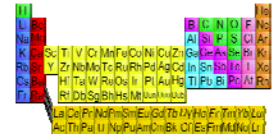
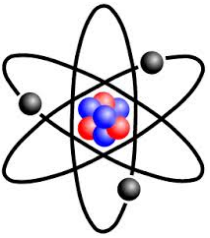
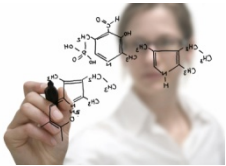
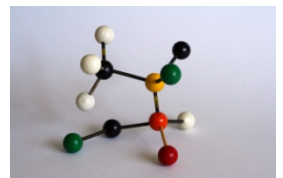


«ترمودینامیک و گرماشیمی»



مؤلف: مهندس شاهی



پیش گفتار

کتاب دیجیتالی که در پیش رو دارید، بخشی از ابزارهای آموزشی مربوط به شیمی است. در این کتاب دیجیتالی مفاهیم اولیه مثل دما، گرما و کار، قوانین ترمودینامیک و گرماشیمی من جمله مباحثی هستند که بحث و بررسی شده اند. کتاب حاوی مثالهای حل شده است تا به خواننده دید بهتری نسبت به قضیه بدهند و تسلط خواننده بر مطلب و قدرت حل مسئله او را افزایش دهند. همچنین در لابلای متن تعدادی تمرین بدون حل گنجانده شده است تا خواننده بتواند درک خود از موضوع را محک بزند. لازم بذکر است این کتاب برای آشنایی مقدماتی با ترمودینامیک و گرماشیمی مناسب است و به خوانندگان علاقه مند به مفاهیم و مطالب پیشرفته تر مطالعه منابع متناسب دیگر پیشنهاد می شود. امید است این کتاب دیجیتالی و دیگر کتابها برای دانش آموزان و دانشجویان علاقه مند به شیمی مفید واقع شود و به پیشرفت آنان در زمنه یادگیری علم شیمی کمک شایانی بنماید.

مهندس شاهی

فهرست

شماره صفحه	عنوان
1	❖ مقدمه
1	❖ دما و گرما
4	❖ سیستم و محیط
5	❖ خواص ترمودینامیکی سیستم
6	❖ کار
8	❖ انرژی درونی یا داخلی
8	❖ آنتالپی
9	❖ توابع حالت و مسیر
11	❖ قوانین ترمودینامیک
11	❖ قانون صفرم ترمودینامیک
11	❖ قانون اول ترمودینامیک
12	❖ گرماشیمی
15	❖ قانون هس
16	❖ انواع تغییر آنتالپی
20	❖ محاسبه تغییر آنتالپی واکنش ها با استفاده از جداول
23	❖ آنتروپی
25	❖ انرژی آزادگیس
25	❖ قانون دوم ترمودینامیک
29	❖ قانون سوم ترمودینامیک

مقدمه

ما در زندگی روزمره خود شاهد تغییرات فراوانی هستیم. بعنوان مثال آب از حالت مایع ممکن است به حالت بخار یا یخ و بالعکس تغییر حالت دهد. بعنوان مثال دیگر می توان سوختن چوب، زغال یا گاز شهری را در نظر گرفت. در اغلب موارد، این تغییرات همراه با تغییر سطح انرژی و انتقال انرژی نیز هستند. بعنوان مثال موقع تبخیر آب بایستی بدان انرژی بدهیم که این انرژی در مولکول های آب ذخیره می شود و منجر به افزایش سطح انرژی آنها می شود. بعنوان مثال دیگر موقع سوختن چوب انرژی آزاد می شود و سطح انرژی آن موقع سوختن کاهش می یابد.

ترمودینامیک بخشی از علم است که به مطالعه دما، گرما، کار، انرژی و تغییر حالت ها می پردازد. گرماشیمی یا ترموشیمی بخشی از ترمودینامیک است که به مطالعه گرما و انرژی در واکنشهای شیمیائی می پردازد. در ادامه با این علوم و مطالب مرتبط بطور مقدماتی آشنا می شویم.

دما و گرما

ذرات تشکیل دهنده مواد مثل مولکولها در جنب و جوش هستند و حرکات نامنظم مولکولی را انجام می دهند. از این رو این ذرات انرژی جنبشی دارند و از طرفی موقع انجام این حرکات امواج الکترومغناطیسی یا فوتون ها را نشر و جذب می کنند. دما معیاری از شدت این جنب و جوش های نامنظم است. بطوریکه در یک جسم با دمای بالاتر شدت این جنب و جوش ها زیاد و در یک جسم با دمای پایین تر شدت آنها کم است. بعبارت دیگر با افزایش دما، شدت جنب و جوش های نامنظم افزایش و با کاهش آن، کاهش می یابد. کمترین دمای ممکن، صفر مطلق است که در آن شدت جنب و جوش های نامنظم کمترین مقدار ممکن خود را دارد و کمتر از آن ممکن یا قابل مشاهده نیست. برای بیشترین دما شرطی وجود ندارد یا عبارتی حد بالایی برای دما نداریم.

برای اندازه گیری دما مقیاس های متنوعی می توان در نظر گرفت که در ادامه با برخی از موارد متداول آشنا می شویم. دمای ترمودینامیکی یا دمای مطلق بدین صورت است که برای آن کمترین دمای ممکن یا در واقع دما در نقطه صفر مطلق برابر صفر است و دمای منفی وجود ندارد. در SI از مقیاس کلونین (K) برای اندازه گیری دمای ترمودینامیکی یا مطلق استفاده می شود. این مقیاس بر اساس مقدار دما در دو نقطه صفر مطلق و نقطه سه گانه آب (نقطه ای که در آن هر سه حالت بخار، مایع و جامد برای آب بصورت پایدار وجود دارد و این امر تنها در یک دمای بخصوص و مشخص امکان پذیر است) به ترتیب برابر صفر) چون مقیاسی برای دمای ترمودینامیکی است) و $273.16 K$ تعریف می شود. در کاربردهای روزمره معمولاً از مقیاس سلسیوس یا سانتی گراد ($^{\circ}C$) استفاده می شود که این مقیاس بر اساس مقدار دما در دو نقطه صفر مطلق و نقطه سه گانه آب به ترتیب برابر $-273.15^{\circ}C$ و $0.01^{\circ}C$ تعریف می شود. لازم بذکر است که اغلب اوقات مقیاس سلسیوس بر اساس مقدار دما در دو نقطه انجماد و جوشش آب خالص در فشار استاندارد به ترتیب برابر $0^{\circ}C$ و $100^{\circ}C$ تعریف می شود که گرچه غلط نیست، اما تعریف پذیرفته شده بین المللی نیست. با توجه به تعاریف بالا رابطه دما بر حسب کلونین ($T(K)$) و دما بر حسب درجه سلسیوس ($t(^{\circ}C)$) بصورت زیر خواهد بود:

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273.15$$

دقت داشته باشید که با توجه به تعاریف یک واحد درجه سلسیوس و یک واحد کلونین از نظر اندازه دقیقاً با هم برابرند.

مقیاس فارنهایت ($^{\circ}\text{F}$) نیز در برخی موارد بکار گرفته شده است که این مقیاس اینک بر اساس مقدار دما در دو نقطه انجماد و جوشش آب خالص در فشار استاندارد به ترتیب برابر 32°F و 212°F تعریف می شود. رابطه دما بر حسب درجه فارنهایت ($t(^{\circ}\text{F})$) و دما بر حسب درجه سلسیوس ($t(^{\circ}\text{C})$) بصورت زیر است:

$$t(^{\circ}\text{F}) = 1.8 t(^{\circ}\text{C}) + 32 \quad \text{یا} \quad t(^{\circ}\text{C}) = (t(^{\circ}\text{F}) - 32) \times \frac{5}{9}$$

همانطور که موارد بالا نیز نشان می دهند، برای تعریف یک مقیاس برای دما بایستی مقدار دما در آن مقیاس برای دو نقطه بخصوص یا مشخص را معلوم کنیم. براساس همین نیز می توان مقیاس ها را بهم مرتبط ساخت. بعنوان مثال اگر دمای نقطه 1 و نقطه 2 در مقیاس X به ترتیب برابر x_1 و x_2 و در مقیاس Y به ترتیب برابر y_1 و y_2 باشد، ارتباط دما بر حسب X با دما بر حسب Y بصورت زیر خواهد بود:

$$\frac{X - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{Y - y_1}{y_2 - y_1}$$

همانطور که قبلاً نیز اشاره کردیم، ذرات یک ماده جنب و جوش های نامنظم دارند و به همین جهت یک ماده دارای انرژی است که از آن بعنوان انرژی گرمایی یا محتوای گرمایی یاد می شود. واضح است که با افزایش تعداد ذرات (افزایش مقدار ماده) یا افزایش جنب و جوش ذرات (افزایش دما) مقدار انرژی گرمایی یک ماده هم افزایش می یابد. علاوه بر مقدار ماده و دما، جنب ذرات نیز در مقدار انرژی گرمایی تاثیر گذار است. انرژی گرمایی بطور خود بخود از یک جسم با دمای بالاتر به یک جسم با دمای پایین تر انتقال می یابد. به انرژی گرمایی موقع انتقال گرما گفته می شود یا در واقع گرما صورتی از انرژی است که از جسم با دمای بالاتر به جسم با دمای پایین تر انتقال می یابد. برای انتقال گرما روشهای مختلفی مثل رسانش، همرفت، و تابش وجود دارد که قبلاً با آنها آشنا شده اید. موقع انتقال گرما از جسم با دمای بالاتر به جسم با دمای پایین تر، جسم با دمای بالاتر انرژی گرمایی از دست می دهد و بهمین علت شدت جنب و جوش های ذرات آن یا دمای آن کاهش می یابد، در حالیکه جسم با دمای پایین تر انرژی گرمایی می گیرد و شدت جنب و جوش های ذرات آن یا دمای آن افزایش می یابد بطوریکه در نهایت هر دو جسم با هم همدم شوند یا دماهای آنها با هم برابر شوند که در این صورت انتقال خالص گرما بین آنها نخواهیم داشت.

به مقدار گرمایی که لازم است تا دمای یک جسم با اندازه یک درجه سانتی گراد افزایش یابد، ظرفیت گرمایی آن جسم می گویند و معمولاً آن را با علامت C نشان می دهند که واحد آن از جنب انرژی بر دما مثلاً ژول بر درجه سانتی گراد ($\text{J}/^{\circ}\text{C}$) یا کالری بر درجه سلسیوس ($\text{cal}/^{\circ}\text{C}$) خواهد بود. دقت داشته باشید که در بحث ظرفیت گرمایی، گرمای مبادله شده بایستی فقط منجر به تغییر دمای جسم می شود و همراه با تغییر حالت فیزیکی یا واکنش شیمیایی نباشد. با توجه به تعریف ظرفیت گرمایی می توان رابطه زیر را در نظر گرفت:

$$Q = C \times \Delta t \quad \text{تغییر دما} \times \text{ظرفیت گرمایی} = \text{گرمای مبادله شده} \quad \text{یا} \quad Q = C \times \Delta t$$

بعبارتی برای تغییر دمای جسم به اندازه Δt با یستی گرمای $C \times \Delta t$ با آن مبادله شود. اگر جسم داغتر می شود ($\Delta t > 0$) بایستی این گرما بدان داده شود و اگر جسم سردتر می شود ($\Delta t < 0$) بایستی این گرما از آن گرفته شود.

ظرفیت گرمایی یک جسم علاوه بر جنب به مقدار آن جسم هم بستگی دارد. از این رو معمولاً ظرفیت گرمایی برای مقدار مشخصی از جسم (مثلاً یک گرم یا یک مول) تعریف و گزارش می شود تا در ترکیب با مقدار جسم، ظرفیت گرمایی جسم را نتیجه دهد. ظرفیت گرمایی ویژه (C) ظرفیت گرمایی به ازای یک گرم است یا در واقع بیانگر گرمای لازم برای افزایش دمای

یک گرم از یک جسم باندازه یک درجه سانتی گراد است. رابطه ظرفیت گرمایی (C) و ظرفیت گرمایی ویژه (C) بصورت زیر خواهد بود:

ظرفیت گرمایی ویژه \times جرم بر حسب گرم = ظرفیت گرمایی یا $C = m \times c$

واحد ظرفیت گرمایی ویژه انرژی بر دما بر جرم مثل ژول بر گرم بر درجه سانتی گراد خواهد بود.

ظرفیت گرمایی مولی (C_m) ظرفیت گرمایی به ازای یک مول است یا در واقع بیانگر گرمای لازم برای افزایش دمای یک مول از یک جسم به اندازه یک درجه سانتی گراد است. رابطه C و C_m به صورت زیر خواهد بود:

ظرفیت گرمایی مولی \times تعداد مول = ظرفیت گرمایی یا $C = n \times C_m$

واحد ظرفیت گرمایی مولی، انرژی بر دما بر مول مثل ژول بر مول بر درجه سانتی گراد خواهد بود.

تمرین: ظرفیت گرمایی ویژه نقره ($0.235 \text{ J}/(\text{g} \times ^\circ\text{C})$) است.

الف) ظرفیت گرمایی مولی آن بر حسب $\frac{J}{^\circ\text{C} \times \text{mol}}$ و $\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C} \times \text{mol}}$ چقدر است؟

ب) مقدار گرمای لازم برای افزایش دمای یک قطعه 50 گرمی از فلز نقره به اندازه 5°C بر حسب ژول چقدر است؟

ج) یک قطعه 100 گرمی از فلز نقره با دمای 80°C را داخل یک بشر محتوی 500 گرم آب (با ظرفیت گرمایی ویژه برابر

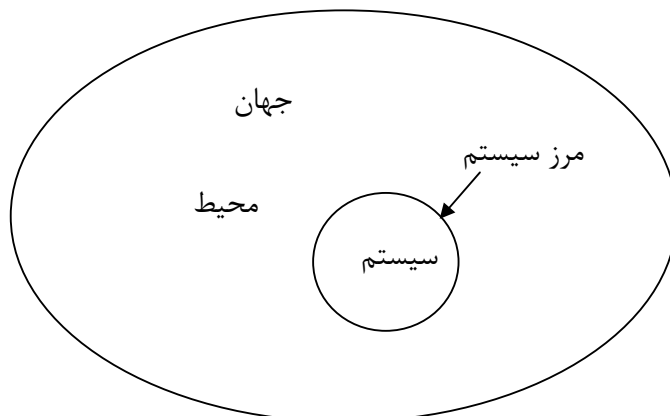
$4.184 \frac{J}{\text{g} \times ^\circ\text{C}}$) می اندازیم. دمای نهایی بر حسب درجه سانتی گراد چقدر خواهد بود؟ از مبادله گرما با محیط اطراف صرف

نظر کنید.

د) مورد (ج) را از نو با این فرض که 20% گرمای مبادله شده به محیط اطراف می رود، حل کنید.

سیستم و محیط

سیستم بخشی از جهان است که ما آن را مطالعه می کنیم. به جهان منهای سیستم محیط سیستم می گوئیم یا در واقع محیط سیستم هر بخشی از جهان است که در سیستم نیست و پیرامون سیستم را تشکیل می دهد. سیستم و محیط توسط مرز سیستم از هم جدا می شوند. مرز سیستم ممکن است حقیقی یا مجازی باشد. شکل زیر را در نظر بگیرید.



بعنوان مثال هنگامی که ما یک بادکنک در هوا را بعنوان سیستم در نظر می گیریم، پوسته بادکنک بعنوان مرز سیستم و هوای پیرامون آن محیط آن است. بعنوان مثال دیگر سیستم می تواند یک بشر و محتویات درون آن باشد که دیواره بشر (حقیقی) و سطح بالایی بشر (مجازی) مرز آن هستند.

بسته به خواص مرز سیستم، سیستم می تواند با محیط اطراف تبادل انرژی و ماده داشته باشد. یک مرز یا دیواره تراوا به ماده اجازه عبور می دهد، در حالیکه یک مرز یا دیواره ناتراوا به ماده اجازه عبور نمی دهد. بنابراین سیستم و محیطی که توسط یک مرز تراوا از هم جدا شده اند، اجازه تبادل ماده با هم را دارند، در حالیکه سیستم و محیطی که توسط یک مرز ناتراوا از هم جدا شده اند، اجازه تبادل ماده با هم را ندارند. یک مرز یا دیواره بی دررو یا آدیاباتیک به گرما اجازه عبور نمی دهد، در حالیکه یک مرز یا دیواره بادررو یا غیر آدیاباتیک به گرما اجازه عبور می دهد. همچنین مرز یا دیواره ممکن است صلب یا غیر صلب (انعطاف پذیر یا متحرک) باشد.

بسته به وجود امکان تبادل ماده یا انرژی می توان سیستم ها را طبقه بندی نمود. سیستم باز سیستمی است که با محیط اطراف می تواند تبادل ماده داشته باشد، در حالیکه سیستم بسته سیستمی است که نمی تواند با محیط اطراف تبادل ماده داشته باشد. از آنجائیکه ماده همراه با انرژی است، سیستم باز خود بخود علاوه بر داشتن امکان تبادل ماده، امکان تبادل انرژی را هم دارد. سیستم بسته با محیط اطراف تبادل ماده ندارد، اما می تواند تبادل انرژی بصورت گرما یا کار یا هر دو را داشته باشد. با گرما قبلاً آشنا شدیم. با کار نیز در ادامه آشنا خواهیم شد. سیستم ها را می توان به منزوی و غیر منزوی نیز تقسیم کرد. سیستمهای منزوی سیستمهایی هستند که با محیط اطراف نه تبادل ماده و نه تبادل انرژی دارند، در حالیکه در غیر منزوی ها اینگونه نیست. واضح است که با توجه به تعاریف ارائه شده، هر سیستم منزوی یک سیستم بسته نیز است، در حالیکه هر سیستم بسته لزوماً یک سیستم منزوی نیست.

تمرین: نوع سیستم های زیر را از نظر باز یا بسته بودن، منزوی یا غیرمنزوی بودن مشخص کنید:
بشر و محلول درونش، فلاسک چای در بسته، جهان، بادکنک سربسته

توجه به نوع سیستم در حال مطالعه مهم است، بطوریکه یک اصل یا قانون ممکن است برای یک نوع سیستم صادق باشد، در حالیکه برای یک نوع دیگر صادق نباشد.

تمرین: انتظار دارید عبارت "جرم سیستم ثابت است" برای چه نوع سیستمهایی صادق باشد؟

سیستمهای تحت بررسی ما معمولاً سیستم بسته هستند، مگر آنکه خلافش ذکر شده باشد.

خواص ترمودینامیکی سیستم

فرض کنید ما آزمایشی بر روی یک سیستم انجام دادیم و به یک نتیجه یا قانون رسیده ایم. برای آنکه آن نتیجه یا قانون مورد پذیرش عموم قرار گیرد، بایستی آنها نیز بتوانند از نو سیستم مورد آزمایش ما را بسازند و بر روی آن آزمایش کنند یا حداقل درک یا توصیفی از سیستم مورد آزمایش ما و شرایط آزمایش ما داشته باشند. به عبارتی ما بایستی سیستم مورد مطالعه را توصیف کنیم. برای اینکار بایستی خواص قابل اندازه گیری سیستم را اندازه گیری و گزارش کنیم. به چنین خواصی مثل دما، فشار و حجم خواص ترمودینامیکی سیستم می گویند.

در این راستا توجه به تعادلی یا غیر تعادلی بودن سیستم حائز اهمیت است. یک سیستم در حال تعادل است اگر در آن با گذشت زمان خواص ماکروسکوپی تغییر نکنند یا عبارتی حالتی از سکون یا توازن در آن داشته باشیم. انواع تعادل را می توان در نظر گرفت که در سیستمهای شیمیائی معمولاً سه نوع تعادل گرمایی، تعادل مکانیکی و تعادل شیمیائی بحث و بررسی می شوند. زمانی تعادل گرمایی بر سیستم حاکم است که انتقال خالص گرما از یک نقطه به نقطه دیگر در سیستم نداشته باشیم یا به عبارتی نقاط گرم و سرد در سیستم نداشته باشیم و دما در کلیه نقاط سیستم با هم برابر باشد. زمانی تعادل مکانیکی بر سیستم حاکم است که انتقال خالص کار از یک نقطه به نقطه دیگر نداشته باشیم که در مورد سیستمهای شیمیائی این معمولاً بدین معنی است که نقاط پر فشار و کم فشار در سیستم نداشته باشیم و فشار در کلیه نقاط سیستم باهم برابر باشند. زمانی تعادل شیمیائی بر سیستم حاکم است که انتقال خالص ماده از یک نقطه به نقطه دیگر، از یک حالت به حالت دیگر یا از یک فرم به فرم دیگر نداشته باشیم یا به عبارتی واکنش شیمیائی و انتقال جرم خالص در سیستم نداشته باشیم. در صورتیکه هر سه نوع تعادل یاد شده برقرار باشند، می گوئیم سیستم در تعادل ترمودینامیکی است. در بحث های مقدماتی ترمودینامیک، سیستم های تحت بررسی در تعادل ترمودینامیکی هستند یا از یک حالت در تعادل ترمودینامیکی به یک حالت دیگر در تعادل ترمودینامیکی جابجا می شوند، بدون آنکه حالتی غیر تعادلی ما بین ممکن باشند یا بررسی شوند.

برای یک سیستم در حالت تعادل ترمودینامیکی، حالت سیستم با مشخص کردن مقادیر کلیه کمیت های فیزیکی قابل اندازه گیری از قبیل دما، فشار، حجم، ظرفیت گرمایی، چگالی و ... معلوم می شود. در عمل اگر نوع مواد حاضر در سیستم، دما، فشار و حجم گزارش شود، مقادیر مابقی کمیت های فیزیکی بطور یکتا مشخص خواهد شد (مثلاً از روی جداول قابل برداشت خواهد بود) و حالت سیستم مشخص خواهد شد. بنابراین هر سیستم در حال تعادل با جنس معلوم، با گزارش T (دما)، P

فشار) و V (حجم) بطور کامل توصیف می شود و هر P ، T و V بخصوص برای آن متناظر با یک حالت بخصوص برای آن است.

خواص ترمودینامیکی یا متغیرهای ترمودینامیکی را می توان به دو دسته شدتی و مقداری تقسیم نمود. خواص مقداری خواصی هستند که متناسب با مقدار ماده موجود در سیستم هستند، در حالیکه خواص شدتی خواصی هستند که مستقل از مقدار ماده موجود در سیستم هستند. برای آنکه تعیین کنیم متغیر X یک متغیر شدتی یا مقداری است، می توانیم یکبار مقدار آن برای کل سیستم (X) و یکبار مقدار آن برای جزئی از سیستم (X) را در نظر بگیریم و اگر این دو با هم برابر بودند، X یک متغیر شدتی است، در حالیکه اگر با هم برابر نبودند و به نسبت جرم کل به جرم جزء در نظر گرفته شده بودند، X یک متغیر مقداری است. بعنوان مثال دما، فشار و... جز متغیرهای شدتی هستند، در حالیکه جرم، ظرفیت گرمایی، حجم و... جز متغیرهای مقداری هستند. واضح است که با تقسیم مقدار یک متغیر مقداری بر مقدار ماده متناظر (تعداد مول یا جرم)، کمیت حاصل مستقل از مقدار ماده خواهد بود و مشابه متغیرهای شدتی می تواند در نظر گرفته شود. بعنوان مثال ظرفیت گرمایی یک متغیر مقداری است، در حالیکه ظرفیت گرمایی ویژه یا مولی به مقدار ماده بستگی ندارد و می تواند یک خاصیت شدتی در نظر گرفته شود. یک سیستم ممکن است در یک فرآیند شرکت کند و تغییر حالت بدهد و از حالت اولیه یا آغازی به حالت ثانویه یا پایانی برود. عبارتی فرآیند به معنای رخ دادن تغییر است (گرچه ممکن است حالت اولیه و ثانویه در آن با هم یکی باشند، مثلاً سیستم از یک حالت شروع کرده، پس از یک سری تغییرات دوباره به همان حالت برگردد). برای یک سیستم بسته که در یک فرآیند شرکت می کند، ممکن است جنس سیستم (نوع مواد حاضر در آن)، دما، فشار و حجم تغییر کند که اولی در صورتی خواهد بود که یک فرآیند یا واکنش شیمیائی داشته باشیم و در صورت عدم وجود واکنش شیمیائی تنها دما، فشار و حجم تغییر خواهد کرد و سیستم از حالت اولیه (V_1 و P_1 و T_1) به حالت ثانویه (V_2 و P_2 و T_2) تغییر حالت خواهد داد.

ممکن است در طول یک فرآیند یک متغیر ثابت نگه داشته شود یا ثابت باشد که فرآیند به نام آن متغیر ثابت خوانده خواهد شد. مثلاً منظور از یک فرآیند همدمای فرآیندی است که برای آن دما ثابت است یا منظور از یک فرآیند هم فشار فرآیندی است که در طول انجام آن فشار ثابت است و تغییر نمی کند. همچنین ممکن است برای یک فرآیند حالت اولیه و ثانویه مثل هم باشند که در اینصورت فرآیند، چرخه ای یا سیکلی نامیده می شود. در ادامه با کار، انرژی درونی، آنتالپی و توابع حالت و مسیر آشنا می شویم تا به سراغ اصول و قوانین حاکم بر گرمایشی و ترمودینامیک برویم.

کار

بصورت ساده کار حاصلضرب نیرو و جابجایی درهم است و هر وقت هم نیرو و هم جابجایی داشتیم، کار خواهیم داشت (البته به شرطی که نیرو جابجایی بر هم عمود نباشند). انواع نیروها و متناظر با آنها انواع کار مثل کار الکتریکی، کارمغناطیسی و... می توان در نظر گرفت. در فرآیندهای شیمیائی و گرمایشی ما معمولاً فقط کار مربوط به تغییر حجم یا کار تغییر حجم را داریم. کار تغییر حجم ناشی از انبساط یا انقباض سیستم یا همان تغییر حجم سیستم (بعنوان وجود جابجائی) در حضور فشار خارجی (بعنوان عامل ایجاد کننده نیرو) است. بنابراین برای داشتن کار تغییر حجم اولاً بایستی تغییر حجم داشته باشیم

($\Delta V \neq 0$)، ثانیاً بایستی فشار خارجی داشته باشیم یا عبارتی انبساط در خلاء نباشد ($P_{\text{خارجی}} \neq 0$) که در غیر اینصورت کار تغییر حجم برابر صفر خواهد بود.

در صورتی که فشار خارجی وارد بر سیستم ثابت باشد، می توان کار تغییر حجم را از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$W = -P_{\text{out}}\Delta V \quad \text{تغییر حجم} \times \text{فشار خارجی} = \text{کار تغییر حجم یا}$$

از آنجائیکه فشار نمی تواند منفی باشد، با توجه به رابطه قبل داریم:

خروج انرژی از سیستم بصورت کار یا $w < 0$ $\Rightarrow \Delta V > 0$ یا انبساط

ورود انرژی به سیستم بصورت کار یا $w > 0$ $\Rightarrow \Delta V < 0$ یا انقباض

عدم ورود یا خروج انرژی بصورت کار یا $w = 0$ $\Rightarrow \Delta V = 0$ یا حجم ثابت

دقت داشته باشید که علامت w جهت تبادل انرژی بصورت کار را نشان می دهد. بعنوان مثال منفی بودن کار به معنای خروج انرژی از سیستم بصورت کار و کاهش سطح انرژی سیستم است بحث مشابهی در مورد علامت گرما می توان در نظر گرفت که بعداً مجدداً بدان خواهیم پرداخت.

با توجه به رابطه بالا حاصلضرب فشار و حجم از جنس انرژی است و این مطلب را می توان از روی واحدها نیز دید. اگر سیستم واحد ها را سیستم SI در نظر بگیریم، واحد فشار پاسکال (Pa یا $\frac{N}{m^2}$) و واحد حجم متر مکعب (m^3) خواهد بود که حاصلضرب آنها واحد انرژی ژول (J) را نتیجه می دهد:

$$1\text{Pa} \times 1\text{m}^3 = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times 1\text{m}^3 = 1\text{N.m} = 1\text{J}$$

بنابراین در صورتیکه واحد فشار را اتمسفر (atm) و واحد حجم را لیتر (L) در نظر بگیریم، حاصلضرب حاصل با واحد $\text{atm} \times L$ از جنس انرژی خواهد بود که البته $\text{atm} \times L$ یک واحد SI نیست و بصورت زیر به واحد SI برای انرژی یعنی ژول می تواند مرتبط شود:

$$1\text{atm} \times L \times \frac{1\text{m}^3}{1000\text{L}} \times \frac{101325\text{Pa}}{1\text{atm}} = 101.325\text{Pa} \times \text{m}^3 = 101.325\text{J}$$

$$\Rightarrow 1\text{atm} \times L = 101.325\text{J}$$

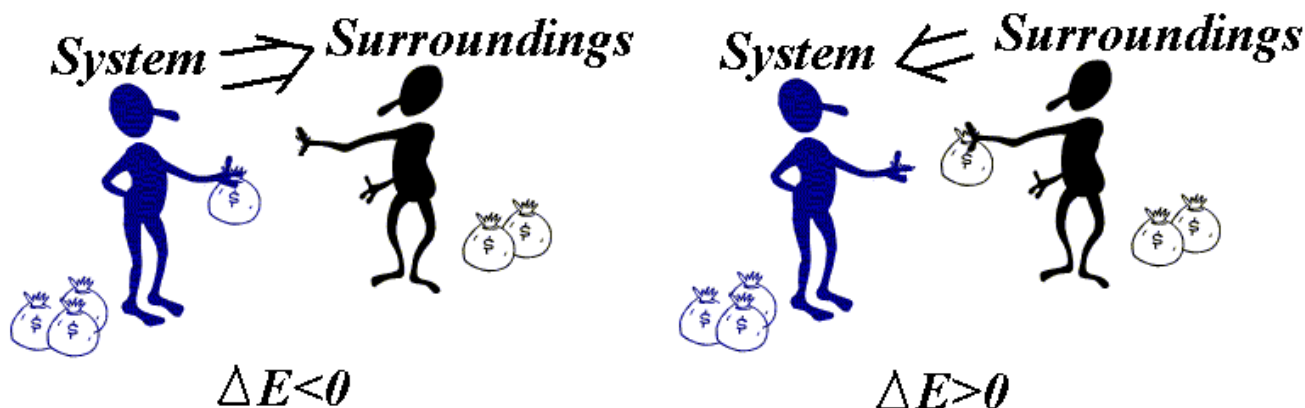
تمرین: یک بادکنک در مقابل فشار خارجی ثابت جو به مقدار 1atm با اندازه 2L منبسط می شود. کار تغییر حجم آن را برحسب ژول بدست آورید.

انرژی درونی یا داخلی

انرژی درونی یا داخلی که معمولاً با U یا E نمایش داده می‌شود، بیانگر مجموع کلیه انرژیهای جنبشی و پتانسیل ذره‌های سازنده یک سیستم است. با توجه به تعریف، انرژی درونی یک کمیت مقداری است. موقع انجام یک فرآیند یا یک تغییر حالت، انرژی درونی سیستم ممکن است تغییر کند که تغییرات آن با ΔE نشان داده می‌شود و بصورت زیر است:

$$\Delta E = E_f - E_i \quad \text{یا} \quad \Delta E = E_{\text{پایانی}} - E_{\text{آغازی}} \quad \text{یا} \quad \Delta E = E_{\text{ثانویه}} - E_{\text{اولیه}} = E_2 - E_1$$

در صورتیکه فرآیند همراه با کاهش انرژی درونی سیستم باشد ($\Delta E < 0$ یا $E_{\text{آغازی}} > E_{\text{پایانی}}$)، مجموع انرژیهای جنبشی و پتانسیل ذرات سازنده سیستم کاهش یافته و بنابر پایستگی انرژی بایستی این انرژی به محیط اطراف آزاد شده باشد و بالعکس زمانیکه فرآیند همراه با افزایش انرژی درونی سیستم است ($\Delta E > 0$ یا $E_{\text{آغازی}} < E_{\text{پایانی}}$)، مجموع انرژیهای جنبشی و پتانسیل ذرات سازنده سیستم افزایش یافته و بنابر پایستگی انرژی بایستی این انرژی از محیط اطراف تامین شده باشد. بنابراین در یک فرآیند با $\Delta E < 0$ ، سیستم به محیط اطراف انرژی می‌دهد، در حالیکه در یک فرآیند با $\Delta E > 0$ سیستم از محیط اطراف انرژی می‌گیرد.



آنتالپی

آنتالپی که با H نشان داده می‌شود، بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$H = U + PV$$

دقت داشته باشد که از آنجائیکه هم U و هم PV از جنس انرژی هستند، H هم از جنس انرژی است و در جمع بالا بایستی واحد U با واحد PV همخوانی داشته باشد (مثلاً هر دو برحسب ژول باشند). با توجه به رابطه بالا، H یا آنتالپی بایستی یک کمیت مقداری باشد. هنگامیکه سیستم در یک فرآیند یا تغییر حالت شرکت می‌کند، مقادیر U ، P و V ممکن است عوض بشوند، پس مقدار H هم ممکن است عوض بشود که تغییرات H با ΔH نشان داده می‌شود و بصورت زیر به حالت اولیه و ثانویه مرتبط می‌شود:

$$\Delta H = H_f - H_i \quad \text{یا} \quad \Delta H = H_{\text{پایانی}} - H_{\text{آغازی}} \quad \text{یا} \quad \Delta H = H_2 - H_1 = H_{\text{ثانویه}} - H_{\text{اولیه}}$$

با توجه به رابطه H با U میتوان روابط زیر را بدست آورد :

$$H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

در صورتیکه فشار ثابت باشد ($P_2 = P_1 = P$)، خواهیم داشت :

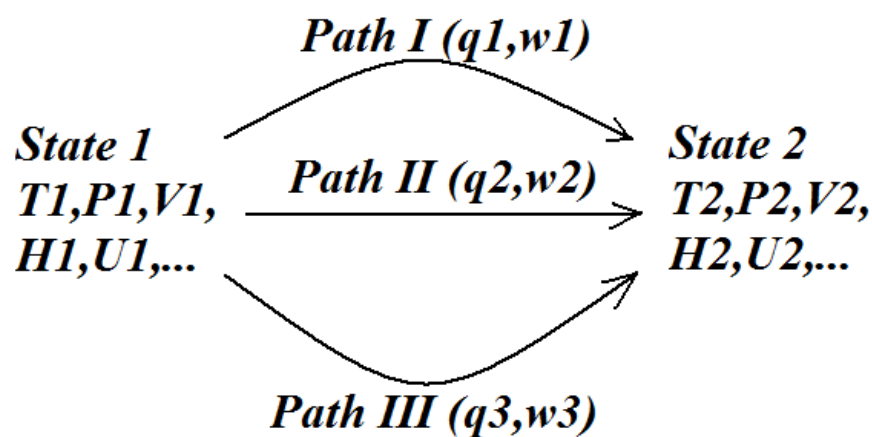
$$\Delta H = \Delta U + (PV_2 - PV_1) = \Delta U + P(V_2 - V_1) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

در صورتیکه حجم ثابت باشد ($V_2 = V_1 = V$)، خواهیم داشت :

$$\Delta H = \Delta U + (P_2V - P_1V) = \Delta U + V(P_2 - P_1) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + V\Delta P$$

توابع حالت و مسیر

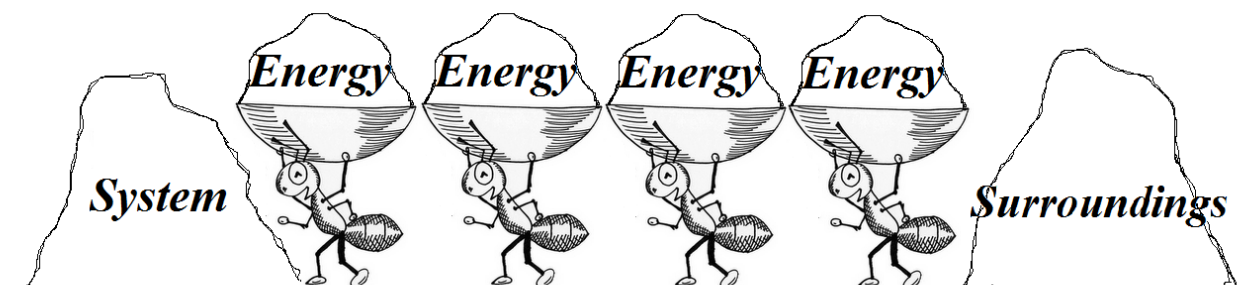
یک فرآیند یا یک تغییر حالت ممکن است از مسیر های مختلفی انجام شود. توابع حالت تابعی هستند که به یک حالت نسبت داده می شوند (برای هر حالت، تابع حالت یک مقدار بخصوص دارد) و موقع تغییر حالت ممکن است تغییر کنند و مقدار تغییرات آنها فقط به حالت اولیه و حالت ثانویه بستگی دارد و مستقل از مسیری است که سیستم توسط آن از حالت اولیه به حالت ثانویه می رود. در مقابل توابع حالت، توابع مسیر را داریم که به یک مسیر نسبت داده میشوند و برای مسیر های مختلف بین حالت های اولیه و ثانویه یکسان ممکن است مقادیر متفاوتی داشته باشند. بعنوان مثال برای توابع حالت می توان H, U, V, P, T و ... و برای توابع مسیر می توان گرما (q) و کار (w) را در نظر گرفت. توابع حالت در واقع همان توابع یا متغیر های ترمودینامیکی هستند. شکل زیر را در نظر بگیرید:



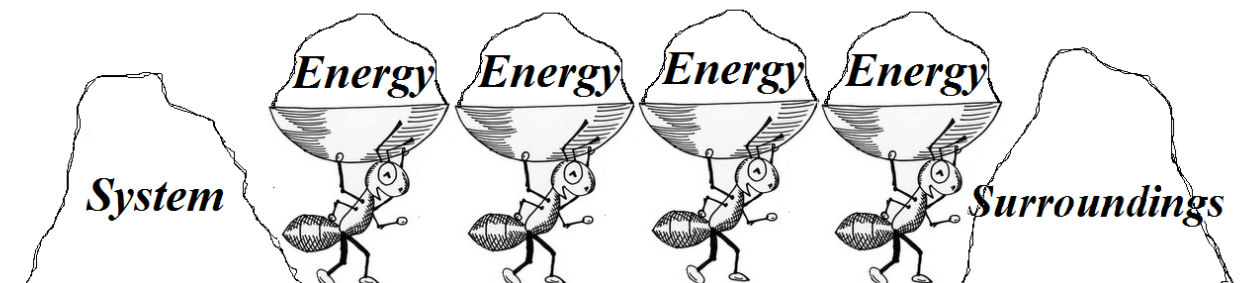
در شکل بالا با تغییر مسیر مقادیر توابع مسیر مثل q و w ممکن است تغییر کنند، اما مقادیر مربوط به تغییرات توابع حالت (اختلاف مقدار در دو حالت اولیه و ثانویه) مستقل از مسیر است و تغییر نمی کنند. دقت داشته باشید که استفاده از واژه تغییر یا Δ برای توابع حالت معنی دارد، در حالیکه برای توابع مسیر فاقد معنی است. بعنوان مثال $\Delta U = U_2 - U_1$ معنی دارد، در حالیکه $\Delta q = q_2 - q_1$ فاقد معنی است .
 تمرین : یک فرآیند چرخه ای دلخواه در نظر بگیرید. برای این فرآیند مقدار $\Delta T, \Delta H, \Delta U, q$ و w را چگونه با صفر مقایسه می کنید؟

در مورد توابع مسیر مثل q و w علامت مثبت به معنای ورود انرژی به سیستم و علامت منفی به معنای خروج انرژی از سیستم است. اگر فرآیند همراه با انتقال گرما از سیستم به محیط باشد (فرآیند گرماده)، $q < 0$ و اگر فرآیند همراه با انتقال گرما از محیط به سیستم باشد (فرآیند گرماگیر) $q > 0$ خواهد بود. اگر در طول فرآیند سیستم روی محیط کار انجام دهد و سیستم به محیط انرژی بدهد، $w < 0$ و اگر محیط روی سیستم کار را انجام دهد و سیستم از محیط انرژی بگیرد، $w > 0$ خواهد بود.

For $q > 0$ or $w > 0$:



For $q < 0$ or $w < 0$:



قوانین ترمودینامیک

علم ترمودینامیک بر اساس چهار قانون: قانون صفرم، اول، دوم و سوم ترمودینامیک استوار است که در ادامه با آنها آشنا خواهیم شد. قوانین ترمودینامیک قوانین تجربی هستند (از مشاهده و آزمایش بدست آمده اند) که اثبات نشده اند. ما آنها را می پذیریم و بکار می بریم چرا که تا بحال هیچ آزمایش یا مشاهده ای نتوانسته است آن ها را نقض یا رد کند.

قانون صفرم ترمودینامیک

این قانون بیان می کند که :

"اگر جسم A با جسم B در تعادل گرمایی باشند و جسم B با جسم C در تعادل گرمایی باشند، آنگاه جسم A نیز با جسم C در تعادل گرمایی خواهد بود"

بعبارتی اگر از یک طرف جسم A و جسم B همدم باشند ($T_A = T_B$) و از طرف دیگر جسم B و جسم C همدم باشند ($T_B = T_C$)، آنگاه جسم A و جسم C نیز همدم خواهند بود ($T_A = T_C$).

لازم بذکر است که در ابتدا قوانین اول، دوم و سوم ترمودینامیک در نظر گرفته شدند و سپس نیاز به در نظر گرفتن قانون یاد شده احساس شد. از آنجائیکه قانون یاد شده پایه ای تر و مقدماتی تر بود، به نام قانون صفرم خوانده شد.

قانون صفرم ترمودینامیک بعنوان اساس کار دماسنج ها در نظر گرفته می شود. در واقع دماسنج حکم جسم B در قانون یاد شده را دارد. یک دماسنج بر اساس تعادل گرمایی با اجسام با دمای معلوم درجه بندی یا کالیبره می شود و سپس از آن درجه بندی برای تعیین دمای اجسام دیگر که در تعادل گرمایی با دماسنج قرار می گیرند، استفاده می شود. بعنوان مثال یک دماسنج جیوه ای که بر اساس ارتفاع مایع جیوه درون لوله باریک دماسنج کار می کند، را در نظر بگیرید. هنگامیکه این دماسنج در تماس با مخلوط آب و یخ با دمای معلوم 0°C قرار می گیرد، جیوه ارتفاع مشخصی در لوله بخود می گیرد که بعنوان دمای برای 0°C درجه بندی می شود. حال اگر جیوه این دماسنج در تماس با یک جسم دیگر بعد از رسیدن به تعادل گرمایی با آن جسم، همان ارتفاع مشخص را بخود بگیرد، دمای جسم دیگر برابر 0°C در نظر گرفته می شود.

قانون اول ترمودینامیک

این قانون بیان می کند که "تغییر انرژی درونی یک سیستم بسته برابر مجموع کار و گرمای داده شده به آن است" بعبارتی برای یک سیستم بسته داریم:

$$\Delta U = q + w$$

همانطور که قبلاً نیز گفتیم، اگر موقع مبادله گرما و کار، ورود انرژی به سیستم را داشته باشیم یا به عبارتی در مورد گرما سیستم از محیط گرما بگیرد و در مورد کار محیط روی سیستم کار انجام دهد، گرما و کار بصورت مثبت خواهند بود. اگر موقع مبادله گرما و کار، خروج انرژی از سیستم را داشته باشیم یا به عبارتی در مورد گرما سیستم به محیط گرما بدهد و در مورد کار، سیستم روی محیط کار انجام دهد، گرما و کار بصورت منفی خواهند بود. مثبت بودن ΔU به معنای افزایش انرژی درونی سیستم و منفی بودن آن به معنای کاهش انرژی درونی سیستم است.

تمرین : یک سیستم بسته 1 کیلو ژول گرما به محیط اطراف می دهد و 2 کیلو کالری کار از محیط می گیرد. تغییر انرژی درونی آن چقدر است؟

می توان برای قانون اول ترمودینامیک، بیان دیگری به صورت زیر در نظر گرفت:

"تغییر انرژی درونی یک سیستم منزوی همواره برابر صفر است"

این دو بیان برای قانون اول کاملاً هم ارزند (یکسانند) و از یک بیان می توان به بیان دیگر رسید. رسیدن از بیان اول به دوم ساده تر است و بصورت زیر می تواند در نظر گرفته شود. اگر فرض کنیم که بیان اول درست است، یعنی برای یک سیستم بسته داریم: $\Delta U = q + w$ ، می توانیم بگوئیم از آنجائیکه یک سیستم منزوی یک سیستم بسته است، برای یک سیستم منزوی هم باید داشته باشیم: $\Delta U = q + w$. چون برای یک سیستم منزوی که فاقد مبادله انرژی است، q و w صفر است، ΔU هم که مجموع q و w است، برابر صفر خواهد بود و این همان بیان دوم یاد شده است.

قانون اول ترمودینامیک در واقع همان قانون پایستگی انرژی است که متناسب با نیازها و بحث ها در ترمودینامیک برای سیستمهای ترمودینامیکی گفته شده است. قانون اول ترمودینامیک اساس گرماشیمی است که در ادامه با مطالب مربوطه بیشتر آشنا می شویم.

گرما شیمی

مطالعه گرما و انرژی در فرآیندهای شیمیایی از جنبه های گوناگونی حائز اهمیت است. این امر در گرماشیمی صورت می گیرد. معمولاً فرآیندها در حجم ثابت یا در فشار ثابت مطالعه می شوند. از این رو مطالعه گرمای مبادله شده در فرآیندها نیز معمولاً تحت این شرایط صورت می گیرد که در ادامه بدان می پردازیم. فقط دقت داشته باشید همانطور که قبلاً نیز گفتیم، در فرآیندهای شیمیایی معمولاً فقط کار تغییر حجم در نظر گرفته می شود و از کارهای غیر تغییر حجم (مثل کار الکتریکی و...) صرف نظر می شود. در این صورت کار همان کار تغییر حجم است که در حجم ثابت برابر صفر و در فشار ثابت برابر $P_{out}\Delta V$ است .

برای یک فرآیند در حجم ثابت با توجه به صفر بودن کار تغییر حجم می توانیم بنویسیم :

$$\Delta U = q + w = q + 0 \Rightarrow \Delta U = q$$

بنابراین برای یک فرآیند در حجم ثابت تغییر انرژی درونی سیستم برابر گرمای مبادله شده است. ممکن است ثابت بودن حجم را بصورت یک اندیس در نماد کمیت ها نمایش دهیم و رابطه قبلی را بصورت زیر بنویسیم:

$$\Delta U_v = q_v$$

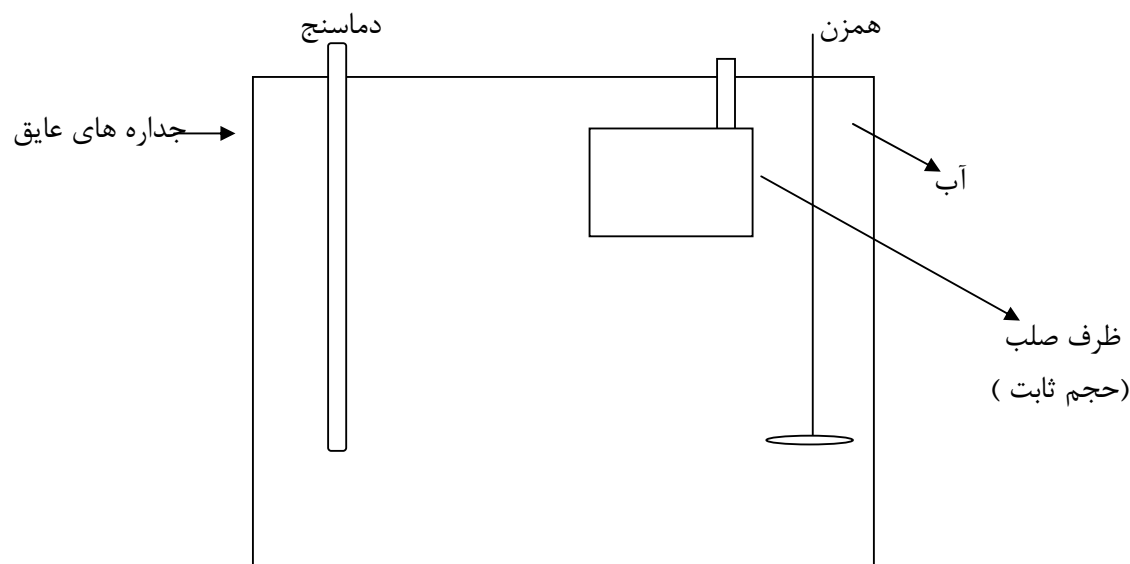
برای یک فرآیند در فشار ثابت می توانیم بنویسیم :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q + w + p\Delta V = q - p\Delta V + p\Delta V$$

$$\Rightarrow \Delta H = q \quad \text{یا} \quad \Delta H_p = q_p$$

بنابراین برای یک فرآیند در فشار ثابت تغییر آنتالپی سیستم برابر گرمای مبادله شده است و علامت آن دو نیز با هم یکی است. پس منفی بودن ΔH به معنای گرماده بودن فرآیند و مثبت بودن ΔH به معنای گرما گیر بودن فرآیند است. با توجه به مطالب قبلی میتوان دید که با اندازه گیری گرمای مبادله شده در یک فرآیند در حجم ثابت می توان تغییر انرژی درونی سیستم و در یک فرآیند در فشار ثابت می توان تغییر آنتالپی سیستم را بدست آورد. برای اندازه گیری گرما می توان از گرماسنج ها (کاریمترها) کمک گرفت. در گرماسنج های معمول، از گرمای مبادله شده در فرآیند برای تغییر دمای محتویات گرما سنج (معمولاً آب) استفاده می شود و از روی اندازه گیری تغییرات دما و ظرفیت گرمایی گرماسنج گرمای مبادله شده اندازه گیری می شود. برای اندازه گیری ΔU از گرماسنج در شرایط حجم ثابت و برای اندازه گیری ΔH از گرماسنج در شرایط فشار ثابت استفاده می شود.

یک گرماسنج در حجم ثابت می تواند بصورت یک ظرف صلب قرار گرفته درون مخزنی از آب بعنوان محل انجام فرآیند باشد که کل آن توسط جداره های عایق حرارتی احاطه شده باشد و یک دماسنج برای اندازه گیری دمای آب مخزن و بعضاً یک همزن برای یکنواخت کردن دمای آب درون مخزن وجود داشته باشد. شکل بعدی را در نظر بگیرید.



شکل شماتیک برای یک گرماسنج حجم ثابت

فرآیند تحت مطالعه در ظرف صلب انجام می شود و از آنجائیکه حجم آن ثابت است، تغییر انرژی درونی در فرآیند برابر گرمای مبادله شده توسط ظرف صلب با محیط اطراف یعنی عمدتاً آب درون مخزن است. این گرما سبب تغییر دمای آب و دیگر مواد موجود در فضای درون جداره های عایق (مثل دیواره های ظرف صلب) می شود. با خواندن دما قبل از انجام فرآیند (دمای اولیه) و بعد از انجام فرآیند و یکنواخت شدن دمای درون گرماسنج (دمای ثانویه) می توان تغییر (Δt) را اندازه گیری نمود و بصورت زیر ΔU را بدست آورد:

ظرفیت گرمایی دیگر مواد موجود + ظرفیت گرمایی آب درون گرماسنج = ظرفیت گرمایی کل گرماسنج

$$C_{\text{کل}} = C_{\text{آب}} + C_{\text{دستگاه خالی}}$$

$$Q = C_{\text{کل}} \Delta t = \text{گرمای گرفته شده توسط گرماسنج}$$

$$-Q = \text{گرمای گرفته شده توسط سیستم} = \Delta U = \text{تغییر انرژی درونی}$$

دقت داشته باشید که برای یک فرآیند با $\Delta U < 0$ ، بعلت گرماده بودن $\Delta t > 0$ و برای یک فرآیند با $\Delta U > 0$ ، بعلت گرما گیر بودن $\Delta t < 0$ خواهد بود.

مثال: هنگامیکه 0.6 گرم اتانول مایع ($C_2H_5OH(l)$) در یک کالریمتر حجم ثابت سوزانده می شود، دمای کالریمتر از $24.5^\circ C$ به $27.4^\circ C$ افزایش می یابد. کالریمتر محتوی 1.2 کیلو گرم آب (ظرفیت گرمایی ویژه آب برابر 1 کالری بر گرم بر درجه سانتی گراد است) می باشد و ظرفیت گرمایی دستگاه (کالریمتر بدون آب) $550 J/^\circ C$ است.

الف) گرمای مبادله شده در فرآیند بالا (موقع سوختن اتانول) را بدست آورید.

ب) گرمای سوختن بازای یک گرم را برای اتانول مایع تعیین کنید.

ج) تغییر انرژی درونی موقع سوختن اتانول مایع را بازای یک گرم و یک مول تعیین کنید.

حل :

الف)

$$C_{\text{کل}} = C_{\text{دستگاه خالی}} + C_{\text{آب}} = C_{\text{دستگاه خالی}} + m_{\text{آب}} c_{\text{آب}}$$

$$\Rightarrow C_{\text{کل}} = 550 + 4.2 \times 1.2 \times 1000 = 5590 \frac{J}{^\circ C}$$

$$Q = C_{\text{کل}} \Delta t = 5590 \times (27.4 - 24.5) = 16211 J$$

ب) گرمای مبادله شده در بخش الف) بازای 0.6 گرم اتانول بوده، بنابراین گرمای سوختن بازای یک گرم اتانول بصورت زیر خواهد بود:

$$\text{گرمای سوختن بازای هر گرم اتانول} = 16211 \times \frac{1}{0.6} = 27020 J = 27.02 kJ$$

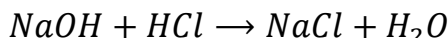
ج) از آنجائیکه فرآیند سوختن اتانول در اینجا حجم ثابت است، تغییر انرژی درونی برابر گرمای مبادله شده با رعایت علامت است. پس داریم:

$$\text{تغییر انرژی درونی بازای یک گرم} = -27.02 kJ$$

$$\text{تغییر انرژی درونی بازای یک مول} = -27.02 \times 46 = -1234 kJ/mol$$

در صورتیکه فرآیند را در فشار ثابت انجام دهیم، گرمای مبادله شده برابر تغییر آنتالپی خواهد بود. برای انجام یک فرآیند در فشار ثابت می توان فرآیند را در یک ظرف درباز انجام داد که در اینصورت بعلت وجود امکان مبادله آسان گرما با محیط اطراف برای گرماسنج مناسب نخواهد بود. برای داشتن گرماسنج در فشار ثابت معمولاً بخشی از دیواره های گرماسنج بصورت انعطاف پذیر در نظر گرفته می شود. دیواره های انعطاف پذیر تحمل اختلاف فشار در دو طرف دیواره را ندارند و بنابراین در طول انجام فرآیند فشار درون دیواره ها با فشار بیرون دیواره ها یا همان فشار جو که ثابت است، یکی می ماند. بعنوان مثال برای یک گرماسنج با فشار ثابت بسیار ساده می توان یک لیوان پلاستیکی با یک درپوش را در نظر گرفت که می تواند برای اندازه گیری گرمای حاصل از فرآیند های شیمیائی که در محلول درون لیوان رخ می دهند، استفاده شود. دیواره پلاستیکی از یک طرف عایق حرارتی خوبی است و اجازه مبادله گرما با محیط اطراف را نمی دهد و از طرف دیگر انعطاف پذیر است و شرط ثابت ماندن فشار در طول فرآیند را برقرار می کند.

مثال: 25ml محلول 0.5M NaOH با 25ml محلول 0.5M HCl در یک بشر با هم مخلوط می شوند تا با هم به صورت زیر واکنش دهند:



دمای اولیه محلولها 25°C و دمای نهایی محلول حاصل از اختلاط و انجام واکنش 28°C است. از مبادله گرما با محیط اطراف صرف نظر شود و ظرفیت گرمایی ویژه و چگالی محلول نهایی به ترتیب برابر 1 کالری بر گرم بر درجه سانتی گراد و 1 گرم بر سانتی متر مکعب فرض شوند. گرمای مبادله شده، تغییر آنتالپی فرآیند یاد شده و تغییر آنتالپی مولی واکنش یاد شده را بدست آورید.

حل :

با فرض اینکه اختلاط بدون تغییر حجم صورت می گیرد، حجم محلول نهایی از جمع حجمهای دو محلول اختلاط شونده برابر 50 ml بدست می آید و خواهیم داشت:

$$\text{جرم محلول} = \text{حجم محلول} \times \text{چگالی محلول} = 50\text{cm}^3 \times 1\text{g/cm}^3 = 50\text{g}$$

$$\text{ظرفیت گرمایی محلول} = \text{جرم محلول} \times \text{ویژه} = 50\text{g} \times 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \times 4.2 \frac{\text{J}}{\text{cal}} = 210 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}}$$

$$\text{تغییر دما} \times \text{ظرفیت گرمایی محلول} = \text{گرمای مبادله شده} = 210 \times (28 - 25) = 630\text{ J}$$

از آنجائیکه فرآیند در فشار ثابت رخ می دهد، مقدار گرمای مبادله شده بیانگر مقدار تغییر آنتالپی فرآیند با رعایت علامت است و داریم:

$$\Delta H = -630\text{ J}$$

در واکنش یاد شده 0.0125 mol NaOH با 0.0125 mol HCl واکنش می دهد. بنابراین ΔH بدست آمده قبلی بازای 0.0125 mol از مواد واکنش دهنده است. برای تعیین تغییر آنتالپی مولی، تغییر آنتالپی واکنش را بازای یک مول از مواد واکنش دهنده بصورت زیر بدست می آوریم:

$$\Delta H_m = -630 \times \frac{1}{0.0125} = -50400\text{ J} = -50\text{ kJ}$$

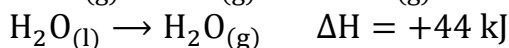
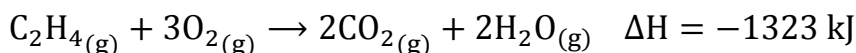
اغلب اوقات فرآیند های شیمیائی در فشار ثابت (و نه در حجم ثابت) رخ می دهند. بنابراین تعیین گرمای مبادله شده معمولاً بر اساس ΔH صورت می گیرد و از این رو استفاده از ΔH متداولتر از استفاده از ΔU است. در مورد ΔH یا تغییر هر تابع حالت دیگر مثل ΔU یک قانون پرکاربرد به نام قانون هس یا قانون جمع بندی ثابت گرما وجود دارد که در ادامه با آن آشنا می شویم.

قانون هس

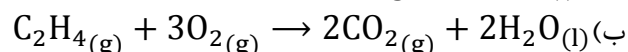
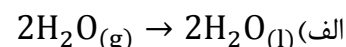
قانون هس یا قانون جمع بندی ثابت گرما بیان می کند که "تغییر آنتالپی واکنشی که از مجموع چند واکنش بدست می آید، برابر مجموع تغییر آنتالپی های آن واکنشها است". عبارتی وقتی واکنشها باهم جمع زده می شوند، تغییر آنتالپی های آنها نیز با هم جمع زده می شوند. قانون هس از تابع حالت بودن آنتالپی ناشی می شود و بطور مشابه برای دیگر توابع حالت نیز می تواند بکار گرفته شود.

با توجه به قانون هس، اگر واکنشی در ضربی ضرب شود، تغییر آنتالپی واکنش نیز در همان ضرب می شود. اگر واکنش معکوس شود (در واقع در ضرب 1- ضرب شده باشد)، تغییر آنتالپی واکنش نیز در منفی یک ضرب می شود یا قرینه می شود. با استفاده از قانون هس، می توان با دانستن تغییر آنتالپی یک سری واکنش، تغییر آنتالپی واکنشهای دیگر مرتبط با آنها (واکنشهایی که از جمع و تفریق آنها بدست می آیند) را تعیین کرد. به مثال در ادامه آمده توجه کنید.

مثال: واکنشهای زیر و تغییر آنتالپی های مربوطه را در نظر بگیرید:



بر اساس داده های بالا تغییر آنتالپی واکنش های زیر را بدست آورید.

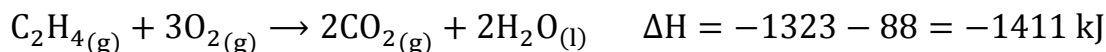
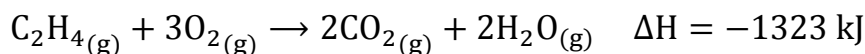


حل:

الف) واکنش $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ با معکوس کردن و ضربدر دو کردن واکنش $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ بدست می آید. پس ΔH واکنش اول منفی دو برابر ΔH واکنش دوم خواهد بود و برای ΔH آن خواهیم داشت:

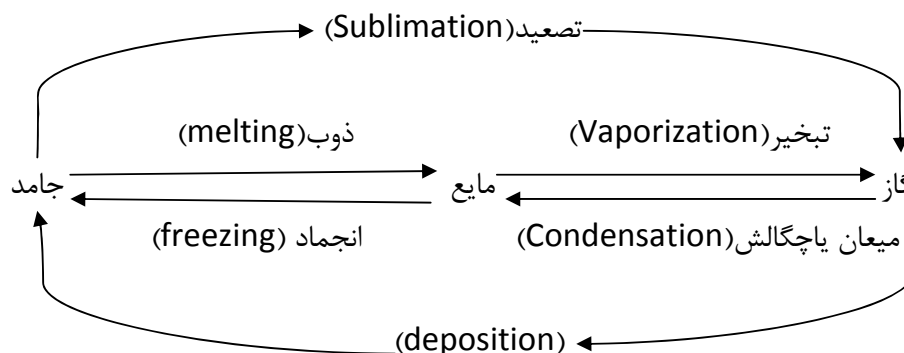
$$\Delta H = -2 \times 44 = -88 \text{ kJ}$$

ب) واکنش (ب) همانطور که در زیر نمایش داده شده است، از جمع واکنش $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ و دو برابر معکوس واکنش $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ بدست می آید. پس ΔH آن نیز از جمع ΔH واکنش اول و منفی دو برابر ΔH واکنش دوم بدست می آید. داریم:

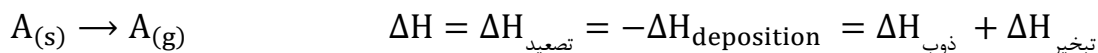
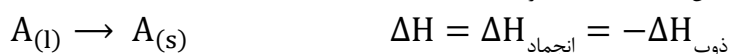


انواع تغییر آنتالپی

متداول است که نام هر واکنش یا فرآیند بعنوان نام تغییر آنتالپی (یا تغییر انرژی درونی) آن فرآیند ذکر شود. بنابراین انواع تغییر آنتالپی ها را می توان در نظر گرفت که در ادامه با برخی موارد متداول آشنا می شویم. من جمله فرآیندهای متداول، فرآیندهای مربوط به تغییر حالت فیزیکی مواد هستند که در شکل بعدی نمایش داده شده اند.



بنابراین انواع تغییر آنتالپی مربوط به تغییر حالت فیزیکی مثل تغییر آنتالپی ذوب، تغییر آنتالپی تبخیر و ... می توان در نظر گرفت که بنا بر قانون هس برای فرآیند های معکوس مثل ذوب و انجماد، تغییر آنتالپی ها قرینه همدیگرند و برای فرآیندی مثل تصعید که مجموع ذوب و تبخیر می تواند در نظر گرفته شود، تغییر آنتالپی نیز از جمع تغییر آنتالپی های فرآیند های استفاده شده در مجموع بدست می آید. بعنوان مثال داریم:



فرآیندهای ذوب و تبخیر گرماگیر ($\Delta H > 0$) هستند و بنابراین در فرآیند ذوب یا تبخیر، آنتالپی افزایش می یابد و داریم:



تمرین : سطح آنتالپی جامد، مایع و گاز برای یک ماده را در یک نمودار انرژی که از پایین به بالا سطح انرژی افزایش می یابد، نشان دهید. اختلاف سطح آنتالپی جامد با مایع بایستی بیشتر باشد یا مایع با گاز؟ چرا؟

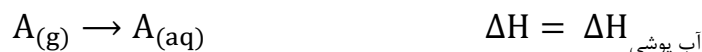
از تغییر آنتالپی های دیگر می توان تغییر آنتالپی یونش را در نظر گرفت که مربوط به کندن الکترون از یک اتم یا مولکول در حالت گازی شکل است. عبارتی داریم:



می توان تغییر آنتالپی الکترونیخواهی را در نظر گرفت که مربوط به افزودن الکترون به یک اتم یا مولکول در حالت گازی شکل است. عبارتی داریم:



می توان تغییر آنتالپی حلال پوشی (اگر حلال آب باشد، تغییر آنتالپی آب پوشی) را در نظر گرفت که مربوط به حل شدن یک گونه گازی شکل در حلال و حلال پوشیده شدن آن (احاطه توسط مولکول های حلال و برقراری پیوند با آنها) است. بعبارتی داریم:



می توان تغییر آنتالپی انحلال را در نظر گرفت که مربوط به حل شدن یک ماده در یک حلال (بدون مهم بودن حالت اولیه ماده) است. بعبارتی داریم:

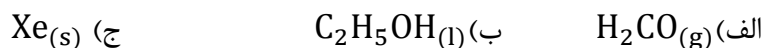


با توجه به تعاریف قبلی واضح است که برای مواد گازی شکل آب پوشی ΔH و انحلال ΔH با هم برابرند.

می توان تغییر آنتالپی تفکیک پیوند (که معمولاً از آن بعنوان انرژی پیوند نیز یاد می شود) در نظر گرفت که مربوط به تفکیک یا شکسته شدن یک پیوند در فاز گازی شکل است. بعبارتی داریم:



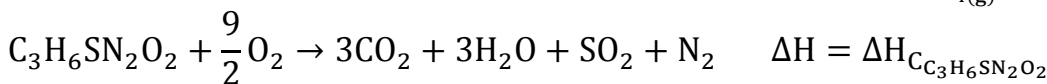
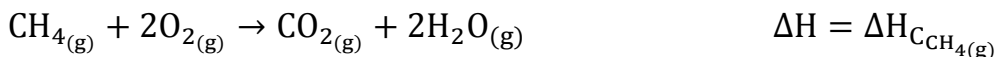
تمرین: می توان تغییر آنتالپی اتمی شدن در نظر گرفت که مربوط به تفکیک کامل یک ماده به اتمهای گازی شکل جدا از هم است. برای هر یک از موارد زیر، چه رابطه ای بین تغییر آنتالپی اتمی شدن با دیگر تغییر آنتالپی های آشنا که در اینجا دیدید، می توانید در نظر بگیرید؟



می توان تغییر آنتالپی سوختن در نظر گرفت که مربوط به سوختن ماده یا همان تغییر آنتالپی واکنش سوختن ماده است که با ΔH_C (برای سوختن یا احتراق: Combustion) نمایش داده می شود و معمولاً برای ترکیبات آلی (ترکیبات کربن دار) بکار می رود.

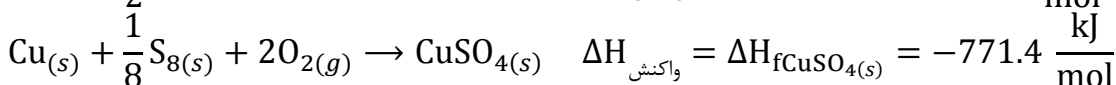
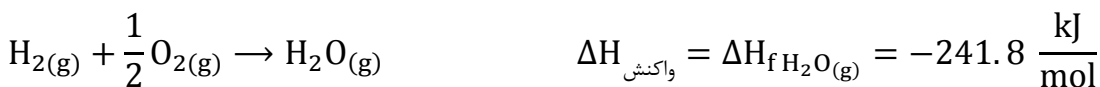
از آنجائیکه با تغییر محصولات حاصل از سوختن، تغییر آنتالپی فرآیند سوختن نیز عوض می شود، بطور قرارداد تغییر آنتالپی سوختن برای فرآیند سوختنی تعریف می شود که در آن در صورت وجود کربن در ماده: کربن به CO₂، در صورت وجود

هیدروژن در ماده، هیدروژن به H_2O ، در صورت وجود نیتروژن در ماده، نیتروژن به N_2 ، در صورت وجود گوگرد در ماده، گوگرد به SO_2 و ... تبدیل می‌شود. بعنوان مثال داریم:



از مهمترین انواع تغییر آنتالپی، تغییر آنتالپی تشکیل یا ΔH_f (برای Formation) است که مربوط به واکنش تشکیل است. واکنش تشکیل یک ماده واکنشی است که در آن یک ماده از عناصر سازنده در حالت مرجع تشکیل می‌شود. در اغلب موارد، حالت مرجع یک عنصر، پایدارترین شکل آن عنصر است. بعنوان مثال حالت مرجع عنصر اکسیژن، O_2 و نه O_3 (اوزون) ناپایدارتر است. بعنوان مثال دیگر حالت مرجع کربن، گرافیت (و نه الماس)، گوگرد، گوگرد اورتورمبیک یا S_8 (و نه گوگرد مونوکلینیک یا بیشکل) و ... است. بعنوان استثناء، حالت مرجع فسفر، فسفر سفید (P_4) است، با وجود اینکه در شرایط معمولی فسفر سیاه پایدارتر است.

بعنوان مثال برای واکنش تشکیل و ΔH_f در دمای $25^\circ C$ داریم:



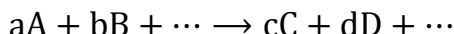
با توجه به مطالب بالا واضح است که برای واکنش تشکیل عناصر در حالت مرجع، حالت اولیه و نهایی (مواد اولیه و محصولات) کاملاً یکسانند و بنابراین تغییر آنتالپی تشکیل عناصر به حالت مرجع بایستی برابر صفر باشد، در حالیکه ΔH_f برای عناصر در حالتی غیر از حالت مرجع غیر صفر خواهد بود. بعنوان مثال داریم:



در اینجا خوب است با تغییر آنتالپی استاندارد نیز آشنا شویم. تغییر آنتالپی استاندارد یک واکنش، تغییر آنتالپی آن واکنش است زمانیکه کلیه مواد دخیل در واکنش حالت استاندارد باشند. در حالت استاندارد مواد دارای فشار 1 atm هستند و در مورد مواد حل شونده غلظت بایستی برابر یک مولار و مایعات و جامدات بایستی خالص باشند. برای دما در حالت استاندارد شرطی وجود ندارد و در هر دمایی حالت استاندارد می‌تواند در نظر گرفته شود، فقط بایستی توجه داشت که حالت استاندارد مربوطه در چه دمایی در نظر گرفته شده است، چرا که با تغییر دما آنتالپی و به تبع آن تغییر آنتالپی استاندارد تغییر خواهند کرد. حالت استاندارد را نباید با دما و فشار استاندارد (STP) اشتباه کرد و این دو کاملاً متفاوت از یکدیگرند. تغییر آنتالپی استاندارد را با ΔH° نمایش می‌دهیم. هر یک از تغییر آنتالپی‌های قبلی ممکن است در حالت استاندارد باشند یا نباشند. در جداول معمولاً تغییر آنتالپی‌های استاندارد برای $25^\circ C$ گزارش شده است.

محاسبه تغییر آنتالپی واکنش ها با استفاده از جداول

در جداول تغییر آنتالپی تشکیل، سوختن و تفکیک پیوند مولی برای بسیاری از مواد ذکر شده است که می توانند برای محاسبه تغییر آنتالپی واکنش ها با توجه به مطالب در ادامه آمده بکار بروند. در این راستا استفاده از تغییر آنتالپی های تشکیل مولی بسیار متداول تر است و جداول مربوطه کامل ترند. یک واکنش دلخواه بصورت زیر در نظر بگیرد:

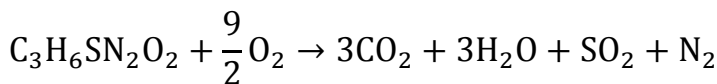


که در آن حروف بزرگ بیانگر مواد و حروف کوچک بیانگر ضرایب استوکیومتری آنها هستند. می توان نشان داد که تغییر آنتالپی واکنش (ΔH یا ΔH_R که برای Reaction به معنای واکنش است) بصورت زیر به تغییر آنتالپی تشکیل مولی مواد دخیل در واکنش مرتبط می شود:

$$\Delta H = \sum \Delta H_f \text{ محصولات} - \sum \Delta H_f \text{ مواد اولیه}$$

$$= (c \times \Delta H_{fC} + d \times \Delta H_{fD} + \dots) - (a \times \Delta H_{fA} + b \times \Delta H_{fB} + \dots)$$

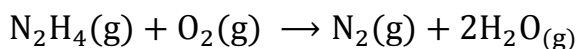
بعبارتی تغییر آنتالپی واکنش برابر مجموع حاصلضرب تغییر آنتالپی تشکیل مولی محصولات و ضرایب آنها منهای مجموع حاصلضرب تغییر آنتالپی تشکیل مولی مواد اولیه و ضرایب آنهاست. واضح است که در این مجموع بعلت صفر بودن تغییر آنتالپی تشکیل عناصر به حالت مرجع نیازی به در نظر گرفتن شرکت کننده ها به شکل عناصر در حالت مرجع نیست. بعنوان مثال برای واکنش زیر:



داریم:

$$\Delta H = (3 \times \Delta H_{fCO_2} + 3 \times \Delta H_{fH_2O} + 1 \times \Delta H_{fSO_2}) - (1 \times \Delta H_{fC_3H_6SN_2O_2})$$

تمرین: چگونه می توانید نشان دهید که برای واکنش:

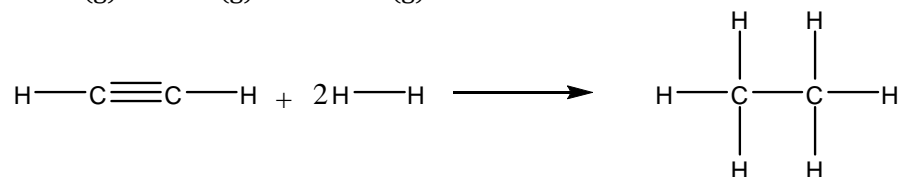
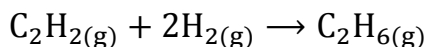
فرمول یاد شده برای محاسبه واکنش ΔH بر حسب $\sum \Delta H_f$ صادق است؟

برای محاسبه تغییر آنتالپی واکنش ها با استفاده از تغییر آنتالپی تفکیک پیوندهای مولی می توان از فرمول زیر استفاده کرد:

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = \sum \text{تغییر آنتالپی تفکیک پیوندهای محصولات} - \sum \text{تغییر آنتالپی تفکیک پیوندهای مواد اولیه}$$

$$= \sum \text{تغییر آنتالپی تفکیک پیوندهای شکسته شده} - \sum \text{تغییر آنتالپی تفکیک پیوندهای تشکیل شده}$$

بعنوان مثال داریم:

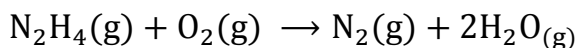


$$\Delta H = \Delta H_{\text{C}\equiv\text{C}} + 2\Delta H_{\text{H}-\text{H}} - \Delta H_{\text{C}-\text{C}} - 4\Delta H_{\text{C}-\text{H}}$$

دقت داشته باشید که در اینجا نیازی به در نظر گرفتن پیوندهایی که در طول واکنش تغییر نمی کنند، نیست یا در واقع بعلت ظاهر شدن تغییر آنتالپی تفکیک این پیوندها هم در مجموع مربوط به مواد اولیه و هم در مجموع مربوط به محصولات، تغییر آنتالپی تفکیک پیوند مربوط به آنها موقع اختلاف گرفتن حذف میشوند.

بایستی توجه داشته باشیم که استفاده از تغییر آنتالپی تفکیک پیوندها برای محاسبه تغییر آنتالپی واکنش تنها زمانی می تواند بکار گرفته شود که تمام مواد اولیه و محصولات در واکنش بصورت گاز باشند، چرا که در تعریف تغییر آنتالپی تفکیک پیوند تمام مواد بصورت گاز هستند. علاوه بر این تغییر آنتالپی واکنش های محاسبه شده بدین روش تقریبی هستند، چرا که انرژی پیوند بین دو اتم مشخص از یک ترکیب به ترکیب دیگر تغییر می کند و انرژی پیوند های ذکر شده در جداول انرژی پیوندهای میانگین هستند. از آنجائیکه انرژی پیوند میانگین لزوماً با انرژی پیوند در یک ترکیب بخصوص برابر نیست، تغییر آنتالپی های بدست آمده از این روش تقریبی خواهند بود.

تمرین: واکنش زیر را در نظر بگیرید:

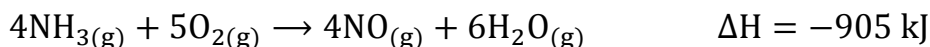


الف) تغییر آنتالپی واکنش بالا را بر حسب انرژی پیوندها بنویسید.

ب) چگونه می توانید نشان دهید که رابطه بخش (الف) درست است؟

ج) در صورتیکه انرژی پیوند های $\text{N}-\text{H}$ ، $\text{N}\equiv\text{N}$ ، $\text{N}-\text{N}$ ، $\text{O}=\text{O}$ و $\text{O}-\text{H}$ به ترتیب برابر 386، 942، 167، 494 و 459 کیلو ژول بر مول باشند، تغییر آنتالپی واکنش یاد شده را بدست آورید.

تمرین : واکنش زیر را با تغییر آنتالپی داده شده در نظر بگیرید :



الف) در صورتیکه تغییر آنتالپی تشکیل $\text{NH}_3(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ به ترتیب برابر -46.1 و -241.8 کیلو ژول بر مول باشند، تغییر آنتالپی تشکیل $\text{NO}(\text{g})$ را بدست آورید.

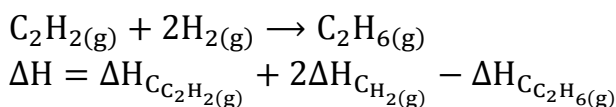
ب) واکنش تشکیل $\text{NO}(\text{g})$ را بنویسید.

ج) در صورتیکه انرژی پیوند برای پیوند های $\text{O} = \text{O}$ و $\text{N} \equiv \text{N}$ به ترتیب برابر 942 و 494 کیلو ژول بر مول باشند، انرژی پیوند نیتروژن-اکسیژن در NO را محاسبه کنید.

برای محاسبه تغییر آنتالپی واکنش ها با استفاده از تغییر آنتالپی های سوختن مولی می توان از فرمول زیر استفاده کرد:

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = \sum \Delta H_{\text{C}} \text{ مواد اولیه} - \sum \Delta H_{\text{C}} \text{ محصولات}$$

بعنوان مثال داریم:



این روش بیشتر برای مواد آلی کاربرد دارد.

تمرین : واکنش زیر را با تغییر آنتالپی داده شده در نظر بگیرید :



الف) رابطه واکنش ΔH با ΔH_{C} مواد دخیل در واکنش را بنویسید.

ب) در صورتیکه گرمای حاصل از سوختن یک گرم اتیلن ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$) و هیدروژن ($\text{H}_2(\text{g})$) به ترتیب برابر 50 و 143 کیلو ژول باشند، گرمای حاصل از سوختن یک گرم اتان ($\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$) را بدست آورید.

ج) چگونه می توانید نشان دهید که رابطه (الف) بر قرار است؟

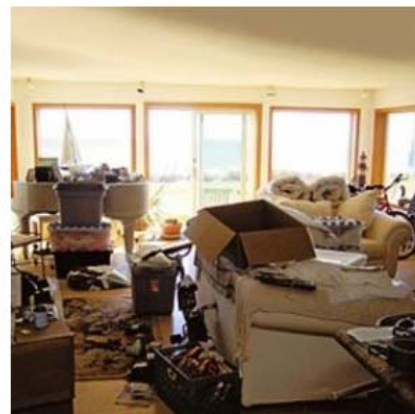
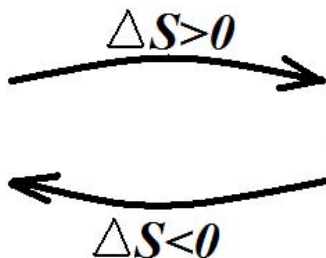
حال که با قانون اول ترمودینامیک و گرماشیمی آشنا شدیم، می توانیم به سراغ قانون دوم و سوم ترمودینامیک برویم. در این راستا در ابتدا بایستی با آنتروپی و انرژی آزاد گیبس آشنا شویم و سپس قوانین یاد شده را مطالعه کنیم.

آنتروپی

آنتروپی یک سیستم معیاری از بی نظمی آن سیستم است. بعبارتی هر چه سیستم بی نظم تر باشد، آنتروپی آن بیشتر است و بالعکس و فرآیندهایی که بی نظمی را افزایش می دهند، در واقع آنتروپی را افزایش می دهند. آنتروپی را با S و تغییرات آن را با ΔS نمایش می دهیم. واحد آن، انرژی بخش بر دمای مطلق مثل $\frac{J}{K}$ یا $\frac{Cal}{K}$ است. آنتروپی یک تابع حالت و یک کمیت مقداری است و آنتروپی مولی (آنتروپی بازای یک مول) نیز با واحد هایی مثل $\frac{J}{K.mol}$ یا $\frac{Cal}{K.mol}$ تعریف و استفاده می شود.

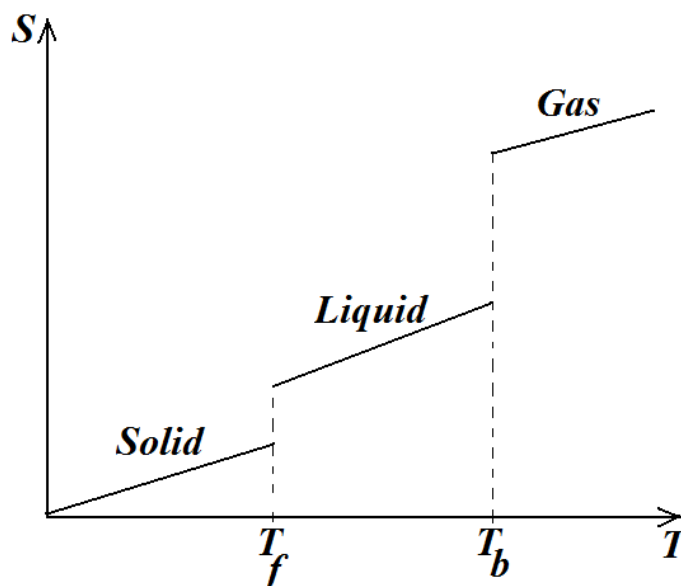
افزایش بی نظمی یا آنتروپی سیستم معادل با کاهش اطلاعات ما در مورد سیستم است و از لحاظ آماری به معنای افزایش تعداد حالت‌های امکان پذیر برای سیستم است. برای درک بهتر موضوع یک اتاق حاوی اشیائی مثل قفسه کتابخانه، تعدادی کتاب، میز، تخت خواب و... در نظر بگیرید. در صورتیکه اتاق منظم باشد، جای هر شیء از قبل معلوم است. بعنوان مثال انتظار داریم در یک اتاق منظم یک کتاب بخصوص را در قفسه های کتابخانه و نه جاهای دیگر اتاق بیابیم. در حالیکه اگر اتاق نامنظم باشد، اطلاعات ما در مورد جای هر شیء ناقص خواهد بود و حالت‌های مختلفی برای جای هر شیء در اتاق وجود خواهد داشت. بعنوان مثال یک کتاب بخصوص ممکن است در قفسه کتابخانه یا روی میز یا زیر تخت خواب یا ... باشد. بطور کاملاً مشابه در برخی فرآیندها که به اصطلاح همراه با افزایش آنتروپی یا بی نظمی هستند، اطلاعات ما در مورد سیستم، ذرات و خصوصیات ذرات آن کاهش می یابد و حالت‌های امکان پذیر افزایش می یابد، در حالیکه در برخی دیگر از فرآیندها که همراه با کاهش آنتروپی یا بی نظمی هستند، برعکس آن رخ می دهد. بعنوان مثال فرض کنید دو بالون شیشه ای هم اندازه که آنها را بالون های 1 و 2 می نامیم، داریم که توسط یک لوله شیشه ای نازک بهم مرتبط هستند. در ابتدا در بالون 1 مقداری گاز و در بالون 2 خلاء داریم و ارتباط دو بالون توسط شیر موجود بر روی لوله رابط بالون ها قطع شده است (شیر بسته است). با باز کردن شیر، گاز درون بالون 1 منبسط می شود و حجم هر دو بالون را پر می کند. قبل از باز کردن شیر می دانیم که هر ذره گاز در فضای درون بالون 1 قرار دارد، در حالیکه بعد از باز کردن شیر باید در یک فضای بزرگتر یعنی حجم

هر دو بالون به دنبال ذره های گاز باشیم. بعبارتی با انبساط گاز اطلاعات ما در مورد موقعیت ذرات نادقیق تر و کمتر می شود. از یک نگاه دیگر قبل از باز کردن شیر برای موقعیت هر ذره گاز فقط یک حالت داریم: درون بالون 1، در حالیکه بعد از باز کردن شیر، برای موقعیت هر ذره گاز دو حالت داریم و ممکن است ذره گاز در بالون 1 یا در بالون 2 باشد. بنابراین در اینجا با باز کردن شیر و انبساط گاز تعداد حالت‌های امکان پذیر برای سیستم افزایش می یابد. پس انبساط گازها می تواند جز فرآیندها همراه با افزایش آنتروپی در نظر گرفته شود.



بطور کلی فرآیندهایی مثل افزایش حجم (انبساط)، افزایش دما، انحلال و اختلاط به جز حل شدن گازها در مایعات و جامدات و برخی موارد خاص، ذوب، تبخیر، تصعید و ... همراه با افزایش آنتروپی هستند ($\Delta S > 0$)، در حالیکه بر عکس آنها همراه با کاهش آنتروپی ($\Delta S < 0$) است.

به هر ماده می توان آنتروپی مولی نسبت داد که مقدار آن به جنس ماده، حالت و دمای آن بستگی خواهد داشت. برای هر ماده با تغییر حالت از جامد به مایع و از مایع به گاز آنتروپی افزایش می یابد و برای هر حالت مشخص با افزایش دما نیز آنتروپی افزایش می یابد، شکل بعدی را در نظر بگیرید:



شکل: تغییرات آنتروپی یک ماده با تغییرات دما

واکنشها نیز تغییر آنتروپی مخصوص خود را خواهند داشت که برای هر واکنش، تغییر آنتروپی واکنش برابر مجموع آنتروپی محصولات آن واکنش منهای مجموع آنتروپی مواد اولیه آن واکنش خواهد بود. از آنجائیکه آنتروپی گازها معمولاً به مراتب از آنتروپی مایعات و جامدات بیشتر است، مقدار تقریبی و علامت تغییر آنتروپی یک واکنش معمولاً بر اساس مواد گازی شکل موجود در آن واکنش تعیین می‌شود. اگر یک واکنش همراه با تولید گاز باشد یا به عبارتی Δn_g یا تغییر تعداد مول مواد گازی شکل برای آن (مجموع مول مواد گازی شکل در سمت محصولات منهای مجموع مول مواد گازی شکل در سمت مواد اولیه) مثبت باشد، تغییر آنتروپی آن واکنش معمولاً مثبت خواهد بود، در حالیکه اگر یک واکنش همراه با مصرف گاز باشد، یا به عبارتی Δn_g یا تغییر تعداد مول مواد گازی شکل برای آن منفی باشد، تغییر آنتروپی آن واکنش معمولاً مثبت خواهد بود. برای واکنشی که تعداد مول مواد گازی شکل تغییر نمی‌کند یا در آن اصلاً گازها حضور ندارند، اگر چه در مورد علامت ΔS نمی‌توان چیزی گفت، اما مقدار آن معمولاً کم و نزدیک به صفر است.

انرژی آزاد گیبس

انرژی آزاد گیبس که با G نمایش داده می‌شود، بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$G = H - TS$$

در رابطه بالا دما (T) بایستی حتماً دمای مطلق یعنی دما بر حسب K (کلوین) باشد. G از جنس انرژی است و واحد آن نیز از واحد های انرژی مثل kJ و $kcal$ و ... است. G تابع حالت و یک کمیت مقداری است.

برای تغییر انرژی آزاد گیبس یا ΔG می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{\text{ثانویه}} - G_{\text{اولیه}} = G_2 - G_1 = (H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1) \\ &= (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = \Delta H - \Delta(TS) \end{aligned}$$

در صورتیکه دما ثابت باشد ($T = T_1 = T_2$)، خواهیم داشت:

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

قانون دوم ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک در واقع بیانگر پایستگی انرژی در فرآیندهای طبیعی است و فرآیندهایی را مجاز می‌شمارد که با پایستگی انرژی سازگارند و از آن تخطی نمی‌کنند. برای فرآیندهای مجاز در این قانون، بر اساس این قانون جهت مطلوب تری وجود ندارد و در واقع این قانون نسبت به حالت اولیه و ثانویه متقارن است و رفتن از حالت اولیه به ثانویه یا بالعکس در آن فرقی ندارد. این در حالیست که اغلب فرآیندها در طبیعت نسبت به جهت حساسند و در یک جهت رخ می‌دهند، در حالیکه در جهت دیگر یا مخالف رخ نمی‌دهند. بعنوان مثال گرما از جسم گرم به جسم سرد انتقال می‌یابد، اما بالعکس آن رخ نمی‌دهد.

قانون دوم ترمودینامیک قانونی برای تعیین جهت انجام خود بخودی یک فرآیند است. این قانون بیان می‌کند که:

"تمام فرآیندها در طبیعت در جهتی انجام می‌شوند که مجموع آنتروپی همه اجزاء دخیل در فرآیند افزایش یابد یا در مرز (در بدترین حالت) بعنوان مثال در فرآیندهای برگشت پذیر ثابت بماند".

بیان بالا بیان پلانک قانون دوم ترمودینامیک است و این قانون بیانهای دیگری نیز دارد. در بیان پلانک منظور از مجموع آنتروپی همه اجزاء دخیل در فرآیند در حالت کلی همان مجموع آنتروپی سیستم و محیط یا همان آنتروپی جهان است. به عبارتی قانون دوم بیان می کند که برای فرآیندهایی که در طبیعت انجام می شوند، آنتروپی جهان حتماً کاهش نمی یابد و همراه با افزایش است یا در نهایت، ثابت است. در واقع بنابر این قانون، فرآیندهایی که آنتروپی جهان (کل) را کاهش می دهند، غیر خودبخودی هستند و رخ نمی دهند، در حالیکه سایر فرآیندها می توانند بصورت خود بخودی رخ می دهند. عبارتی داریم:

$$S_{\text{جهان}} = S_{\text{محیط}} + S_{\text{سیستم}}$$

$$\Delta S_{\text{جهان}} = \Delta S_{\text{محیط}} + \Delta S_{\text{سیستم}}$$

$$0 \leq \Delta S_{\text{جهان}} \Leftrightarrow \text{فرایند خود بخودی}$$

$$0 > \Delta S_{\text{جهان}} \Leftrightarrow \text{فرایند غیر خود بخودی}$$



با توجه به روابط قبلی می توان دید که برای منفی نبودن $\Delta S_{\text{جهان}}$ ، لزومی نیست که حتماً $\Delta S_{\text{سیستم}}$ منفی نباشد. عبارتی ممکن است $\Delta S_{\text{سیستم}}$ منفی باشد، اما مثبت بودن $\Delta S_{\text{محیط}}$ آن را جبران کند و کل ΔS یا همان $\Delta S_{\text{جهان}}$ مثبت باشد. بنابراین بایستی دقت داشته باشیم که فرآیندهایی غیر خود بخودی هستند که آنتروپی جهان را موقع انجام فرآیند در سیستم کاهش نمی دهند و فرآیندهایی که همراه با کاهش آنتروپی سیستم هستند، لزوماً غیر خود بخودی نیستند.

موقع انجام یک فرآیند در سیستم آنتروپی سیستم می تواند به خاطر تغییر حجم، تغییر دما، تغییر حالت، انجام واکنش و تغییر نوع مواد و ... تغییر کند. در حالیکه آنتروپی محیط به خاطر فرآیندی که در سیستم انجام می شود، عمدتاً بعلت مبادله گرما با سیستم در طول فرآیند تغییر می کند. اگر فرآیند گرماده باشد (درفشار ثابت $\Delta H < 0$)، بعلت اینکه محیط گرما می گیرد، آنتروپی آن افزایش می یابد ($\Delta S_{\text{محیط}} > 0$) و اگر فرآیند گرماگیر باشد (در فشار ثابت $\Delta H > 0$)، بعلت اینکه محیط گرما از دست می دهد، آنتروپی آن کاهش می یابد ($\Delta S_{\text{محیط}} < 0$).

ما علاقه مندیم جهت خود بخودی بودن واکنش ها را تنها بر اساس کمیت های سیستم تشخیص دهیم. عبارتی ترجیح می دهیم تغییر آنتروپی محیط را بر حسب تغییر کمیت های مربوط به سیستم بدست آوریم و بجای $\Delta S_{\text{محیط}}$ از کمیت های مربوط به سیستم بهره بگیریم. در اینصورت به شرطی که دما و فشار ثابت باشد، ΔG (تغییر انرژی آزاد گیبس سیستم) مفید واقع می شود. در ترمودینامیک نشان می دهند که برای فرآیندی که در دما و فشار ثابت رخ می دهد، منفی بودن ΔG به معنای مثبت بودن $\Delta S_{\text{جهان}}$ است و بنابراین به معنای خودبخودی بودن فرآیند است. به عبارتی در دما و فشار ثابت فرآیند های خود بخودی همراه با کاهش انرژی آزاد گیبس سیستم هستند و داریم:

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

$$\Delta G \leq 0 \Leftrightarrow 0 \leq \Delta S_{\text{جهان}} \Leftrightarrow \text{فرآیند خود بخودی}$$

$$\Delta G > 0 \Leftrightarrow 0 > \Delta S_{\text{جهان}} \Leftrightarrow \text{فرآیند غیر خود بخودی}$$

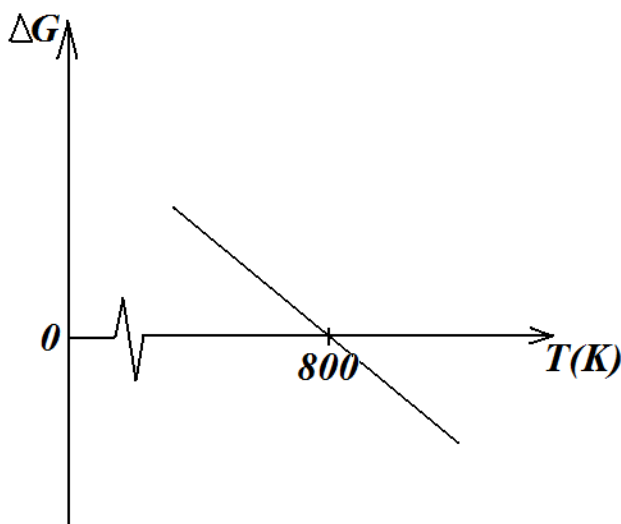
دقت داشته باشید که در روابط بالا تمام کمیت ها (G, H, T, S) مربوط به سیستم هستند. با توجه به رابطه بالا برای ΔG منفی بودن ΔH (گرماده بودن فرآیند) و مثبت بودن ΔS منجر به منفی شدن ΔG و در نتیجه مثبت شدن $\Delta S_{\text{جهان}}$ و در نتیجه خود بخودی شدن فرآیند می شود. بنابراین یک ΔH منفی یک عامل مساعد برای انجام واکنش است، در حالیکه یک ΔH مثبت یک عامل نامساعد برای انجام واکنش است. در مورد ΔS ، یک ΔS مثبت یک عامل مساعد و یک ΔS منفی یک عامل نامساعد برای انجام واکنش است. بدون در نظر گرفتن ΔG نیز می توانستیم بدین مطالب برسیم. مثبت شدن ΔS (سیستم) به مثبت شدن $\Delta S_{\text{جهان}}$ و منفی شدن ΔH به مثبت شدن $\Delta S_{\text{محیط}}$ و آنهم به نوبه خود به مثبت شدن $\Delta S_{\text{جهان}}$ منجر می شود و مثبت شدن $\Delta S_{\text{جهان}}$ به خود بخودی بودن فرآیند منجر می شود. در رابطه ΔG ، دو جمله ΔH و $-T\Delta S$ را داریم که با افزایش دما اندازه (قدر مطلق) و در نتیجه اهمیت جمله دوم یا همان سهم ΔS در تعیین علامت ΔG افزایش می یابد. به عبارت دیگر بعلت اینکه در رابطه ΔG ، ΔS در T ضرب شده است، در دماهای پایین ΔS اهمیت کمتری دارد و ΔH نقش اصلی را در تعیین علامت ΔG و خود بخودی بودن واکنش بازی می کند، در حالیکه در دماهای بالا ΔS اهمیت بیشتری دارد و ΔS نقش اصلی را در تعیین علامت ΔG و خود بخودی بودن واکنش دارد. بر این اساس می توان جدول زیر را در نظر گرفت:

ملاحظات	ΔH	ΔS
در تمام دماها خودبخودی است	-	+
در تمام دماها غیر خود بخودی است (برعکس آن خود بخودی است)	+	-
در دماهای بالا خود بخودی است (مثل اغلب واکنش های تجزیه ای)	+	+
در دماهای پایین خود بخودی است (مثل انحلال اغلب گازها در آب)	-	-

تمرین: چرا فرآیند جوشش مایعات در دماهای بالا رخ می دهد و نه در دماهای پایین؟

تمرین: یک واکنش گرماگیر داریم. چه اظهار نظری در مورد علامت ΔS این واکنش می توانید داشته باشید، اگر این واکنش در دماهای بالا:
 الف) خودبخودی باشد؟
 ب) غیر خودبخودی باشد؟

تمرین: برای یک واکنش بخشی از نمودار ΔG بر حسب دما بصورت زیر است:



الف) در مورد خود بخودی یا غیر خودبخودی بودن واکنش در $T = 790\text{K}$ چه اظهار نظری دارید؟
 ب) در مورد خود بخودی یا غیر خود بخودی بودن واکنش در $T = 810\text{K}$ چه اظهار نظری دارید؟
 ج) در مورد علامت ΔH و ΔS واکنش در $T = 800\text{K}$ چه اظهار نظری می توانید بکنید؟

برای واکنش هایی که ΔH و ΔS هم علامت هستند، می توان دمایی را بعنوان دمای برگشت پذیر (ی) در نظر گرفت که در آن دما، ΔG برابر صفر است و واکنش در مرز خود بخودی و غیر خود بخودی قرار دارد. برای این دما خواهیم داشت:

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{برگشت پذیر}} \Delta S = 0 \Rightarrow T_{\text{برگشت پذیر}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

رابطه بالا تغییر آنتالپی واکنش، تغییر آنتروپی واکنش و دمای برگشت پذیر (ی) را بهم مرتبط می سازد. بعنوان مثال مایعات در دماهای کمتر از دمای جوش نمی جوشند، در حالی که در دماهای بالاتر از دمای جوش بصورت خودبخودی می جوشند. به عبارتی فرآیند جوشش در دمای کمتر از دمای جوش غیر خودبخودی و در دمای بیشتر از دمای جوش خود بخودی است و دمای جوش دمای برگشت پذیری فرآیند جوشش است و باید داشته باشیم:

$$T_{\text{جوش}} = \frac{\Delta H_{\text{جوشش}}}{\Delta S_{\text{جوشش}}} = \frac{\Delta H_{\text{تبخیر}}}{\Delta S_{\text{تبخیر}}}$$

تمرین: برای واکنشی $\Delta H = +53 \text{ kJ/mol}$ و $\Delta S = +120 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}}$ این واکنش در چه دماهایی خود بخودی است؟

قانون سوم ترمودینامیک

بنابر قانون سوم ترمودینامیک آنتروپی همه مواد جامد خالص بدون نقص بلوری در صفر کلوین با هم برابر است. از آنجائیکه آنتروپی همه مواد جامد خالص بدون نقص بلوری در صفر کلوین با هم برابر است و مینیمم آنتروپی ممکن است، برای راحتی بدان مقدار صفر نسبت داده می شود و گاهی اوقات قانون سوم بدین صورت بیان می شود که آنتروپی بلورهای بدون نقص در صفر مطلق برابر صفر است.

برابر بودن آنتروپی کلیه مواد جامد خالص بدون نقص بلوری در صفر کلوین و نسبت دادن صفر به آن، این امکان را به ما می دهد که آنتروپی مطلق (خود آنتروپی و نه تغییر آنتروپی) را برای هر ماده ای تحت هر شرایطی با توجه به اختلاف آنتروپی آن ماده تحت آن شرایط با آنتروپی اش به صورت بلور بدون نقص در صفر کلوین بدست آوریم. داریم:

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

ماده تحت شرایط دلخواه \longrightarrow ماده بدون نقص بلوری در صفر کلوین

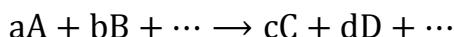
$$S_1 = 0 = \text{آنتروپی}$$

$$S_2 = \text{آنتروپی}$$

با بدست آوردن ΔS ، S_2 معلوم می شود. $\Delta S = S_2 - S_1 \xrightarrow{S_1=0} \Delta S = S_2$

بنابراین برای آنتروپی در جداول هم برای S و هم برای ΔS می توان مقدار یافت. اما از آنجائیکه مشابه قانون سوم برای دیگر توابع حالت مثل H ، U و G وجود ندارد، در جداول تنها برای تغییرات آنها یعنی ΔH ، ΔU و ΔG مقدار گزارش شده است و امکان تعیین مقدار مطلق برای آنها وجود ندارد.

با استفاده از مقادیر S (آنتروپی مطلق مولی) و ΔS_f (تغییر آنتروپی تشکیل مولی که مشابه تغییر آنتالپی تشکیل مولی تعریف می شود) که در جداول گزارش شده است (البته اولی متداولتر است) می توان تغییر آنتروپی واکنش ها را بدست آورد. یک واکنش بصورت زیر در نظر بگیرید:



که حروف بزرگ بیانگر مواد و حروف کوچک بیانگر ضرایب استوکیومتری آنها هستند. برای تغییر آنتروپی این واکنش (ΔS) می‌توانیم بنویسیم:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \sum S_{\text{محصولات}} - \sum S_{\text{مواد اولیه}} \\ &= (c \times S_C + d \times S_D + \dots) - (a \times S_A + b \times S_B + \dots) \\ &= \sum \Delta S_f \text{ محصولات} - \sum \Delta S_f \text{ مواد اولیه} \\ &= (c \times \Delta S_{f_C} + d \times \Delta S_{f_D} + \dots) - (a \times \Delta S_{f_A} + b \times \Delta S_{f_B} + \dots) \end{aligned}$$