تعیین گرمای واکنش‌های شیمیایی و روش‌های اندازه گیری ΔH:

- گرمای یک واکنش را می‌توان به روش‌های مستقیم و غیر مستقیم تعیین کرد.
- روش مستقیم ← گرماسنج لیوانی
- روش غیر مستقیم ← قانون هِس، انرژی پیوند، گرمای تشکیل
- در روش مستقیم باید مقداری از واکنش دهنده‌ها را در شرایط مناسب بر هم اثر داد و گرمای مبادله شده در واکنش را به طور مستقیم اندازه گیری کرد به این منظور از دستگاهی به نام گرماسنج استفاده می‌شود.
- گرماسنج لیوانی شامل مقدار معینی آب یا محلول یک واکنش دهنده در یک ظرف عایق بندی شده است، این ظروف دو لیوان یکبار مصرف (پلی استایرنی) پلاستیکی هستند که عایق گرما می‌باشند و در داخل هم قرار می‌گیرند. همچنین گرماسنج شامل درپوش یونالیتی و دماسنج و همزن نیز می‌باشند.
- پیش و پس از انجام واکنش دمای آب یا محلول را اندازه گیری کرده و با استفاده از تفاوت این دو دما، گرمای واکنش محاسبه می‌شود.
- از گرماسنج لیوانی برای اندازه گیری گرمای یک واکنش در فشار ثابت یعنی تغییر آنتالپی (ΔH) استفاده می‌شود.
- گرماسنج لیوانی برای واکنش‌هایی که با گازها سروکار دارند مناسب نیست چون این گازها از لا به لای درپوش و همچنین سوراخ‌هایی که دماسنج و همزن در ان قرار دارند خارج می‌شوند. اما برای واکنش‌هایی که در محلول آبی انجام می‌گیرند مناسب است.

سؤال: در یک گرماسنج لیوانی 50 mL محلول 0/1 M $AgNO_3$ را با مقدار کافی محلول HCl مخلوط می‌کنیم. بر اثر انجام واکنش $AgNO_3(aq) + HCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + HNO_3(aq)$ دمای مخلوط از 22/6°C به 23/4°C افزایش می‌یابد. اگر ظرفیت گرمای ویژه‌ی محلول $4/15\ J.gr^{-1}.°C^{-1}$ و جرم کل محلول 100 گرم باشد، بر اثر تشکیل 1 مول $AgCl$، چند کیلوژول گرما آزاد می‌شود؟ فرض کنید اتلاف گرما وجود ندارد.

$$q = mC\Delta T \Rightarrow 100 \times 4/15 \times (23/4 - 22/6) = 332J$$

ابتدا تعداد مول $AgCl$ تولید شده را که بر اثر انجام این واکنش گرماده که با آزادسازی 332J گرما همراه بوده، محاسبه می‌کنیم:

$$\frac{?\,mol\ AgCl}{1} = \frac{1 \times 0/005\ AgNO_3}{1} = 0/005\,mol$$

$$0/005\ AgCl \rightarrow 332J$$

$$1\,mol\ AgCl \rightarrow ؟J \rightarrow 66400J = 66/4kJ$$

روش‌های غیر مستقیم تعیین ΔH واکنش:

- گرمای بسیاری از واکنش‌های شیمیایی را نمی‌توان به طور مستقیم تعیین کرد زیرا بسیاری از واکنش‌ها در شرایط بسیار سختی انجام می‌شوند. گرمای چنین واکنش‌هایی را می‌توان به روش‌های غیر مستقیم تعیین کرد.
- 2 روش غیر مستقیم تعیین آنتالپی واکنش که لازم است بدانیم: قانون هِس؛ استفاده از آنتالپی پیوندها

مهمترین واکنش‌های کتاب درسی که ΔH آن‌ها را نمی‌توان به روش مستقیم (تجربی) تعیین کرد:

$$C_{(s,\text{گرافیت})} + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$$

$$H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O_2(l)$$

$$C_{(s,\text{گرافیت})} + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$$

$$N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2H_4(g)$$

قانون هِس: ممکن است یک واکنش شیمیایی را بتوان از چند مسیر متفاوت انجام داد اما مقدار تغییر آنتالپی آن واکنش در همه‌ی مسیرها یکسان است این موضوع اساس قانون هِس است.

«اگر معادله‌ی واکنشی را بتوان از جمع دو یا چند واکنش دیگر به دست آورد، ΔH آن نیز از جمع جبری ΔH همان واکنش‌ها به دست می‌آید»

- اگر معادله یک واکنش را وارونه کنیم، ΔH آن قرینه میشود.
- اگر معادله‌ی یک واکنش را در عددی ضرب یا بر عددی تقسیم کنیم، ΔH واکنش آن نیز در همان عدد ضرب یا بر آن عدد تقسیم می‌شود.

$$\begin{array}{ll} A + B \rightarrow C & \Delta H_1 = -100kJ \\ C + B \rightarrow D & \Delta H_2 = +50kJ \\ \hline A+2B \rightarrow D & \Delta H_{\text{کل}} = -100 + 50 = -50kJ \end{array}$$

روش آنتالپی پیوند: در این روش تصور می‌شود که ابتدا پیوندهای اشتراکی در مولکول‌های مواد واکنش دهنده، شکسته شده و واکنش دهنده‌ها به اتم‌های گازی تبدیل شده اند و سپس اتم‌های گازی با تشکیل پیوند جدید به فرآورده‌ها تبدیل می‌شوند:

$$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$$

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = [\text{مجموع آنتالپی پیوند مواد فرآورده}] - [\text{مجموع آنتالپی پیوند مواد واکنش دهنده}]$$

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = [\Delta H_{A-A} + \Delta H_{B-B}] - [2\Delta H_{A-B}]$$

نکات مهم:

✓ به کار بردن آنتالپی‌های پیوند برای تعیین ΔH واکنش‌هایی مناسب است که همه‌ی مواد شرکت کننده در حالت گاز هستند.

✓ از میان روش‌های غیر مستقیم قانون هِس و آنتالپی پیوند، قانون هِس نسبت به آنتالپی پیوند دقیق تر است و ΔH محاسبه شده به روش قانون هِس، برای یک گزارش علمی مناسب تر است.

مسائل:

در یک گرماسنج لیوانی، 75 گرم آب 25°C وجود دارد. 116 گرم NH_4NO_3 به آن می‌افزاییم. پس از حل شدن این نمک در آب، دما به 23/3°C کاهش می‌یابد اگر ظرفیت گرمایی ویژه‌ی محلول $4J.gr^{-1}.°C^{-1}$ باشد، تغییر آنتالپی ناشی از انحلال NH_4NO_3 چند کیلوژول بر مول است؟ فرض کنید که اتلاف گرما وجود ندارد.

limootoorsh

پاسخ: گرمای آزاد شده ←

$$q = mC\Delta T = 75 \times 4 \times (25 - 23/3) = 510J$$

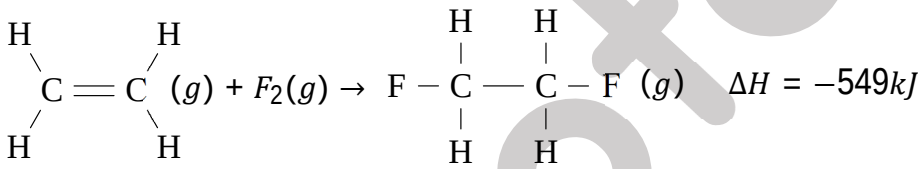
پس به ازای انحلال 116 گرم NH_4NO_3، 510 J انرژی مصرف می‌شود. (فرآیند انحلال NH_4NO_3 گرماگیر است).

$$1/6\ gr = \frac{116}{\underbrace{80}_{\text{جرم مولی } NH_4NO_3}} = 0/02\ mol$$

$$510J = 0/51kJ$$

$$\frac{0/02\ mol\ NH_4NO_3}{1\ mol\ NH_4NO_3} = \frac{0/51\ kJ}{\underbrace{?\ kJ}_{25/5kJ}}$$

معادله‌ی گرما شیمی زیر را در نظر بگیرید:



اگر انرژی پیوند $C-C$، $C=C$، $F-F$ به ترتیب برابر با 348، 612 و 158 کیلوژول بر مول باشد، انرژی پیوند کربن- فلوئور چند کیلوژول بر مول است؟

1) 745/5 2) 971/5 3) 485/5 4) 458/5

پاسخ:

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = \left[\text{مجموع آنتالپی پیوند مواد واکنش دهنده}\right] - [\text{مجموع آنتالپی پیوند مواد فرآورده}]$$

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = [\Delta H_{C=C} + 4\Delta H_{C-H} + \Delta H_{F-F}] - [4\Delta H_{C-H} + 2\Delta H_{C-F}\Delta H_{C-C}] = -549Kj$$

$$-549 = [612 + 158] - [2 \times x + 348] \Rightarrow x = 485/5 = \Delta H_{C-F}$$

نکته: تعداد پیوندهای $C-H$ دو طرف واکنش برابر بود و برای راحتی کار آن‌ها را در نظر نگرفتیم.

limootoorsh

آنتالپی استاندارد سوختن گاز اتیلن (C_2H_4) برابر با $-1411\ kJ.mol^{-1}$ است. اگر آنتالپی استاندارد تشکیل $CO_2(g)$، $H_2O(l)$ به ترتیب برابر با $-394\ kJ.mol^{-1}$ و $-286\ kJ.mol^{-1}$ باشد، آنتالپی استاندارد تشکیل $C_2H_4(g)$ را حساب کنید.

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = [\text{مجموع آنتالپی پیوند مواد فرآورده}] - [\text{مجموع آنتالپی پیوند مواد واکنش دهنده}]$$

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

نکته: در آنتالپی استاندارد سوختن، همه‌ی مواد در حالت استاندارد ترمودینامیکی خود می‌باشند. (H_2O = مایع)

نکته: آنتالپی استاندارد تشکیل عناصر در حالت استاندارد ترمودینامیکی برابر صفر در نظر گرفته می‌شود ($\Delta H_{\text{تشکیل } O_2} = 0$)

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = \left[2\Delta H_{\text{تشکیل } CO_2(g)} + 2\Delta H_{\text{تشکیل } H_2O(l)}\right) - (\Delta H_{\text{تشکیل } C_2H_4(g)} + 3\Delta H_{\text{تشکیل } O_2(g)})$$

$$-1411 = (2 \times -394 + 2 \times -286) - \left(\Delta H_{\text{تشکیل } C_2H_4(g)}\right) \Longrightarrow +51kJ$$