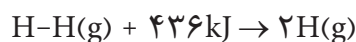


۵- **آنتالپی استاندارد تصعید** ($\Delta H^\circ_{\text{تصعید}}$): هنگامی که یک مول از ماده‌ای تصعید شود، تغییر آنتالپی این فرایند را **آنتالپی استاندارد تصعید** آن ماده می‌نامند. یخ خشک (کربن دی‌اکسید جامد) در فشارهای معمولی به‌طور مستقیم تصعید می‌شود و به گاز CO_2 تبدیل می‌شود.



۶- **میانگین آنتالپی پیوند**: همان‌طور که می‌دانید، اتم‌های هیدروژن در مولکول دو اتمی هیدروژن (H_2) با یک پیوند کووالانسی قوی به هم متصل شده‌اند. برای شکستن این پیوند کووالانسی باید انرژی مصرف شود. تجربه نشان می‌دهد که برای شکستن پیوندهای موجود در یک مول $\text{H}_2(\text{g})$ و تبدیل آن به دو مول اتم هیدروژن گازی، 436 kJ انرژی لازم است.



به $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ انرژی گسستن پیوند یا آنتالپی پیوند $\text{H}-\text{H}$ گفته می‌شود. این کمیت را به صورت زیر نشان می‌دهند:

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

مولکول متان (CH_4) را در نظر بگیرید، آیا انرژی لازم برای شکستن همه پیوندهای $\text{C}-\text{H}$ در این ترکیب یکسان است؟ بی‌تردید خیر (چرا؟)؛ از این رو واژه میانگین آنتالپی پیوند برای پیوندهایی همچون $\text{C}-\text{H}$ مناسب‌تر به نظر می‌رسد. در جدول ۴ میانگین آنتالپی پیوند برای برخی از پیوندهای کووالانسی داده شده است.

جدول ۴ میانگین آنتالپی پیوند برخی از پیوندهای کووالانسی بر حسب $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

پیوند	آنتالپی	پیوند	آنتالپی
H-H	۴۳۶	C-H	۴۱۲
N-N	۱۶۳	O-O	۱۴۶
O-H	۴۶۳	C-C	۳۴۸
پیوندهای چندگانه			
C=C	۶۱۲	C≡C	۸۳۷
N≡N	۹۴۴	O=O	۴۹۶

تعیین گرمای واکنش‌های شیمیایی

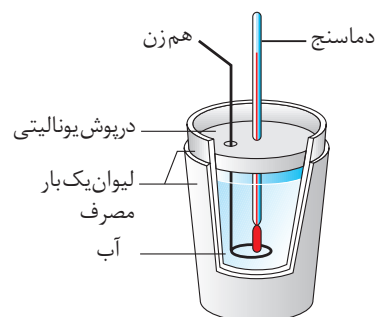
تاکنون با واکنش‌های شیمیایی بسیاری آشنا شده‌اید؛ واکنش‌هایی که گرما ده یا گرما گیرند. شاید این پرسش در ذهن شما مطرح شده باشد که گرمای یک واکنش چگونه اندازه‌گیری می‌شود؟ گرمای یک واکنش را می‌توان به روش مستقیم یا غیرمستقیم تعیین کرد.

گرماسنجی، روش مستقیم اندازه‌گیری گرمای یک واکنش

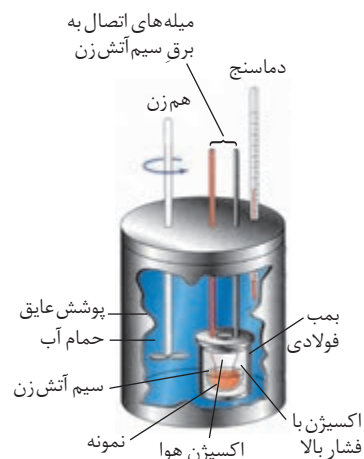
در روش مستقیم باید مقداری از واکنش دهنده‌ها را در شرایط مناسب برهم اثر داد و گرمای واکنش را به‌طور مستقیم اندازه‌گیری کرد. برای این منظور دستگاهی به نام **گرماسنج** به کار می‌رود. گرماسنج دستگاهی است که برای اندازه‌گیری گرمای مبادله شده در یک واکنش شیمیایی به کار می‌رود. شما می‌توانید با استفاده از یک ظرف مناسب که با محیط بیرون گرما مبادله نکند، یک گرماسنج ساده بسازید. مثلاً می‌توانید از یک لیوان پلاستیکی استفاده کنید. به این نوع گرماسنج، **گرماسنج لیوانی** هم می‌گویند. به شکل ۸ توجه کنید، این شکل، گرماسنج لیوانی ساده‌ای را نشان می‌دهد که برای اندازه‌گیری گرمای یک واکنش در فشار ثابت به کار برده می‌شود.

این گرماسنج شامل مقدار معینی آب یا محلول یک واکنش دهنده در یک ظرف عایق بندی شده است. در این گرماسنج یک دماسنج و یک هم‌زن نیز قرار دارد. پیش از انجام واکنش، دمای اولیه آب یا محلول اندازه‌گیری می‌شود. بعد از اضافه کردن ماده دوم و انجام واکنش مورد نظر، دمای نهایی آب هم اندازه‌گیری می‌شود و با استفاده از اختلاف دمای پیش و پس از آزمایش، گرمای واکنش محاسبه می‌شود.

در شکل ۹، گرماسنج دیگری نشان داده شده است که برای اندازه‌گیری گرمای یک واکنش در **حجم ثابت** به کار برده می‌شود. از این نوع گرماسنج برای اندازه‌گیری گرمای سوختن یک ماده استفاده می‌کنند. **گرماسنج بمبی**، نامی است که به این نوع گرماسنج داده شده است. در گرماسنج بمبی، محفظه انجام واکنش (بمب فولادی) درون یک حمام آب قرار دارد. آب درون این حمام به منظور همگون شدن دما به‌طور پیوسته در حال به هم خوردن است. پس از برقراری جریان برق و هم‌زمان با سوختن نمونه، گرمای آزاد شده سبب گرم کردن بمب و در نتیجه گرم شدن آب و افزایش دمای حمام آب می‌شود. با اندازه‌گیری پیوسته دمای آب درون حمام و با استفاده از ظرفیت گرمایی اجزای سازنده گرماسنج (شامل حمام آب، میله همزن، بدنه، دماسنج، محفظه احتراق و میله‌های اتصال) که برای هر گرماسنج مقداری ثابت است و محاسبه‌ای ساده، می‌توان گرمای حاصل از واکنش سوختن را محاسبه کرد.



شکل ۸ یک گرماسنج لیوانی. از این گرماسنج برای اندازه‌گیری گرمای یک واکنش در فشار ثابت استفاده می‌شود. برای ساختن این گرماسنج کافی است دو لیوان یک‌بار مصرف را داخل هم قرار داد و با قطعه‌ای یونالیستی درپوشی برای آن ساخت.



شکل ۹ گرماسنج بمبی که برای اندازه‌گیری دقیق گرمای سوختن یک ماده در حجم ثابت به کار می‌رود.

با استفاده از یک گرماسنج بمبی کدام کمیت قابل اندازه گیری است؟ ΔE (تغییر انرژی درونی) یا ΔH (تغییر آنتالپی واکنش). برای یک گرماسنج لیوانی چگونه؟

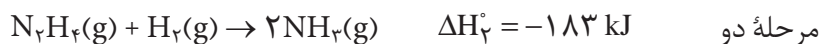
روش های غیرمستقیم تعیین گرمای واکنش های شیمیایی

گرمای بسیاری از واکنش های شیمیایی را نمی توان به طور مستقیم تعیین کرد، چون بسیاری از واکنش ها در شرایط بسیار سختی انجام می شوند. گاهی یک واکنش ممکن است بخشی از یک فرایند زیست شناختی پیچیده باشد و نتوان آن را به صورت یک واکنش جداگانه در آزمایشگاه انجام داد. گرمای چنین واکنش هایی از روش های غیرمستقیم تعیین می شود. در بخش های قبلی با مفهوم تابع حالت آشنا شدید و آموختید که آنتالپی، یک تابع حالت است و تغییر آن در یک فرایند فقط به حالت آغازی و پایانی فرایند بستگی دارد. بنابراین، ممکن است که یک واکنش شیمیایی را بتوان از چند مسیر مختلف انجام داد ولی تغییر آنتالپی واکنش در همه مسیرها یکسان می باشد.

واکنش تولید آمونیاک را در نظر بگیرید.



اگر با جزئیات این واکنش بیشتر آشنا شوید، خواهید دید که واکنش به صورت نوشته شده در بالا انجام نمی شود بلکه واکنش طی چند مرحله روی می دهد. در این واکنش ابتدا هیدرازین (N_2H_4) تولید می شود و سپس آمونیاک به وجود می آید.



تغییر آنتالپی تبدیل هیدرازین به آمونیاک قابل اندازه گیری است و برای آن $\Delta H_2^\circ = -183 \text{ kJ}$ به دست آمده است. ولی اگر بخواهیم ΔH_1° را اندازه گیری کنیم با مشکل روبه رو خواهیم شد. بنابراین به روش غیرمستقیم می توان گرمای واکنش تولید هیدرازین را محاسبه کرد. برای این منظور می توان از **قانون هس** استفاده کرد. این قانون به صورت زیر بیان می شود:

«اگر معادله یک واکنش را بتوان از جمع معادله های دو یا چند واکنش دیگر به دست آورد، ΔH° واکنش یاد شده را می توان از جمع جبری مقادیر ΔH° همه واکنش های تشکیل دهنده آن، به دست آورد.»

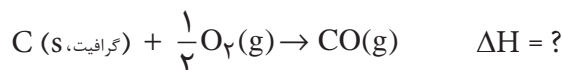
بنابراین مقدار ΔH_1° به صورت زیر به دست می آید:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ \Rightarrow -92 \text{ kJ} = \Delta H_1^\circ + (-183 \text{ kJ}) \Rightarrow \Delta H_1^\circ = +91 \text{ kJ}$$

مثال دیگری را در نظر بگیرید. فرض کنید که شما می خواهید تغییر آنتالپی برای تشکیل کربن مونوکسید (CO) از عنصرهای تشکیل دهنده اش (کربن و گاز اکسیژن) را به دست آورید.



می دانید که مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل برای تشکیل یک مول از ماده مورد نظر است، بنابراین با تقسیم دو طرف معادله بر عدد ۲ به معادله ای دست می یابیم که طی آن یک مول کربن مونواکسید تولید می شود. نوشتن ضرایب کسری در معادله های موازنه شده، اگرچه رایج نیست ولی در این مبحث محاسبه های عددی را ساده تر می کند، بنابراین:

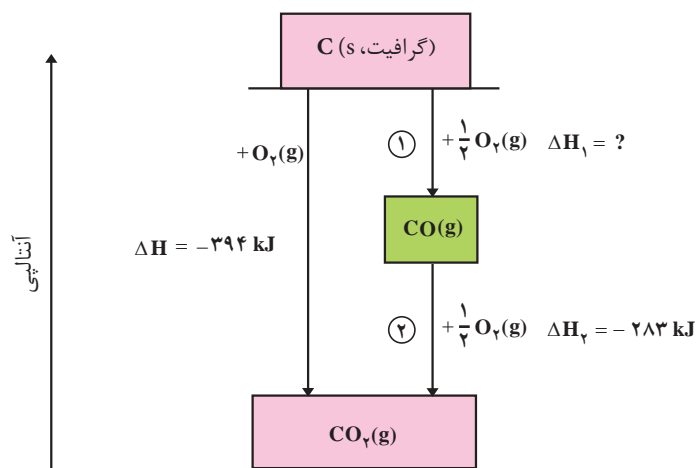


این واکنش را نمی توان به روش تجربی انجام داد. (چرا؟) ولی می توان تغییر آنتالپی تبدیل کربن به $CO_2(g)$ و همچنین تغییر آنتالپی تبدیل $CO(g)$ به $CO_2(g)$ را به راحتی به دست آورد.

آنتالپی این دو فرایند به شرح زیر است:

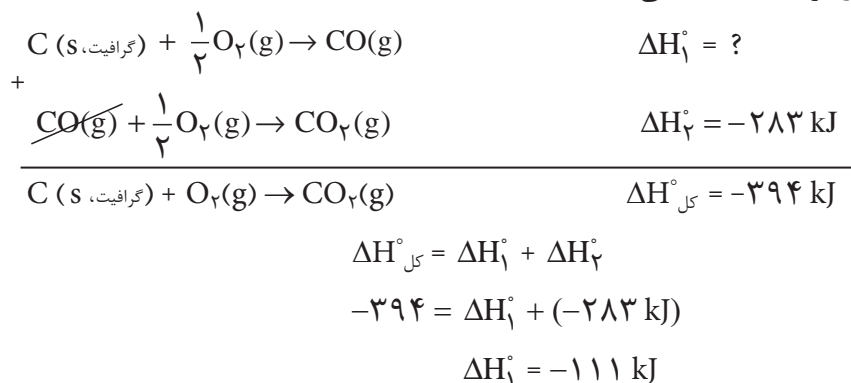


شکل ۱۰ را با دقت نگاه کنید. همان طور که در این شکل دیده می شود، $CO_2(g)$ می تواند در دو مرحله تشکیل شود. مرحله نخست تشکیل $CO(g)$ است. برای این مرحله مقدار تجربی ΔH معلوم نیست. مرحله دوم تبدیل $CO(g)$ به $CO_2(g)$ است که ΔH این مرحله به طور مستقیم اندازه گیری شده است. چون واکنش کلی (تبدیل C به CO_2) از جمع



شکل ۱۰ مراحل تشکیل CO_2 از کربن و اکسیژن

واکنش‌های این دو مرحله به دست می‌آید، پس آنتالپی واکنش کلی هم از جمع آنتالپی‌های این دو مرحله به دست می‌آید.

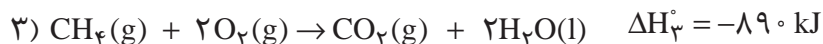
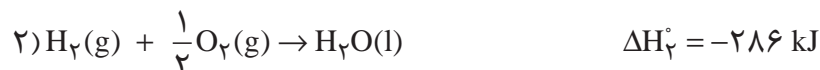
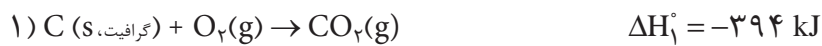


نمونه حل شده

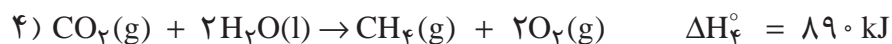
آنتالپی استاندارد تشکیل متان، $\text{CH}_4(\text{g})$ ، را از کربن جامد (گرافیت) و گاز هیدروژن محاسبه کنید.



برای محاسبه ΔH° این واکنش می‌توانید از واکنش‌های زیر استفاده کنید.



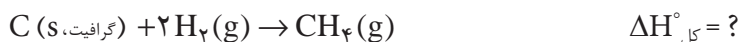
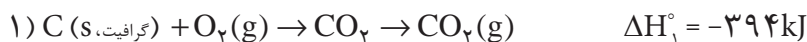
پاسخ: اگر به این واکنش‌ها دقت کنید، متوجه می‌شوید که نمی‌توان واکنش‌های ۱، ۲ و ۳ را باهم جمع کرد و معادله مربوط به تشکیل متان را به دست آورد. براساس معادله موردنظر، متان $\text{CH}_4(\text{g})$ باید فراورده و واکنش باشد، در حالی که در معادله ۳ متان یک واکنش دهنده است. پس باید معادله ۳ را وارونه کرد. وقتی که معادله واکنشی را وارونه می‌کنید، علامت ΔH° آن واکنش هم تغییر می‌کند (چرا؟). بنابراین واکنش ۳ را وارونه می‌کنیم.



به معادله ۴ دقت کنید. می‌بینید که برای انجام این واکنش ۲ مول آب نیاز است، در حالی که واکنش ۲ فقط برای تولید ۱ مول آب نوشته شده است. برای این منظور ضرایب استوکیومتری واکنش ۲ را در دو ضرب می‌کنیم؛ بنابراین، ΔH_2° هم در دو ضرب می‌شود. (چرا؟)



با این تغییرها می‌توان معادله‌های جدید ۴ و ۵ را با معادله ۱ جمع کرد تا معادله واکنش کلی به دست آید.



$$\Delta H_{\text{کل}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ = -76 \text{ kJ}$$

خود را بیازمایید

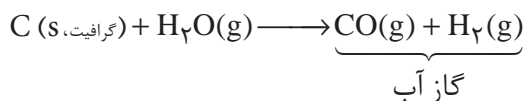
۱- NO و CO دو گاز آلوده کننده هوا هستند که از آگروز خودروها خارج می‌شوند. یک شیمی دان محیط‌زیست از طریق واکنش زیر راه‌های تبدیل این گازها را به گازهای کم‌ضررتر بررسی کرده است.



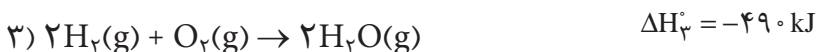
با استفاده از اطلاعات داده شده برای واکنش‌های زیر، ΔH° واکنش یاد شده را محاسبه کنید.



۲- گاز آب نامی است که برای مخلوطی از H_2 و CO به کار برده می‌شود. این مخلوط با عبور دادن بخار آب از روی زغال چوب در دمای 1000°C به دست می‌آید:



معمولاً هیدروژن گاز آب، جدا و خالص می‌شود و به عنوان ماده اولیه برای تولید آمونیاک به کار می‌رود. با استفاده از واکنش‌های زیر ΔH° برای واکنش تشکیل گاز آب را محاسبه کنید.

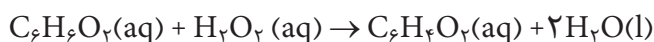


۳- سوسک بمب‌افکن برای دفاع از خود، مخلوطی از چند ماده را به سمت دشمن

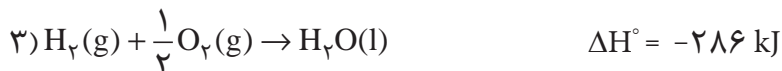
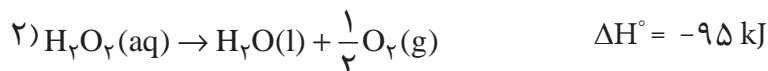


شکل ۱۱ سوسک بمب افکن

پرتاب می‌کند، شکل ۱۱؛ به طوری که این مواد به سرعت، طبق معادله زیر با هم واکنش می‌دهند و گرمای زیادی آزاد می‌کنند.



با استفاده از واکنش‌های زیر ΔH° این واکنش را محاسبه کنید.



آنتالپی‌های استاندارد تشکیل و محاسبه گرمای واکنش

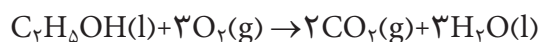
با استفاده از آنتالپی استاندارد تشکیل مواد شرکت‌کننده در یک واکنش می‌توان گرمای آن واکنش را محاسبه کرد. گرمای یک واکنش شیمیایی در دما و فشار ثابت برابر با تفاضل مجموع آنتالپی استاندارد تشکیل فراورده‌ها و آنتالپی استاندارد تشکیل واکنش‌دهنده‌ها است؛ یعنی:

$$\text{گرمای واکنش} = \left[\begin{array}{c} \text{مجموع آنتالپی استاندارد} \\ \text{تشکیل فراورده‌ها} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{مجموع آنتالپی استاندارد} \\ \text{تشکیل واکنش‌دهنده‌ها} \end{array} \right]$$

چون در اینجا مواد شرکت‌کننده در واکنش در حالت استاندارد خود در نظر گرفته شده‌اند، آنتالپی یا گرمای واکنش، آنتالپی یا گرمای استاندارد آن واکنش (ΔH°) خواهد بود.

نمونه حل شده

واکنش سوختن کامل اتانول را در نظر بگیرید:



آنتالپی استاندارد تشکیل واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها به صورت زیر است:

$\Delta H^\circ_{\text{تعیین}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	ماده
-۲۷۸	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$
-۳۹۴	$\text{CO}_2(\text{g})$
-۲۸۶	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

با استفاده از این اطلاعات، آنتالپی استاندارد واکنش سوختن اتانول را محاسبه کنید.

پاسخ:

آنتالپی استاندارد واکنش از تفاضل مجموع آنتالپی استاندارد تشکیل فراورده‌ها و مجموع آنتالپی استاندارد تشکیل واکنش دهنده‌ها به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{واکنش}} &= [2 \times \Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(\text{CO}_2) + 3 \times \Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(\text{H}_2\text{O})] \\ &\quad - [1 \times \Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3 \times \Delta H^\circ_{\text{تشکیل}}(\text{O}_2)] \\ &= \left[(2 \text{ mol} \times \frac{-394 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}}) + (3 \text{ mol} \times \frac{-286 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}}) \right] - \\ &\quad \left[(1 \text{ mol} \times \frac{-278 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}}) + (3 \text{ mol} \times 0) \right] \\ &= -1368 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$\Delta H^\circ_{\text{تشکیل}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	ماده
-111	CO(g)
-239	CH ₃ OH(l)
-1207	CaCO ₃ (s)
-635	CaO(s)
-394	CO ₂ (g)
12/5	Fe(l)
-822	Fe ₂ O ₃ (s)
-1670	Al ₂ O ₃ (s)

خود را بیازمایید

با استفاده از آنتالپی‌های استاندارد تشکیل داده شده، آنتالپی هریک از واکنش‌های زیر را محاسبه کنید.



آنتروپی و تعیین جهت پیشرفت واکنش‌های شیمیایی

یکی از هدف‌های ترمودینامیک تعیین جهت پیشرفت واکنش‌های شیمیایی است. به عبارت دیگر تعیین جهتی که واکنش به طور خودبه‌خود پیشرفت می‌کند. بسیاری از فرایندهایی که روزانه با آنها سروکار داریم، به طور خودبه‌خودی انجام می‌شوند، شکل ۱۲. به عنوان نمونه اگر مقداری یخ را در دمای اتاق قرار دهید، بعد از مدتی خودبه‌خود شروع به ذوب شدن می‌کند. برخی از فرایندهای خودبه‌خودی، خیلی سریع‌اند. برای مثال هنگامی که شما یک جسم داغ را به طور تصادفی لمس می‌کنید، یک رشته واکنش‌های زیست‌شیمیایی بسیار سریع رخ می‌دهد. برخی از فرایندهای خودبه‌خود کندتر انجام می‌شوند. برای نمونه، آهن به آهستگی به طور خودبه‌خود زنگ می‌زند.

یکی از کمیت‌هایی که می‌توان برای تعیین جهت خودبه‌خودی واکنش‌ها استفاده کرد، تغییر انرژی آن واکنش است. به شکل ۱۲ نگاه کنید، همه رویدادهای نشان داده شده خودبه‌خودی‌اند. آب خودبه‌خود از آبشار به پایین فرو می‌ریزد، وسایل آهنی در مجاورت



سوختن سوخت



زنگ زدن آهن



ریزش آب آبشارها

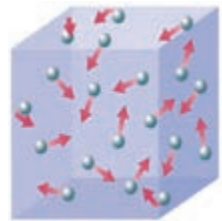
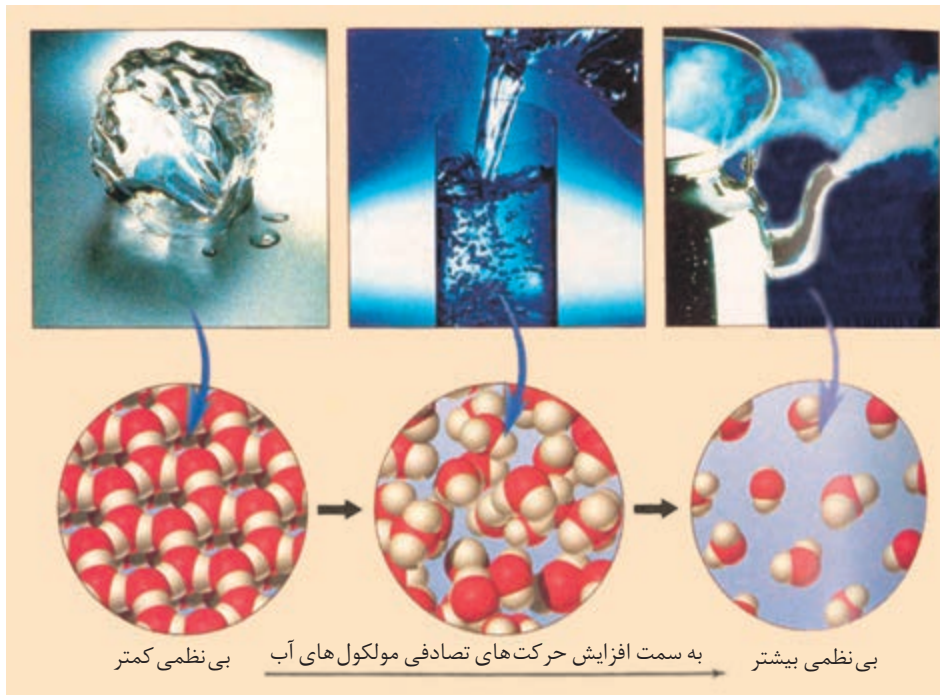
شکل ۱۲ برخی از تغییرهای خودبه خودی

هوا و رطوبت به آهستگی زنگ می‌زنند و سوخت‌ها می‌سوزند. هر یک از این رویدادها با کاهش انرژی سامانه همراه است. هنگامی که آب از آبشار به پایین می‌ریزد، انرژی پتانسیل آن کاهش می‌یابد. وقتی که مخلوط گاز متان و اکسیژن می‌سوزد، یک واکنش شیمیایی رخ می‌دهد و انرژی سامانه کاهش می‌یابد. این کاهش انرژی به صورت گرما آزاد می‌شود. چون همه این رویدادها خودبه‌خودی‌اند، نتیجه می‌گیریم:

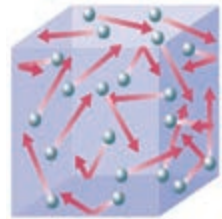
«اگر در فرایندی انرژی سامانه کاهش یابد، آن فرایند می‌تواند خودبه‌خود باشد.»
 به فرایندی که در آن انرژی سامانه کاهش می‌یابد، گرماده گفته می‌شود؛ بنابراین، می‌توان گفت که فرایندهای گرماده اغلب تمایل دارند که به صورت خودبه‌خودی انجام شوند. اغلب واکنش‌های شیمیایی که در آنها محتوی انرژی فرآورده‌ها از واکنش دهنده‌ها پایین‌تر است، خودبه‌خودی‌اند. چون بیشتر واکنش‌ها در فشار ثابت انجام می‌شوند، می‌توان گفت: اغلب واکنش‌هایی که ΔH آنها منفی است، خودبه‌خود انجام می‌شوند.

آیا هر فرایند گرماده، خودبه‌خودی و هر فرایند گرماگیر، غیر خودبه‌خودی است؟ اگر در واکنشی، محتوی انرژی فرآورده‌ها از واکنش دهنده‌ها بالاتر باشد، آیا احتمال دارد که این واکنش خودبه‌خود باشد؟ باید توجه داشت که انرژی سامانه فقط یکی از عوامل تعیین‌کننده جهت پیشرفت یک واکنش است. فرایندهای بسیاری وجود دارند که انرژی آنها کاهش نمی‌یابد ولی خودبه‌خودی انجام می‌شوند. پس به نظر می‌رسد که باید عامل دیگری غیر از انرژی در تعیین جهت پیشرفت چنین فرایندهایی مؤثر باشد. این عامل را با یک مثال معرفی می‌کنیم. یخ صفر درجه از محیط پیرامون خود گرما جذب می‌کند و خودبه‌خود ذوب می‌شود، بدون این که دمای آن تغییر کند. در شکل ۱۳ می‌بینید که نظم مولکول‌ها در آب مایع کمتر از یخ و در بخار آب این نظم کمتر از آب مایع است.

به شکل ۱۴ نگاه کنید. این شکل یک سامانه منزوی را نشان می‌دهد. این سامانه از



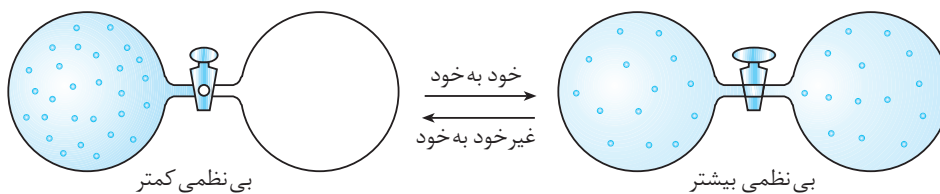
دمای پایین تر
(بی نظمی کمتر)



دمای بالاتر
(بی نظمی بیشتر)

شکل ۱۳ ذوب شدن یخ و تبدیل آب به بخار آب. در اینجا میزان بی نظمی چه رابطه‌ای با دما دارد؟

دو حباب جدا از هم تشکیل شده، که میان آنها یک شیر تعبیه شده است. در حباب سمت چپ، گاز نئون با فشار یک اتمسفر وجود دارد. هنگامی که شیر باز شود، گاز خودبه خود در حباب دوم وارد شده، در کل سامانه پخش می شود و فشار گاز در مجموع کاهش می یابد. علت پخش شدن اتم های گاز نئون در دو حباب این است که هر اتم اکنون در یک سامانه با حجمی دو برابر حجم اولیه قرار گرفته است و در واقع فضای بیشتری در اختیار دارد. از این رو تعداد راه هایی که اتم های گاز می توانند در این فضای جدید پخش شوند، افزایش می یابد و بی نظمی بیشتری پیدا می کنند. از این رو، اتم های گاز ترجیح می دهند که همه حجم سامانه را اشغال کنند.



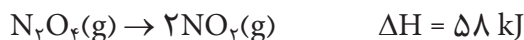
شکل ۱۴ دو حباب متصل به هم که یکی از حباب های آن با گاز نئون پر شده است؛ وضعیت دو حباب پیش و پس از باز شدن شیر

ذره های سازنده یک ماده در دمای بالا دارای انرژی جنبشی بیشتر و بی نظمی زیادتری هستند.

آنتروپی یک سامانه منزوی طی یک فرایند خودبه خودی، افزایش می یابد.

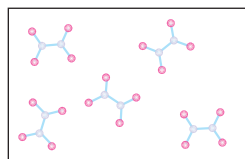
گرچه اغلب واکنش های گرماده خودبه خود هستند ولی واکنش های گرماگیر زیادی وجود دارند که خودبه خود انجام می شوند. برای مثال، تجزیه $N_2O_4(g)$ به $NO_2(g)$ یک

واکنش گرماگیر است ولی خودبه خود انجام می شود.

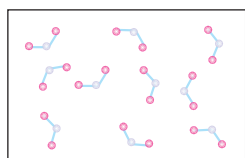


فکر کنید

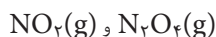
علت پیشرفت خود به خودی واکنش تجزیه $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ افزایش بی نظمی است. این افزایش بی نظمی را توجیه کنید.



افزایش بی نظمی ↑
کاهش بی نظمی ↓



واکنش تبدیل



به یکدیگر

حل شدن آمونیوم نیترات (NH_4NO_3) در آب را در نظر بگیرید. می دانید که آمونیوم نیترات یک جامد یونی است. یون های آمونیوم (NH_4^+) و نیترات (NO_3^-) در بلورهای آمونیوم نیترات به طور منظم آرایش یافته اند. وقتی که آمونیوم نیترات در آب حل می شود، نظم یون ها در بلور آن از بین می رود. این یون ها در بین مولکول های آب پخش می شوند. یعنی بعد از حل شدن آمونیوم نیترات در آب، بی نظمی سامانه افزایش می یابد. به طور کلی در واکنش ها یا تغییرهای گرماگیر که خودبه خود انجام می شوند، با انجام واکنش یا تغییر، بی نظمی افزایش می یابد؛ بنابراین می توان افزایش بی نظمی را به عنوان عامل دیگری برای خودبه خود انجام شدن این گونه تغییرهای فیزیکی و شیمیایی در نظر گرفت. **آنتروپی** کمیتی ترمودینامیکی است که میزان این بی نظمی را بیان می کند. آنتروپی را می توان معیاری از بی نظمی یک سامانه تعریف کرد.

آنتروپی را با حرف «S» نشان می دهند. به طور کلی می توان گفت که هر تغییری که باعث افزایش آنتروپی شود، می تواند خودبه خود باشد. مانند انرژی درونی و آنتالپی، آنتروپی هم یک تابع حالت و کمیتی مقداری است. یعنی تغییر آنتروپی نیز فقط به حالت آغازی و پایانی سامانه بستگی دارد. بنابراین تغییر آنتروپی سامانه را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta S = S_{\text{پایانی}} - S_{\text{آغازی}}$$

به دیگر سخن تغییر آنتروپی در یک واکنش شیمیایی به آنتروپی فرآورده ها و واکنش دهنده ها بستگی دارد. اگر ΔS مثبت باشد؛ یعنی در آن تحول یا تغییر، سامانه نامنظم تر شده است (یعنی $S_{\text{آغازی}} > S_{\text{پایانی}}$). اگر ΔS منفی باشد، در آن صورت در آن تحول یا تغییر، سامانه منظم تر شده است (یعنی $S_{\text{آغازی}} < S_{\text{پایانی}}$). بنابراین می توان گفت که به طور کلی:

هر تغییر شیمیایی یا فیزیکی به طور طبیعی در جهتی پیشرفت می کند که به سطح انرژی پایین تر (ΔH کوچک تر) و آنتروپی بالاتر (ΔS بزرگ تر) برسد.

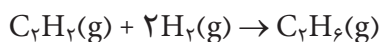
مفهوم آنتروپی در سال ۱۸۶۵ توسط رودولف کلازیوس دانشمند آلمانی برای توجیه جهت انجام فرایندهای فیزیکی و شیمیایی ارائه شد.

بسیاری از واکنش های شیمیایی مانند سوختن کاغذ در شرایط معین در یک جهت خاص خودبه خود انجام می شوند، در حالی که در جهت عکس به طور خودبه خود پیشرفتی نمی کنند.

فکر کنید

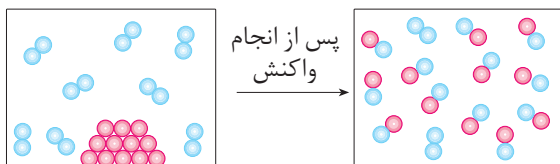
۱- مطابق معادله زیر گاز اتان را می‌توان از واکنش گاز اتین با گاز هیدروژن تهیه

کرد. برای این واکنش ΔS مثبت یا منفی است؟ چرا؟



۲- شکل زیر را با دقت نگاه کنید. برای واکنش نشان داده شده، ΔS مثبت یا منفی

است؟ توضیح دهید.



بیشتر بدانید

آنتروپی و احتمال

حالتی را در نظر بگیرید که در آن تعداد معینی از مولکول‌ها درون سامانه گازی در دما و حجم ثابت وجود دارند. هر مولکول در این سامانه افزون بر جنبش‌های انتقالی، جنبش‌های چرخشی و ارتعاشی نیز دارد. اگر برای این سامانه تغییر دما در حجم ثابت یا تغییر حجم در دمای ثابت رخ دهد، هر مولکول می‌تواند موقعیت‌های گوناگونی را نسبت به دیگر مولکول‌ها داشته باشد. به هر یک از این موقعیت‌های گوناگون و قابل دسترس یک ریز حالت گفته می‌شود و تعداد ریز حالت‌ها برای یک حالت از سامانه، تابع قواعد آمار و احتمال است.

تصور کنید در یک سامانه منزوی با دما و حجم ثابت، دو اتم تمیزپذیر هلیوم (ایزوتوپ ^3He با نماد \bullet و ایزوتوپ ^4He با نماد \circ) وجود دارند. با باز شدن شیر بین دو حباب در این ظرف، این دو اتم می‌توانند به شکل‌های گوناگونی در این دو حباب توزیع شوند. هر یک از الگوهای توزیع در این سامانه، یک ریز حالت به‌شمار می‌رود. به جدول زیر دقت کنید.

توزیع (حالت)	شکل سامانه منزوی	راه‌های توزیع (ریز حالت‌ها)	احتمال توزیع
2^0		۱	$\frac{1}{4}$
۱ و ۱		۲	$\frac{2}{4} = \frac{1}{2}$
0^2		۱	$\frac{1}{4}$
		جمع ریز حالت‌ها = ۴	جمع احتمال‌ها = ۱

مطابق جدول هرچه شمار ریز حالت‌ها (راه‌های توزیع ذره‌ها در یک سامانه منزوی) بیشتر باشد،

احتمال توزیع و دسترسی به آن حالت بیشتر است. به دیگر سخن حالت‌های نامنظم، احتمال وقوع و

دسترسی بیشتری از حالت‌های منظم دارند. این الگو نشان می‌دهد هرچه تعداد ریزحالت‌ها یا راه‌های توزیع ذره‌ها در یک سامانهٔ منزوی بیشتر باشد، آنتروپی سامانه بیشتر خواهد بود. همچنین هرچه تعداد ذره‌های موجود در سامانهٔ منزوی بیشتر باشد، تعداد ریزحالت‌ها برای انرژی درونی ثابت، بیشتر و آنتروپی نیز بیشتر است. از این رو آنتروپی یک کمیت مقداری است. برای درک این مطلب به توزیع سه اتم تمیزپذیر نئون در یک سامانهٔ منزوی با دما و حجم ثابت توجه کنید.

توزیع (حالت)	شکل سامانهٔ منزوی	تعداد راه‌های توزیع (ریزحالت‌ها)	احتمال توزیع
۳ و ۰		۱	$\frac{1}{8}$
۲ و ۱		۳	$\frac{3}{8}$
۱ و ۲		۳	$\frac{3}{8}$
۰ و ۳		۱	$\frac{1}{8}$
		جمع ریزحالت‌ها = ۸	جمع احتمال‌ها = ۱



این توصیف از آنتروپی نشان می‌دهد که باید S را وابسته به احتمال بدانیم نه وابسته به بی‌نظمی، واژه‌ای که در ذهن تنها آشفتگی را تداعی می‌کند.

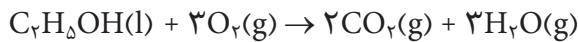
در این سامانه نیز حالت‌های (۱ و ۲) و (۲ و ۱) ریزحالت‌های بیشتری را دربر داشته از این رو احتمال توزیع و در نتیجه آنتروپی بیشتری دارند. نخستین بار لودویک بولتزمن، فیزیک‌دان اتریشی (۱۸۴۴-۱۹۰۶) پس از تلاش و پژوهش‌های دقیق دریافت که آنتروپی (S) با تعداد ریزحالت‌های ممکن برای سامانه رابطه مستقیم دارد. این رابطه بر روی سنگ قبر وی نیز حک شده است.

پیش‌گویی جهت انجام واکنش‌های شیمیایی

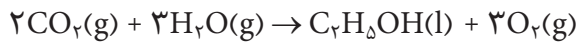
در بیشتر واکنش‌های شیمیایی هم آنتروپی و هم آنتالپی تغییر می‌کنند؛ بنابراین به هنگام اظهار نظر دربارهٔ خودبه‌خودی بودن یا نبودن این واکنش‌ها باید به نقش هر دو عامل (آنتالپی و آنتروپی) توجه کرد. در واقع هر دوی آنها در شرایط معین بر خودبه‌خود انجام شدن یک واکنش تأثیر می‌گذارند و در حقیقت رقابت بین این دو عامل است که تعیین می‌کند واکنش در کدام جهت پیشرفت می‌کند. این دو عامل گاهی در یک جهت و گاهی در خلاف جهت هم عمل می‌کنند.

واکنش‌های خودبه‌خود: $\Delta H < 0$ و $\Delta S > 0$

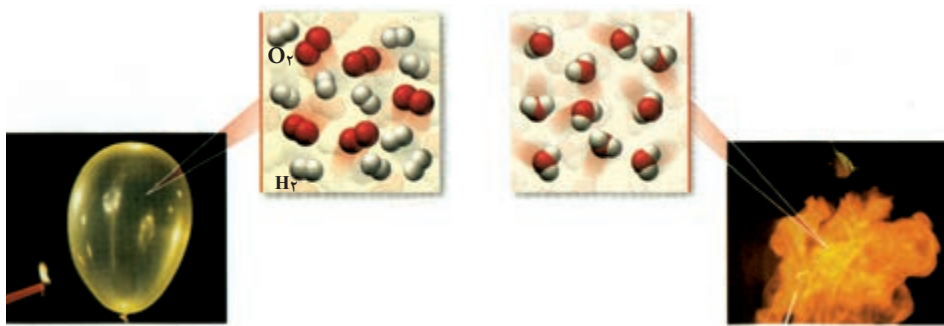
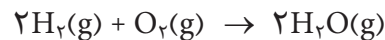
واکنش‌های غیر خودبه‌خود: $\Delta H > 0$ و $\Delta S < 0$
 برای روشن شدن مطلب دو مثال را با هم بررسی می‌کنیم.
 * واکنش سوختن اتانول را در نظر بگیرید:



این واکنش گرماده است و آنتروپی آن هم افزایش می‌یابد (چرا؟). پس برای این واکنش دو عامل آنتالپی و آنتروپی در یک جهت عمل می‌کنند و واکنش خودبه‌خود انجام می‌شود، ولی واکنش معکوس سوختن اتانول، یعنی:



هم گرم‌گیر و هم با کاهش آنتروپی همراه است. چون گرم‌گیر بودن و کاهش آنتروپی عوامل مساعدی برای انجام واکنش نیستند، پس این واکنش خودبه‌خود انجام نمی‌شود.
 * واکنش سوختن هیدروژن را در نظر بگیرید شکل ۱۵:



شکل ۱۵ سوختن H_2

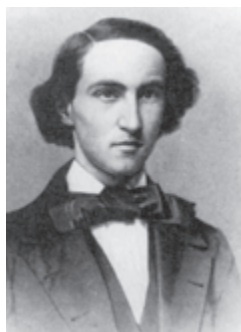
مقدار آنتروپی یک سامانه در صفر مطلق برابر با صفر در نظر گرفته می‌شود.

در قانون دوم ترمودینامیک آنتروپی به عنوان ملاکی برای توضیح خودبه‌خود بودن فرایندهای طبیعی معرفی می‌شود.

می‌دانید که این واکنش به شدت گرماده است ولی در این واکنش آنتروپی کاهش می‌یابد (چرا؟). گرماده بودن واکنش، عامل مساعدی برای خودبه‌خود انجام شدن واکنش است ولی کاهش آنتروپی برخلاف آن عمل می‌کند. پس در این واکنش، دو عامل آنتالپی و آنتروپی در خلاف جهت هم عمل می‌کنند و هر کدام که اثر بیشتری داشته باشد، واکنش را کنترل می‌کند. چون سوختن هیدروژن خودبه‌خود انجام می‌شود، بنابراین، در این مورد گرماده بودن واکنش یا کاهش آنتالپی بر کاهش آنتروپی غلبه می‌کند.

انرژی آزاد گیبس

چنان که دیدید آنتروپی و آنتالپی، انجام یک فرایند خودبه‌خودی را کنترل می‌کنند، در ضمن با شیوهٔ رقابت آنها نیز تا حدودی آشنا شدید. از این رو مناسب به نظر می‌رسد کمیت



ویلارد گیبس
(۱۸۳۹ - ۱۹۰۳)

ترمودینامیکی دیگری را تعریف کنیم که بین آنتالپی و آنتروپی ارتباط برقرار می‌کند و به کمک آن بهتر می‌توان درباره رقابت آنها بحث کرد. کمیتی که آنتروپی و آنتالپی را به هم ربط می‌دهد، انرژی آزاد نامیده می‌شود. انرژی آزاد، مقدار انرژی در دسترس برای انجام یک فرایند تعریف می‌شود. ویلارد گیبس فیزیک‌دان آمریکایی برای انرژی آزاد معادله‌ای به دست آورد. به همین دلیل و به افتخار او این انرژی را، انرژی آزاد گیبس نامیده‌اند. انرژی آزاد گیبس را با حرف G، نمایش می‌دهند. تغییر انرژی آزاد گیبس با معادله زیر تعریف می‌شود:

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

(به کلونین) دما

تغییر انرژی آزاد گیبس	تغییر آنتالپی واکنش	تغییر آنتروپی
-----------------------	---------------------	---------------

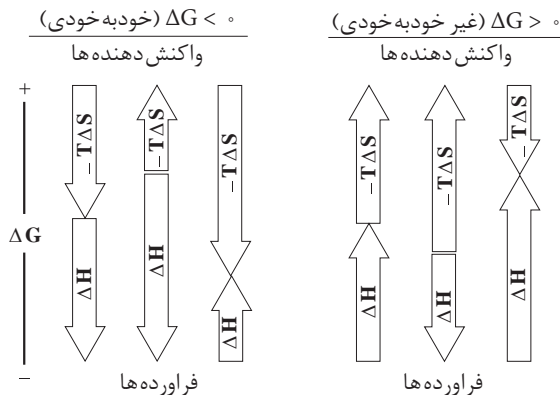
چنان که از این معادله برمی‌آید، ΔG به دما بستگی دارد. این که کدام یک، ΔH یا ΔS جهت واکنش را تعیین می‌کند، به مقدار و علامت آنها بستگی دارد. انرژی آزاد گیبس تابع حالت است و تغییر آن فقط به حالت آغازی و پایانی هر تغییر یا تحول بستگی دارد. با توجه به علامت ΔG می‌توان گفت که آیا یک تغییر می‌تواند خودبه‌خود انجام شود یا نه.

(آ) برای یک تغییر خودبه‌خودی، $\Delta G < 0$ است.

(ب) برای یک تغییر غیر خودبه‌خودی، $\Delta G > 0$ است.

علامت ΔG به علامت و مقدار ΔH و عبارت $-T\Delta S$ بستگی دارد. در شکل ۱۶، ΔH و عبارت $-T\Delta S$ که به روش‌های مختلف با هم ترکیب شده‌اند، نشان داده شده است. این واقعیت که مقدار عددی عبارت $-T\Delta S$ به دما بستگی دارد، نشان می‌دهد که برخی تغییرها با توجه به شرایط دمایی ممکن است خودبه‌خودی یا غیر خودبه‌خودی باشند. برای مثال، در

اگر مقدار ΔG برای واکنشی صفر باشد، در این صورت واکنش در هر دو مسیر خودبه‌خود خواهد بود و گفته می‌شود که واکنش در تعادل است. با بحث تعادل در سال آینده آشنا خواهید شد.



شکل ۱۶ حالت‌های مختلفی که ΔH و عبارت $-T\Delta S$ می‌توانند بر یکدیگر اثر بگذارند. اگر برآیند دو بردار به سمت پایین باشد، واکنش خود به خودی انجام می‌شود. اگر برآیند به سمت بالا باشد، واکنش غیر خود به خود خواهد بود.

دمای پایین یک ΔH نامساعد (مثبت) ممکن است از $-T\Delta S$ مساعد (منفی) بزرگ‌تر باشد ولی در دمای بالاتر، مقدار $-T\Delta S$ افزایش یابد و بزرگ‌تر از ΔH شود. از این رو یک تغییر گرماگیر که در دمای پایین غیرخودبه‌خود است، می‌تواند در دمای بالا به‌طور خودبه‌خود انجام شود.

نمونه حل شده

با استفاده از داده‌های زیر، نشان دهید که واکنش سوختن گاز هیدروژن در دمای 25°C ، خودبه‌خود است.



$$\Delta S^\circ = -189 \text{ J.K}^{-1}$$

پاسخ: با استفاده از رابطه گیبس، ΔG واکنش را به دست می‌آوریم:

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

$$\Delta G^\circ = -484 \text{ kJ} - \left[(273 + 25) \text{ K} \times (-189 \frac{\text{J}}{\text{K}}) \right] \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -457 \text{ kJ}$$

چون $\Delta G < 0$ است، پس واکنش در این دما خود به خود است.

توجه کنید که در رابطه گیبس یکای دما، کلون (K) و یکای آنتروپی واکنش ژول بر کلون (J.K^{-1}) است.

خود را بیازمایید

۱- جدول زیر را کامل کنید.

ΔH	ΔS	ΔG	آیا واکنش خودبه‌خود است؟
منفی	؟	؟	بله، در همه دماها
؟	منفی	؟	خیر، در هیچ شرایطی

۲- کدام یک از واکنش‌های زیر در دمای اتاق در جهت نشان داده شده خود به خود

است؟ چرا؟

