طی یک مرحله و خواه در طی چند مرحله انجام شده باشد. با استفاده از این قانون می توانیم تغییرات آنتالپی بعضی از واکنشها را به طور غیر مستقیم بدست آوریم.

به عنوان مثال، واکنش زیر را در نظر می گیریم.



اندازه گیری ΔH واکنش فوق به طور مستقیم غیر ممکن است . اما می

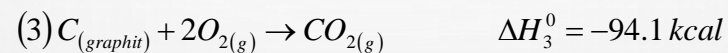
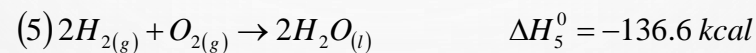
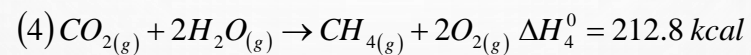
توان واکنش فوق را به صورت مجموعی از چند واکنش زیر نوشت :



حال باید واکنش های فوق را طوری مرتب کنیم که مجموع آنها واکنش

مورد نظر ما بشود . www.ShimiPedia.ir

برای اینکار واکنش 1 عکس کرده (واکنش 4) ، واکنش 2 را در دو ضرب می کنیم (واکنش 5) . سپس واکنشهای 3 ، 4 و 5 را با هم جمع می کنیم و به واکنش مورد نظر می رسیم .



مجموع سه واکنش فوق برابر است با واکنش مورد نظر:





بنابراین چون آنتالپی تابع حالت می باشد از جمع کردن تغییرات آنتالپی سه واکنش 3, 4 و 5 می توان به تغییرات آنتالپی واکنش مورد نظر رسید.

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_3 + \Delta H^0_4 + \Delta H^0_5$$

$$\Delta H^0 = 212.8 + (-136.6) + (-94.1) = -17.9 \text{ kcal}$$

آنتالپی استاندارد

آنتالپی یک ماده بستگی به دما و فشار دارد. تغییر آنتالپی واکنش که در آن مواد شرکت کننده در حالت استاندارد باشند را با ΔH^0 نشان داده و تغییر آنتالپی استاندارد می‌گوئیم. حالت استاندارد یک ماده شیمیایی، حالتی است که در آن ماده شیمیایی مورد نظر در فشار 1 atm و دمای 25°C پایدار است.

آنتالپی تشکیل (ΔH_f) یک ماده مرکب عبارت است از تغییر آنتالپی واکنشی که در آن واکنش یک مول ماده مرکب از عناصر سازنده خود تشکیل می شود.

تغییر آنتالپی یک واکنش را می توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه کرد.

$$\Delta H_f = \sum \Delta H_f (\text{Product}) - \sum \Delta H_f (\text{Reactant})$$

طبق قرار داد آنتالپی تشکیل عناصر صفر می باشد .

مثال : آنتالپی تشکیل $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ به ترتیب -196.5 ، -94.1 و -26.4 کیلو کالری بر مول می باشد . تغییر آنتالپی را برای واکنش زیر حساب کنید.



$$\Delta H_f = \sum \Delta H_f (\text{Product}) - \sum \Delta H_f (\text{Reactant})$$

$$\Delta H = 3\Delta H_f (\text{CO}_2) - [\Delta H_f (\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f (\text{CO})]$$

$$\Delta H = 3 (-26.4) - [-196.5 + 3 (-94.1)] = -6.6 \text{ kcal}$$

www.ShimiPedia.ir

آنتروپی و قانون دوم ترمودینامیک

قانون دوم درباره یک تابع حالت دیگر بنام آنتروپی توضیح می دهد .
تغییرات آنتروپی یک سیستم به وسیله رابطه زیر تعریف می شود:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$$

قانون دوم ترمودینامیک را می توان به صورت زیر تعریف کرد :
آنتروپی (S) یک تابع حالت است. در تحول برگشت پذیر یک سیستم بسته، آنتروپی سیستم ثابت می ماند و دریک تحول برگشت ناپذیر،

افزایش می یابد . www.ShimiPedia.ir

تغییرات آنتروپی یک گاز ایده آل در یک انبساط همدم (ایزوترم)
به صورت زیر در می آید :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

برای یک گاز ایده آل در یک انبساط همدم داریم :

$$\Delta E = 0 = q - w$$

www.ShimiPedia.ir

و اگر انبساط برگشت پذیر و همدم باشد، می توان نوشت که :

$$q_{rev} = w_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

در نتیجه:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

طبق رابطه فوق اگر $V_2 > V_1$ باشد گاز منبسط شده و
آنترپی آن افزایش می یابد.

حال انبساط همدمای برگشت پذیر یک گاز از V_1 به V_2 را در نظر می گیریم . چون آنتروپی تابع حالت می باشد، ΔS به مسیر بستگی ندارد بنابراین می توان نوشت که :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ گاز}$$

اگر انبساط همدمای گاز ایده آل طوری صورت گیرد که $W = 0$ باشد در نتیجه q و ΔE هم صفر خواهند بود. بنابراین محیط هیچ گونه گرمائی از دست نداده است و در نتیجه آنتروپی محیط صفر خواهد بود. پس برای انبساط برگشت ناپذیر داریم :

ولی تغییر آنتروپی کل صفر نخواهد بود :

$$\Delta S_{\text{کل}} = \Delta S_{\text{محیط}} + \Delta S_{\text{گاز}} = nR \ln (V_2 / V_1)$$

$$\Delta S = nR \ln (V_2 / V_1) > 0$$

با استفاده از روابط فوق می توان ثابت کرد که تراکم همدمای خود به خود
گاز ایده آل ممکن نمی باشد. همچنین می توان ثابت کرد که طبق قانون
دوم ترمودینامیک ممکن نیست گرما به طور خود به خود از یک منبع
سرد به منبع گرم منتقل شود.

قانون سوم ترمودینامیک

تعیین مقدار مطلق آنتالپی و آنتروپی اجسام ممکن نیست و آنچه که برای ما اهمیت دارد تعیین تغییرات آنها می باشد. به این منظور برای آنتالپی و آنتروپی حالت استاندارد مواد را در نظر می گیریم و سپس آنتالپی و آنتروپی آنها را نسبت به حالت استاندارد بررسی می کنیم.

قانون سوم ترمودینامیک را می توان به صورت زیر تعریف کرد:
در دمای صفر مطلق آنتروپی بلور کامل هر ترکیب شیمیایی صفر می

باشد.

با استفاده از قانون سوم می توانیم آنترپی هر جسم را در دمای دلخواه محاسبه نماییم .

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

در فشار ثابت : $dq_p = dH = C_p dT$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT \Rightarrow \int_0^T dS = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

اگر رابطه بین ظرفیت گرمایی و دما را برای هر ترکیب بدانیم ، می توانیم انتگرال روبرو را

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

محاسبه کرده و مقدار آنترپی را حساب کنیم.

www.ShimiPedia.ir

انرژی آزاد (G)

انرژی آزاد گیبس به صورت زیر تعریف می شود :

$$G = H - TS$$

در یک تحول برگشت پذیر و دما و فشار ثابت $dG = 0$ می باشد .

در یک تحول برگشت ناپذیر و دما و فشار ثابت $dG < 0$ می باشد .

اگر ΔG منفی باشد ، واکنش به طور خود به خود انجام پذیر است .

اگر ΔG صفر باشد ، واکنش در حال تعادل است .

اگر ΔG مثبت باشد واکنش به طور خود به خود انجام پذیر نمی باشد .

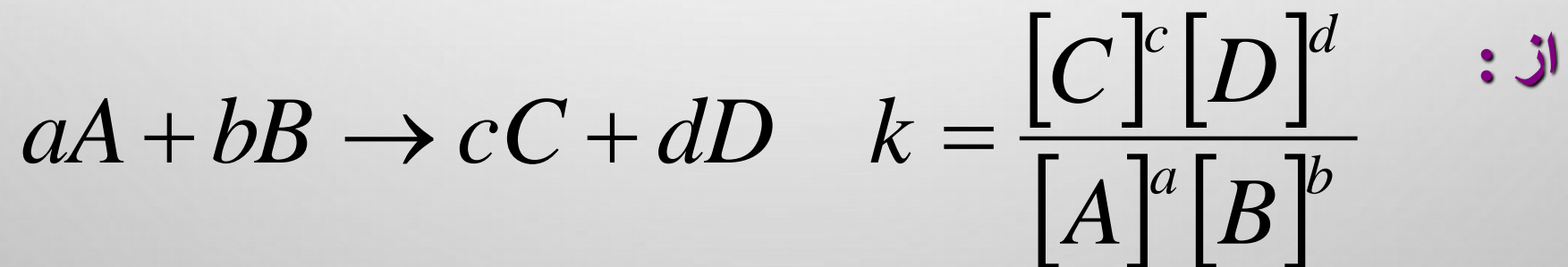
انرژی آزاد نیز به فشار بستگی دارد بنابراین در هر تحول باید فشار مشخص باشد. تغییرات انرژی آزاد استاندارد تشکیل (ΔG_f^0) یک ترکیب عبارت است از تغییر انرژی آزاد واکنشی که در آن یک مول ترکیب در حالت استاندارد خود از عناصر سازنده اش در حالت استاندارد تشکیل می شود. مقدار تغییر انرژی آزاد استاندارد تشکیل از رابطه زیر به دست می آید:

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0$$

انرژی آزاد استاندارد تشکیل عناصر صفر می باشد.

تعادل شیمیائی

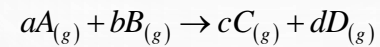
درحالتی که سرعت واکنش های شیمیائی رفت و برگشت بایکدیگر برابر باشد، واکنش درحال تعادل می باشد. در حالت تعادل نسبت غلظت فرآورده ها به غلظت مواد اولیه که به توان ضرایب استوکیومتری رسیده باشند همواره مقدار ثابتی است (دریک دمای ثابت) که به آن ثابت تعادل می گوئیم . برای واکنش زیر مقدار ثابت تعادل عبارت است



www.ShimiPedia.ir

رابطه ΔG^0 و ثابت تعادل

واکنش گازی زیر را در نظر می گیریم .



$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b} = -RT \ln k_p$$

در دمای ثابت :

K_p ثابت تعادل بر حسب فشار های جزئی می باشد . اگر بخواهیم ثابت تعادل را بر حسب غلظتها (K_c) بنویسیم از رابطه زیر بین K_c و K_p استفاده می کنیم :

$$k_p = k_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow$$

بنابراین می شود نوشت :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = c + d - (a + b)$$

اصل لوشاتلیه

هرگاه به یک واکنش در حال تعادل ، تغییری تحمیل گردد ، تعادل به سمتی حرکت می کند که اثر تغییر تحمیل شده را به حداقل برساند . به عنوان مثال ، اگر در یک واکنش گرمازا ، دما را افزایش دهیم ، واکنش به سمت مواد اولیه پیش می رود تا دما را کاهش دهد. در یک واکنش گازی افزایش فشار باعث می گردد واکنش به سمتی پیش رود که تعداد مول گاز کمتری وجود داشته باشد به عنوان مثال افزایش فشار روی واکنش زیر تعادل را به سمت مواد اولیه پیش می برد تا فشار کاهش یابد .



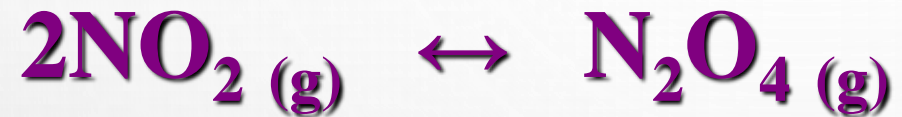
به واکنش زیر توجه کنید :



افزایش درجه حرارت باعث افزایش ثابت تعادل می گردد. زیرا
با افزایش دما مواد اولیه بیشتر به محصول تبدیل می گردند
و ثابت تعادل زیاد می شود .

مثال: ثابت تعادل واکنش زیر در دو دما داده شده است. این

واکنش گرما زا یا گرما گیر می باشد؟ چرا؟



$$k_{273} = 76 \quad , \quad k_{298} = 8.8$$

چون با افزایش دما مقدار ثابت تعادل کاهش می یابد، پس

واکنش بالا گرما زا می باشد.