

# ترمودینامیک شیمیایی

درسنامه کنکوری شیمی سوم

مدرس : محمد جیرودی

مبحث ترمودینامیک شیمی سال سوم رو از همین جا شروع می‌کنم. سعی می‌کنم بیانم ساده باشه تا برای همه دوستان سال سومی قابل درک باشه.

## مفاهیم و تعاریف اولیه ترمودینامیک

علم ترمودینامیک : شاخه‌ای از علم است، که شکل‌های مختلف انرژی و راه‌های انتقال آن را بررسی می‌کند.

ترموشیمی (گرماشیمی) : بخشی از ترمودینامیک است که به مطالعه کمی و کیفی انرژی گرمایی مبادله شده در واکنش‌های شیمیایی می‌پردازد. همچنین ترموشیمی تغییرات و تاثیرات انرژی بر حالت‌های مختلف مواد رو بررسی می‌کند.

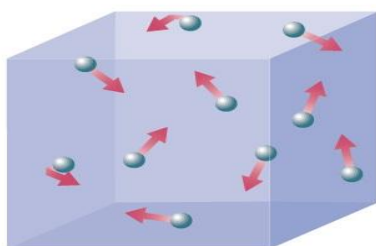
انرژی گرمایی : مجموع انرژی جنبشی ذرات تشکیل دهنده یک جسم است.

چون همه مواد دارای انرژی هستند بنابراین وقتی به مواد گرما میدیم انرژی گرمایی رو جذب میکنن و سرعتشون بیشتر میشه پس همیشه نتیجه گرفت انرژی گرمایی به حرکت ذره های تشکیل دهنده ماده بستگی داره.

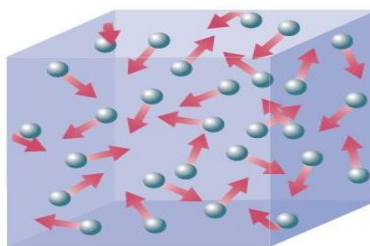
دما : دما به صورت معیاری از گرمی و سردی یک جسم تعریف می‌شود.

برای اینکه مفهوم دما رو خوب یاد بگیرید به دو تا شکل زیر دقت کنید. در شکل های زیر دو تا ظرف داریم که درون یکیش آب ۱۰ درجه سانتی گراد و درون اون یکی لیوان آب ۹۰ درجه سانتی گراد هست. حالا فکر کنید ببینید فرق این دو تا ظرف آب با دماهای مختلف در چیه؟؟

در ظرف آب ۹۰ درجه سانتی گراد، ذرات با سرعت بیشتری در حرکتن، ولی در ظرف آب ۱۰ درجه سانتی گراد سرعت حرکت ذرات خیلی پایینه. بنابراین اگر انگشتتون رو درون ظرف آب ۹۰ درجه قرار بدین، گرما از آب ۹۰ درجه به انگشت شما انتقال پیدا میکنه و دستتون سریع میسوزه و بیرون میارینش. اما در آب ۱۰ درجه سانتی گراد وقتی انگشتتون رو درون آب فرو می‌برید گرما از انگشت شما به آب سرد انتقال پیدا میکنه و شما احساس سردی می‌کنید. خب این احساس گرمی و سردی در انگشت شما یه مفهومی داره و اونم اینه که افزایش دما سرعت حرکت و جنبش ذرات رو افزایش میده.



۱۰ درجه سانتیگراد



۹۰ درجه سانتیگراد

تفاوت گرما و دما : گرما نوعی از انرژی است، اما دما انرژی نیست.

گرما به مقدار ماده بستگی دارد ولی دما به مقدار ماده وابسته نیست. مثلا ممکنه دمای یک لیوان آب با دمای آب یک استخر برابر باشه ولی از نظر گرما یکی نیستند و اونیه که مقدار ماده (آب) بیشتری داره گرمای بیشتری هم داره یعنی آب استخر گرمایش از یک لیوان آب بیشتر است.

## انواع حرکات ذره‌های تشکیل دهنده یک ماده

ذرات تشکیل دهنده یک ماده سه نوع حرکت می‌توانند داشته باشند.

- ۱) حرکت ارتعاشی : در این نوع حرکت ذرات همانند فنر ارتعاش دارند. یعنی از هم دور یا به هم نزدیک می‌شوند.
  - ۲) حرکت چرخشی : در این نوع حرکت ذرات به دور خودشان می‌چرخند.
  - ۳) حرکت انتقالی : در این نوع حرکت ذرات از یک نقطه به نقطه‌های دیگر جابجا می‌شوند.
- نکته : در مایعات و گازها هر سه نوع حرکت وجود دارد. ولی جامدات فقط حرکت ارتعاشی دارند.

## یکاهای انرژی

ژول (j) : یکای انرژی در سیستم SI است که به افتخار جیمز ژول به این نام خوانده می‌شود.

یک ژول انرژی لازم برای بالابردن یک کتاب به جرم ۱ کیلوگرم به ارتفاع 10cm (0.1 m) از سطح زمین است.

هر تپش قلب انسان حدود 1j انرژی لازم دارد.

چون ژول واحد کوچکی است لذا در محاسبات ترمودینامیکی از واحد کیلو ژول (kj) استفاده می‌کنند که معادل با هزار ژول است.

$$1 \text{ kj} = 1000 \text{ j}$$

کالری (cal) : یک واحد قدیمی‌تر انرژی است که برای اندازه‌گیری گرما معرفی شده است.

یک کالری مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک گرم آب خالص است.

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ j}$$

هر کالری معادل 4/184 ژول است.

کالری رژیم غذایی ( Cal ) : هر کالری رژیمی غذایی برابر با یک کیلوکالری یا ۱۰۰۰ کالری است ( توجه کنید که حرف C در ابتدای یکای کالری رژیمی غذایی، بزرگ است)

$$1 \text{ Cal} = 1 \text{ kcal}$$

## ظرفیت های گرمایی

ظرفیت گرمایی: مقدار گرمای مورد نیاز برای افزایش دمای یک جسم، به اندازه یک درجه سلسیوس.

یکای ظرفیت گرمایی، ژول بر درجه سلسیوس ( $J \cdot ^\circ C^{-1}$ ) است.

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

$\Delta T =$  تغییرات دما

$c =$  ظرفیت گرمایی

$q =$  گرمای مبادله شده

نکات:

- ۱- یکای ظرفیت گرمایی ژول بر درجه کلونین ( $J \cdot ^\circ k^{-1}$ ) هم می تواند باشد.
- ۲- ظرفیت گرمایی، یک خاصیت ترمودینامیکی مقداری است. یعنی مقدار آن به جرم ماده وابسته است.
- ۳- روش تبدیل درجه سلسیوس به کلونین به صورت زیر است:

$$k = ^\circ C + 273$$

ظرفیت گرمایی ویژه: مقدار گرمای لازم، برای افزایش دمای یک گرم از یک جسم به اندازه یک درجه سلسیوس.

یکای ظرفیت گرمایی ویژه ژول بر گرم بر درجه سلسیوس ( $J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ ) است.

$$c^* = \frac{q}{m \cdot \Delta T}$$

$m =$  جرم جسم

$\Delta T =$  تغییرات دما

$c^* =$  ظرفیت گرمایی ویژه

$q =$  گرمای مبادله شده

نکات:

- ۱- برای اینکه ظرفیت گرمایی رو با ظرفیت گرمایی ویژه اشتباه نگیرید می تونید ظرفیت گرمایی ویژه رو با  $c^*$  نشون بدین:
- ۲- ظرفیت گرمایی ویژه، یک خاصیت ترمودینامیکی شدتی است.

ظرفیت گرمایی مولی : مقدار گرمای لازم، برای افزایش دمای یک مول از یک جسم به اندازه یک درجه سلسیوس.  
یکای ظرفیت گرمایی مولی ژول بر مول بر درجه سلسیوس ( $J \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ ) است.

$$C_{mol} = \frac{q}{n \cdot \Delta T}$$

$q$  = گرمای مبادله شده     $C_{mol}$  = ظرفیت گرمایی مولی     $\Delta T$  = تغییرات دما     $n$  = تعداد مولهای جسم

نکات :

۱- بین ظرفیت گرمایی ویژه و ظرفیت گرمایی مولی رابطه زیر برقرار است:

$$\text{ظرفیت گرمایی ویژه} \times \text{جرم مولی} = \text{ظرفیت گرمایی مولی}$$

$$C_{mol} = M \times C^*$$

نکته : ظرفیت گرمایی ویژه آب در سه حالت جامد، مایع و گاز با هم متفاوت است.

$$\text{بخار آب} > \text{یخ} > \text{آب مایع}$$

توجیه رابطه بالا : ببینید هنگامی که جنبش و شیطونی ذرات ماده زیاد بشه، این حرکت و جنبش به صورت افزایش دما خودشو نشون میده (قبلا اشاره کردیم)

حالا هنگامی که جاذبه و پیوند بین ذرات ماده ضعیف باشد، با دادن اندک گرمایی به جسم، ذرات آن از قید و بند رها میشن و شروع به جنبش و حرکت می کنند، در نتیجه زود گرم می شود. چنین ماده ای دارای ظرفیت گرمایی اندکی است.

اما هنگامی که ذرات و اتم های یک ماده با پیوندهای قوی به هم متصل شده باشند، با دادن اندک انرژی یا گرما به آن، ذرات از قید و بند رها نشده و شروع به حرکت نمی کنند. در چنین جسمی برای رها کردن ذرات از قید و بند جاذبه ی بین ذرات، نیاز به دادن گرمای بیشتری است و در نتیجه ظرفیت گرمایی این ماده بالا می رود.

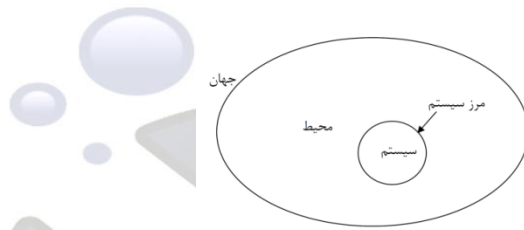
خب حالا با این توضیحات به این نتیجه می رسیم که در آب یک حالت استثنا وجود دارد و اون هم اینکه آب در حالت مایع بیشترین و محکم ترین پیوندها رو در بین مولکولهای خودش داره و در نتیجه برای گسستن این پیوندها انرژی زیادی لازم داریم و در نتیجه ظرفیت گرمایی آب در حالت مایع از همه بیشتر است. در حالت گاز هم تقریباً، جاذبه بین ذرات صفر است و با گرفتن اندک انرژی گرمایی پیوندها شکسته می شوند.

## سیستم، محیط و مرز سیستم

سیستم (سامانه): در علم ترمودینامیک بخشی از جهان که مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد.

محیط سیستم: هر چیزی که اطراف سیستم وجود دارد.

مرز سیستم: دیواره یا مرزی که سیستم را از محیط جدا می‌کند.



بعنوان مثال هنگامی که ما یک بادکنک در هوا را بعنوان سیستم در نظر می‌گیریم، پوسته بادکنک بعنوان مرز سیستم و هوای پیرامون آن محیط آن است.

## انواع سامانه

- ۱- سامانه باز: با محیط هم تبادل ماده دارد و هم تبادل انرژی مثل لیوان پر از آب داغ.
- ۲- سامانه بسته: با محیط فقط تبادل انرژی دارد (تبادل ماده ندارد). مثل مخزن دماسنج یا بادکنک پر از هوا.
- ۳- سامانه ایزوله (منزوی): با محیط نه تبادل ماده دارد و نه تبادل انرژی. مثل فلاسک پر از آب جوش و گرما سنج بمبی.

## انواع خواص ترمودینامیکی

خواصی از سامانه که قابل اندازه‌گیری هستند را خواص سیستم می‌گویند. این خواص به دو دسته زیر تقسیم بندی می‌شوند.

- ۱- خواص مقداری: خواصی که مقدار آنها به مقدار ماده بستگی دارد. مثل جرم - حجم - ظرفیت گرمایی - انرژی درونی
- ۲- خواص شدتی: خواصی که مقدار آنها به مقدار ماده بستگی ندارد. مثل دما - غلظت - فشار - آنتالپی - ظرفیت گرمایی ویژه - ظرفیت گرمایی مولی - چگالی - جرم مولی - درصد جرمی - درصد حجمی

ppm

نکته: روش تشخیص خواص شدتی از خواص مقداری:

- ۱- خواصی که در مخرج یکای آنها عواملی چون جرم - مول و حجم قرار دارد از نوع خواص شدتی است.

مثال: واحد غلظت ( $\text{mol.L}^{-1}$ ). در مخرج واحد حجم (L) داریم پس غلظت به خاصیت شدتی هست.

واحد چگالی ( $\text{g.cm}^{-3}$ ). در مخرج واحد حجم ( $\text{cm}^3$ ) داریم پس چگالی به خاصیت شدتی است.

## انرژی درونی و تغییرات آن در یک سیستم

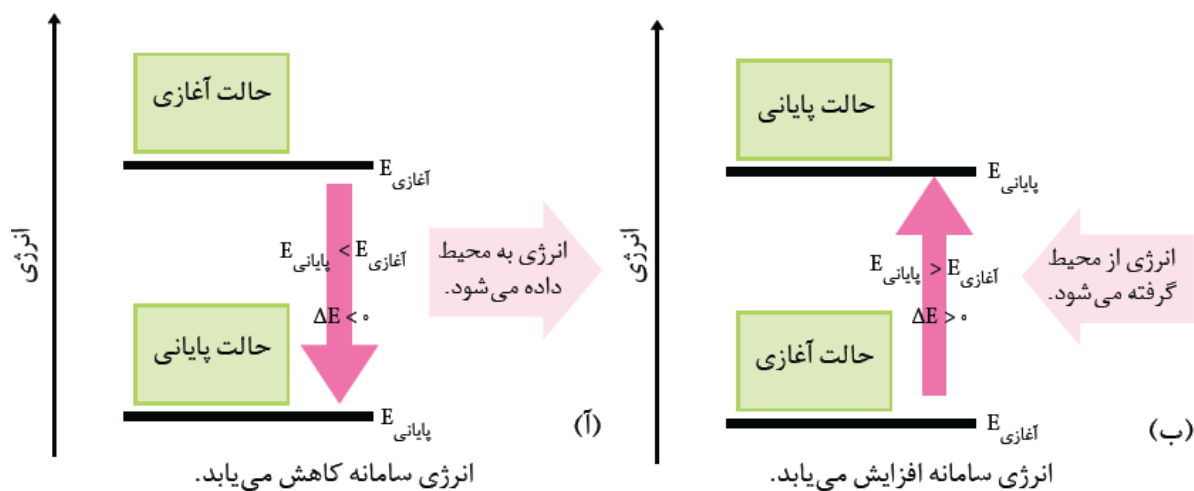
به مجموع انرژی‌های جنبشی و پتانسیل ذره‌های تشکیل دهنده یک سیستم، انرژی درونی می‌گوییم.

در یک سیستم با انجام واکنش، انرژی درونی سیستم تغییر می‌کند.

اگر تغییرات انرژی درونی را با  $\Delta E$  نمایش دهیم در این صورت برای تعریف آن می‌توانیم از رابطه زیر استفاده کنیم:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = E_{\text{واکنش دهنده}} - E_{\text{فراورده}}$$



سیستم هم مثل همه ما آدما وقتی به چیزی از دست بده ناراحت میشه و وقتی به چیزی بگیره خوشحال میشه. وقتی خوشحاله مثبت و وقتی ناراحت باشه منفیه. حالا اگر :

۱- سیستم از محیط انرژی بگیره خوشحال شده و مثبت میشه (یعنی  $\Delta E > 0$ )

۲- سیستم به محیط انرژی بده ناراحت شده و منفی میشه (یعنی  $\Delta E < 0$ )

## تابع حالت و تابع مسیر

هر گاه یک متغیر ترمودینامیکی داشته باشیم که مقدار تغییرات آن به مسیر انجام فرآیند بستگی نداشته باشد و فقط به حالت آغازی و پایانی سیستم وابسته باشد، به این متغیر تابع حالت می‌گوییم.

مانند: تغییرات انرژی درونی ( $\Delta E$ )، تغییرات آنتالپی ( $\Delta H$ )، تغییرات آنتروپی ( $\Delta S$ ) و انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ).

همچنین متغیرهایی که مقدار آنها به مسیر انجام فرآیند بستگی دارد، را تابع مسیر می‌نامیم. مانند: کار ( $W$ )، گرما ( $q$ ) و انرژی فعالسازی ( $E_a$ ).

نکته: کار و گرما هر دو تابع مسیر هستند، اما مجموع آنها یعنی تغییرات انرژی درونی ( $\Delta E$ ) تابع حالت است.

## قانون اول ترمودینامیک

بر اساس قانون اول ترمودینامیک یا قانون پایستگی انرژی، انرژی نه بوجود می‌آید و نه از بین می‌رود. بلکه به شکل گرما و کار ظاهر می‌شود.

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = \text{تغییرات انرژی درونی} \quad w = \text{کار} \quad q = \text{کار}$$

اگر  $q > 0$  باشد: محیط به سیستم گرما داده

اگر  $q < 0$  باشد: سیستم به محیط گرما داده

اگر  $w > 0$  باشد: محیط روی سیستم کار انجام

اگر  $w < 0$  باشد: سیستم روی محیط کار انجام داده

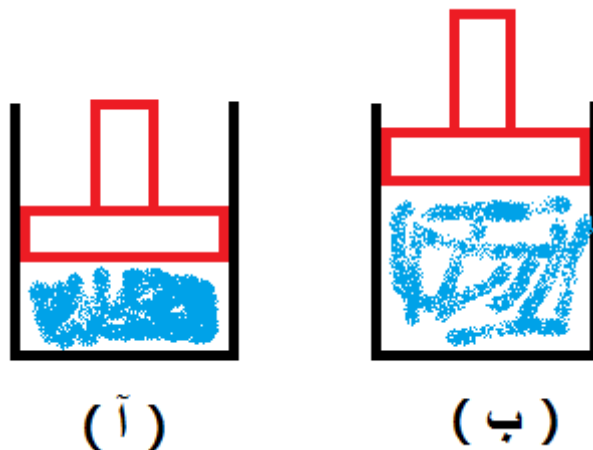
لازم بذکر است که تغییرات انرژی درونی سیستم می‌تواند:

- ۱- فقط ناشی از تبادل گرما باشد (پس یعنی کاری انجام نشده و  $w = 0$  است)
- ۲- فقط ناشی از انجام کار باشد (پس یعنی گرمایی تبادل نمیشه و  $q = 0$  است)
- ۳- هم ناشی از تبادل گرما باشد و هم انجام کار (پس یعنی  $w \neq 0$  و  $q \neq 0$  است و این یعنی همون قانون اول ترمودینامیک)



## کار ترمودینامیکی ( کار تغییر حجم )

یک سیستم گازی که به شکل یک پیستون است را تصور کنید (شکل آ)



در شکل (آ)، همانطور که مشاهده می کنید پیستون پایین آمده و گاز درون سیستم متراکم شده. این حالت زمانی رخ می دهد که محیط بر روی سیستم کار انجام می دهد ( $W > 0$  و  $\Delta V < 0$ ).

در شکل (ب)، حجم گاز درون سیستم منبسط شده و پیستون به سمت بالا رفته و در واقع سیستم بر روی محیط کار انجام داده است ( $W < 0$  و  $\Delta V > 0$ ).

اما مقدار تغییر حجم حالت (آ) و (ب) را با  $\Delta V$  نمایش می دهند. لذا چنانچه یک واکنش (سیستم) با تغییرات حجم ( $\Delta V$ ) همراه باشد، کار ترمودینامیکی انجام شده بر حسب لیتر - اتمسفر از رابطه زیر قابل محاسبه است.

$$W = -P\Delta V$$

$W$  = کار ترمودینامیکی یا کار تغییر حجم که بر حسب لیتر - اتمسفر محاسبه می شود. ( $1 \text{ L.atm} = 101 \text{ j}$ )

$P$  = فشار سیستم که بر حسب اتمسفر محاسبه می شود.

$\Delta V$  = تغییر حجم سیستم که بر حسب لیتر محاسبه می شود.

نکته: علامت کار ( $W$ )، قرینه علامت تغییر حجم سامانه ( $\Delta V$ ) است.

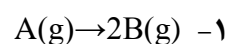
$$W > 0 \rightarrow \Delta V < 0$$

$$W < 0 \rightarrow \Delta V > 0$$

نکته: وقتی  $\Delta V = 0$  باشد، یعنی تغییرات حجم سیستم صفر (ثابت) است. بنابراین کار ترمودینامیکی

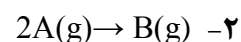
صفر است ( $W = 0$ ). در این صورت تغییر انرژی درونی سیستم فقط ناشی از مبادله گرما خواهد بود ( $\Delta E = q$ ).

نکته : دو واکنش کلی زیر را در نظر بگیرید:



در واکنش بالا تعداد مول گازی فرآورده بیشتر از واکنش دهنده است. پس داریم:

$$V_2 > V_1 \rightarrow V_2 - V_1 > 0 \rightarrow \Delta V > 0$$



در واکنش بالا تعداد مول گازی واکنش دهنده بیشتر از فرآورده است. پس داریم:

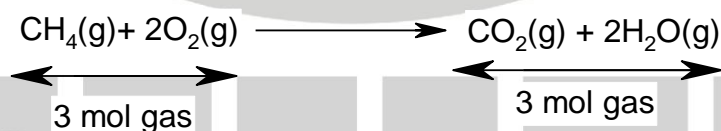
$$V_2 < V_1 \rightarrow V_2 - V_1 < 0 \rightarrow \Delta V < 0$$

نکته : وقتی در سیستم تغییر حجمی نداشته باشیم یعنی واکنش در حجم ثابت انجام شده پس این یعنی  $(\Delta V = 0)$ . در این صورت چون تغییر حجم نداریم بر طبق رابطه  $W = -P\Delta V$  مقدار کار ( $W$ ) نیز صفر می‌شود.

بنابراین باز هم طبق رابطه  $\Delta E = q + W$  خواهیم داشت  $\Delta E = q$

و این یعنی تغییر انرژی سیستم فقط ناشی از مبادله گرما است.

به مثال زیر دقت کنید .... واکنش زیر سوختن متان در حجم ثابت رو نشون میده.



در واکنش بالا در سمت واکنش دهنده ۳ مول و در سمت فرآورده هم ۳ مول گاز داریم. بنابراین داریم:

$$V_1 = V_2$$

$$V_2 - V_1 = 0$$

$$\Delta V = 0$$

در مثال بالا چون تغییر حجم صفر می‌باشد بنابراین کار ترمودینامیکی توسط سیستم انجام نمی‌شود ( $W = 0$ ) لذا تغییر انرژی درونی سیستم فقط ناشی از مبادله گرماست و این یعنی:

$$\Delta E = q_v$$

$q_v$  نشان دهنده این است که گرما در حجم ثابت انتقال پیدا کرده است.

## مفهوم تغییرات آنتالپی

واکنش‌های شیمیایی به دو صورت انجام می‌گیرند

۱- واکنش در حجم ثابت

۲- واکنش در فشار ثابت

اگر واکنش در حجم ثابت انجام شده باشد در این صورت  $\Delta V=0$  است و در نتیجه  $W=0$  است پس داریم:

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = q_v + 0$$

$$\Delta E = q_v$$

$q_v$  = گرمای مبادله شده در حجم ثابت که برابر  $\Delta E$  است.

اگر واکنش در فشار ثابت انجام شده باشد در این صورت  $\Delta V \neq 0$  و در نتیجه  $W \neq 0$  است پس داریم:

$$\Delta E = q_p + w$$

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

$q_p$  = گرمای مبادله شده در فشار ثابت که برابر  $\Delta H$  است. که به آن گرمای واکنش یا تغییر آنتالپی واکنش می‌گویند.

$$q_p = \Delta H = \Delta E - w$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

## مفهوم آنتالپی

از آنجا که تغییرهای فیزیکی و شیمیایی در فشار ثابت انجام می‌شوند، گرمای مبادله شده در این تغییرات را برابر با تغییر آنتالپی یا  $\Delta H$  واکنش در نظر می‌گیریم. بنابراین آنتالپی به صورت زیر تعریف می‌شود.

آنتالپی ( $H$ ): تغییر انرژی سیستم در فشار ثابت را آنتالپی می‌گویند.

نکته ۱: آنتالپی تابع حالت است و مقدار آن به حالت‌های آغازی و پایانی فرآیند بستگی دارد.

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

نکته ۲:

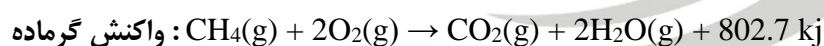
- ۱- در فرآیندهای گرما گیر که گرمای سیستم بالا میره مثل ذوب شدن یخ - تبخیر شدن آب - تصعید شدن و حل شدن آمونیوم نیترات در آب  $\Delta H > 0$  است.
- ۲- در فرآیندهای گرما ده که گرمای سیستم پایین میاد مثل سوختن متان و سایر مواد آلی و انجماد مواد و حل شدن کلسیم کلرید خشک در آب  $\Delta H < 0$  است.
- ۳- در حالتی که سیستم تبادل گرما با محیط نداشته باشد بدیهی است در این حالت  $\Delta H = 0$  است.

نکته ۳: در دو حالت  $\Delta H = \Delta E$  است.

- ۱- برای واکنش هایی که حالت فیزیکی مواد تنها به صورت جامد یا مایع باشد
- ۲- اگر  $\Delta V = 0$  باشد نتیجه اینکه  $W = 0$  است. پس طبق رابطه  $\Delta H = \Delta E - w$  نتیجه می شود که :

$$\Delta H = \Delta E$$

نکته ۴: در واکنش های گرما گیر مقدار گرمای واکنش را به صورت یه عدد مثبت در سمت چپ واکنش و در واکنش های گرما ده این عدد در سمت راست واکنش قرار می گیرد.



نکته ۵: گرمای واکنش یا تغییرات آنتالپی را به صورت عبارت  $\Delta H$  و در مقابل معادله واکنش نمایش می دهیم. منفی بودن علامت عدد، نشانه گرما ده بودن واکنش و مثبت بودن علامت آن، نشانه گرما گیر بودن واکنش می باشد.



نکته ۶: اگر واکنشی به صورت وارونه در نظر گرفته شود، علامت  $\Delta H$  یا گرمای واکنش تغییر می کند.



نکته ۷: اگر ضرایب استوکیومتری واکنش را در عدد ثابتی ضرب کنیم،  $\Delta H$  یا گرمای واکنش هم در آن عدد ضرب می شود.



عوامل موثر بر  $\Delta H$  یا گرمای واکنش

- ۱- حالت فیزیکی مواد شرکت کننده در واکنش
- ۲- تعداد مولها (ضرایب) شرکت کننده در واکنش
- ۳- دما و فشار حاکم بر واکنش
- ۴- غلظت واکنش دهنده ها به حالت محلول

### حالت استاندارد ترمودینامیکی و آنتالپی استاندارد واکنش

حالت استاندارد ترمودینامیکی: پایدارترین شکل ماده خالص در فشار یک اتمسفر و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد تعریف می شود.

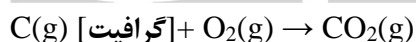
توجه داشته باشید که:

۱- برای یک ماده در حالت محلول، حالت استاندارد ترمودینامیکی، غلظت ۱ مول بر لیتر در نظر گرفته می شود.

۲- گرافیت و الماس از دگرشکل های کربن هستند که از بین این دو، گرافیت به عنوان حالت استاندارد کربن انتخاب شده است.

### برخی از آنتالپی های مهم

آنتالپی استاندارد تشکیل ( $\Delta H^\circ$  تشکیل): واکنشی که در آن یک مول از یک ماده ای، از عنصرهای سازنده اش در حالت استاندارد ترمودینامیکی تشکیل شود.



$$\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}} [CO_2] = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

نکته ۱: آنتالپی استاندارد تشکیل عناصر در پایدارترین دگر شکل خالص آنها، برابر صفر است.

مثال:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{تشکیل}} [\text{C(گرافیت)}] = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{تشکیل}} [\text{O}_2(\text{g})] = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{تشکیل}} [\text{Na}(\text{s})] = 0$$

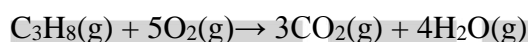
$$\Delta H^{\circ}_{\text{تشکیل}} [\text{O}_2(\text{g})] = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{تشکیل}} [\text{H}_2(\text{g})] = 0$$

نکته ۲: مطابق با تعریف آنتالپی استاندارد تشکیل، ضریب فراورده باید یک باشد.

نکته ۳: آنتالپی استاندارد تشکیل اغلب مواد منفی است، به جز سه ترکیب گازی  $\text{C}_2\text{H}_4$ ،  $\text{C}_2\text{H}_2$ ،  $\text{NO}_2$

آنتالپی استاندارد سوختن ( $\Delta H^{\circ}_{\text{سوختن}}$ ): هنگامی که یک مول از یک ماده‌ای در مقدار کافی اکسیژن خالص بسوزد، گرمای واکنش را آنتالپی سوختن آن ماده می‌نامیم.

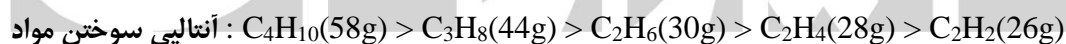


$$\Delta H^{\circ}_{\text{سوختن}} [\text{C}_3\text{H}_8] = -2220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

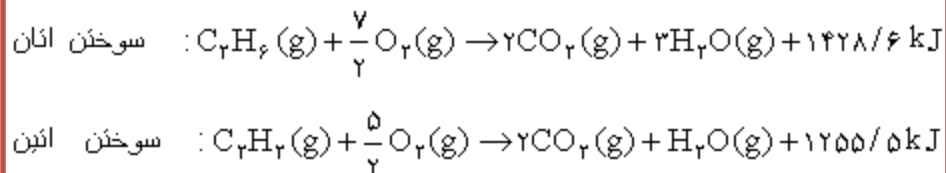
نکته ۱: آنتالپی استاندارد سوختن همه مواد، منفی است.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{سوختن}} < 0$$

نکته ۲: در هیدروکربن‌ها، هر چقدر تعداد هیدروژن و کربن بیشتر شود (جرم مولی بیشتر شود)، آنتالپی استاندارد سوختن هم بیشتر می‌شود.

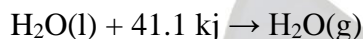


نکته ۳: آنتالپی سوختن اتان ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) از اتین ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) بیشتر است. اما آزمایش نشان می‌دهد که دمای شعله اتین از اتان بیشتر است. علت این است که در سوختن اتین تعداد مول‌های گازی کمتری تولید می‌شود پس گرمای تولید شده بین تعداد مول‌های گازی کمتری تقسیم شده است پس گازهای حاصل از سوختن اتین داغ تر و دارای دمای بالاتر خواهد بود. شعله اتین (استلین) به قدری داغ است که از آن در جوشکاری استفاده می‌شود.



آنتالپی استاندارد تبخیر ( $\Delta H^\circ$  تبخیر) : هنگامی که یک مول از ماده‌ای در دمای جوش خود، از حالت مایع به حالت گاز تبدیل می‌شود، تغییر آنتالپی مربوط به این عمل آنتالپی تبخیر آن ماده نامیده می‌شود. توجه داشته باشید که آنتالپی استاندارد تبخیر، برای همه مواد عددی مثبت می‌باشد. زیرا تبخیر فرایندی گرماگیر است.

$$\Delta H^\circ_{\text{تبخیر}} > 0$$



$$\Delta H^\circ_{\text{تبخیر}} [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = +41.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

آنتالپی استاندارد ذوب ( $\Delta H^\circ$  ذوب) : هنگامی که یک مول از یک ماده‌ای در دمای ذوب خود، از حالت جامد به حالت مایع تبدیل می‌شود، تغییر آنتالپی مربوط به این عمل آنتالپی تبخیر آن ماده نامیده می‌شود. توجه داشته باشید که آنتالپی استاندارد ذوب، برای همه مواد عددی مثبت می‌باشد. زیرا ذوب شدن فرایندی گرماگیر است.

$$\Delta H^\circ_{\text{ذوب}} > 0$$



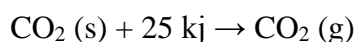
$$\Delta H^\circ_{\text{تبخیر}} [\text{H}_2\text{O}(\text{s})] = +6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

نکته : آنتالپی تبخیر هر ماده‌ای از آنتالپی ذوب آن ماده بیش تر است. زیرا در عمل ذوب نیروهای بین ذره ای فقط کمی سست می‌شوند، اما در فرایند تبخیر نیروهای بین ذره ای به طور کامل از بین می‌رود که این عمل به گرمای بیشتری نیاز دارد.

$$\Delta H^\circ_{\text{تبخیر}} > \Delta H^\circ_{\text{ذوب}}$$

آنتالپی استاندارد تصعید ( $\Delta H^\circ$  تصعید) : هنگامی که یک مول از یک ماده‌ای، از حالت جامد به حالت گاز تبدیل می‌شود. توجه داشته باشید که آنتالپی استاندارد تصعید، برای همه مواد عددی مثبت می‌باشد. زیرا تصعید شدن فرایندی گرماگیر است.

$$\Delta H^\circ_{\text{تصعید}} > 0$$



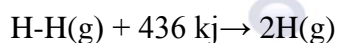


$$\Delta H^{\circ}_{\text{تصعید}} [\text{CO}_2 (\text{s})] = +25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{تصعید}} = \Delta H^{\circ}_{\text{تبخیر}} + \Delta H^{\circ}_{\text{ذوب}}$$

نکته : در مورد همه مواد داریم

آنتالپی پیوند یا انرژی تفکیک پیوند ( $\Delta H^{\circ}_{\text{پیوند}}$ ): شکستن پیوند کووالانسی بین دو اتم فرآیندی گرماگیر است و انرژی لازم برای شکستن یک مول از یک پیوند خاص بین دو اتم و تبدیل آن به دو مول اتم را آنتالپی پیوند یا انرژی تفکیک پیوند می‌گویند.



$$\Delta H^{\circ}_{\text{H-H}} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## روش‌های تعیین گرمای واکنش

برای محاسبه آنتالپی یک واکنش، بر حسب نوع و ماهیت واکنش دو روش وجود دارد:

روش اول : تعیین گرمای واکنش به روش مستقیم (گرما سنجی)

روش دوم : تعیین گرمای واکنش به روش غیر مستقیم

روش اول : روش مستقیم (گرماسنجی)

در این روش از دستگاهی به نام گرماسنج استفاده می‌شود. مقداری از واکنش دهنده‌ها را در شرایط مناسب درون گرماسنج ریخته و گرمای واکنش را با استفاده از تغییرات دمای آب درون گرماسنج (قبل و بعد از انجام واکنش) و ظرفیت گرمایی گرماسنج اندازه‌گیری می‌کنند.

انواع گرماسنج‌ها

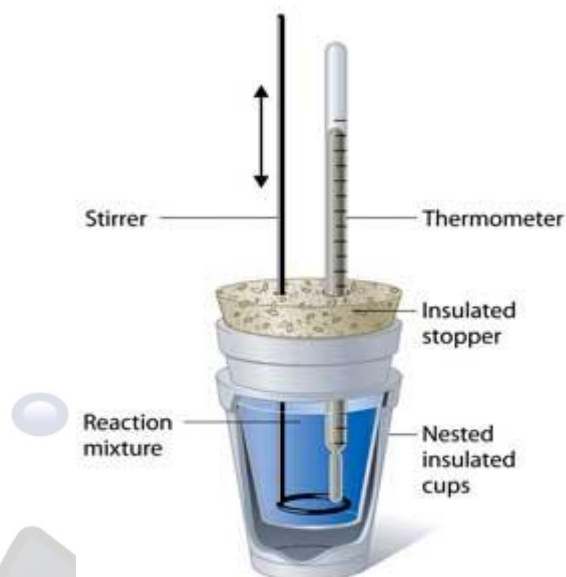
۱- گرماسنج لیوانی : گرماسنج ساده‌ای مطابق با شکل زیر است که برای اندازه‌گیری گرمای یک واکنش در

فشار ثابت استفاده می‌شود. بنابراین با استفاده از گرماسنج لیوانی می‌توانیم تغییرات آنتالپی یا  $\Delta H$

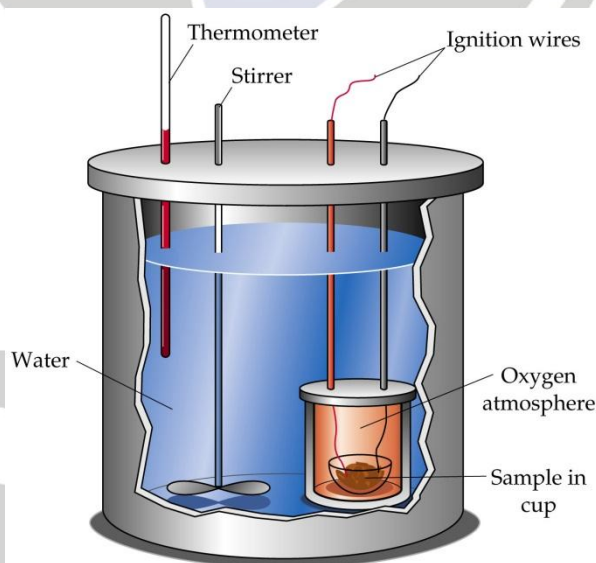
واکنش را اندازه‌گیری کنیم. این نوع گرماسنج برای اندازه‌گیری گرمای واکنش‌هایی که در فاز محلول

هستند کاربرد دارد.





۲- گرماسنج بمبی: در این گرماسنج، اندازه‌گیری گرمای یک واکنش، در حجم ثابت انجام می‌شود. بنابراین با استفاده از آن می‌توانیم تغییرات انرژی درونی یا  $\Delta E$  را اندازه‌گیری کنیم. این گرماسنج برای اندازه‌گیری گرمای سوختن مواد بکار می‌رود.

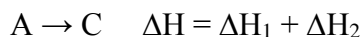
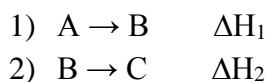


روش دوم: روش‌های غیر مستقیم

چون گرمای واکنش برخی واکنش‌ها به طور مستقیم قابل اندازه‌گیری نیست، لذا از روش‌های غیر مستقیم برای تعیین گرمای برخی واکنش‌ها استفاده می‌شود. در اینجا به دو روش برای تعیین غیر مستقیم گرمای واکنش اشاره می‌شود.

تعیین گرمای واکنش با استفاده از قانون هس

بر طبق قانون هس، اگر معادله یک واکنش، از جمع معادله‌های دو یا چند واکنش دیگر بدست آید،  $\Delta H$  واکنش مجموع را می‌توان از جمع جبری  $\Delta H$  همه واکنش‌های تشکیل دهنده آن بدست آورد. به مثال دقت کنید:



توجه : در مورد استفاده از قانون هس در حل مسائل، به نکات ۶ و ۷ در صفحه ۱۱ و ۱۲ مراجعه شود.

تعیین گرمای واکنش با استفاده از آنتالپی استاندارد تشکیل مواد

در این روش مجموع آنتالپی‌های تشکیل مواد واکنش دهنده را با  $\Delta H_{f(1)}$  و مجموع آنتالپی‌های تشکیل دهنده مواد فرآورده را با  $\Delta H_{f(2)}$  نمایش می‌دهیم و  $\Delta H$  واکنش از رابطه زیر بدست می‌آید.

$$\Delta H = \Delta H_{f(2)} - \Delta H_{f(1)}$$

## آنتروپی و تعیین جهت پیشرفت واکنش‌ها

آنتروپی

آشفستگی و در هم ریختگی ذره‌های تشکیل دهنده یک سیستم را اصطلاحاً بی‌نظمی می‌گوییم و برای بیان بی‌نظمی یک سیستم از معیاری به نام آنتروپی استفاده می‌کنیم. پس اگر بخواهیم تعریفی از آنتروپی داشته باشیم می‌گوییم :

« مقدار بی‌نظمی یک سیستم را آنتروپی می‌نامند »

آنتروپی را با حرف S نشان داده و تغییرات آنتروپی یک سیستم را با  $\Delta S$  نشان می‌دهیم. لذا داریم :

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

نکته ۱ : آنتروپی یک تابع حالت است

نکته ۲ : نشانه‌های افزایش بی‌نظمی در یک سیستم عبارتند از :

- ✓ افزایش تعداد مول فرآورده‌ها نسبت به مول واکنش دهنده‌ها.
- ✓ تغییر حالت ماده از : جامد ← مایع ← محلول ← گاز ← حل شدن گازها در هم.
- ✓ افزایش حجم ظرف برای گازها و پراکنده شدن ذرات گازی.
- ✓ افزایش دمای سیستم که موجب افزایش جنبش و بی‌نظمی ذره‌های سیستم می‌شود.

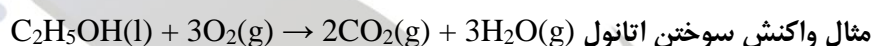
نکته ۳ : بیشترین تغییرات بی‌نظمی در حالت تغییر فاز بوجود می‌آید.

نکته ۴: آنتروپی یک سیستم در صفر مطلق برابر صفر در نظر گرفته می‌شود.

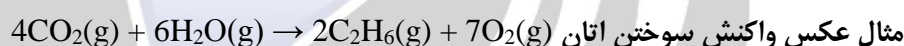
عوامل موثر در تعیین جهت پیشرفت واکنش

دو عامل آنتالپی و آنتروپی تعیین کننده جهت پیشرفت واکنش‌ها هستند.

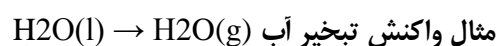
الف) اگر هر دو عامل مساعد باشند ( $\Delta H < 0$  و  $\Delta S > 0$ ): واکنش در همه دماها خود به خودی بوده و به صورت یک طرفه انجام می‌گیرد.



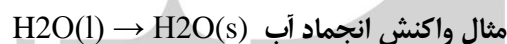
ب) اگر هر دو عامل نامساعد باشند ( $\Delta H > 0$  و  $\Delta S < 0$ ): واکنش در هیچ دمای خود به خودی انجام نمی‌گیرد.



ج) اگر هر دو عامل مثبت باشند ( $\Delta H > 0$  و  $\Delta S > 0$ ): در این حالت گرماگیر بودن یک عامل نامساعد و آنتروپی یک عامل مساعد برای انجام واکنش است. واکنش در دمای بالا خود به خود انجام می‌گیرد و در دماهای پایین پیشرفت ندارد.



د) اگر هر دو عامل منفی باشند ( $\Delta H < 0$  و  $\Delta S < 0$ ): در این حالت گرماده بودن یک عامل مساعد و آنتروپی یک عامل نامساعد برای انجام واکنش است. واکنش در دمای پایین خود به خود انجام می‌گیرد و در دماهای بالا پیشرفت ندارد.



نکته ۵: به طور کلی اگر علامت  $\Delta S$  و  $\Delta H$  یکسان و هم علامت بود (یعنی هر دو مثبت یا هر دو منفی بودند)، واکنش برگشت پذیر یا دو طرفه است و در شرایطی خاص، می‌تواند تعادلی نیز باشد.

نکته ۶: به طور کلی هر فرآیند فیزیکی و شیمیایی تمایل دارد در جهت افزایش بی‌نظمی ( $\Delta S > 0$ ) و کاهش سطح انرژی ( $\Delta H < 0$ ) حرکت کند.

نکته ۷: برای انجام پذیر یا خودبه‌خودی بودن یک واکنش، حداقل به یک عامل مساعد ( $\Delta H < 0$  یا  $\Delta S > 0$ ) نیاز داریم.

### انرژی آزاد گیبس

یک کمیت ترمودینامیکی است، که دو عامل آنتالپی ( $\Delta H$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ ) و همچنین دما را بهم ربط می‌دهد.

انرژی آزاد گیبس تابع حالت است. یعنی:  $\Delta G = G_2 - G_1$

تغییرات انرژی آزاد گیبس به صورت  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  نمایش داده می‌شود.

نکته: برای استفاده از رابطه انرژی آزاد گیبس دما حتما باید بر حسب کلون باشد از رابطه زیر می‌توانید دمای سانتی‌گراد را به دمای کلون تبدیل کنید.

$$T(K) = 273 + ^\circ C$$

نکته: کمیت  $\Delta H$  باید بر حسب  $kJ$  یا  $J$  باشد.

نکته: کمیت  $\Delta S$  باید بر حسب  $K^{-1}$  یا  $kJ \cdot K^{-1}$  باشد.

انرژی آزاد گیبس علاوه بر  $\Delta H$  و  $\Delta S$  به دما هم وابسته است. این یعنی اینکه وقتی علامت‌های  $\Delta H$  و  $\Delta S$  یکسان باشد، مقدار دما، تعیین کننده علامت  $\Delta G$  است.

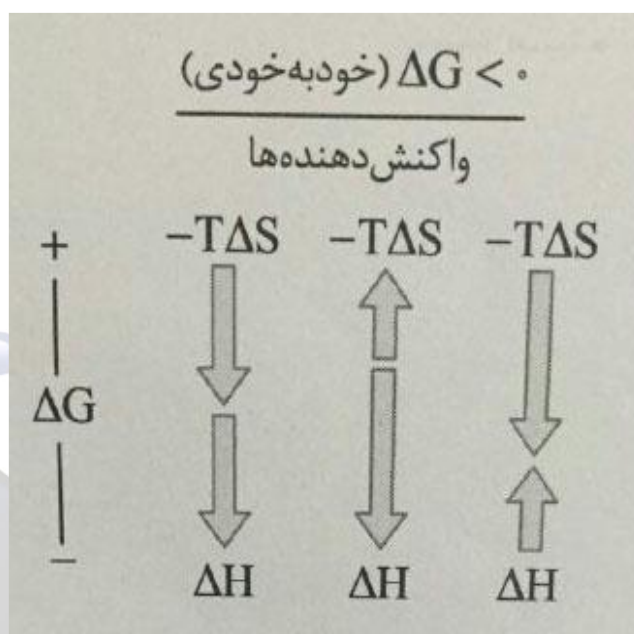
علامت  $\Delta G$  در تعیین جهت پیشرفت و خود به خودی بودن یک فرایند موثر است، بنحوی که اگر:

- $\Delta G < 0$  باشد: فرایند خودبه‌خودی (برگشت ناپذیر) است.
- $\Delta G > 0$  باشد: فرایند غیر خودبه‌خودی (انجام ناپذیر) است.
- $\Delta G = 0$  باشد: فرایند تعادلی است.

در جدول زیر علامت و ارتباط  $\Delta H$  و  $\Delta S$  و نیز  $\Delta G$  را مشاهده می‌کنید:

آیا واکنش خود به خودی است؟	علامت $\Delta G$	علامت $\Delta S$	علامت $\Delta H$
واکنش در همه دماها خود به خودی است.	منفی	مثبت	منفی
واکنش در هیچ دمایی خود به خودی نیست.	مثبت	منفی	مثبت
واکنش در دمای بالا خود به خودی است.	منفی: در دمای بالا	مثبت	مثبت
واکنش در دمای پایین خود به خودی است.	منفی: در دماهای بالا	منفی	منفی

نکته: اگر برآیند دو بردار رو به پایین باشد: یعنی  $\Delta G < 0$  و فرآیند خود به خودی است.



نکته: اگر برآیند دو بردار رو به بالا باشد: یعنی  $\Delta G > 0$  و فرآیند غیر خود به خودی است.

