

۲-۲-۱- گرمایشی

علم به کارگیری ترمودینامیک (قانون اول) در محاسبه گرمای واکنش های شیمیایی را گرمایشی می گویند.

واکنش استاندارد

واکنشی را واکنش استاندارد گویند که در آن واکنش دهنده ها به حالت استاندارد به محصولات به حالت استاندارد تبدیل می شوند. حالت های استاندارد مختلف به شرح زیر است (توجه کنید که واکنش استاندارد، مفهومی متفاوت از شرایط استاندارد STP یا SATP دارد):

الف) حالت استاندارد گازهای ایده آل: این حالت با $p^\circ = latm$ یا $p^\circ = lbar$ نشان داده می شود.

ب) حالت استاندارد گازهای حقیقی: در اینجا به جای فشار از کمیتی به نام فوگاسیته که در مبحث قانون دوم و سوم ترمودینامیک به آن خواهیم پرداخت، استفاده می کنیم و طبق آن $f^\circ = latm$ یا $f^\circ = lbar$ است. توجه کنید که فوگاسیته (فشار مؤثر) همان نقشی را در گازهای حقیقی ایفا می کند که فشار در گازهای ایده آل دارد.

ج) حالت استاندارد محلول های ایده آل: غلظت یک مولار ($C^\circ = 1M$) را انتخاب می کنیم.

د) حالت استاندارد محلول های حقیقی: به جای غلظت یک مولار از فعالیت (Activity) یک مولار به صورت ($a^\circ = 1M$) استفاده می کنیم. توجه داشته باشید که فعالیت (غلظت مؤثر) همان نقشی را که غلظت در محلول های ایده آل دارد، در محلولهای حقیقی خواهد داشت. در مبحث محلول ها بیشتر در مورد فعالیت صحبت می کنیم. ه) حالت استاندارد مایعات و جامدات: طبق قرارداد، مایع یا جامد به حالت خالص آن را به عنوان حالت استاندارد انتخاب می کنیم.

چند یادآوری

در واکنش هایی که در حجم ثابت انجام می شود $q_V = \Delta U$ (اساس کار بمب گرماسنج ها).

در واکنش هایی که در فشار ثابت انجام می شود $q_P = \Delta U$ (اساس کار گرماسنج شعله های آدیباتیک).

در واکنش هایی که فاز گازی نداشته باشیم (فقط فازهای متراکم مایع یا جامد) اگر فشار خیلی زیاد نباشد:

$$\Delta H \approx \Delta U$$

در واکنش هایی تحت دمای ثابت با تغییر تعداد مول های اجزای گاز ایده آل (Δn_g) داریم:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g$$

در مورد یک گاز ایده آل، با اعمال گرما و ایجاد اختلاف دمای ΔT روی آن، می توان نوشت:

$$\Delta H = \Delta U + Rn_g\Delta T$$

معادله گرمایشیمیایی واکنشی را واکنش گرمایشیمیایی گویند که در آن حالت فیزیکی (g, aq, l, s)، مقدار ΔH یا ΔU ، دما، فشار و ضرایب استوکیومتری آن همگی معلوم باشند. | به عنوان مثال به معادله واکنش گرما شیمیایی زیر توجه کنید:



توجه داشته باشید که علامت ° و مربوط به فشار استاندارد 1 atm و عدد ۲۸۹ دما را بر حسب کلوین (در اینجا) نشان می دهد.

معرفی چند تغییر آنتالپی در فرایندهای گرمایشیمیایی

۱- آنتالپی استاندارد تغییر حالت فیزیکی (ΔH_{tr}°) تغییر آنتالپی در تبدیل حالت فیزیکی یک مول جسم در شرایط استاندارد را آنتالپی استاندارد تغییر حالت فیزیکی گویند. علامت tr مخفف Transition به معنای تبدیل (تغییر یا گذار) از یک حالت فازی به حالت فازی دیگر است. مثلا:

آنتالپی استاندارد تصعید ΔH_{sub}° ، آنتالپی استاندارد ذوب ΔH_{fus}° ، آنتالپی استاندارد تبخیر ΔH_{vap}°

همگی مثبت است (گرماگیر)

آنتالپی استاندارد = $\Delta H_{\text{چگالش}}^{\circ}$ ، آنتالپی استاندارد انجماد = $\Delta H_{\text{انجماد}}^{\circ}$ ، آنتالپی استاندارد

$\Delta H_{\text{میعان}}^{\circ} =$

همگی منفی است (گرمازا)

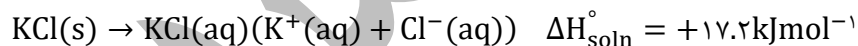
$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{چگالش}}^{\circ} > 0, \Delta H_{\text{fus}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{انجماد}}^{\circ} > 0, \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{میعان}}^{\circ} > 0 \quad (4-1)$$

sub = Sublimation، fus = Fusion (ذوب)، vap = Vaporization (تبخیر)

(تصعید)

۲- آنتالپی استاندارد انحلال ($\Delta H_{\text{soln}}^{\circ}$)

تغییر آنتالپی انحلال یک مول جسم شیمیایی در مقدار معینی حلال در شرایط استاندارد را آنتالپی استاندارد انحلال گویند. اگر مقدار حلال بسیار زیاد باشد، به آن آنتالپی استاندارد انحلال حدی یا رقت بی نهایت (دیفرانسیلی) گویند. به عنوان مثال:



علامت آن می تواند مثبت یا منفی باشد (بر حسب نوع جسم فرق می کند).

آنتالپی دیفرانسیلی انحلال یک حل شونده (ΔH_{diff}) برابر است با شیب منحنی ΔH در مقابل تعداد مول های آن جسم وقتی تعداد مولهای حلال زیاد شود. اگر حلال را با ۱ و حل شونده را با ۲ نمایش دهیم در این صورت:

$$\Delta H_{\text{diff}} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, P} \quad (4-2) \quad \text{آنتالپی دیفرانسیلی انحلال حل شونده}$$

$$n_1 \rightarrow \infty \quad \frac{d(\Delta H)}{dn_2}$$

آنتالپی انتگرالی انحلال یک حل شونده (ΔH_{int}) برابر است با تغییر ΔH واکنش در اثر یک واحد افزایش مول جسم حل شونده مورد نظر:

(۴-۳) (آنتالپی انتگرالی انحلال حل شونده)

$$\Delta H_{int} = \frac{(\Delta H)}{n_r}$$

مثال: اگر ۲ مول اتانول (جزء ۲) و ۱۰ مول آب (جزء ۱) در دمای ثابت ۲۹۸.۱۵K و فشار ثابت ۱atm مخلوط شوند، تغییر آنتالپی آن -۹.۱۷kJ خواهد شد. آنتالپی انتگرالی مولی انحلال اتانول در ۵ مول آب و آنتالپی انتگرالی مولی انحلال آب در ۲ مول اتانول را حساب کنید.

حل

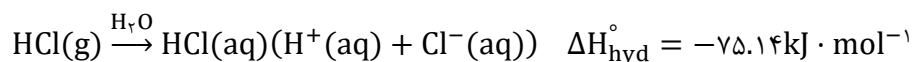
طبق تعریف آنتالپی انتگرالی انحلال برای اجزای ۱ و ۲ داریم:

$$\Delta H_{int,2} = -\frac{۹.۱۷\text{kJ}}{۲\text{mol}} = -۴.۵۸\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-۱}$$

$$\Delta H_{int,1} = -\frac{۹.۱۷\text{kJ}}{۱۰\text{mol}} = -۰.۹۱۷\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-۱}$$

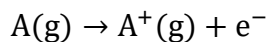
۳- آنتالپی استاندارد آب پوشی و حلال پوشی (ΔH_{hyd}° یا ΔH_{solv}°)

تغییر آنتالپی مربوط به انحلال یک مول از یک گونه در آب یا حلال دیگر در شرایط استاندارد را به ترتیب آنتالپی استاندارد آب پوشی یا حلال پوشی گویند. چنانچه مقدار آب یا حلال مفروض زیاد باشد، به آن آنتالپی استاندارد آب پوشی یا حلال پوشی در رقت بی نهایت گویند و مقدار آن همواره منفی است. به عنوان مثال:



۴- آنتالپی استاندارد یونش (ΔH_f°)

تغییر آنتالپی مربوط به جدا کردن یک الکترون از یک گونه شیمیایی به حالت گازی در شرایط استاندارد (در مقیاس مولی) را آنتالپی استاندارد یونش گویند.



همواره $\Delta H_I^\circ > 0$ است زیرا برای کندن الکترون نیاز به صرف انرژی است. به همین ترتیب می توان از آنتالپی های یونش دوم و سوم و ... نیز سخن به میان آورد (تمام آنها نیز مثبت اند و از آنتالپی یونش اول بیشتر هستند).

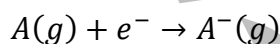
بین آنتالپی یونش استاندارد (ΔH_I°) و انرژی یونش استاندارد (E_I°) رابطه زیر برقرار است:

$$\Delta H_I^\circ = E_I^\circ + RT \quad (\Delta H_I^\circ > E_I^\circ) \quad (4-4)$$

ولی چون $E_I^\circ \gg RT$ ؛ از انرژی یونش به جای آنتالپی یونش و برعکس استفاده می شود. در صفر مطلق ΔH_I° دقیقاً با E_I° مساوی است.

۵- آنتالپی استاندارد الکترون خواهی (ΔH_{ea}°)

تغییر آنتالپی مربوط به فرایندی که در آن یک گونه گازی با دریافت یک الکترون به صورت آنیون درآید (در مقیاس مولی) را آنتالپی استاندارد الکترون خواهی گویند.



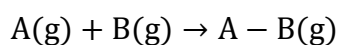
علامت آن معمولاً منفی است زیرا با آزاد شدن انرژی همراه است، در حالی که آنتالپی های الکترون خواهی دوم و سوم و ... مثبت اند؛ زیرا دافعه میان الکترون و آنیون سبب صرف انرژی خواهد شد. لازم به ذکر است که در برخی موارد نظیر آرایش های پایدار $ns^2 np^6$ (پر) گازهای نجیب یا آرایش های نیمه پر (مقارن) عناصر گروه پنجم ($ns^2 np^3$) و یا آرایش برخی عناصر گروه دوم (ns^2) این انرژی مثبت است.

نکته: به منفی آنتالپی استاندارد الکترون خواهی در OK، انرژی الکترون خواهی می گوئیم و مقدار آن معمولاً مثبت خواهد بود. ضمناً داریم:

$$-\Delta H_{ea}^\circ = E_{ea}^\circ + RT \quad (4-5)$$

۶- آنتالپی استاندارد تشکیل (ΔH_f°) و تفکیک پیوند (ΔH_{diss}°)

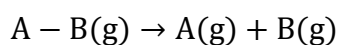
تغییر آنتالپی استاندارد را آنتالپی استاندارد تشکیل پیوند گویند که در جریان آن، پیوند $A - B(g)$ از گونه‌های $A(g), B(g)$ حاصل شود و مقدار آن همواره منفی است؛ زیرا پیوند تشکیل شده است.



مثلا



به منفی آنتالپی تشکیل پیوند، آنتالپی تفکیک پیوند گویند و علامت آن همواره مثبت است؛ زیرا شکستن پیوند مستلزم صرف انرژی است.



مثلا



نکته: هرگاه مولکولی دارای چندین پیوند یکسان باشد، مقادیر آنتالپیهای تفکیک اول، دوم، سوم و ... آنها با هم متفاوت است. چون با هر بار شکستن بخشی از مولکول، گونه مورد نظر ناپایدار می شود؛ از این رو انرژی مراحل بعدی کمتر و کمتر می شود. در چنین مواقعی، میانگین می گیریم. (به همین دلیل تعیین ΔH واکنش‌ها از روی مقادیر مندرج در جداول دقیق نیست). به عنوان مثال:

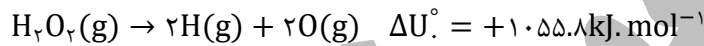


$$\Delta H_{O-H}^\circ = \frac{1}{2}(499 + 428) = 463.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

۷- انرژی استاندارد پیوند ($\Delta_0^\circ(A-B)$)

تغییر انرژی درونی واکنش $A-B(g) \rightarrow A(g) + B(g)$ را زمانی گویند که هر یک از گونه‌های گازی A-B و A و B در پایین‌ترین سطح انرژی خود (حالت پایه) قرار داشته باشند. مقدار این کمیت همواره مثبت است. در اغلب اوقات این انرژیها از روی داده‌های طیف سنجی به دست می‌آید نه از راه‌های گرماسنجی؛ زیرا دقت بیشتری دارد.

مثال: به کمک مفروضات زیر، انرژی تقریبی پیوند O-O را به دست آورید.



می‌دانیم انرژی پیوند O-H در مولکول آب $459 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ است.

حل

با توجه به ساختار مولکول آب اکسیژنه، انرژی مورد نظر برابر است با:

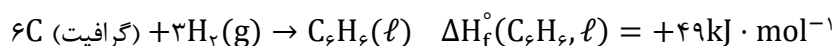
$$\Delta U^\circ_{(O-O)} = 1055.8 - 2 \times 459 = +137.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

۸- آنتالپی استاندارد تشکیل اجسام مرکب

منظور از آنتالپی تشکیل یک جسم مرکب، آنتالپی استاندارد است که در آن، جسم مرکب مورد نظر از عناصر سازنده اش در حالت استاندارد تشکیل شود. باید توجه داشت که حالت استاندارد یک عنصر، پایدارترین شکل آن عنصر در دمای معین و فشار استاندارد (۱ bar یا ۱ atm) است. به عنوان مثال در ۲۸۹ K و فشار استاندارد یک بار، حالت استاندارد نیتروژن به

فرم N_2 گازی، حالت استاندارد جیوه به صورت مایع، حالت استاندارد کربن، گرافیت و حالت استاندارد قلع، شکل سفید آن است.

به عنوان مثال، آنتالپی استاندارد تشکیل بنزن مایع در $298K$ ، برابر با آنتالپی استاندارد واکنش زیر است:



نکته: آنتالپی استاندارد تشکیل هر عنصر در حالت استاندارد آن در تمام دماها طبق قرارداد صفر اختیار می شود. مثلاً:

$$\Delta H_f^\circ(Hg, l) = 0 \quad \Delta H_f^\circ(\text{جامدگرافیت}) = 0 \quad \Delta H_f^\circ(O_2, g) = 0 \quad (4-6)$$

ولی $\Delta H_f^\circ(H_2O, l) \neq 0$ زیرا H_2O عنصر نیست بلکه یک جسم مرکب است.

۹- آنتالپی استاندارد اتمی شدن (ΔH°)

آنتالپی استاندارد واکنشی را آنتالپی استاندارد اتمی شدن گویند که در آن تمام اتم های موجود در یک گونه شیمیایی از هم جدا شوند (گونه شیمیایی می تواند یک عنصر یا جسم مرکب باشد. مثلاً آنتالپی اتمی شدن $C(s)$ و $Cu(s)$ در $298K$ به ترتیب 716.7 و 338.3 کیلو ژول بر مول است و همواره مقدار آن مثبت است.

۱۰- آنتالپی استاندارد تشکیل یون ها در محلول های آبی

طبق قرارداد، در هر دمایی در فشار یک اتمسفر قرار می دهیم:

(۴-۷)

$$\Delta H_f^\circ(H^+, aq) = 0$$

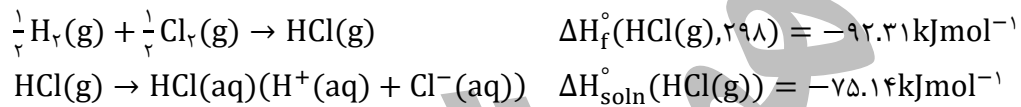
و به کمک آن به محاسبه ΔH_f° یون‌های دیگر در محیط آبی می‌پردازیم.

مثال: به کمک اطلاعات زیر، آنتالپی استاندارد تشکیل Cl^- را حساب کنید.

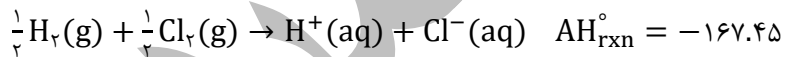
$$\Delta H_f^\circ(\text{HCl}(g), 298) = -92.31 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{soln}}^\circ(\text{HCl}(g)) = -75.14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

حل

نخست واکنش‌های گرمایشیمیایی مربوط را می‌نویسیم:



چون ΔH ، تغییرات یک تابع حالت است، به سادگی می‌توان با جمع این دو واکنش، آنتالپی‌های آن را نیز جمع کرد:



منظور از rxn، واکنش است.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}}^\circ &= -167.45 \\ &= \Delta H_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{H}_2, g) \\ &\quad - \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2, g) \end{aligned}$$

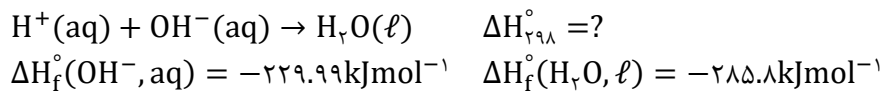
طبق قرارداد و تعریف، $\Delta H_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq})$ ، $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2, g)$ ، $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}_2, g)$ همگی صفر است؛

پس:

$$\Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -167.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

نکته: به کمک آنتالپی استاندارد تشکیل یونها در محلول های آبی، می توان $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ}$ بسیاری از واکنش های میان یون ها را حساب کرد.

مثال: به کمک مقادیر زیر، آنتالپی مورد نظر را حساب کنید.



حل

از رابطه زیر استفاده می کنیم:

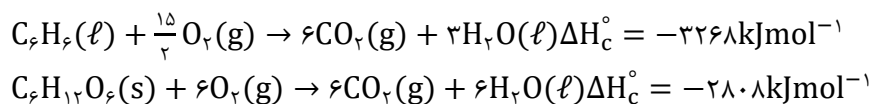
$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum_i v_i' \Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{محصولات}) - \sum_i v_i \Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{واکنش دهنده}) \quad (4-8)$$

که v_i' ضرایب استوکیومتری محصولات و v_i مربوط به واکنش دهنده است.

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = 1(-285.8) - \{0 + 1(-229.99)\} = -55.81 \text{ kJ}$$

۱۱- آنتالپی استاندارد احتراق یا سوختن ($\Delta H_{\text{c}}^{\circ}$)

آنتالپی استاندارد احتراق یا سوختن آنتالپی واکنشی است که در آن یک ترکیب آلی به CO_2 و H_2O و چنانچه N داشته باشد به N_2 و یا اگر عنصر دیگری داشته باشد، به اکسید آن عنصر تبدیل شود و علامت آن همواره منفی است. مثلاً:

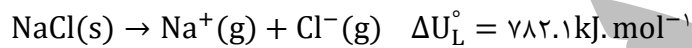


۱۲- آنتالپی و انرژی استاندارد شبکه بلوری ($\Delta U_{\text{L}}^{\circ}, \Delta H_{\text{L}}^{\circ}$) و چرخه بورن - هابر

به انرژی لازم برای آنکه در شرایط استاندارد، شبکه یونی یک جسم جامد را از هم پاشیده و آن را به یون های مثبت و منفی گازی به فاصله بی نهایت دور از هم تبدیل کنیم، انرژی شبکه گفته می شود. رابطه میان انرژی و آنتالپی استاندارد شبکه، به صورت زیر است:

$$\Delta H_L^\circ = \Delta U_L^\circ + RT\Delta n_g \quad (4-9)$$

توجه کنید که ΔH_L° و ΔU_L° هر دو مثبت است و به عنوان مثال برای بلور NaCl داریم:



برای $\text{NaCl}(s)$ در 25°C می توان نوشت:

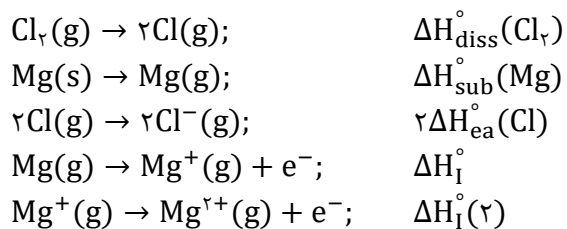
$$\Delta H_L^\circ = \Delta U_L^\circ + 2RT = 782.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times \frac{8.314 \times 298}{1000} = 787 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

بنابراین با تقریب خوبی می توان از $\Delta H_L^\circ = \Delta U_L^\circ$ استفاده کرد. در حالت دقیق، انرژی استاندارد شبکه عبارت است از آنتالپی از استاندارد شبکه در OK.

کاربرد آنتالپی شبکه به کمک انرژی شبکه و با استفاده از چرخه بورن - هابر، می توان آنتالپی استاندارد تشکیل یک بلور و برعکس، با معلوم بودن آنتالپی استاندارد شبکه بلور و چرخه بورن - هابر، می توان انرژی شبکه بلور را حساب کرد.

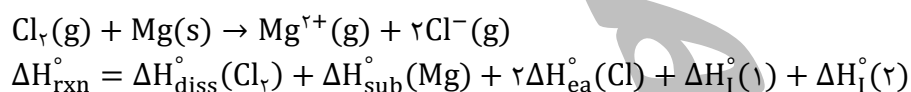
مثال: رابطه ای میان پارامترهای چرخه بورن - هابر، آنتالپی شبکه و آنتالپی تشکیل بلور MgCl_2 به دست آورید.

حل روابط زیر مشخص است:

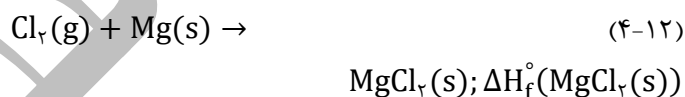


جمع می کنیم:

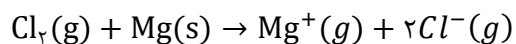
(۴-۱۰)



از طرفی



از جمع معادلات (۴-۱۱) و (۴-۱۲) به دست می آوریم



که همان معادله گرمایشیمیایی (۴-۱۰) است؛ از این رو مجموع آنتالپی‌های شبکه و تشکیل بلور برابر است با مجموع آنتالپی‌های رابطه (۴-۱۰).

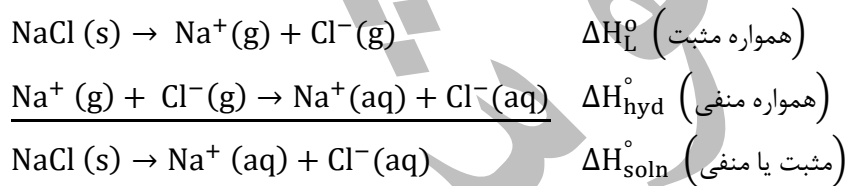
$$\Delta H_f^\circ(\text{MgCl}_2) + \Delta H_L^\circ(\text{MgCl}_2) \\ = \Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{Cl}_2) + \Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{Mg}) + 2\Delta H_{\text{ea}}^\circ(\text{Cl}) + \Delta H_f^\circ(1) + \Delta H_f^\circ(2)$$

به این ترتیب از روی ΔH_f° می توان ΔH_L° و برعکس به کمک ΔH_L° مقدار ΔH_f° بلور را حساب کرد.

نکته: در بلوری نظیر NaCl ، باید از $\frac{1}{2}\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{Cl}_2)$ و فقط یونش اول Na استفاده کرد.

کاربرد دیگر آنتالپی شبکه

به کمک آن و با معلوم بودن آنتالپی آب پوشی، می توان آنتالپی انحلال بلور را محاسبه کرد. مثلا:



پس:

$$\Delta H_{\text{soln}}^\circ = \Delta H_L^\circ + \Delta H_{\text{hyd}}^\circ \quad (4-13)$$

اگر $|\Delta H_L^\circ| > |\Delta H_{\text{hyd}}^\circ|$ انحلال نمک، گرماگیر ($\Delta H_{\text{soln}}^\circ > 0$) و اگر $|\Delta H_L^\circ| < |\Delta H_{\text{hyd}}^\circ|$ انحلال نمک، گرمازا است ($\Delta H_{\text{soln}}^\circ < 0$)

روش های تعیین آنتالپی واکنش های شیمیایی

الف) روش های مستقیم: این روش ها به دو دسته تقسیم بندی می شوند:

۱- در حجم ثابت (به کمک بمب گرماسنج)

۲- در فشار ثابت (به کمک گرماسنج شعله ای آدیاباتیک)

در هر دو روش مقدار مشخصی از جسم مورد نظر را در گرماسنج قرار داده و پس از انجام احتراق، تغییر دمای مجموعه قرائت میشود. از روی $q = mc\Delta T$ ، با معلوم بودن تغییر دما (ΔT) ، ظرفیت گرمایی ویژه کل (c) و جرم کل (m) می توان و را حساب کرد. در بمب گرماسنج، $q_v = \Delta U$ و در گرماسنج شعله ای آدیاباتیک ، $q_p = \Delta H$ است.

(ب) روش های غیر مستقیم: در این روش ها از اطلاعات تجربی حاصل از روش الف) برای محاسبه ΔH استفاده می شود که این کار به صورت های زیر امکان پذیر است:

۱- به کار گیری قانون هس (جمع آنتالپی ها)

۲- از روی آنتالپی های تشکیل

۳- توسط انرژی های پیوند

۴- به کمک آنتالپی های احتراق (سوختن)

الف) روش های مستقیم

نکته: در روش بمب گرماسنجی، مستقیماً ΔH حاصل نمی شود، بلکه باید از روی $q_v = \Delta U$ و به کمک رابطه $\Delta H = \Delta U = RT\Delta n_g$ مقدار ΔH را حساب کرد. شایان ذکر است که به دلیل آزاد شدن گرما، مقدار ΔU را باید منفی در نظر گرفت.

مثال: در یک بمب گرماسنج، گرمای سوختن $CH_4(g)$ در $25^\circ C$ ، برابر $885.4 kJ \cdot mol^{-1}$ اندازه گیری شده است. مقدار ΔH آن چقدر است؟

حل

نکته مهم در این مثال، منفی در نظر گرفتن گرماسنج است. $q_v = \Delta U = -885.4 \frac{kJ}{mol}$ طبق واکنش گرماسنجی $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ برابر ΔH است با:

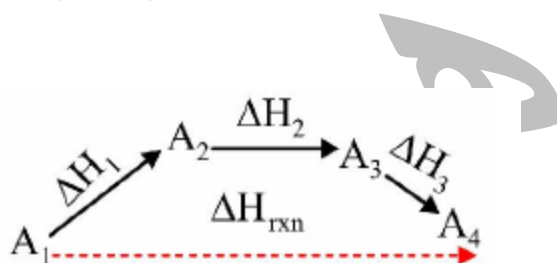
$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_g = -885.4 + \frac{1}{1000} \times 8.314 \times 298(-2) = -890.4 kJ$$

توجه کنید که در 25°C ، آب به حالت مایع است نه بخار؛ در نتیجه $n_g = -2\text{ mol}$

(ب) روش‌های غیر مستقیم

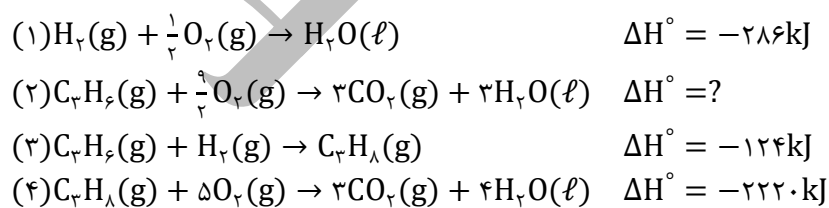
۱- به کارگیری قانون هس (جمع آنتالپی‌ها): هس به طور تجربی دریافت که انرژی گرمایی یک واکنش مستقل از راهی است که برای آن انتخاب می‌شود. امروزه به این خاصیت انرژی گرمایی که در حجم و فشار ثابت به ترتیب ΔU و ΔH سیستم را می‌رساند، تابع حالت بودن، گفته می‌شود. از این رو طبق شکل ۱-۴ می‌توان نوشت:

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$



شکل ۱-۴ طبق قانون هس $\Delta H_{\text{rxn}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

مثال: به کمک قانون هس، ΔH° مرحله دوم را به دست آورید.



حل

کافی است روابط (۳) و (۴) را با قرینه (۱) جمع کنیم تا رابطه (۲) حاصل شود؛ از این رو:

$$\Delta H^{\circ} = -124 - 2220 - (-286) = -2058\text{kJ}$$

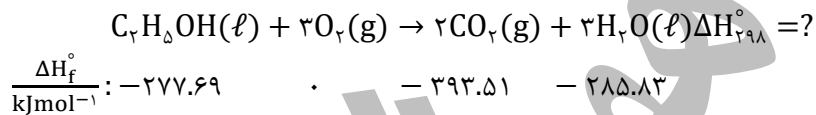
۲- از روی آنتالپی های تشکیل: در این گونه موارد از رابطه زیر استفاده می شود:

(۴-۱۴)

$$\Delta H_{\text{rsn}}^{\circ} = \sum_i v_i' \Delta H_f^{\circ} (\text{محصولات}) - \sum_i v_i \Delta H_f^{\circ} (\text{واکنش دهنده‌ها})$$

توجه داشته باشید که v_i' و v_i به ترتیب ضرایب استوکیومتری محصولات و واکنش دهنده ها هستند و ΔH_f° ها حتما باید در مقیاس مولی باشند.

مثال: به کمک مفروضات ارائه شده، $\Delta H_{\text{r۹۸}}^{\circ}$ معادله گرماشیمیایی احتراق اتانول به صورت زیر چقدر است؟



حل

طبق رابطه (۴-۱۴) می توان نوشت:

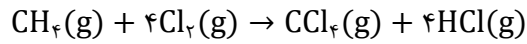
$$\Delta H_{\text{r۹۸}}^{\circ} = [2(-393.51) + 3(-285.83)] - [1(-277.69) + 3(0)] = -1366.82 \text{ kJ}$$

۳- توسط انرژی های پیوند: انرژی پیوندهایی که در یک واکنش، شکسته (واکنش دهنده‌ها با علامت مثبت) و یا تشکیل محصولات با علامت منفی) می شود را می توان تخمینی از تغییر انرژی مربوط به آن واکنش در نظر گرفت:

(۴-۱۵)

$$\Delta U_{\text{rsn}}^{\circ} = \sum_i v_i \Delta U_f^{\circ} (\text{محصولات}) - \sum_i v_i' \Delta U_f^{\circ} (\text{واکنش دهنده‌ها})$$

مثال: ΔU° واکنش زیر را به کمک معلومات داده شده حساب کنید.



حل

$$U_{\text{C-H}}^\circ = 41 \cdot \text{kJmol}^{-1}, U_{\text{Cl-Cl}}^\circ = 24 \cdot \text{kJmol}^{-1}$$

$$U_{\text{C-Cl}}^\circ = 323 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad U_{\text{H-Cl}}^\circ = 428 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

طبق رابطه (۴-۱۵) و از روی ساختار مولکول های مورد نظر می توان نوشت:

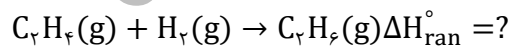
$$\Delta U_{\text{TRn}}^\circ = [4 \times (41) + 4 \times (24)] - [4 \times (323) + 4 \times (428)] = -40.4 \text{kJ}$$

۴- به کمک آنتالپی های احتراق (سوختن): در واکنش هایی که هم واکنش دهنده ها و هم محصولات قابل احتراق هستند، می توان تغییر آنتالپی واکنش را از روی رابطه زیر محاسبه کرد:

(۴-۱۶)

$$\Delta H_{\text{rsn}}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta U_C^\circ (\text{واکنش دهنده ها}) - \sum_i \nu'_i \Delta H_C^\circ (\text{محصولات})$$

مثال: به کمک اطلاعات داده شده:



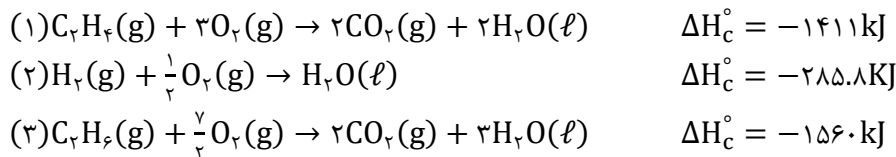
$$\frac{\Delta H_C^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}: -1411 \quad -285.8 \quad -1560$$

مقدار $\Delta H_{\text{ran}}^\circ$ چقدر است؟

حل طبق رابطه (۴-۱۶) می توان نوشت:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = [1(-1411) + 1(-285.8)] - [1(-1560)] = -136.8 \text{kJ}$$

نکته: چرا به هنگام محاسبه ΔH_{rxn} از روی ΔH_c° باید مثل هنگامی که $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$ را از روی مقادیر ΔU° پیوندها حساب می‌کنیم، عمل کنیم؛ یعنی بنویسیم محصولات - واکنش دهنده‌ها و نه واکنش دهنده‌ها - محصولات؟ علت آن است که به عنوان نمونه در همان مثال قبلی، واکنش‌های مربوط به احتراق اتیلن و هیدروژن عبارت‌اند از:



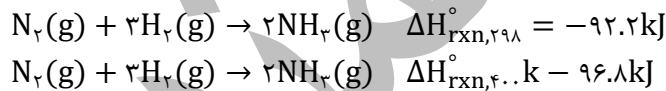
حاصل (۳) - (۲) + (۱)، معادله گرمایشیابی اصلی را میدهد؛ بنابراین:

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H_c^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_c^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$$

که همان رابطه (۴-۱۶) است.

۲-۲-۱ - وابستگی دمایی آنتالپی واکنش (قانون کیرشهف)

آنتالپی هر واکنش تابع دمایی است که واکنش در آن انجام می‌شود. مثلاً:



در حالت کلی می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T}\right)_P = \Delta C_p^\circ \xrightarrow{\text{انتگرال گیری}} \Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^\circ dT \quad (4-17)$$

که با (واکنش دهنده‌ها) $-\Delta H_{\text{rsn}}^\circ = \sum_i v_i C_p^\circ$ و (محصولات) $\Delta C_p^\circ = \sum_i v'_i C_p^\circ$ دو حالت زیر پیش می‌آید:

الف) محدوده دمایی کوچک (C_p° مستقل از دما): در این صورت طبق رابطه کیرشهف:

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta C_p^\circ (T_2 - T_1) \quad (4-18)$$

به کمک این رابطه با معلوم بودن ΔC_p° , T_2 , T_1 , $\Delta H_{T_1}^\circ$ ، کمیت $\Delta H_{T_2}^\circ$ به دست می آید. همچنین از روی رابطه (4-18) می توان به محاسبه دمایی پرداخت که در آن علامت ΔH تغییر می کند.

ب) محدوده دمایی بزرگ (C_p° وابسته به دما): در این حالت و با فرض ($m = -m = 0$) داریم:

$$\Delta C_p^\circ = \Delta a_i + \Delta b_i(T) + \Delta c_i(T^m)$$

از این رو:

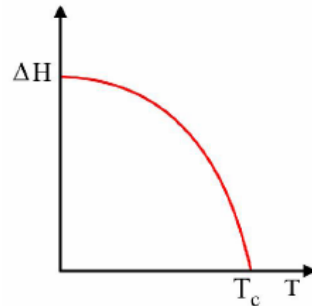
$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} [\Delta a_i + \Delta b_i(T) + \Delta c_i(T^m)] dT$$

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta a_i(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b_i}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c_i}{m+1}(T_2^{m+1} - T_1^{m+1}) \quad (4-19)$$

نکته: ΔH_{vap} (تبخیر) مایعات با افزایش دما کاهش یافته تا اینکه در دمای بحرانی، مقدار آن به صفر برسد. (شکل 4-2 را ملاحظه کنید).

در نتیجه ظرفیت گرمایی مولی بخار آب کمتر از آب به حالت مایع است؛ زیرا:

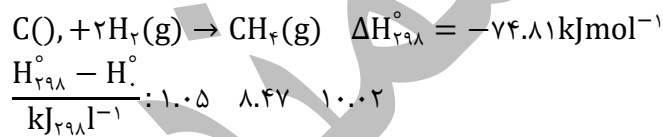
$$\Delta \bar{C}_p = \bar{C}_p(g) - \bar{C}_p(l) = \left(\frac{\partial \Delta H_{vap}}{\partial T} \right) < 0 \rightarrow \bar{C}_p(g) < \bar{C}_p(l)$$



شکل ۲-۴ منحنی تغییرات آنتالپی تبخیر مایعات در مقابل دما

نکته: نحوه محاسبه ΔH_{rxn}° در دمای T بر حسب معلومات مسئله فرق می کند. به عنوان مثال در برخی جداول موسوم به JANAF، مقادیر $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$ در دماهای گوناگون درج شده است. چطور از روی این کمیت، مقدار ΔH_{rxn}° را حساب کنیم؟ کار را با مثالی توضیح می دهیم.^۱

مثال: آنتالپی استاندارد تشکیل CH_4 را در OK حساب کنید. معلومات زیر در اختیار است:



حل در اینجا $T = 298 \text{ K}$ است.

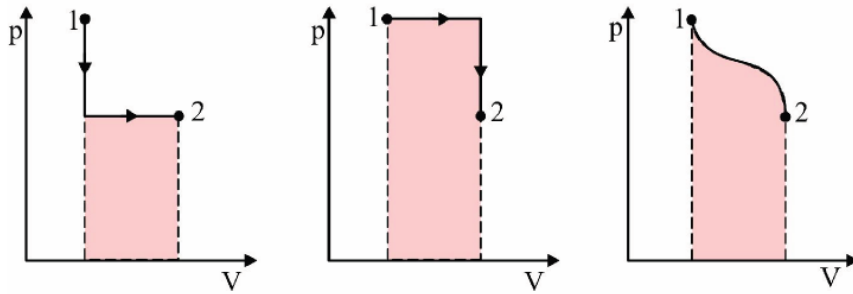
$$\Delta(H_{298}^\circ - H^\circ) = 10.02 - (1.05 + 2 \times 8.47) = -7.97 = \Delta H_{298}^\circ - \Delta H^\circ$$

$$-7.97 = -74.81 - \Delta H^\circ \rightarrow \Delta H^\circ = -66.84$$

^۱ برای ملاحظه مثال های بیشتر و کسب اطلاعات بیشتر در خصوص جداول JANAF، به خواننده علاقه مند این منبع پیشنهاد می شود: ترمودینامیک مولکولی، جلد دوم، دونالد. ا. مک کواری، جان. دی. سیمون، ترجمه: دکتر سید علی اکبر سالاری، انتشارات اساتید برتر.

۲-۲-۲- کار، تابع مسیر است

شکل ۳-۴، سه مسیر متفاوت از ۱ به ۲ را در نمودار $p-V$ یک گاز نشان می‌دهد. طبق رابطه $\omega = -\int_{V_i}^{V_f} p dV$ و مفهوم انتگرال (سطح زیر نمودار) ملاحظه می‌شود که با تغییر مسیر، مقدار کار تغییر می‌کند؛ بنابراین گوییم کار، یک تابع مسیر است.

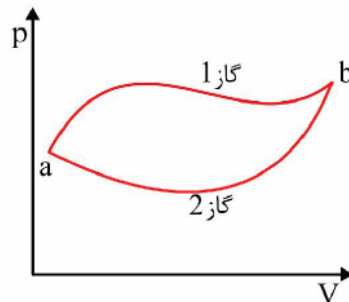


شکل ۲-۷

شکل ۳-۴- کار تابع مسیر است.

فرایندهای معادل (هم ارز)

دو فرایندی را معادل گویند که نقاط شروع و پایان در هر دوی آنها یکسان باشد. به عنوان مثال در شکل ۲-۸ این مفهوم برای دو گاز ۱ و ۲ که از a شروع به انبساط کرده و به b ختم می‌شود نشان داده شده است.



شکل ۲-۸- دو فرایند معادل (هم ارز).

نکته: طبق روابط بالا مشاهده می‌شود که در دو فرایند معادل داریم:

$$2-32 \quad \text{برتولو (برتولو)} > W_{rev} \text{ (واندروالس)} : W_{rev} \text{ انبساط}$$

و نیز

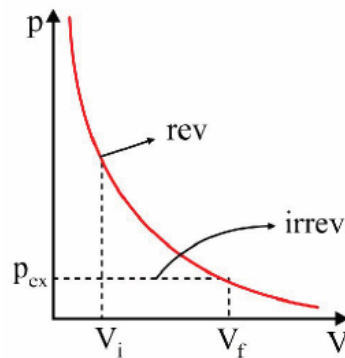
$$2-33 \quad \text{تراکم (برتولو)} > W_{rev} \text{ (واندروالس)} : W_{rev} \text{ تراکم}$$

توجه کنید که این مقایسه در صورتی درست است که a در هر دو معادله حالت برای یک گاز مشابه باشد.

در ضمن نمی‌توان این دو گاز را با گاز ایده‌آل مقایسه کرد؛ زیرا برای این مقایسه به دانستن مقدار a نیاز است. باید توجه داشت که جهت نامساوی‌های بالا بدون در نظر گرفتن علامت جبری کار، در دو فرایند انبساط و تراکم برعکس می‌شود.

۲-۲-۳- مقایسه نموداری کار انبساط برگشت پذیر هم دما و برگشت ناپذیر در برابر فشار خارجی ثابت در دو فرایند معادل (کار ماکزیمم)

این مقایسه در شکل ۳-۵ انجام شده است. منحنی هموار مربوط به انبساط برگشت پذیر است؛ زیرا در اینجا با تغییر فشار، حجم آرام آرام تغییر می‌کند. خط p_{ex} مربوط به فرایند برگشت ناپذیر (در اینجا هم فشار) است. طبق شکل، سطح زیر نمودار منحنی p از V_i تا V_f بیش از سطح نظیر در مورد خط p_{ex} از V_i تا V_f است؛ بنابراین بیشترین کار انبساط در دو فرایند معادل، همواره مربوط به فرایند برگشت پذیر است.



شکل ۳-۵- مفهوم کار ماکزیمم.