

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی
نشر نی

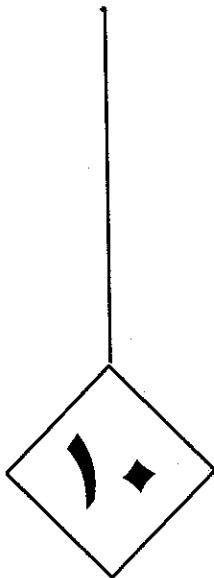
بخش دهم

ترموشیمی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان
بهمن ماه ۱۳۸۸

بخش دهم ترموشیمی

۴۷۴	۱۰-۱۴ ترمودینامیک شیمیایی
۴۷۴	الف) سیستم، حالت و تابع حالت
۴۷۹	ب) تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی گرمایی
۴۸۲	پ) رسانایی و تبادل گرمایی
۴۸۶	۱۰-۲ اصل اول ترمودینامیک
۴۸۶	الف) اندازه گیری ΔU
۴۸۷	ب) آنتالپی
۴۸۹	پ) قانون هس
۴۹۲	ت) ظرفیت گرمایی
۴۹۵	ث) بستگی ΔH به دما
۴۹۶	ج) دلیل تبدیلات خود بخود
۴۹۷	چ) برگشت پذیری و خود بخودی
۵۰۱	۱۰-۳ اصل دوم ترمودینامی
۵۰۱	الف) آنتروپی و اصل دوم ترمودینامیک
۵۰۱	ب) محاسبه آنتروپی
۵۰۴	پ) تغییرات آنتروپی بر حسب دما
۵۰۵	ت) توجیه آنتروپی مولکولی
۵۰۷	ث) آنتروپی مطلق و اصل سوم ترمودینامیک
۵۱۱	ج) انرژی آزاد
۵۱۳	چ) پیش بینی خود بخودی واکنش ها
۵۱۵	ح) انرژی آزاد و ثابت تعادل



ترمودینامیک شیمیایی

۱- ترمودینامیک شیمیایی

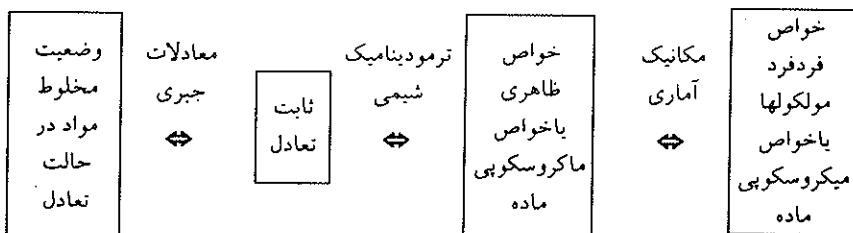
۲- اصل اول ترمودینامیک

۳- اصل دوم ترمودینامیک

۱۰- ترمودینامیک شیمیایی

مقدمه: در سه فصل قبل توصیف کمی واکنشهای شیمیایی مطرح شد. در این فصول به دو طریق تمایل مواد اولیه را به تشکیل فراورده واکنش بیان نمودیم (به کمک ثابت تعادل K و یا به کمک ΔG° نیروی محركه الکتریکی استاندارد در یک واکنش اکسایش - کاهش) اگر چه ثوانستیم به کمک این دو ثابت، تمایل واکنشهای شیمیایی را نسبت به انجام آنها تعیین نماییم ولی بر عکس تا به حال متوجه نشدیم چرا برخی از واکنشهای شیمیایی تمایل پیشتری نسبت به انجام دارند و معکوساً بعضی دیگر تمایل کمتری و یا به عبارت دیگر چرا ثابت تعادل (K) یا (ΔG°) تعدادی از واکنشها عددی بزرگ و بر عکس در مورد تعدادی دیگر ارزش بسیار کوچکی دارد.

مطالعه ترمودینامیک شیمیایی در فهم فعالیت شیمیایی مواد ما را کمک و به ما نشان خواهد داد که چگونه ثابت تعادل یک واکنش مستقیماً تابع خواص شیمیایی هر کدام از مواد (خواه مواد اولیه و خواه فراورده) است. شکل ساده زیر عمل ترمودینامیک شیمی را در تفهیم علم شیمی مشخص می‌نماید.



ترمودینامیک در قرن نوزدهم به وجود آمد. در آغاز توجه و دقت در آن منحصرآ جنبه عامیانه داشت و ممکنی بر اساس کاربرد اقتصادی آن بسود. سپس در قرن بیستم درک و فهمی جهانی از آن ظهور نمود که قادر است تحول اغلب سیستم‌های فیزیکی جهان را در مقایسه میکروسکوپی مولکولها و سلولهای زنده تا در مقایسه تشکیل ستارگان و کهکشانها توجیه کند.

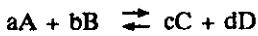
با وجود این باید خاطر نشان نمود که ترمودینامیک منحصرآ خواص ظاهری ماده (خواص ماکروسکوپی) را به وضعیت ماده در پدیده‌های فیزیکی یا شیمیایی مربوط می‌کند و همین نکته سبب اهمیت و یا در واقع موقوفیت ترمودینامیک می‌شود، زیرا بدون درنظر گرفتن ساختار مولکولی ماده قادر است پدیده‌های مختلف فیزیکی یا شیمیایی را تفسیر کند و بدین علت کاربرد ترمودینامیک عمومیت داشته و نتیجه آن مطمئن است. دلایل ترمودینامیک مبتنی بر سه اصل است که دو تای آن مستقیماً قابل اجرا در تجربه است.

۱. انرژی جهان ثابت است
 ۲. آنتروپی جهان در حال افزایش است
- این دو اصل از چیزی مشتق نشده و مستقیماً نتیجه تجارت حاصله از وضعیت ماکروسکوپی ماده است.

برای توصیف این اصول باید دانست که انرژی و آنتروفی چیست و چگونه آنها را اندازه

می‌گیرند.

به چه نحوی آنها را به خواص ماده ربط می‌دهند، سپس قادر خواهیم بود مثلاً بگوییم درمورد یک واکنش عمومی به شکل زیر مشکل از مواد کامل:



ثابت تعادلی به صورت:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (10-1)$$

وجود دارد.

رابطه (10-1) منحصرآ حاصل از تجربه نبوده بلکه نتیجه‌ای از کاربرد اصول ترمودینامیک است، بعلاوه می‌توان به هر ماده یا هر عنصر ارزشی به نام انرژی آزاد استاندارد نسبت داد و در نتیجه ثابت تعادل کلیه واکنشهای تعادلی را می‌توان بر حسب انرژی آزاد استاندارد مواد اولیه و فراورده واکنش بیان نمود و بدین ترتیب چگونگی ارتباط خواص مواد اولیه و فراورده واکنش با ثابت تعادل به کمک ترمودینامیک آشکار می‌شود.

الف) سیستم، حالت و تابع حالت

System, States and state functions

مادامی که یک آزمایش ترمودینامیکی انجام می‌دهیم گوشاهای از جهان را انتخاب می‌کنیم که مورد نظر ما باشد و سعی داریم دستگاه از کلیه عوامل خارجی که سبب می‌نظمی آن می‌شود مصون باشد، این ناحیه از جهان را که از بقیه مجزا نموده‌ایم System یا دستگاه و محیط و عوامل خارجی آن را حوالی یا Surroundings می‌گوییم. در بعضی تجارب حوالی ممکن است تأثیری بر روی سیستم داشته باشد، مثلاً تأثیرات دمای محیط خارجی و یا فشار که البته در تجارب دقیق می‌توان سیستم را از تأثیرات این قبیل عوامل محفوظ داشت.

(a) موضوع بحث ترمودینامیک مربوط به حالت‌های تعادلی است.

Equilibrium states

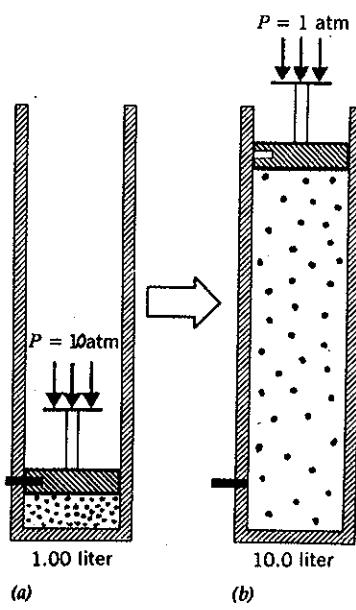
حالت تعادلی سیستم حالتی است که در آن خواص ماکروسکوپی سیستم مثلاً درجه حرارت، دانسیته، وضعیت شیمیایی و غیره ثابت و کاملاً مشخص است. بستایان ترمودینامیک کاری به نحوه رسیدن به حالت تعادل ندارد، مثلاً به سرعت واکنش شیمیایی و یا حالات حد واسط کاری نداشته بلکه حالت آغازی و پایانی سیستم مورد نظر ترمودینامیک است.

دلایل ترمودینامیک امکان رسیدن از حالتی به حالت دیگر را برای ما مشخص می‌نماید ولی نسبت به زمان لازم درمورد این تغییرات اطلاعی نمی‌تواند بدهد.

اگر کاربرد ترمودینامیک غیرممکن بودن واکنش را مشخص نماید بهیچ وجه جایز نیست که خود را بی‌جهت معطل کرده و آن واکنش را به مرحله تجربه بگذاریم زیرا نتیجه عمل غیرممکن بودن واکنش است که قبل از ترمودینامیک پیش‌بینی نموده بود، ولی بر عکس اگر ترمودینامیک امکان انجام واکنشی را نشان دهد آن واکنش حتماً انجام خواهد پذیرفت و باید به کمک تجربه راه رسیدن را دریافت. مثال جالبی در این مورد تبدیل گرافیت به الماس

است که ترمودینامیک امکان انجام واکنش را پیش‌بینی کرده اگر چه تجربه بارها با عدم موقوفیت رو برو شده با وجود این تهیه الماس از گرافیت عملی است ممکن و همین اواخر عده‌ای از دانشمندان توانستند در دمای بسیار زیاد و تحت فشارهای خیلی زیاد گرافیت را تبدیل به الماس نمایند و این نمونه‌ای از صحت پیش‌بینیهای ترمودینامیک است.

تصویف سیستمهای ترمودینامیکی با دادن ارزشهایی به مقادیری که تابع حالت نامیده می‌شوند انجام می‌گیرد. تابع حالت از خواص سیستمی است که دارای ارزش مشخص برای هر حالت است و مستقل از روش رسیدن به این حالت می‌باشد. فشار و دما و حجم تابع حالت هستند. پنج تابع حالت دیگر نیز وجود دارند که در ترمودینامیک بسیار با اهمیت هستند. توابع حالت دو خاصیت جالب دارند این دو خاصیت نقش بسیار مهمی در استدلالات ترمودینامیکی دارند و ما آنها را در طی مثالی تفسیر می‌کنیم.



در تغییرات همدما (Isothermal) انبساط ایک گاز ایده‌آل تراًم با نزول فشار است به نحوی که حاصل‌ضرب $P \cdot V$ در حالت آغازی و پایانی باهم برابر است.

خاصیت اول - تابع حالت در مورد هر مول گاز به صورت $\frac{RT}{V} = P$ بیان می‌شود اگر ارزشهای V و T مشخص باشند ارزش تابع حالت سوم که فشار باشد مشخص می‌شود یا به عبارت دیگر توابع حالت با روابطی با یکدیگر مربوط هستند. مثلاً اگر ارزش دو تابع حالت در دست باشند ارزش تابع حالت دیگر به دست خواهد آمد.

خاصیت دوم - عبارت از استقلال توابع حالت نسبت به ترتیب (جو $1 = P_1 = 10$ atm و $T_1 = 273$ کلوین) باشند و در اثر تغییری که در درون سیستم بوجود آمده ارزش آنها به ترتیب به (جو $2 = P_2 = 1$ atm و $T_2 = 273$ کلوین) تغییر یابد می‌توان نوشت:

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 9 \text{ atm}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = -17/9 \text{ litre}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 273 \text{ K}^\circ$$

(Δ یعنی همیشه ارزش اولیه هر مقدار باید از ارزش پایانی آن مقدار تفرق شود مثلاً):

$$\Delta P = P_f - P_i = P_2 - P_1$$

(P_f و P_i به ترتیب عبارتند از فشارهای پایانی و فشار آغازی سیستم). مفهوم عبارت فوق اینست که تغییرات در توابع حالت به راه طی شده بستگی ندارد، مثلاً مهم نیست اگر فشار در ضمن تغییرات از یک به ۱۰۰ جو برسد و یا حجم به ۰/۲۲۴ لیتر تقلیل یابد و سپس ارزش حالت پایانی یعنی به ترتیب ۱۰ جو ۰/۴۸ لیتر را پیدا نماید. منحصرآ ارزشهای آغازی و پایانی این توابع مورد نظر ترمودینامیک است نه حالت حد واسط، بنابراین توابع حالت مستقل از راه طی شده به وسیله سیستم هستند.

این خواص اگرچه بظاهر خیلی معمولی و ساده می‌آید ولی بسیار قابل اهمیت هستند. مقادیری که ارزشهای آنها تابع تغییرات وارد است، تابع حالت نیستند: مثلاً فاصله دو نقطه در روی زمین مقدار ثابتی است که ارزش آن تابع مختصات آن دو نقطه است ولی مسافت طی شده به وسیله یک مسافر تابع راهی است که مسافر انتخاب نموده، بنابراین فاصله بین دو نقطه تابع حالت و حال آنکه مسافت طی شده به وسیله مسافر تابع حالت نیست.

Work and Haet (b)

در مکانیک کار عبارتست از حاصلضرب نیرو در تغییر مکان:

$$W = F \times r$$

که در آن F عبارتست از نیروی ثابت وارد شده در جهت تغییر مکان. کار وسیله‌ای برای تغییر انرژی سیستم مکانیکی است. اگر جرم m را به اندازه ارتفاع h از زمین بلند کنیم مخالفتی است که با شتاب ثقل (g) کرده‌ایم، در این حالت کار عبارتست از $W = mg \times h$ زیرا نیروی وارد به جرم m برای اینکه در ارتفاع h قرار گیرد برابر mg است در این حالت انرژی پتانسیل جرم m از ارزش قراردادی صفر در سطح زمین به مقدار mgh صعود کرده است.

اگر به یک ذره با جرم m شتاب ثابتی برابر با a در فاصله t اعمال کنیم کار انجام شده بر روی ذره عبارتست از:

$$W = ma(r_2 - r_1)$$

$$r_2 - r_1 = \left(\frac{V_2 + V_1}{2} \right) t$$

که در آن $\frac{V_2 + V_1}{2}$ عبارتست از سرعت متوسط بین فاصله $(r_2 - r_1)$ و 0 عبارتست از زمانی که ذره این فاصله را طی کرده است، به نحوی که خواهیم داشت:

$$\Delta V = V_2 - V_1 = at$$

$$a = \frac{\Delta V}{t} = \frac{(V_2 - V_1)}{t}$$

$$W = ma(r_2 - r_1) = m \frac{(V_2 - V_1)}{t} \times \left(\frac{V_2 + V_1}{2} \right) t$$

$$W = \frac{mV_2^2}{2} - \frac{mV_1^2}{2}$$

$$W = dEc$$

عبارت طرف راست تساوی فوق عبارتست از انرژی جنبشی نهایی ذره منهای انرژی جنبشی اولیه‌اش، پس می‌توان گفت کار عبارتست از تغییرات انرژی جنبشی.

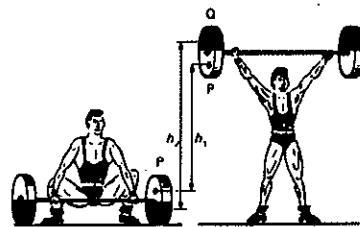
شکل بسیار جالب و مهمتر کار عبارتست از تغییرات حاصله از تغییرات فشار و حجم.

شکل (۱۰-۱) استوانه‌ای را نشان می‌دهد که در آن گازی به وسیله پیستونی نگهداری شده است، انساط گاز مقاومتی است علیه نیروی خارجی F_{ex} بنحوی که می‌توان نوشت:

$$P = \frac{F}{A}$$

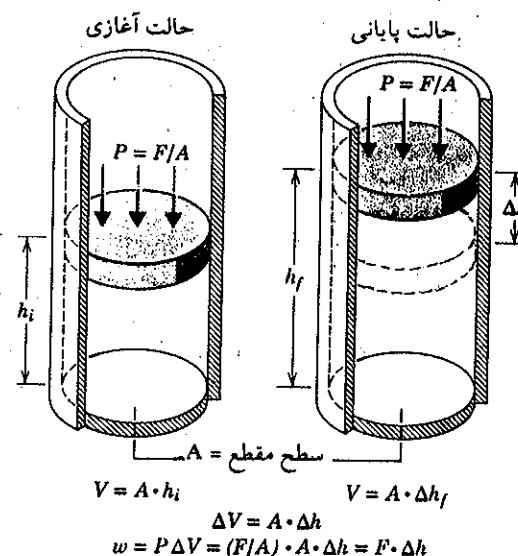
که در آن F نیروی خارجی و A سطح مقطع استوانه است. حجم گاز درون استوانه برابر با سطح مقطع استوانه ضرب در ارتفاع h : ($V = Ah$) است. موقعی که گاز انساط پیدا می‌کند و استوانه را به عقب می‌زند A تغییر پیدا نکرده ولی بر عکس h تغییر می‌نماید. بنابراین حجم تغییر یافته عبارتست از حالت پایانی منهای حالت آغازی.

$$\begin{aligned} \Delta V &= V_f - V_i \\ &= Ah_f - Ah_i \\ &= A(h_f - h_i) = A(\Delta h) \end{aligned}$$



کار عبارتست از حاصلضرب نیرو در تغییر مکان

$$W = m \cdot g \cdot h$$



شکل (۱۰-۱) انبساط یک گاز در مقابل نیروی خارجی

حاصل ضرب فشار در حجم تغییر یافته عبارت است از:

$$P \Delta V = \frac{F}{A} A(\Delta h) = F \Delta h$$

این رابطه نشان می‌دهد که تغییرات حجم در فشار معادل با نیرو در تغییر مکان است یعنی: $W_{surroundings} = P \Delta V$ در این حالت کار انجام شده به وسیله پیستون مثبت است یعنی حوالی انرژی کسب کرده ولی بر عکس سیستم به اندازه کار انجام داده انرژی از دست داده است $W_{system} = -P \Delta V$

در فصل چهارم گفته شد که حاصل ضرب PV بر حسب انرژی بیان می‌شود یک لیتر در یک آتمسفر معادل با $10^{13} \times 10^9$ ارگ و یا $101/3$ ارگ و چون $4/18$ ژول و $101/3$ ژول معادل یک کالری است لذا در این تحول سیستم به اندازه $101/3$ ژول و یا $22/2$ کالری انرژی از دست داده و حوالی همین مقدار انرژی کسب کرده است به نحوی که حاصل این تحول معادل با صفر می‌شود

$$\Delta E = (\text{حوالی}) + (\text{سیستم}) = 0$$

اگر تحول سیستم همراه با تراکم باشد کار اعمال شده بر روی سیستم سبب بالا بردن انرژی درونی مولکولهای گاز می‌شود مثال زیر مطلب را بهتر تشرییع می‌کند.

تمرین (۱۰-۱) گاز محبوس شده در استوانه بسته شده بوسیله پیستونی متحرک مطابق شکل (۱۰-۲) را مجسم کنید. سطح پیستون S و وزن آن $F_1 = m_1 g$ می‌باشد. سطح فوچانی پیستون در خلاء قرار دارد واردہ بر گاز و V_1 و V_2 حجم گاز در حالت آغازی و پایانی است. بنحوی که فشار جو تأثیری بر روی گاز موجود در استوانه ندارد.

حل:

(الف) فشار p گاز را حساب کنید.
ب) بر روی پیستون وزنه دیگری به جرم m_2 و وزن $F_2 = m_2 g$ قرار مجموع حاصله از برخورد مولکولهای گاز در حالت تعادل برابر با وزن می‌دهیم.

$$\delta W = (F_1 + F_2) \cdot \delta x \quad \text{لذا:} \quad \bar{u}^2 = 1$$

کار اعمال شده بر سیستم مثبت است زیرا حجم گاز به اندازه δx نقصان یافته و معادلات ریاضی آن چنین نوشته می‌شود $\delta V = -S \cdot \delta x$ (و چون حجم کاهش یافته $\Rightarrow \delta V < 0$) $\Rightarrow (\delta x > 0)$ بنابراین کار اعمال شده عبارتست از: $\frac{F_1 + F_2}{S} \delta V = - (F_1 + F_2) \cdot \frac{\delta V}{S}$ و چون $\frac{F_1 + F_2}{S}$ معرف نیروی وارد بر واحد سطح است لذا می‌توان آنرا فشار خارجی P_{ext} دانست و از آنجا: $\delta W = -P_{ext} \delta V$.

حجم گاز در آغاز V_1 بوده و بعد از نهادن وزنه F_2 مبدل به V_2 شده است لذا در حین این تحول کار وارد سده بر روی گاز عبارتست از:

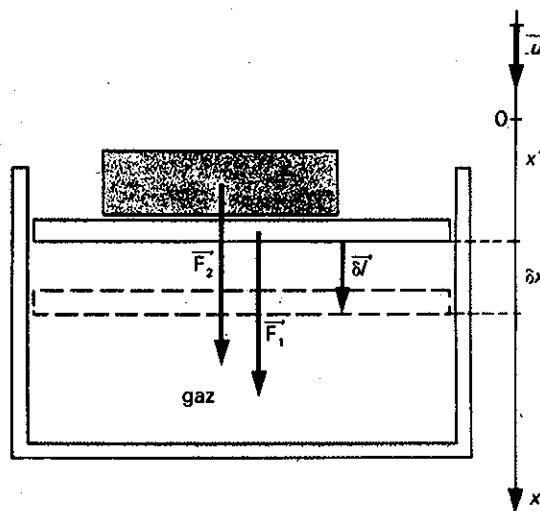
$$W = \sum_{V_i \rightarrow V_f} \delta W = \sum_{V_i \rightarrow V_f} -P_{ext} \delta V$$

و چون مقدار فشار خارجی P_{ext} ثابت است:

$$W = -P_{ext} \cdot \sum_{V_i \rightarrow V_f} \delta V$$

$$W = -P_{ext} \cdot (V_f - V_i)$$

در این رابطه P_{ext} بر حسب پاسکال و حجم بر حسب متر مکعب است، لذا W بر حسب ذول خواهد بود. اعمال این کار بر مولکولهای گاز واقع در استوانه سبب بالارفتن انرژی درونی مولکولها و یا تحرک حرارتی آنها و در نتیجه دمای ماکروسکوپی مجموعه اندماها یا مولکولها بالا می‌زود.



شکل (۱۰-۲) تراکم گاز در اثر نیروی خارجی

ب) در اثر افزایش وزنه F_2 تعادل اولیه به هم خورد و پیستون به اندازه δl به سوی پایین رانده می‌شود. در اثر این تغییر محل کار انجام شده در اثر وزن مجموع $\vec{F}_1 + \vec{F}_2$ برابر است با $\delta l \cdot \bar{u}$. $\delta W = (F_1 + F_2) \cdot \delta l$ مطابق با انتقال برروی محور x به سوی پایین است و بردار آن معروف واحد این انتقال می‌باشد.

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 = F_1 \cdot \bar{u} + F_2 \cdot \bar{u} = (F_1 + F_2) \cdot \bar{u}$$

$$\rightarrow \delta l = \delta x \cdot \bar{u}$$

معادلات فوق در واقع موقعی صادق است که فشار درونی گاز ثابت باشد.

برای تغییرات (حجم - فشار) در حالت عمومی که فشار گاز ثابت نیست می‌توان کار را با در نظر گرفتن تغییرات بینهایت کوچک حجم dV محاسبه کرد.

$$dW = P_{ex} \times dV$$

در زمان این تغییر حجم بسیار کوچک، فشار P_{ex} تقریباً ثابت مانده است بنابراین کار انجام

گرفته عبارتست از:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} \times dV$$

اگر فشار خارجی در مدت انبساط ثابت باشد می‌توان نوشت:

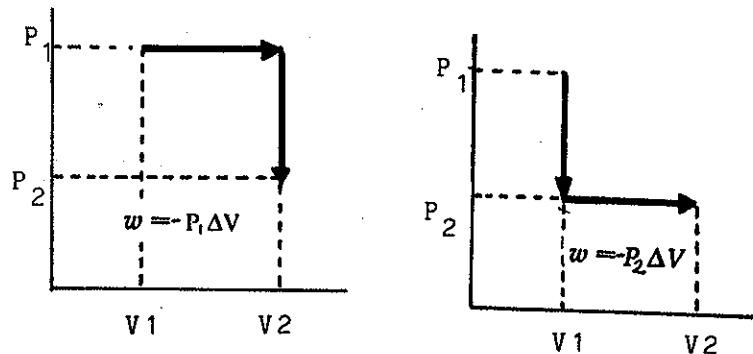
$$W = P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{ex} (V_2 - V_1) = P_{ex} \times \Delta V$$

باید در نظر داشت که این فشار خارجی است که برای محاسبه کار مورد استفاده قرار می‌گیرد، فشار داخلی هرچه می‌خواهد باشد. بنابراین اگر سیستم به خارج از محیط خود به وسیله نیرویی مربوط نباشد کاری تولید نخواهد شد. در واقع اگر این نیرو صفر باشد کار

پیستون می‌باشد.

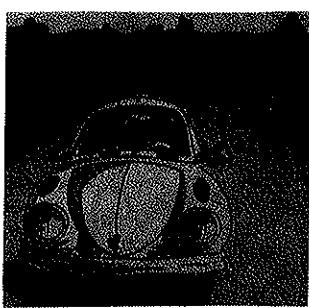
مکانیکی سیستم صفر است.

رابطه $W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$ نشان می‌دهد که کار انجام شده تابع نحوه تغییر حجم از V_1 به V_2 است. بنابراین شکل (۱۰-۳) دو روش برای تغییر حالت $P_1 V_1$ به $P_2 V_2$ وجود دارد.



شکل (۱۰-۳) کار انجام شده با عبور از حالت آغازی برای رسیدن به حالت پایانی که تابع راه طی شده است.

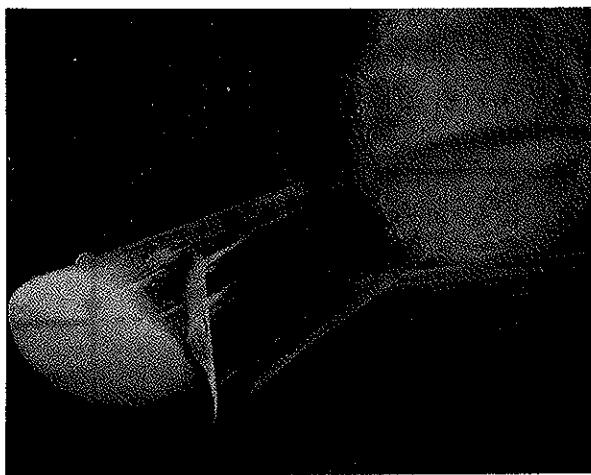
در شکل (a) ابتدا حجم را از V_1 به V_2 در فشار ثابت P_1 تغییر می‌دهیم و سپس فشار را از P_1 به P_2 انتقال می‌دهیم (در حجم ثابت V_2) و حال آنکه در شکل b ترتیب این تغییرات را عرض می‌نماییم به این ترتیب که ابتدا فشار را از P_1 به P_2 در حجم ثابت می‌رسانیم و سپس در فشار ثابت حجم را از V_1 به V_2 تغییر می‌دهیم. سطح منحنیهای فوق مقدار کار انجام شده را نمایش می‌دهد. بنابراین متوجه می‌شویم که کار انجام شده بستگی به مسیر تغییرات دارد یعنی در واقع کار یک تابع حالت نیست زیرا ارزش آن بستگی به راه طی شده دارد.



در سرآشیبی برای کم کردن سرعت مجبور به ترمز کردن هستیم، در اثر این عمل لنتهای ترمز گرم می‌شوند یعنی انرژی مکانیکی تبدیل به انرژی گرمایی شده است.

(ب) تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی گرمایی
خودرویی که از گردنهای با شبیه نسبتاً زیاد با سرعت ثابت پایین می‌آید، سعی دارد تا انرژی جنبشی (ϵ_c) خود را ثابت نگه دارد. بنابراین انرژی پتانسیلش (ϵ_p) نزول می‌کند زیرا انرژی مکانیکی عبارتست از: $\epsilon_p + \epsilon_c = E$. بنابراین انرژی مکانیکی در حین پایین آمدن تنزل می‌کند ولی راننده برای ثابت نگه داشتن انرژی جنبشی خود مجبور به ترمز کردن می‌باشد لذا به ناچار لنتهای ترمز گرم می‌شوند. یعنی اصطکاک از یک سو انرژی جنبشی را کم می‌کند و از سوی دیگر لنتهای ترمز را گرم می‌کند و این تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی گرمایی است. نمودار بهتر این تبدیل در موقع برگشت سفینه فضایی به زمین و برخورد آن با جو زمین است که در شکل (۱۰-۴) نمایش داده شده است. یک سفینه فضایی موقعی که وارد در جو زمین می‌شود در اثر اصطکاک دمای سطح خارجی اش به طور قابل ملاحظه‌ای بالا می‌رود.

در این برخورد انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل سفینه توأم کاهش می‌یابند. برای جلوگیری از متلاشی شدن سفینه سپر حرارتی در جدار خارجی آن قرار داده‌اند موقع فرود آمدن و برخورد سفینه با جو زمین این سپر در اثر حرارت زیاد تصعید می‌شود. در هر کدام از این دو حالت تغییرات نزول انرژی مکانیکی به علت اصطکاک است که



شکل (۱۰-۴) عکسی از سفینه فضایی در موقع برشورده با جو زمین هاله‌ای که در خارج از آن مشاهده می‌شود بخار حاصل از تصنید سبز حرارتی آنست.

آنرا می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\epsilon_c(2) - \epsilon_c(1) = W_{\text{کوش}} \quad \text{استنادی}$$

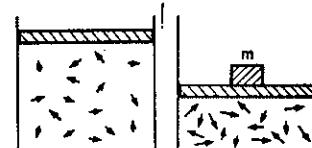
$$\epsilon_c(2) - \epsilon_p(1) = \epsilon_p(2) - \epsilon_c(1) = W_{\text{کوش}} \quad \text{استنادی}$$

$$\epsilon_c(2) - \epsilon_c(1) < W_{\text{کوش}} \quad \text{استنادی}$$

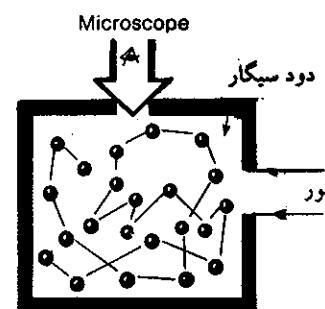
در مورد خودرو چون سعی دارد انرژی جنبشی ثابتی داشته باشد $\epsilon_c(1) = \epsilon_c(2)$ لذا این انرژی پتانسیل است که تبدیل به گرمایی شود و لنت‌های ترمز را گرم می‌کند $\epsilon_p(2) < \epsilon_p(1)$ به کمک شکل (۱۰-۲) دیدیم که افزایش وزنه F_2 سبب فشرده شدن گاز و کم شدن حجم آن در درون استوانه می‌شد. اگر استوانه آدیباپتیک (بدون مبادله گرمایی) و گاز تک اتمی و خیلی نزدیک به گاز ایده‌آل باشد دمای درونی گاز بالا خواهد رفت و همانطور که در فصل چهارم مطالعه شد افزایش دما سبب بالارفتن تحرک بی‌نظم اتمهای گاز می‌شود. هر قدر وزنه بیشتر باشد کار بیشتری اعمال شده و دما بالاتر و درنتیجه تحریک حرارتی اتمها بیشتر خواهد بود.

افزایش دما که در مقیاس ماکروسکوپی مشاهده می‌شود، در حقیقت یک خصلت میکروسکوپی است که به صورت یک متغیر حالت ماکروسکوپی جلوه گرمی شود. کاری که به گاز اعمال کردیم باعث تحریک حرارتی اتمهای گاز و درنتیجه بالارفتن انرژی جنبشی متوسط مولکولها یعنی $\frac{3}{2}KT = \frac{mc^2}{2}$ شد. بنابراین بهتر است که این افزایش انرژی را به صورت تغییرات انرژی درونی گاز نمایش دهیم یعنی: $W = \Delta U$.

کار تنها وسیله‌ای برای انتقال انرژی به سیستمهای مکانیکی و یا شیمیایی نیست بلکه به کمک انتقال حرارت و یا تابش پرتوها و یا هدایت می‌توان انرژی درونی سیستمهای حقیقی را بالا برد. قبل از گرمایی ماده سیال می‌دانستند ولی باید گفت که گرمای ماده نبوده بلکه آن نیز مانند کار وسیله‌ای برای تبدیل انرژی سیستم است و ژول بود که این عقیده را ثابت کرد و



امنهای گاز در دو حالت تحریکی متفاوت. افزایش فشار تحریک اتمها را بیشتر می‌کند.



دلیل واضحی بر تحریکات درونی مولکولها یا اتمهای گازی حرکات Brownian می‌باشد که به کمک دود سیگار و میکروسکوب می‌توان آنرا آشکار نمود.

نشان داد که خواه در اثر افزایش دما و خواه با اعمال کاری در روی یک سیستم می‌توان تغییر مشابهی در آن به وجود آورد.

در تمرین (۱۰-۱) به جای قرار دادن وزنه دوم بر روی گاز پیستون را ثابت نگه داشته و در حجم ثابت گاز را گرم می‌کنیم در این حال نیز حرارت داده شده به سیستم باعث افزایش تحریک حرارتی اتمهای گاز و در نتیجه بالا رفتن انرژی جنبشی انتقالی ذرات گاز می‌شود و در این حال نیز تغییرات انرژی درونی گاز $Q = \Delta U$ است که در آن $Q = 18\text{ J}$ مقدار گرمای منتقل شده به اتمهای گاز است یعنی مقدار حرارتی برابر با یک کالری همیشه تغییر حالتی مشابه تغییر حالت به وجود آمده در اثر $4/18\text{ J}$ کار ایجاد می‌نماید ($4/18\text{ J} = 1\text{ کالری}$). به طور کلی کار و یا گرمای و یا هردو سبب تغییراتی در انرژی درونی گاز می‌شوند که می‌توان آنرا به صورت کلی $W + Q = \Delta U$ نشان داد.



ژول فیزیکدان مشهور انگلیسی بینانگذار تبدیلات مکانیکی به حرارتی و بلعکس و نیز بینانگذار تبدیلات الکتریکی به حرارت به نام قانون ژول است.

اگر $W + Q > 0$, درونی سیستم بوسیله عوامل خارجی افزایش یافته است.
اگر $W + Q < 0$, درونی سیستم کاهش یافته و این سیستم است که به محیط خارج کار و یا گرمای و یا پرتو منتقل کرده است.
کار و گرمای تابع حالت نبوده زیرا همانطور که گفته شد می‌توان تغییر حالت در سیستم را خواه به کمک گرمای و خواه به کمک کار ایجاد نمود.

$$W = -P_{ex}(V_1 - V_0)$$

که در آن P_{ex} مجموع فشار خارجی اعمال شده بر روی این سیستم است که می‌توان به طریق زیر آنرا حساب نمود. فشار اولیه گاز P_0 بوده و بعد از قرار دادن جرم M به وزن Mg فشار داخلی به اندازه $\frac{Mg}{S}$ افزوده خواهد شد پس می‌توان نوشت:

$$P_{ex} = P_0 + \frac{Mg}{S}$$

$$P_{ex} = 10^5 + \frac{40 \times 10}{20 \times 10^{-4}} = 3 \times 10^5 \quad \text{پاسکال}$$

حجم نیز در این حالت تغییر کرده است که به کمک رابطه تابع حالت با یکدیگر می‌توان نوشت:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}$$

$$V_1 = V_0 \frac{P_0}{P_1} \cdot \frac{T_1}{T_0}$$

همان فشار مجموع خارجی است که 3×10^5 پاسکال محاسبه نمودیم بنابراین:

$$V_1 = 1 \times \frac{10^5}{3 \times 10^5} \times \frac{540}{300} = 0.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

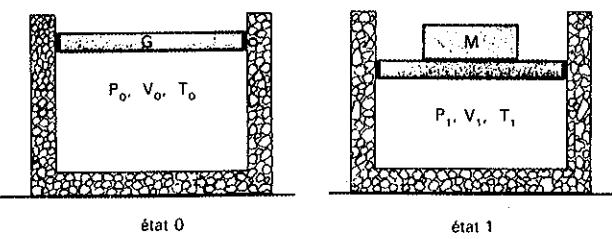
$$\Delta U = W = -P_{ex}(V_1 - V_0)$$

$$\Delta U = -3 \times 10^5 (0.6 - 1) = -120 \text{ J}$$

یعنی با قرار دادن وزنه M انرژی درونی مولکولهای گاز به اندازه

۱۲۰ ژول افزایش می‌یابد.

تمرین (۱۰-۲) یک گاز کامل در استوانه‌ای با پیستون متحرك به سطح مقطع $S = 20 \text{ cm}^2$ مطابق شکل (۱۰-۵) وجود دارد. حالت ابتدایی گاز با $P_0 = 10^5$ پاسکال و حجم $V_0 = 1 \text{ لیتر}$ و دمای $T_0 = 300^\circ\text{C}$ درجه مطلق (K°) مشخص می‌شود. پیستون و جدار استوانه آدیباپتیک می‌باشند. بر روی استوانه وزنی به جرم 40 کیلوگرم قرار می‌دهیم. دماستخ درونی بعد از این تحول 540°C درجه مطلق را نمایش می‌دهد. تغییرات انرژی درونی سیستم را حساب کنید. نیروی گرانش را معادل با $g = 10 \text{ m/sec}^2$ درنظر بگیرید.

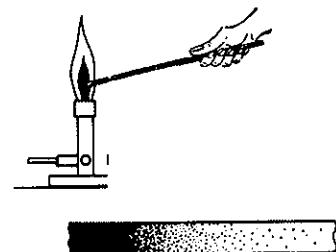


شکل (۱۰-۵) تغییر حالت در اثر افزایش جرم M

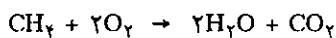
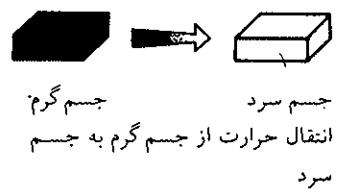
حل: همانطور که گفته شد تغییرات انرژی درونی معادل با $\Delta U = W + Q$ است و چون چدار خارجی استوانه آدیباپتیک می‌باشد بنابراین گاز با خارج مبادله حرارتی ندارد پس $Q = 0$ و کار اعمال شده بر روی سیستم معادل با:

پ) رسانایی و تبادل گرمایی

انتهای میله فلزی را به وسیله چراغ گازی گرم می‌کنیم چند لحظه بعد میله آنقدر گرم می‌شود که قادر به گرفتن آن در دست نیستیم. میله فلزی گرمای شعله چراغ را منتقل می‌کند. انتشار گرمای با وسیله میله فلزی نتیجه حرکات نوسانی اتمهای فلز یا در واقع تحریکات حرارتی اتمهای تشکیل دهنده آن است. این مبادله را رسانایی گرمایی گویند. آزمایش نشان می‌دهد موقعی که دو جسم به دمای متفاوت را کنار یکدیگر قرار می‌دهیم انتقال گرمای از جسم گرم به جسم سرد انجام می‌گیرد و عمل عکس آن هرگز ممکن نیست. با وجود این باید گفت که هیچ سیستمی مخزن گرمایی نیست و یا به عبارت دیگر گرمای انبار شدنی نیست. در واقع انرژی درونی سیستم است که ذخیره کار، گرمای و یا انتشار پرتوها است. عبارت عامیانه منبع گرمایی کاملاً غلط و قابل انتقاد می‌باشد. زیرا گرمای وسیله بخصوصی برای انتقال انرژی درونی سیستم‌ها به یکدیگر می‌باشد. کار و یا انتشار پرتو نیز وسائلی برای انتقال انرژی درونی سیستم‌ها می‌باشند. شعله چراغ گاز نیز وسیله‌ای برای انتقال انرژی از جسمی به جسم دیگر است. شعله حاصل از امتزاج گازهایی است با دمای بالا و نتیجه تغییرات شیمیایی در انرژی درونی مواد سوختنی یعنی اکسیژن و متان است.

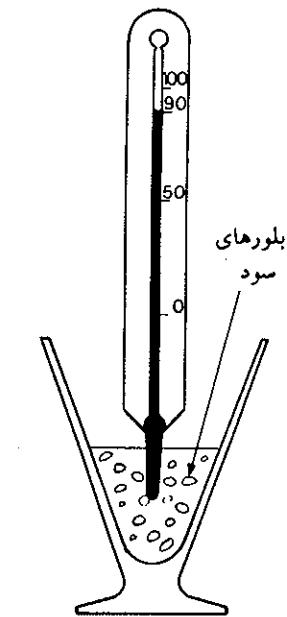


انتقال حرارت در میله فلزی که در اثر تحریکات درونی اتمهای فلز است.



پیوند اتمهای در حالت آغازی و حالت پایانی یکسان نیست. در اینجا تبدیل انرژی پتانسیل در حالت میکروسکوپی بین مولکولهای متان و اکسیژن برای تبدیل به مولکولهای آب و دی اکسید کربن است. انرژی جنبشی میکروسکوپی، تحریکات گرمایی به وجود آورده و نتیجتاً به صورت شعله با دمای بالا در حالتی ماکروسکوپی جلوه گر می‌شود و همین گرمای اتمهای میله فلزی منتقل شده و حالت میکروسکوپی و غیر قابل رویت اولیه خود را به دست می‌آورند به نحوی که فقط در موقع سوزش دست، شما این انتقال را حس می‌کنید.

انحلال بلورهای سود در آب نیز نوعی انتقال گرمایی است. زیرا انرژی واکنشهای میکروسکوپی انحلال سود در آب باعث تحریکات گرمایی مولکولهای آب شده که به کمک دماسنجد در حالت ماکروسکوپی آشکار می‌شود و با چشم می‌بینیم که سریعاً بعد از انحلال سود در آب، جیوه در داخل دماسنجد بالا می‌رود افزایش حجم جیوه در داخل دماسنجد نیز نموداری از تحریکات درونی اتمهای جیوه و افزایش انرژی درونی اتمهای آن است که در لوله مویین قابل رویت می‌شود.

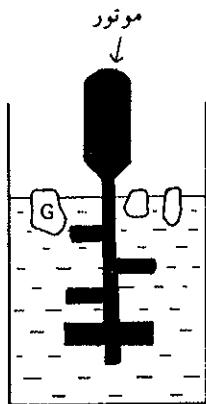


انحلال سود در آب نوام با افزایش دمای آب یعنی افزایش انرژی درونی مولکولهای آب و اتمهای جیوه در درون دماسنجد است.

۸) تبدیل کار به گرمای

در تمرین (۱۰-۲) چگونگی انتقال کار به گرمای را بروی مولکولهای گاز مطالعه کردیم و دیدیم که با افزایش وزنهای بروی پیستون دمای درونی مولکولهای گاز بالا می‌رود. روش‌های مکانیکی دیگر نیز می‌توانند همین عمل را انجام بدنهند مثلًا بهمزنی که برای مخلوط کردن مایعات به کار برده می‌شود می‌تواند نوعی انتقال کار بوسیله موتور بهمزن به داخل محلول باشد. اصابت پره‌های بهمزن قادر به بالابردن انرژی درونی مولکولهای مایع است. بنابراین انرژی مکانیکی را تبدیل به انرژی گرمایی نموده‌ایم و برای اندازه‌گیری کار اعمال شده به درون مایع، کافیست مشخصات موتور و زمان پهمزن را بشناسیم. کار اعمال

شده به مولکولها برابر خواهد بود با $M \cdot \dot{m} \cdot \delta W = M \cdot \dot{m} \cdot \delta H$ که در آن δH زمان بهم‌زدن مایع و \dot{m} سرعت چرخش و M گشتاور موتور است.



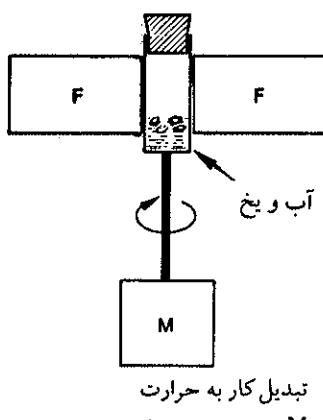
بهم‌زدن الکتریکی در داخل مخلوط آب و بخار

(b) ترازنامه انرژی - اصل بقاء انرژی
به عنوان مثال سیستم آب و بخار را از صفر درجه سانتیگراد (حالت آغازی) با سه روش مختلف تبدیل به سیستم آب ۲۰ درجه سانتیگراد (حالت پایانی) می‌کنیم

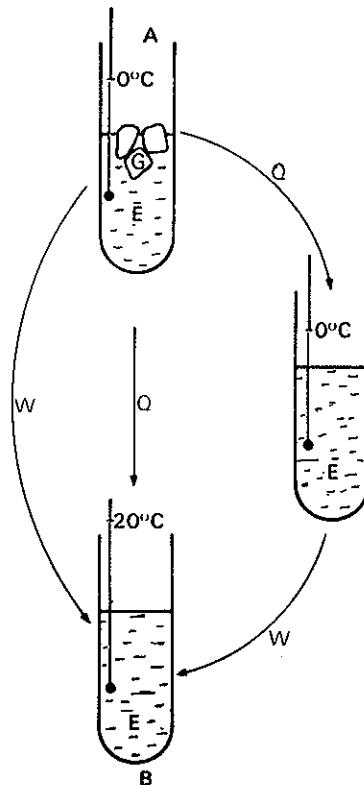
- در لوله‌ای مخلوط آب و بخار را می‌توان به وسیله کار مکانیکی مثلًا با ترمز کردن بهم‌زدن الکتریکی در داخل محلول به حالت پایانی یعنی آب ۲۰ درجه سانتیگراد رساند. کار اعمال شده بر این سیستم عبارتست از $\alpha = 2\pi Nt = M \cdot \dot{m} \cdot \delta H$ بسامد چرخشی موتور و زمان لازم برای این تبدیل).

- باز همین تحول به کمک چراغ گازی انجام می‌گیرد. در این حالت Q_2 مقدار گرمای منتقل شده به سیستم برای تبدیل حالت از مرحله ابتدایی به حالت پایانی است.

- بینهای موجود در ظرف را با حرارت دادن به کمک چراغ گازی ذوب کرده و به آب صفر درجه می‌رسانیم سپس با کار مکانیکی بهم‌زدن آب را به ۲۰ درجه سانتیگراد می‌رسانیم در این حال $Q_3 + W_1$ مقدار گرمای و کار منتقل شده به سیستم است. شکل (۱۰-۶) خلاصه



تبدیل کار به حرارت
موتور بهم‌زدن = $M \cdot \dot{m} \cdot \delta H = F \cdot W$



شکل (۱۰-۶) تغییر حالت سیستم آب و بخار به روش‌های مختلف A مخلوط آب و بخار (حالت آغازی)، B آب ۲۰°C (حالت پایانی)

اعمالی را که بر سیستم وارد شده تالاژ حالت آغازی به حالت پایانی بر سر داشتن می‌دهد. با وجود آنکه راههای مختلفی را انتخاب نمودیم ولی تغییرات انرژی درونی سیستم یکی است.

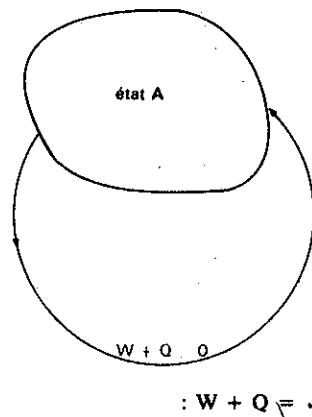
$$\Delta U = W_1 = Q_1 = Q_1 + W_1 > 0$$

تبديلات استوانهای

اگر حالت آغازی و پایانی سیستم یکی باشد تحوالات انجام شده را تبدلات استوانهای مسدود گویند. در این حال قبول می‌کنیم که مجموعه انرژی سیستم تغییر نکرده است، یعنی $\Delta U = 0$. حتی اگر کاری به سیستم اعمال شده و سیستم به اندازه کار گرفته گرما پس داده باشد و بالعکس.

$$\Delta U = W + Q = 0 \Leftrightarrow W = -Q$$

این رابطه نوعی برابری بین کار و گرما را مشخص می‌کند.



تحول استوانهای مسدود

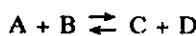
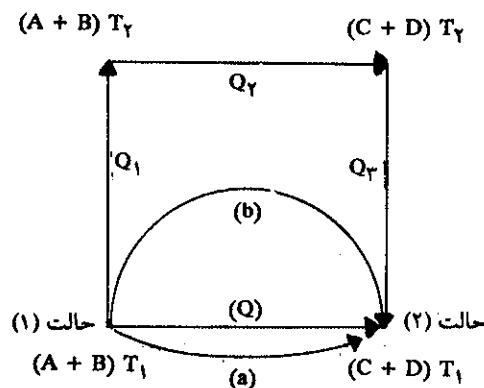
۱۰-۲ اصل اول ترمودینامیک

The first law of thermodynamics

مقدمه: نتیجه بحث فوق این است که فهمیدیم اختلاف مهمی بین گرما و کار از یک سو و انرژی از سوی دیگر وجود دارد. گرما و کار پدیده‌ها و یا اعمالی هستند که به ازاء آنها انتقال یا تغییر دما در سیستم به وجود می‌آید و حال آنکه بر عکس انرژی عبارتست از خاصیتی که ما می‌توانیم به یک حالت ساده تعادل نسبت دهیم. بنابراین انرژی باید یک تابع حالت باشد. این عقیده با درنظر گرفتن انرژی سیستم‌های مکانیکی ساده برای ما روشن شد. حال می‌خواهیم بدانیم که آیا یک ماده شیمیایی را نیز می‌توان مجموعه‌ای از سیستمهای مکانیکی ساده تصور نمود؟ آیا ممکن است به چنین سیستمی یک انرژی درونی نسبت دهیم به نحوی که این انرژی تابع حالت باشد؟

برای جواب به سؤال فوق عناصر یا ترکیبات A و B را به روش‌های مختلف تبدیل حالت می‌دهیم. مثلاً ابتدا جسم B و A را در دمای T_1 با دادن گرما و یا گرفتن گرما، از آن مبدل به ترکیبات C و D در همان دما می‌نماییم. و یا اینکه ابتدا ترکیبات A و B را از دمای T_1 به T_2 برده و سپس باهم ترکیب نموده اجسام C و D را در دمای T_2 بدست می‌آوریم، حال با سرد کردن اجسام C و D به دمای T_1 می‌رسیم. چون انرژی تابع حالت است لذا جمع جبری انرژی‌های مصرف شده یا گرفته شده از راه طولانی Q_1 و Q_2 که آنرا راه (b) می‌نامیم برابر با انرژی‌های مصرف شده یا گرفته شده در راه (a) است یعنی:

$$\Delta U_a = \Delta U_b$$



شکل (۱۰-۷) راههای ممکن برای واکنش

و این باید حقیقتاً درست باشد زیرا تغییرات یک تابع حالت مستقل از حالات حد واسط است. ولی فرض کنیم که انرژی تابع حالت نباشد و مثلاً فرض کنیم $\Delta U_b > \Delta U_a$. است. نتیجه این فرض چیست؟ در چنین حالتی می‌توان راهی برای تهیه انرژی مجسم نمود. مثلاً می‌توانیم سیستم را در حالت یک با طی راه a به حالت ۲ برده یعنی به سیستم به اندازه

ΔU انرژی بدهیم. سپس می توانیم سیستم را از حالت ۱ به حالت ۲ در این بار راه δ را انتخاب می نماییم. این عمل به ما اجازه می دهد به اندازه $\Delta U_2 - \Delta U_1$ انرژی کسب نماییم. نتیجه این دو عمل کسب مقداری انرژی است بدون اینکه سیستم تغییری نموده باشد. پس چرا بشر از این راه ساده برای کسب انرژی استفاده نمی کند؟ در حقیقت تجارب بسیاری در این مورد بعمل آمده و همه با عدم موفقیت توأم بوده اند، تعداد ناکامی در این مورد بحدی بود که از آن اصلی عمومی به نام اصل بقاء انرژی حاصل گشته: انرژی نه می تواند بوجود آید و نه می تواند از بین رود، فقط می تواند تغییر شکل و تغییر محل دهد. به عنوان نتیجه اصل فوق باید قبول کرد که در مثال فوق $\Delta U_2 - \Delta U_1 = Q$ است، یعنی تغییرات انرژی مستقل از راه طی شده بین دو حالت آغازی و پایانی است یا به عبارت دیگر انرژی درونی یک تابع حالت است و این نتیجه مبنی بر دلایل تجربی قانع کننده می باشد. حال اگر به یک سیستم، انرژی به صورت گرمای (Q) اضافه کنیم، چون همیشه باید اصل بقاء انرژی را در نظر داشته باشیم. لذا این انرژی باید به صورت کار ظاهر شود و یا به صورت تغییرات انرژی سیستم باشد یعنی:

$$Q = \Delta U - W$$

این اصل اول ترمودینامیک است و در واقع اصل بقاء انرژی می باشد که عموماً به صورت:

$$\Delta U = Q + W \quad (10-2)$$

نشان داده می شود.

(کار انجام گرفته به وسیله سیستم) + (گرمای داده شده به سیستم) = (تغییرات انرژی درونی)

باید یادآور شد که در ترمودینامیک به گرمای داده شده به سیستم علامت مثبت و نیز به کار انجام شده به وسیله سیستم علامت مثبت را می دهند و این به علت آن است که در اصل ترمودینامیک برای ماشینهای بخار مورد استعمال داشته و در واقع کار حاصل از ماشین مورد توجه بوده است و نیز باید یادآور شویم که گرمای داده شده به سیستم سبب افزایش انرژی درونی و بر عکس کار حاصل سبب نقصان انرژی درونی سیستم می شود، این عیناً در رابطه (10-2) مشخص نمی شود و در گرماسیمی این رابطه را به صورت $W = Q - \Delta U$ در نظر می گیرند.

انرژی نه می تواند به وجود آید و نه می تواند از بین رود، فقط می تواند تغییر شکل و تغییر محل دهد. این حقیقت را اصل بقاء انرژی گویند.

الف) اندازه گیری ΔU

فرض کنیم که در یک پدیده شیمیایی مواد اولیه در ۲۵ درجه سانتیگراد کاملاً تبدیل به فراورده با همان درجه حرارت شود. بنابراین واکنش شیمیایی تغییر حالتی است که در سیستم بوقوع پیوسته و بازاء این تغییر حالت، ΔU باید مقدار مشخصی داشته باشد. ارزش ΔU از این نظر جالب است که اختلاف بین انرژی درونی مواد اولیه و فراورده را تعیین نموده و بخصوص پایداری نسبی مواد اولیه و فراورده واکنش را مشخص می نماید و برای اندازه گیری این مقدار انرژی باید از رابطه (10-2) کمک گرفت.

$$\Delta U = Q - W$$

در حقیقت موقعی که یک واکنش شیمیایی بوقوع می بیوند، کار انجام شده عبارتست از تغییرات فشار و حجم یعنی:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

ولی اگر واکنش در یک ظرف سریسته انجام شود بنحوی که V_1 ثابت باشد.

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

و چون V ثابت است لذا:

$$\Delta U = Q + \dots \quad \Delta U = Q_{(V)}$$

مشاهده می‌کنیم که از نظر مقدار عددی تغییرات انرژی سیستم برابر است با گرمای جذب شده به وسیله سیستم، لذا برای اندازه‌گیری ΔU کافی است که واکنش را در حجم ثابت انجام داده و گرمای جذب شده یا آزاد شده را اندازه‌گرفت.

اگر گرمای آزاد شده باشد $Q_{(V)}$ منفی است در این حالت انرژی درونی سیستم پایین آمده است یعنی در واقع انرژی درونی فراورده‌ها پایین‌تر از انرژی درونی مواد اولیه است.

واکنشهایی که گرمای ایجاد می‌کنند واکنش گرمایانه یا exothermic نامیده می‌شوند ولی بر عکس اگر سیستم گرمای جذب کند در زمان انجام واکنش $Q_{(V)}$ مثبت خواهد بود و ΔU نیز مثبت می‌باشد و معنی آن اینست که فراورده‌ها انرژی بیشتری از مواد اولیه دارند. این نوع واکنشها را گرماخواه یا endothermic گویند.

(ب) آنتالپی Enthalpy

معمولًا واکنشهای شیمیایی در حجم ثابت انجام نمی‌گیرند ولی بر عکس در فشار ثابت یک جو واکنش اتفاق می‌افتد، بنابراین گرمای جذب شده در این حالت برابر با ΔU یا q_V نیست. برای تفسیر آثار گرمایی در موقعی که واکنش در فشار ثابت انجام می‌گیرد ضروری به نظر می‌رسد که تابع حالت جدیدی به فرم زیر تعریف نمود.

$$H = U + PV \quad (10-3)$$

آنالپی H که به وسیله رابطه (10-3) تعریف می‌شود و مطمئناً یک تابع حالت است، زیرا ارزش آن منحصرًا تابع ارزشها U و P و V است و نیز باید یادآور شد که واحد آنتالپی باید بر حسب واحد انرژی بیان شود. تغییرات آنتالپی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = Q - W + \Delta(PV)$$

حال در تغییراتی که در فشار ثابت انجام می‌گیرد می‌توان نوشت.

$$W = P\Delta V$$

$$\Delta(PV) = P\Delta V \quad \text{در فشار ثابت}$$

$$\Delta H = Q - P\Delta V + P\Delta V$$

$$\Delta H = Q(p)$$

در این حالت تغییرات آنتالپی برابر با گرمای جذب شده می‌باشد و نیز می‌توان گفت که برای یک واکنش گرمایشی یا ΔH , Exothermic منفی است. و بر عکس برای یک واکنش گرمابخواه یا ΔH Endothermic مثبت است. اختلاف موجود بین ΔH و ΔU چیست؟

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

برای واکنشهای بین مایع و جامد تغییرات حجم ناچیز است، به نحوی که اگر واکنش در فشار کم انجام گیرد $\Delta(PV)$ ناچیز بوده بنا براین:

$$\Delta H = \Delta U$$

ولی از طرف دیگر اگر در واکنش گاز حاصل شود ΔU متفاوت از ΔH خواهد شد، چون برای گاز کامل داریم:

$$PV = nRT$$

$$\Delta(PV) = \Delta nRT$$

که در آن n تغییرات تعداد مولهای گاز حاصل از واکنش شیمیایی در دمای ثابت T است:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta U = 6019/2 - (-0/162) = 6019/26$$

تمرين (۴) برای واکنش $CO \rightleftharpoons \frac{1}{3}O_2 + C(graf)$ در ۲۹۸ درجه مطلق و فشار یک جو $-26/416 = -26$ کیلوکالری. مقدار ΔU چیست؟ حجم مولی گرافیت برابر با $0/053$ لیتر است.

حل: بنابر رابطه $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ چون تغییرات در تعداد مولها است لذا می‌توان نوشت $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ و نیز چون در واکنش فوق تغییرات تعداد مولها بطور آشکار $\Delta n = +\frac{1}{3}$ که معادل با تغییر حجمی برابر با $\frac{1}{3} \times 22/4 = 0/053$ لیتر می‌شود. حجم مولی گرافیت $0/053$ لیتر است که می‌توان از آن در مقابل $11/2$ لیتر تغییر حجم گازها صرف نظر کرد.

چون ΔU بر حسب ژول محاسبه می‌شود لذا باید سایر مقادیر بر حسب ژول نوشته شود

$$R = 8/3 \times 10^{-3}$$

ارزش R معادل

$$\Delta H = -26/416 \times 2/18 = -110/4$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -110/4 - \frac{1}{3} \times 8/3 \times 10^{-3} \times 298$$

$$\Delta U = -110/4 - 1/24 = -111/64$$

(تمرين ۳) در موقع ذوب بخ در دمای صفر و در فشار ثابت یک جو 1440 کالری گرمای جذب سیستم می‌شود، حجم مولی بخ و آب به ترتیب $0/0196$ و $0/018$ لیتر است مقدار ΔH و ΔU را حساب کنید. حل: چون ΔH عبارتست از گرمای جذب شده، لذا مقدار آن $\Delta H = 1440$ کالری است که بر حسب ژول باید ضرب در $1/18$ شود یعنی:

$$\Delta H = 1440 \times 1/18 = 6019/2$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta(PV) = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta(PV) = P(V_2 - V_1) = 1 \times (0/018 - 0/0196) = -0/0196$$

جو در لیتر

باید حاصلضرب $P\Delta V$ نیز بر حسب ژول حساب شود لذا حجم بر حسب متر مکعب و فشار بر حسب پاسکال در نظر گرفته می‌شوند.

$$\Delta(PV) = \frac{(1/012 \times 10^{-3}) \times (-0/016 \times 10^0)}{\text{فشار}} = -0/162$$

$$\Delta(PV) = -0/162$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

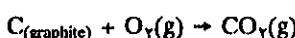
(پ) قانون هس (Hess)

حال متوجه می شویم که ΔH نسبت داده شده به تغییرات حالت را باید به وسیله گرمای جذب شده توسط سیستم در فشار ثابت (روش مستقیم) و یا به کمک ارزش $q_{(v)}$ و رابطه $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ (روش غیرمستقیم) بدست آورد.

تغییرات آنتالپی استاندارد یا ΔH° چیست؟

عبارت است از تغییرات آنتالپی سیستم موقعی که مواد اولیه از حالت استاندارد خود تبدیل به فراورده که آنها نیز در حالت استاندارد هستند شود.

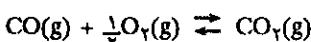
حالت استاندارد یک ماده به وسیله پایدارترین حالت آن ماده در فشار یک جو و دمای عادی یعنی ۲۹۸ درجه مطلق معرفی می شود، مثلاً:



$$\Delta H^\circ_{298} = -394 \text{ kJ/mol}$$

رابطه فوق این معنی را دارد که در تبدیل کامل یک مول کربن به یک مول گاز کربنیک (مواد اولیه و فراورده در فشار جو و در ۲۹۸ درجه مطلق) ۳۹۴ کیلوژول حرارت تولید و تغییرات آنتالپی استاندارد عبارت است از -۳۹۴ کیلوژول بر مول است.

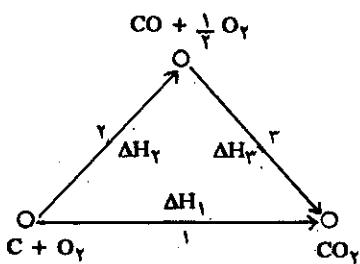
سوختن کربن و تبدیل آن به گاز کربنیک را می توان به طور کمی در یک کالریمتر انجام داده و ΔH را بسهولت اندازه گرفت و نیز در مورد واکنش زیر همینطور است:



$$\Delta H^\circ_{298} = -282/9$$

ولی محاسبه کمی ΔH سوختن گرافیت برای تبدیل به اکسید دو کربن دشوارتر است زیرا سوختن در این حالت نیمه کامل است و بخصوص در مجاورت مقدار زیادی اکسیژن قسمتی از اکسیژن صرف اکسیده کردن اکسید دو کربن شده و تولید گاز کربنیک می نماید. با وجود این چون آنتالپی تابع حالت است لذا اندازه گیری مستقیم ΔH تشکیل CO الزامی نبوده و می توان از راه غیرمستقیم ΔH چنین واکنشی را محاسبه نمود.

گرافیت و اکسیژن به دو صورت تولید آندرید کربنیک می نمایند. از ترکیب مستقیم گرافیت با مقدار زیادی اکسیژن می توان طبق راه (۱) آندرید کربنیک بدست آورد.



و می توان بسهولت ΔH_1 را محاسبه نمود. نیز از ترکیب غیرمستقیم یعنی ابتدا با تشکیل CO و سپس ترکیب CO با اکسیژن تولید آندرید کربنیک می شود. روش اخیر شامل راه حل (۴) و (۳) است که تغییرات آنتالپی در این دو راه عبارتند از ΔH_2 و ΔH_3 .

۱. طبق قرارداد بین المللی اخیراً ژول را به عنوان تنها واحد انرژی درنظر می گیرند. بنابراین تمام ارزشها داده شده را باید بر حسب ژول و یا کیلوژول بیان نمود کافی است ارزشها داده شده بر حسب کالری یا کیلوکالری را ضرب در $2/183$ نمود.

ΔH_1 و چون H تابع حالت است لذا ΔH تبدیل کربن به گاز کربنیک مستقل از راه طی شده است، لذا می‌توان نوشت:

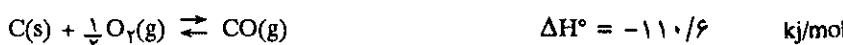
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

و چون محاسبه ΔH_1 و ΔH_3 مستقیماً میسر است، لذا می‌توان نوشت:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$$

$$\Delta H_2 = -393/V - (-283/1) = -110/6 \text{ kJ/mol}$$

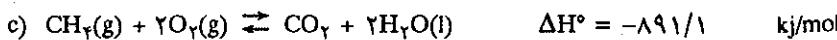
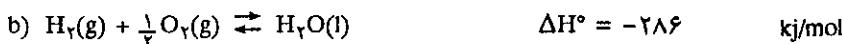
این خلاصه‌ای از قانون Hess است، یعنی در کلیه پدیده‌های شیمیایی گرمای ایجاد شده و یا جذب شده در فشار ثابت، مستقل از راه طی شده واکنش شیمیایی بوده و منحصرآ تابع حالت آغازی و پایانی واکنش است. برای محاسبه آنتالپی می‌توان واکنشهای فوق را به صورت جبری زیر نوشت: واکنش دوم را ضرب در $(-)$ نموده و سپس همه را باهم جمع جبری می‌کنیم.



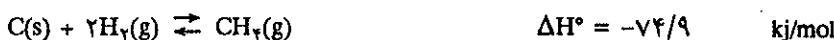
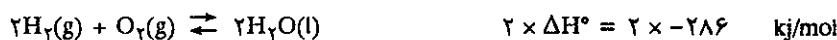
یا برای محاسبه ΔH واکنش زیر:



بنابر ارزش ΔH برای واکنشهای زیر می‌توان ΔH واکنش فوق را محاسبه نمود.



برای محاسبه ΔH واکنش (1) لازم است که واکنش (b) را در دو ضرب نموده و واکنش (a) را به آن اضافه و بالاخره واکنش (c) را از آن کسر نماییم.



$$\Delta H^\circ = -394 - V \times 286 + 891/1 = -74/9$$

بطور خلاصه برای هر واکنشی ΔH وجود دارد. موقعی که چند واکنش را بطور جبری با یکدیگر جمع می‌نماییم تا واکنش مجموعی حاصل شود، ارزش ΔH واکنش مجموع نیز از جمع جبری ΔH های کلیه واکنشها حاصل می‌شود.

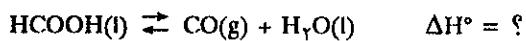
کاربرد قانون هس به ما اجازه می‌دهد که بدون احتیاج به آزمایش‌های کالریمتری ΔH بعضی از واکنشها را مشخص نماییم. شناخت ارزش ΔH تشکیل واکنشهای شیمیایی غالباً ضروری و کاربرد بسیاری در شیمی دارد.

آنالپی تشکیل عبارتست از ΔH تشکیل یک جسم مرکب خالص از عناصر مشکله اولیه‌اش با درنظر گرفتن اینکه کلیه مواد (اولیه و فراورده) در حالت استاندارد خود هستند. مثلاً واکنشهای زیر:



تغییرات آنالپی عبارتند از آنالپی تشکیل اکسید دوکربن در حالت گازی و آب و اسید فرمیک در حالت مایع.

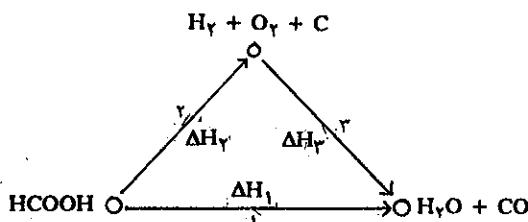
برحسب قرارداد آنالپی تشکیل عناصر در حالت استانداردشان صفر است. برای فهمیدن لزوم آنالپی تشکیل اجسام ΔH واکنش زیر را محاسبه نماییم.



می‌توانیم از مشخصات ترمودینامیکی واکنشهای دیگر استفاده نموده و مثلاً مجسم کنیم که اسید فرمیک به عناصر مشکله‌اش H_2 و O_2 و C تبدیل و نیز فرض کنیم که این عناصر برای تشکیل CO و آب بکار روند. این دو فرض را به صورت شکل ساده زیر‌شکل (۱۰-۸) مجسم نموده و چون ΔH° برای واکنش مجموع مستقل از راه طی شده است لذا می‌توان ΔH واکنش تجزیه اسید فرمیک را محاسبه نمود.

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

واز طرف دیگر ΔH_3 عبارتست از آنالپی تشکیل CO و H_2O



شکل (۱۰-۸) قانون هس در مرور تجزیه.

$$\Delta H_3 = \Delta H^\circ_{f(CO)} + \Delta H^\circ_{f(H_2O)(l)}$$

بعلاوه ΔH_2 عبارتست از ارزش منفی آنالپی تشکیل اسید فرمیک، چون مرحله ۲ عبارتست از حالت عکس تشکیل اسید فرمیک از عناصر مشکله‌اش.



و بالاخره:

$$\Delta H_1 = \Delta H^\circ_{f(CO)} + \Delta H^\circ_{f(H_2O)(l)} - \Delta H^\circ_{f(HCOOH)} \quad (10-3)$$

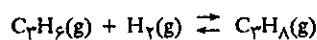
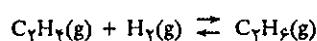
$$\Delta H_1 = -13/4 \text{ kJ/mol}$$

مشاهده می‌کنیم که ارزش آنتالپی یک واکنش به کمک آنتالپی تشکیل مواد اولیه و فراورده قابل محاسبه بوده و رابطه (۱۰-۳) را می‌توان عمومیت داده و به صورت زیر نوشت:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{f(\text{Products})}^{\circ} - \sum \Delta H_{f(\text{Reactants})}^{\circ} \quad (10-4)$$

این رابطه برای کلیه واکنشهای شیمیایی که در آنها مرحله اول واکنش تجزیه مواد اولیه به عناصر متخلصه و مرحله دوم تشکیل فراورده‌ها از عناصر متخلصه باشد عمومیت داشته و سهمیه مرحله اول در ΔH مجموع عبارتست از ΔH_f° – برای هرکدام از مواد اولیه و سهمیه مرحله دوم عبارتست از ΔH_f° هرکدام از فراورده‌ها. ΔH_f° بعضی از ترکیبات معدنی و آلی در جدول (۱۰-۱) داده شده است.

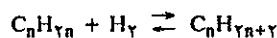
تمرین (۱۰-۷) اتیلن (C_2H_4) و پروپیلن (C_3H_6) طبق واکنشهای زیر هیدروژن می‌شوند:



بنابراین مشخصات جدول (۱۰-۱) ΔH این واکنشها را حساب کنید.

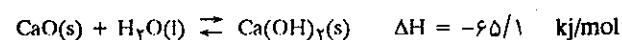
تمرین (۱۰-۸) ΔH واکنشهای زیر را با استفاده از مشخصات جدول

عمومی زیر:

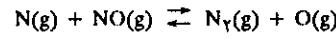
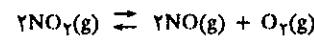
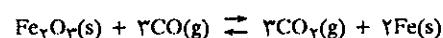


نحویاً مقدار ثابتی است. این عقیده را با انتخاب چند واکنش دیگر که مشخصات آنها در جدول (۱۰-۱) داده شده است بررسی کنید.

تمرین (۱۰-۵) آنتالپی تشکیل $Ca(OH)_2$ را حساب کنید می‌دانیم که:



تمرین (۱۰-۶) ΔH واکنشهای زیر را با استفاده از مشخصات جدول (۱۰-۱) حساب کنید.



ت) ظرفیت گرمایی Heat Capacity

ظرفیت گرمایی یک ماده عبارتست از مقدار گرمای جذب شده به وسیله یک مول از این ماده برای اینکه دمای جسم یک درجه اضافه شود. چون گرما تابع حالت نیست لذا ظرفیت گرمایی همانطور که در فصل چهارم (خواص گازها) اشاره شد بستگی به راه طی شده داشته و از این رو ظرفیت گرمایی دو تعریف متفاوت دارد.

(۱) ظرفیت گرمایی در فشار ثابت:

$$C_p = \frac{dq(p)}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad (10-5)$$

(۲) ظرفیت گرمایی در حجم ثابت:

$$C_v = \frac{dq(v)}{dT} = \frac{dU}{dT} \quad (10-6)$$

مقدار گرمای لازم برای تبدیل دمای n مول ماده از T_1 به T_2 عبارتست از:

$$q_{(p)} = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{اگر فشار ثابت باشد:}$$

Standard heats of formation of some substances at 25 °C and 1 atm

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Al(s)	0	HCHO ₂ (g) (formic acid)	-363	LiCl(s)	-408.8
AlCl ₃ (s)	-704	HC ₂ H ₃ O ₂ (l) (acetic acid)	-487.0	Mg(s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1676	HCHO(g) (formaldehyde)	-108.6	MgCl ₂ (s)	-641.8
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-3441	CH ₃ CHO(g) (acetaldehyde)	-167	MgCl ₂ · 2H ₂ O(s)	-1280
As(s)	0	(CH ₃) ₂ CO(l) (acetone)	-248.1	Mg(OH) ₂ (s)	-924.7
AsH ₃ (g)	+66.4	C ₆ H ₅ CO ₂ H(s) (benzoic acid)	-385.1	KMnO ₄ (s)	-813.4
As ₂ O ₆ (s)	-1314	CO(NH ₂) ₂ (s) (urea)	-333.5	MnSO ₄ (s)	-1064
As ₂ O ₅ (s)	-925	Cl ₂ (g)	0	N ₂ (g)	0
Ba(s)	0	HCl(g)	-92.5	NH ₃ (g)	-46.0
BaCO ₃ (s)	-1219	HCl(aq)	-167.2	NH ₄ Cl(s)	-314.4
BaCl ₂ (s)	-860.2	Cr ₂ O ₃ (s)	-1141	NO(g)	+90.4
Ba(OH) ₂	-998.22	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-1807	NO ₂ (g)	+34
BaSO ₄ (s)	-1465	K ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-2033.01	N ₂ O(g)	+81.5
Br ₂ (l)	0	Cu(s)	0	HNO ₃ (l)	-174.1
Br ₂ (g)	+30.9	CuCl ₂ (s)	-172	O ₂ (g)	0
HBr(g)	-36	CuO(s)	-155	O ₃ (g)	+143
Ca(s)	0	Cu ₂ S(s)	-79.5	P(s, white)	0
CaCO ₃ (s)	-1207	CuS(s)	-53.1	P ₄ O ₁₀ (s)	-2984
CaCl ₂ (s)	-795.8	CuSO ₄ (s)	-771.4	H ₃ PO ₄ (s)	-1279
CaO(s)	-635.5	CuSO ₄ · 5H ₂ O(s)	-2279.7	K(s)	0
Ca(OH) ₂ (s)	-986.6	F ₂ (g)	0	KCl(s)	-436.8
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	-4119	HF(g)	-271	SiH ₄ (g)	+33
CaSO ₃ (s)	-1156	H ₂ (g)	0	SiO ₂ (s, alpha)	-910.0
CaSO ₄ (s)	-1433	H ₂ O(l)	-286	Na(s)	0
CaSO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O(s)	-1573	H ₂ O(g)	-242	NaF(s)	-571
CaSO ₄ · 2H ₂ O(s)	-2020	H ₂ O ₂ (l)	-187.8	NaOH(s)	-426.8
C(s, graphite)	0	I ₂ (s)	0	Na ₂ SO ₄ (s)	-1384.49
C(s, diamond)	+1.88	I ₂ (g)	+62.4	S(s, rhombic)	0
CCl ₄ (l)	-134	HI(g)	+26	SO ₂ (g)	-297
CO(g)	-110	Fe(s)	0	SO ₃ (g)	-396
CO ₂ (g)	-394	Fe ₂ O ₃ (s)	-822.2	H ₂ SO ₄ (l)	-813.8
CO ₂ (aq)	-413.8	Fe ₃ O ₄ (s)	-1118.4	SnCl ₄ (l)	-511.3
H ₂ CO ₃ (aq)	-699.65	Pb(s)	0	SnO ₂ (s)	-580.7
CS ₂ (l)	+89.5	PbO(s)	-217.3	Zn(s)	0
CS ₂ (g)	+117	PbO ₂ (s)	-277	ZnO(s)	-348
CH ₄ (g)	-74.9	Pb(OH) ₂ (s)	-515.9	ZnSO ₄ (s)	-982.8
C ₂ H ₂ (g)	+227	PbSO ₄ (s)	-920.1		
C ₂ H ₄ (g)	+51.9	Li(s)	0		
C ₂ H ₆ (g)	-84.5				
C ₃ H ₄ (g)	-104				
C ₄ H ₁₀ (g)	-126				
C ₆ H ₆ (l)	+49.0				
CH ₃ OH(l)	-238				
C ₂ H ₄ OH(l)	-278				

جدول (۱۰-۱) گرمای تشکیل استاندارد برخی از مواد در ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار یک جو

$$q_{(p)} = nC_p \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_p \Delta T$$

$$q_{(v)} = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$q_{(v)} = nC_v \Delta T$$

اختلاف بین C_p و C_v بسادگی مشخص می‌شود زیرا:

$$H = U + PV$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

$$C_p = C_v + \frac{d(PV)}{dT}$$

برای جامدات و مایعات $\frac{d(PV)}{dT}$ معمولاً کوچک است بنحوی که می‌توان نوشت: $C_p = C_v$ ولی برای یک مول از هر گاز $PV = RT$ و از آنجا:

$$\frac{d(PV)}{dT} = \frac{RdT}{dT}$$

$$C_p = C_v + R$$

در فصل چهارم این رابطه را با درنظر گرفتن انرژی متوسط مولکولهای گاز و کار انجام شده بهوسیله انبساط در فشار ثابت مدل نمودیم. به هر صورت نتیجه یکسان است. ثابت گازهای کامل برابر (مول درجه/زول $= 8/3$) (R) و در مقایسه با ظرفیت گرمایی در فشار ثابت متوجه می‌شویم که اختلاف بین C_p و C_v در مورد گازها مهم بوده و سهمیه بسیاری در ظرفیت گرمایی گازها دارد. در جدول (۱۰-۲) ظرفیت گرمایی برخی از جامدات - مایعات و گازها داده شده است.

(۱) جامدات

solide	$c (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	solide	$c (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
Al	24,4	C	8,5 (graphite)
Ag	26,4	C	6,1 (diamant)
Cu	24,4	Si	20
Fe	26,1	S	22,6
Ni	26,1	Al_2O_3	79,1
Pt	25,9	$CaCl_2$	72,6
Zn	25,4	Fe_2O_3	103,9
Na	28,4	ZnO	40,3
Ca	25,3		

(۲) مایعات

liquide	$c (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	liquide	$c (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
H_2O	75,3	HNO_3	109,9
Hg	28	H_2SO_4	139
$CH_3CH_2OH (*)$	111,5	SO_3	95,6
H_2O_2	89,2		

(*) Ethanol

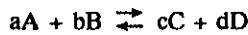
(۳) گازها

gaz	$c (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	gaz	$c (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
He	20,8	H_2O	33,6
Ar	20,8	NH_3	35,1
H_2	28,8	CO	37,1
O_2	29,4	C_2H_2	43,9
CO_2	29,1	CH_4	36,3
Cl_2	33,9		

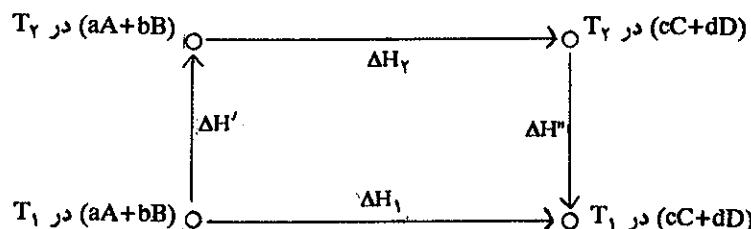
جدول (۱۰-۲) ظرفیت گرمایی جامدات - مایعات و گازها در فشار ثابت

ث) بستگی ΔH به دما

تا اینجا ΔH را در دمای ثابت مطالعه نمودیم. در این بخش متوجه خواهیم شد که چگونه ΔH با وجود آنکه مستقل از مسیر واکنش است ولی تابع دما نیز می‌باشد. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



تبديل مواد اولیه به فراورده در دمای T_1 ممکن است طبق دو راه مشخص شده در شکل (۱۰-۹) صورت گیرد. فرض کنیم که ΔH_1 تغییرات آنتالپی مواد اولیه و فراورده موقعی که در دمای T_1 هستند باشد. می‌خواهیم تغییرات آنتالپی یعنی ΔH_2 را موقعی که واکنش در دمای T_2 انجام می‌گیرد محاسبه نماییم. با استفاده از شکل (۱۰-۹) و دانستن اینکه ΔH مستقل از مسیر است می‌توانیم بنویسیم:



شکل (۱۰-۹) راههای ممکن برای تبدیل مواد اولیه به فراورده

$$\Delta H_1 = \Delta H' + \Delta H_2 + \Delta H''$$

در این رابطه $\Delta H'$ عبارتست از تغییرات آنتالپی نسبت داده شده به تغییر دمای مواد اولیه در فشار ثابت از T_1 به T_2 و $\Delta H''$ عبارتست از تغییرات آنتالپی در نتیجه تغییر دمای فراوردها از T_2 به T_1 در فشار ثابت.

طریقیت گرمانی مجموع مواد اولیه عبارتست از:

$$C_p(\text{مواد اولیه}) = aC_p(A) + bC_p(B)$$

بنحوی که:

$$\Delta H' = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{مواد اولیه}) dT$$

و همینطور برای فراوردها:

$$C_p(\text{فراورده}) = cC_p(C) + dC_p(D)$$

$$\Delta H'' = \int_{T_2}^{T_1} C_p(\text{فراورده}) dT$$

تنها مجھول عبارتست از ΔH_2 بنحوی که:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H'' - \Delta H'$$

$$\Delta H_γ = \Delta H_1 - \int_{T_1}^{T_γ} C_p \, dT - \int_{T_1}^{T_γ} C_p \, dT \quad (\text{مواد اولیه})$$

با تغییر محل حد انتگرال قسمت دوم طرف راست رابطه فرق، علامت این قسمت مثبت می‌شود.

$$\Delta H_γ = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_γ} C_p \, dT - \int_{T_1}^{T_γ} C_p \, dT \quad (\text{مواد اولیه})$$

اگر فرض کنیم

$$\Delta C_p = C_p - (\text{فراورده})$$

$$\Delta C_p = cC_p(C) + dC_p(D) - aC_p(A) - bC_p(B)$$

با درنظر گرفتن رابطه فوق می‌توان انتگرالها را به صورت جمع شده بنویسیم:

$$\Delta H_γ = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_γ} \Delta C_p \, dT$$

مشاهده می‌کنیم که اختلاف ΔH در دو دمای متفاوت منحصرآ مریبوط می‌شود به اختلاف ظرفیت گرمایی فراوردها و مواد اولیه. اختلاف در ظرفیت گرمایی مواد غالباً ناچیز و با تقریب جزیی می‌توان گفت ΔH تقریباً مستقل از دما است بخصوص موقعی که اختلاف درجه ناچیز باشد.

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) - [C_p(\text{CO}) + \frac{1}{2}C_p(\text{O}_2)]$$

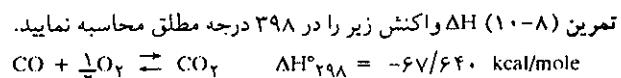
$$\Delta C_p = 27/1 - (29/1 + \frac{29/4}{2}) = 6/7 \text{ J/mol.K}^\circ$$

$$\Delta H^o_{298} = -282/73 - \frac{6/7(398-298)}{1000}$$

$$\Delta H^o_{298} = -282/4 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^o_{298} = -67/8 \text{ kcal}$$

مشاهده می‌شود که حتی در این درجه حرارت بالا ΔH واکنش به مقدار جزیی تغییر کرده است.



حل: ابتدا ارزش ΔH را بر حسب ژول حساب کرده و سپس به کمک جدول (۱۰-۲) ارزش C_p مواد اولیه را پیدا می‌کنیم:

$$\Delta H^o_{298} = -67/64 \times 4/18 = -282/73 \text{ kJ/mol}$$

$$C_p(\text{CO}) = 29/1 \quad C_p(\text{CO}_2) = 27/1 \quad C_p(\text{O}_2) = 29/4 \text{ J/mol.K}^\circ$$

$$\Delta H^o_{298} = \Delta H^o_{298} + \int_{T_1}^{T_γ} \Delta C_p \, dT$$

ج) دلیل تبدیلات خودبخود Criteria for spontaneous change

با استفاده از اصل اول ترمودینامیک روابط متعددی پیدا نمودیم که کمک وافری به درک جنبه‌های حرارتی واکنشهای شیمیایی نمود. با وجود این هنوز به هدف اصلی خود که درک خواص بخصوص ماده است نایل نیامدهایم و هنوز قادر به پیش‌بینی چگونگی انجام یک واکنش نیستیم. درست است که می‌توانیم به هر ترکیبی یک آنتالپی تشکیل نسبت داده و به کمک آن ΔH واکنشهای دیگر را محاسبه نماییم، ولی ارزش ΔH به تنها یک قادر نیست بگویید مثلًا واکنش شیمیایی خودبخود انجام خواهد گرفت و یا نه و یا حد انجام واکنش چقدر است.

و اکنشهای گرم‌آغازاً غالباً ثابت تعادلی بزرگ دارند. ولی تجربه نشان می‌دهد که واکنشهای گرم‌اخواه نیز در بعضی اوقات قادرند بطور کامل انجام گیرند.

پدیده‌های فیزیکی نیز وجود دارند که خودبخود در یک مسیر دلخواه انجام می‌پذیرند، بنحوی که قادر نیستیم به کمک اصل اول ترمودینامیک دلیل انجام آنها را توجیه نماییم.

چرا همیشه گرم‌آغاز جسم گرم به جسم سرد منتقل می‌شود؟ این پدیده و پدیده عکس آن از اصل بقا انرژی تبعیت می‌کند، ولی گرم‌آغاز جسم سرد به جسم گرم منتقل نخواهد شد، بنابراین واضح است که اصل اول قادر به پیش‌بینی مسیر پدیده‌های فیزیکی یا شیمیایی خودبخود نیست.

حقیقت فوق تعجب‌آور نیست. در فصول قبل گفته شد که کلیه سیستمهای فیزیکی و یا شیمیایی تمايل به کسب حالتی با انرژی مینیمم دارند و لی باید اذعان داشت که این تمايل به تنها یی قادر به تفسیر و توجیه بسیاری از تبدیلات شیمیایی و فیزیکی نیست و ما باید تمايل دیگری را بر این تمايل اضافه کنیم و آن میل به بی‌نظمی مولکولی ماکریتم است. در سطور آینده به کمک ترمودینامیک این تمايل به سوی بی‌نظمی مولکولی را به طور وضوح تفسیر نموده و مشاهده خواهیم کرد که مسیر خودبخود پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی با کاربرد اصل دوم ترمودینامیک مشخص خواهد شد.

(ج) برگشت‌پذیری و خودبخودی Reversibility and spontaneity

یک پدیده برگشت‌پذیر عبارتست از اعمالی که طی آن تابع حالت سیستم تغییرات بسیار ناچیزی در هر لحظه داشته باشد. یکی دیگر از مشخصات پدیده‌های برگشت‌پذیر اینست که تابع حالت سیستم، نظری فشار و دما اختلاف بینهایت ناچیزی با تابع حالت حوالی سیستم دارند. به عنوان مثال برای ابساط برگشت‌پذیر می‌توان نوشت:

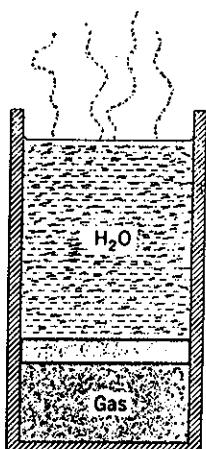
$$P_{int} = P_{ex} + dP$$

(P_{int} فشار درونی و P_{ex} فشار خارجی سیستم) و نیز برای یک تراکم برگشت‌پذیر می‌توان نوشت:

$$P_{int} = P_{ex} - dP$$

چون اختلاف فشار بین سیستم و حوالی اش بینهایت جزیی است شتاب مؤثر بر روی این سیستم بینهایت ضعیف و کلیه تغییرات نیمه تعادلی (Quasistatically) است. به همین نحو در مورد تغییرات برگشت‌پذیر دما $T_{ex} = T_{int} \pm dT$ بنایه اینکه گرم کردن و یا سرد نمودن سیستم مورد نظر باشد.

یک تغییر حالت خودبخود و یا برگشت‌ناپذیر Irreversible با سرعت مشخص و محدودی بوقوع می‌پیوندد، مثلاً اگر موضوع تغییرات فشار و یا دما مطرح باشد، اختلاف ارزش این متغیرها بین سیستم و حوالی اش محدود می‌باشد. بنابراین اختلاف مهمی بین یک پدیده برگشت‌پذیر وجود دارد. مسیر یک پدیده برگشت‌پذیر در هر لحظه به وسیله یک تغییر بینهایت کوچک حوالی ممکن است عوض شود، بنحوی که می‌توان تراکم سیستم را با کاهش بسیار ناچیز فشار خارجی تبدیل به ابساط نمود، ولی بر عکس تغییر بینهایت کوچک شرایط خارجی هرگز نخواهد توانست یک پدیده برگشت‌ناپذیر را متوقف یا معکوس کند زیرا تغییرات بسیار کوچک قادر نیستند اختلاف فشار و درجه حرارت و یا هر تابع حالت



نوعی پدیده برگشت‌پذیر، وزن آب و فشار جو تعادلی با گاز موجود در استوانه به وجود آورده‌اند. تبخر یک مولکول آب انساطی مناسب با وزن این مولکول در تسویه گاز ایجاد می‌کند. بر عکس موقعی که یک مولکول گازی آب تبدیل به مایع می‌شود گاز تراکم مناسب با وزن این مولکول متحمل می‌شود.

دیگر ترمودینامیکی را که مسئول بوجود آمدن پدیده برگشت‌ناپذیری می‌باشد جبران نمایند، یا به عبارت ساده‌تر در پدیده‌های برگشت‌ناپذیر تغییرات توابع حالت بینهاست کوچک نیست.

اختلاف مهم دیگر بین پدیده‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر این است که کار انجام شده در یک تحول برگشت‌پذیر دو حالت مشخص، بیشتر از کار انجام شده در تحول برگشت‌ناپذیر بین همان دو حالت است، مثلاً در مورد یک انبساط برگشتی P_{ex} و P_{int} به مقدار بینهاست جزیی با یکدیگر اختلاف دارند بنحوی که می‌توانیم بنویسیم:

$$W_{rev} = \int P_{ex} dV = \int (P_{int} - dP) dV \cong \int P_{int} dV$$

زیرا می‌توان حاصلضرب دو مقدار بسیار ناچیز را صرفنظر نمود. ولی در مورد یک انبساط برگشت‌ناپذیر $P_{int} < P_{ex}$ بنحوی که می‌توان نوشت:

$$W_{irrev} = \int P_{ex} dV < \int P_{int} dV = W_{rev}$$

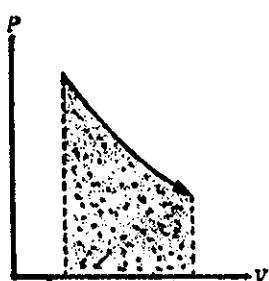
$$W_{irrev} < W_{rev} \quad (10-V)$$

برای متصور نمودن رابطه (10-V) انبساط ایزوترم یک گاز کامل را در نظر بگیرید. چون در یک پدیده برگشت‌پذیر $P_{int} \cong P_{ex}$ و نیز در مورد یک گاز کامل $P = nRT/V$ ، می‌توان نوشت:

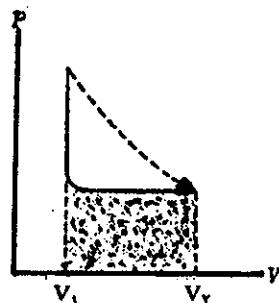
$$W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{rev} = nRT L_n \frac{V_2}{V_1}$$

در این حالت کار انجام شده در یک پدیده برگشت‌پذیر عبارتست از سطح منحنی مشخص شده در شکل (10-V).



(a) پدیده برگشت‌پذیر



(b) پدیده برگشت‌ناپذیر

شکل (10-V) مقایسه کار انجام شده به وسیله یک گاز در یک انبساط ایزوترم

حال یک پدیده برگشت‌ناپذیر را در نظر بگیریم مثلاً در تحولی که سیستم داده، فشار خارجی به طور ناگهانی نزول نموده یعنی از مقدار $P_{ex} = P_1 = nRT/V_1$ به مقدار $P_2 = P_{ex} = nRT/V_2$ نقصان یافته است بدون اینکه حجم سیستم به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر نموده باشد. انبساط V_1 به V_2 در واقع در مقابل یک فشار خارجی ثابت انجام خواهد گرفت، این پدیده نیز در شکل (۱۰-۱۰) a نشان داده شده است. کار انجام شده به وسیله گاز در این انبساط برگشت‌ناپذیر عبارتست از:

$$W_{irrev} = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV = P_2(V_2 - V_1)$$

نمایش ترسیمی انبساط دو گاز فوق در شکل (۱۰-۱۰) a و b بخوبی نشان می‌دهد که:

$$W_{rev} > W_{irrev}$$

حال کار انجام شده در حین یک تراکم برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر را باهم مقایسه نماییم. در مورد یک تراکم برگشت‌پذیر $P_{ex} \cong P_{int}$ و از آنجا:

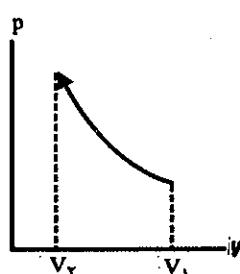
$$W_{rev} = P_{ex} dV \cong \int P_{int} dV$$

ولی برای یک تراکم برگشت‌ناپذیر $P_{ex} > P_{int}$ و نیز $V_2 < V_1$ بنحوی که کار انجام شده توسط سیستم منفی است، نتیجتاً:

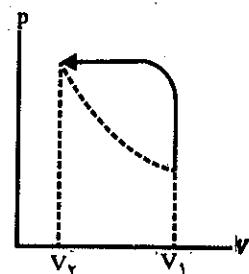
$$W_{irrev} = \int P_{ex} dV < \int P_{int} dV = W_{rev}$$

$$W_{irrev} < W_{rev}$$

از نظر جبری نتیجه همان است که قبل امطالعه شد ولی در این حالت می‌گوییم برای یک تراکم ارزش منفی W_{irrev} بزرگتر از W_{rev} است. شکل (۱۰-۱۱) این موضوع را مشخص می‌نماید.



(a) تراکم برگشت‌پذیر



(b) تراکم برگشت‌ناپذیر

شکل (۱۰-۱۱)

هنگام بحث در مورد اصل دوم اختلاف بین q_{rev} و q_{irrev} بخوبی مشخص شده و در موقع

کاربرد اصل دوم ترمودینامیک اختلاف بین q_{rev} و q_{irrev} مهم می‌باشد. تغییر حالت را در یک سیستم یک بار بنحو برگشت‌پذیر و بار دیگر برای همان سیستم به طور برگشت‌ناپذیر در نظر مجسم کنیم.

$$q_{rev} = \Delta U + W_{rev}$$

$$q_{irrev} = \Delta U + W_{irrev}$$

و چون تابع حالت سیستم تغییر نکرده لذا رابطه دوم را از رابطه اول کسر می‌نماییم.

$$q_{rev} - q_{irrev} = W_{rev} - W_{irrev}$$

بنابراین $W_{rev} > W_{irrev}$ بنحوی که:

$$q_{rev} - q_{irrev} > 0$$

$$q_{rev} > q_{irrev}$$

بنابراین یک رابطه عمومی بین گرمای جذب شده به وسیله سیستم در پدیده برگشت‌پذیر و پدیده برگشت‌ناپذیر (مربوط به همین سیستم) وجود دارد.

۳-۱۰ اصل دوم ترمودینامیک

الف) آنتروپی و اصل دوم ترمودینامیک

Entropy and Second law

مقدمه: آنتروپی یا درجه بینظمی مقداری است که اجازه می‌دهد از بین رفتن انرژی را ارزیابی نمود.

اصل اول ترمودینامیک وضعیت تابع حالت انرژی را مشخص نموده و حال آنکه اصل دوم مربوط به تابع حالت جدیدی است که آنتروپی نامیده می‌شود.
تغییرات آنتروپی یک سیستم برای کلیه تغییر حالتها به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta S \approx \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \quad (10-8)$$

مفهوم رابطه (10-8) این است که سیستم با تحولی برگشت‌پذیر از حالت یک به حالت دو برسد. برای محاسبه تغییرات آنتروپی سیستم باستثنی مقادیر بینهایت کوچک گرما را برابر دمایی که در آن این گرما جذب سیستم شده تقسیم کرده و سپس مجموع خارج قسمتها را با هم جمع نمود.

تغییرات آنتروپی را باید همیشه بین حالت آغازی و پایانی سیستم در تحولات برگشت‌پذیر محاسبه نمود. با وجود آنکه آنتروپی تابع حالت است و ΔS قاعده‌تاً مستقل از مسیر می‌باشد، ولی ظاهراً در اینجا یک تناقض مشاهده می‌شود که مطمئناً این اشکال ظاهری است زیرا:

$$\frac{dq_{rev}}{T} \neq \frac{dq_{irrev}}{T}$$

و این وضعیت مانند محاسبه ΔH است، با وجود آنکه می‌دانیم ΔH مستقل از مسیر می‌باشد ولی منحصرآ موقعی برابر q است که فشار ثابت باشد. تغییرات آنتروپی مستقل از مسیر بوده ولی برابر با dq/dT است، به شرط اینکه تحول برگشت‌پذیر باشد. در حقیقت این dq/dT است که تابع نوع پدیده می‌باشد نه ΔS .

برای توجیه آنتروپی باید گفت که آنتروپی تابع حالت می‌باشد. در یک پدیده برگشت‌پذیر آنتروپی جهان ثابت است ولی در یک پدیده برگشت‌نایپذیر آنتروپی جهان اضافه می‌شود. همانطور که تا بحال مشاهده نمودید اصول ترمودینامیک از متابع ریاضی منتج نشده است. در واقع اصطلاحات عمومی حاصل از اکتشافات عملی است. برای اثبات اصل اول ترمودینامیک گفتیم که باید انرژی یک تابع حالت باشد و نیز نشان دادیم که تا بحال بهیچ وجه میسر نشده که انرژی را خلق کنند. در اینجا نیز برای اثبات اصل دوم ترمودینامیک نشان خواهیم داد که هرگز میسر نیست که گرما از جسم سرد به جسم گرم انتقال یابد و یا اینکه گازی خود بخود متراکم شود.

ب) محاسبه آنتروپی Entropy calculation

با محاسبه تغییرات آنتروپی حاصل از انبساط همدمایک گاز کامل لزوم رابطه (10-8)

برایمان آشکار خواهد شد، برای یک پدیده همدما رابطه (۸-۱۰) به صورت زیر خلاصه می‌شود.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{rev} = \frac{dq_{rev}}{T}$$

حال می‌خواهیم ΔS را برحسب حجم آغازی و پایانی گاز بیان کنیم، برای این منظور باید نتایج تجربی را درنظر داشت و آن اینکه انرژی درونی یک گاز کامل منحصرآ تابع درجه حرارتی می‌باشد، باید یادآور شد که عقیده فوق کاملاً مطابق با نظریه جنبشی گازهاست که در فصل چهارم مطالعه شد و دیدیم که انرژی انتقالی (یا $E_{Translational}$):

$$U_{trans} = \frac{3}{2}RT$$

بدين ترتیب اگر دما ثابت باشد انرژی درونی مربوط به حرکت انتقالی مجموع مولکولهای یک گاز کامل ثابت است، بنابراین برای یک انساط همدما خواهیم داشت: $q = W$ یعنی $\Delta U = q - W = 0$. اگر انساط توأم هدمدا و برگشت پذیر باشد بنابر رابطه: $W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ خواهیم داشت:

$$q_{rev} = W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

باید یادآور شد که اگر $V_2 > V_1$ باشد گاز منسیط شده و در اینحالت آنتروپی اش افزایش یافته است، ولی بر عکس اگر $V_2 < V_1$ باشد گاز تراکم حاصل کرده و آنتروپی نزول نموده است، نتیجه حاصل از این دو اینست که تغییرات آنتروپی جهان (سیستم و محیط) در یک پدیده برگشت پذیر برابر با صفر است، برای فهمیدن این که آیا این موضوع حقیقت دارد یا نه باید دید که آیا تغییرات آنتروپی محیط و سیستم بطور مجموع برابر با صفر می‌شود یا نه؟ در یک انساط برگشت پذیر، گاز مقداری گرمای q_{rev} جذب می‌کند بنحوی که تغییرات آنتروپی اش:

$$\Delta S(gas) = \frac{q_{rev}}{T}$$

محیط سیستم مقداری گرمای برابر با q_{rev} از دست می‌دهد، در دمای ثابت تغییرات آنتروپی محیط سیستم برابر با: $\Delta S_{surr} = -\frac{q_{rev}}{T}$ می‌باشد.

تغییرات آنتالپی سیستم و محیط عبارتست از:

$$\Delta S = \Delta S_{gas} + \Delta S_{surr} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

بنابراین برای یک پدیده برگشت پذیر $\Delta S = 0$ می‌باشد، حال انساط همدما برگشت ناپذیر از حجم V_1 و V_2 را مطالعه نماییم، چون S تابع حالت می‌باشد لذا ΔS برای یک گاز مستقل از مسیر طی شده است، بنحوی که می‌توان نوشت:

$$\Delta S_{gas} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

پس چگونه انساط برگشت ناپذیر متفاوت از انساط برگشت پذیر است، فرض کنیم که

انبساط در مقابل یک نیروی خارجی برابر با صفر انجام گیرد. در این حالت $\Delta U = 0$ و چون ΔU برای یک پدیده همدما صفر است ($\Delta U = 0$) لذا $q = 0$ بنابراین محیط سیستم گرمایی از دست نمی‌دهد. نتیجه اینکه تغییرات آنتروپی محیط سیستم صفر است. برای چنین انبساطی:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{surr}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0$$

یعنی ΔS بزرگتر از صفر است. بنابراین آنتروپی جهان افزایش می‌یابد و این اصل دوم ترمودینامیک است.

حال امکان یک تراکم خودبخود را بررسی نماییم. یک گاز کامل به حجم V_1 خود بخود فشرده شده به حجم V_2 می‌رسد، در این حال تغییرات آنتروپی گاز عبارتست از:

$$\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

چون $V_1 < V_2$ است لذا ΔS_{gas} منفی خواهد بود. اگر تراکم خود بخود و از تأثیر محیط خارج بری باشد مطمئناً $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ زیرا محیط به هیچ وجه تغییری نخواهد کرد. و بدین ترتیب برای تغییرات مجموع آنتروپی خواهیم داشت:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 < 0$$

چون تغییرات مجموع آنتروپی سیستم و محیط آن منفی است، بنابر این تراکم خود بخود گاز بنایه اصل دوم ترمودینامیک غیرممکن است و این مطابق با حقیقت است و تابه حال هرگز مشاهده نشده که گازی خود بخود متراکم شود.

حال کاربرد دیگری از اصل دوم را درمورد پدیده خودبخود دیگری امتحان کنیم. دو جسم به درجه حرارت‌های متفاوت T_c و T_h را کنار یکدیگر قرار دهیم.^۱ جسم سرد مقدار جزئی گرمای جذب و حال آنکه جسم گرم به مقدار dq گرمایی از دست می‌دهد. مقدار گرمای منتقل شده به قدری جزیی است که درجه حرارت دو جسم بدون تغییر می‌ماند بنابراین تغییرات دما قابل صرفنظر است. آیا این انتقال خود به خود گرمای باعث افزایش آنتروپی خواهد شد؟

می‌توان تغییرات آنتروپی را محاسبه نمود. اگر جسم سرد مقدار dq گرمای به طور برگشت‌پذیر کسب کرده تغییرات آنتروپی اش عبارتست از:

$$dS_h = \frac{-dq}{T_h}$$

به همین نحو چون جسم گرم به اندازه dq با روش برگشت‌پذیر گرمایی از دست داده لذا تغییرات آنتروپی اش برابر است با:

$$dS_c = \frac{dq}{T_h}$$

گرمای جذب شده وسیله جسم سرد (dq) علامت مثبت داشته و بر عکس درمورد جسم گرم که به اندازه dq گرمایی از دست داده علامت منفی خواهد داشت.

۱. دمای جسم سرد T_c علامت اختصاری (Cool) یعنی خنک، دمای جسم گرم T_h علامت اختصاری (hot) یعنی گرم.

تغییرات آنتروپی محاسبه شده با در نظر گرفتن این فرض است که انتقال گرما به نحو برگشت پذیر انجام گرفته است، که مقدار آن برابر با حالتی است که دو جسم را به مدت لحظه بسیار کوچکی کنار یکدیگر قرار داده تا به نحو برگشت ناپذیر به اندازه dq حرارت انتقال دهند. بدین ترتیب تغییرات آنتروپی دو جسم عبارتست از:

$$dS = dS_c + dS_h = \frac{dq}{T_c} - \frac{dq}{T_h} > 0$$

و چون $T_h > T_c$ است لذا تغییرات مجموع آنتروپی بیشتر از صفر خواهد بود. یعنی همانطور که اصل دوم گفته بود تغییرات آنتروپی جهان صعودی است. ولی بر عکس اگر به اندازه dq گرما از جسم سرد به جسم گرم منتقل شود تغییرات آنتروپی برابر با:

$$dS = dS_c + dS_h = -\frac{dq}{T_c} + \frac{dq}{T_h} < 0$$

می باشد.

یعنی تغییرات آنتروپی سیستم منفی است و این خلاف اصل دوم ترمودینامیک می باشد. نتیجه اینکه هرگز گرما از جسم سرد به جسم گرم منتقل نمی شود. این دو مثال به ما نشان می دهد که چگونه اصل دوم مسیر تغییرات خود بخود را مشخص می نماید. بدین صورت که ما باید تغییرات آنتروپی را برای هر واکنش و یا پدیده دلخواهی محاسبه نماییم اگر تغییرات آنتروپی سیستم و محیطش بطور مجموع منفی شد پدیده یا واکنش انجام نخواهد گرفت، ولی اگر تغییرات آنتروپی سیستم و محیطش بطور مجموع مثبت شد پدیده یا واکنش بطور خوب بخود انجام خواهد گرفت.

پ) تغییرات آنتروپی بر حسب دما

Temperature dependence of entropy

تغییرات آنتروپی را در تحولی که در آن دما تغییر می نماید محاسبه می نماییم. ولی باید پدیده برگشت پذیری که در آن تغییرات دمای محیط سیستم به مقادیر بینهایت جزیی با دمای خود سیستم اختلاف دارد در نظر گرفت. بنابراین:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

می توانیم dq_{rev} را به وسیله مقادیر مساوی آن جانشین نماییم:

$$dq_{rev} = nC_p dT \quad \text{اگر پدیده در فشار ثابت انجام گیرد}$$

$$dq_{rev} = nC_V dT \quad \text{اگر پدیده در حجم ثابت انجام گیرد}$$

نتیجه اینکه:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT \quad (10-9)$$

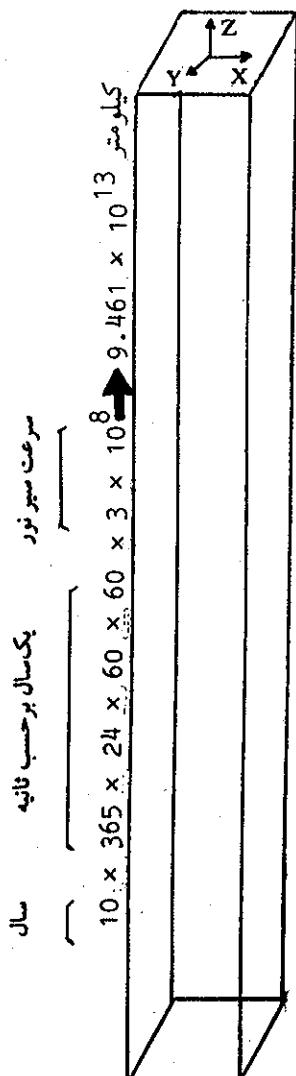
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V}{T} dT \quad (10-10)$$

اگر اختلاف دما ناچیز باشد می‌توان فرض کرد که C_p و C_V ثابت‌هایی هستند و در نتیجه خواهیم داشت:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

با وجود این اغلب اوقات C_p و C_V ثابت نبوده و باید شکل صحیح تغییرات آنها را نسبت به دما بدست آورده و سپس از رابطه $(10-1)$ انتگرال گرفت.



ده سال نوری عبارتست از مسافت طی شده به موسیله نور با سرعت 3×10^8 متر در ثانیه که برابر با صد هزار میلیارد کیلومتر است.

ت) توجیه آنتروپی مولکولی

حتی اگر ترمودینامیک کاری با آرایش ساختمانی ماده نداشته باشد، ولی برای فهمیدن توابع ترمودینامیکی بهتر است که آنها را به کمک خواص مولکولی تفسیر کنیم. در فصل چهارم در موقع مطالعه نظریه جنبشی گازها مشاهده نمودیم که فشار گاز نتیجه برخورد مولکولها با جدار محفظه می‌باشد و نیز درجه حرارت پارامتری است برای توجیه انرژی جنبشی متوسط مولکولها نیز متوجه شدیم که انرژی درونی عبارت از مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل مولکولها و یا اتمها و یا الکترون و هسته‌ها در یک سیستم است، پس خواص مولکولی که آنتروپی از آن مشتق می‌باشد چیست؟

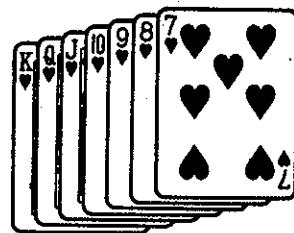
برای جواب به این سؤال باید دو روش برای توجیه حالت یک سیستم ترمودینامیکی اتخاذ نمود.

توجیه وضعیت ماکروسکوپی به کمک ارزش توابع حالت نظری P و V و T و یا توجیه وضعیت میکروسکوپی. در مورد روش اخیر لازم است وضعیت و سرعت هر کدام از اتمهای سیستم را شناخت، ولی دشوار به نظر می‌رسد که بتوان تفسیر میکروسکوپی کاملی از سیستمهای ترمودینامیکی نمود، زیرا حداقل برای مشخص نمودن مختصات مولکولها باید $3 \times 6 \times 10^{23}$ مختصات و $3 \times 6 \times 10^{23}$ تصویر گوی دار سزاعتهاي یک مول از ماده تک اتمی را بر روی کاغذ نوشت، چیزی که احتیاج به ستونی از کاغذهای معمولی به قطع 20×28 سانتیمتر و به ارتفاع ده سال نوری دارد و از آن گذشته این توصیف فقط در یک لحظه درست است زیرا وضعیت و سرعت اتمها یا مولکولها بسرعت عوض می‌شود و بنابراین برای فرد فرد مولکولها نمی‌توان یک حالت تعادلی ترمودینامیکی در نظر گرفت، ولی اما با وجود فعالیت مولکولی زیاد، خواص میکروسکوپی ثابت می‌ماند. در تفسیر این حالت باید گفت که تعداد زیادی حالت‌های میکروسکوپی مشابه کلیه حالت‌های ماکروسکوپی وجود دارد. آنتروپی معرفی از تعداد حالت‌های میکروسکوپی متناسب به حالت ماکروسکوپی بخصوصی است.

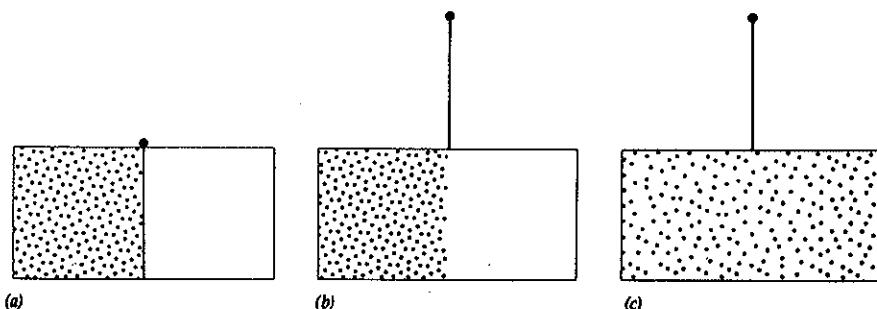
برای مطالعه دقیق، یک سیستم ترمودینامیکی را با یک دسته پاسور مقایسه کنیم. پاسورها ممکن است دو حالت ماکروسکوپی مشخص داشته باشند. یا اینکه مرتب چیده شده‌اند یعنی اینکه وضعیت ترتیب آنها کاملاً مشخص است، یا اینکه کاملاً نامنظم چیده شده‌اند یعنی اینکه برگها بر حسب تصادف هر کدام به وضعیتی غیرمشخص قرار گرفته‌اند، مشاهده می‌کنیم که منحصرًا یک حالت میکروسکوپی منظم متناسب با حالت ماکروسکوپی منظم کارتهاست. از طرف دیگر تعداد زیادی حالت میکروسکوپی متناسب با حالت ماکروسکوپی بی‌نظم است. چون آنتروپی اندازه تعداد حالت‌های میکروسکوپی

سیستم است و با افزایش تعداد آنها اضافه می‌شود، می‌توانیم بگوییم حالت بی‌نظم دارای آنتروپی بزرگتری از حالت بانظم است. باستفاده از این تحلیل، می‌توانیم بفهمیم که چرا یک دسته پاسور بعد از خوردن از حالت ماکروسکوپی منظم به سوی حالت نامنظم می‌رود، زیرا تعداد زیادتری حالت‌های میکروسکوپی مناسب با حالت ماکروسکوپی نامنظم دارد و دلیل واضح این امر اینست که احتمال اینکه پاسورها در حالت نامنظم باشند بیشتر است. حال اگر این دلائل را در مورد وضعیت یک سیستم ترمودینامیکی اجرا کنیم، مشاهده خواهیم نمود که تعامل آنتروپی به افزایش، طبیعی است زیرا این تعامل مناسب با قیام سیستم از حالت کم محتمل به سوی حالت محتمل است.

حال می‌توانیم دریابیم که چرا یک گاز خودبخود در خلاء منبسط می‌شود. در حجم بزرگتر هر مولکول می‌تواند وضعیت بیشتری داشته باشد تا در حجم کوچکتر، بنابراین در حجم بیشتر تعداد حالت‌های میکروسکوپی گاز متعددتر از تعداد آن در حجم کمتر است. در این حالت گاز تمام محفظه را اشغال خواهد کرد زیرا این حالتی است محتمل‌تر، ظاهراً بنظر می‌رسد که ممکن است مولکولها در ناحیه‌ای در کنار هم وجود داشته باشند، یعنی متراکم شوند ولی احتمال این عمل بینهایت کم و در واقع می‌توان گفت غیرممکن است شکل (۱۰-۱۲).



پاسورها در حالت ماکروسکوپی
منظم



شکل (۱۰-۱۲) انبساط یک گاز

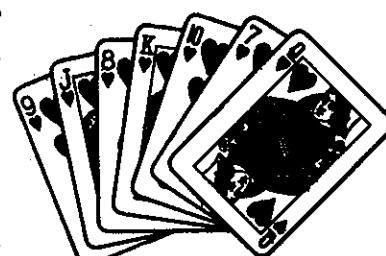
- گاز در محفظه کاملاً مجزا قرار دارد و در محفظه دیگر خلاً ایجاد کرده‌ایم.
- حد واسط دو محفظه را بر می‌داریم
- گاز تمام ظرف را اشغال می‌کند بنابراین احتمال توزیع ماکروسکوپی آن بالا می‌رود.

ارزش ΔS مناسب به تغییرات فازها به ما تصویر ساده‌ای از آنتروپی و یا بی‌نظمی Chaos مولکولی می‌دهد. موقعی که یک جسم جامد در فشار ثابت به روش برگشت‌پذیر ذوب می‌شود مقداری گرما برابر با ΔH_f (یا آنتالپی ذوب) جذب می‌نماید. تغییرات آنتروپی عبارتست از:

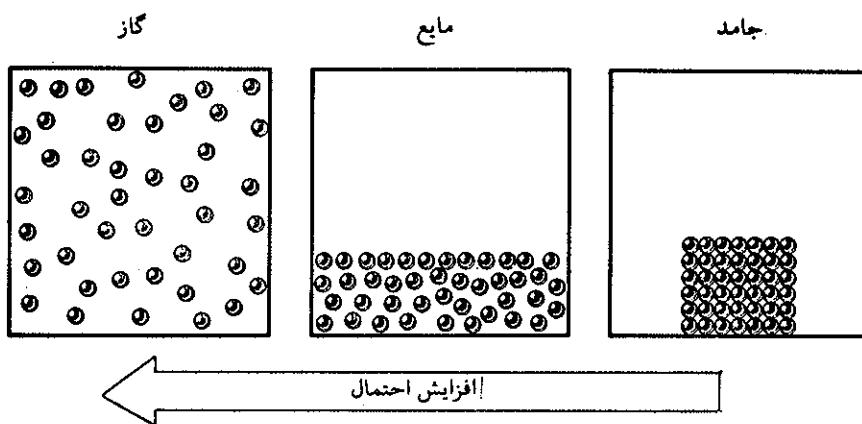
$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

ارزش ΔS در این تغییر همیشه مثبت است، مثلاً برای تبدیل یخ به آب $\Delta H_f = 60.23 \text{ J/mol}$ و $T_f = 273^\circ\text{K}$ و از آنجا $\Delta S = 22/0.9 \text{ J/deg}$ و یا $\Delta S = 22/0.9 \text{ e.u}$ واحد آنتروپی (e.u) است.

می‌دانیم که در یک مایع مولکولها بی‌نظمتر از موقعی هستند که ماده به حالت جامد بلوری است و این کاملاً مطابق با افزایش آنتروپی است شکل (۱۰-۱۳)



پاسورها در حالت ماکروسکوپی
نامنظم



شکل (۱۰-۱۳) افزایش احتمال توزیع مولکولی در اثر تغییر حالت. در حالت جامد مولکولها منظم در کنار یکدیگر قرار دارند و نیروی بین مولکولی ماکریسم است. افزایش دما این نیرو را ضعیف کرده و ماده حالت مایع به خود خواهد گرفت افزایش دما نیروهای بین مولکولی را کاملاً از بین برده و مولکولها مستقل از یکدیگر در تمام فضا پراکنده می‌شوند و از آنجا احتمال توزیع ماکروسکوپی آنها افزایش می‌یابد و به بی‌نظمی کامل می‌رسند.

موقعی که یک جسم جامد تبدیل به بخار در فشار ثابت می‌شود مقداری گرمای جذب می‌نماید، بنابراین آنتروپی اش اضافه می‌شود در نتیجه بخوبی متوجه می‌شویم که این افزایش در اثر پراکندگی مولکولها به علت تبخیر حاصل شده است. اگر عمل به نحر برگشت‌پذیر در نقطه جوش T_b و در فشار یک آتمسفر انجام گیرد داریم:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

$$T_b = 30.8^\circ\text{K} \quad \Delta H_{vap} = 27/2 \quad \text{kJ/mol}$$

برای یک مول اتیل اتر

بنابراین:

$$\Delta S = \frac{27200}{30.8} = 88/3 \text{ eu}$$

موقعی که محاسبات مشابه را برای مایعات دیگر بکار می‌بریم، متوجه می‌شویم که همیشه ارزش ΔS در حدود ۸۸ واحد آنتروپی است. علت این امر اینست که افزایش بی‌نظمی مولکولی در مدت تبخیر تقریباً در مورد کلیه مایعات یکسان است.

ث) آنتروپی مطلق و اصل سوم ترمودینامیک Absolute entropies and the third law

موقع مطالعه آنتالپی لازم داشتیم که حالت بخصوصی برای ماده درنظر بگیریم و به آن آنتالپی تشکیل مشخص و محدودی را نسبت دهیم و برای ساده کردن مطالعه بود که آنتالپی تشکیل عناظر را در حالت استانداردشان صفر فرض نمودیم.

در مورد آنتروپی مسأله قدیمی متفاوت است زیرا انتخاب آنتروپی صفر به نظر الزامی می‌آید زیرا مربوط به نسبت دادن آنتروپی به تعداد حالت‌های میکروسکوپی ممکن برای

سیستم است. در یک بلور کامل در صفر مطلق یک حالت میکروسکوپی ممکن بیشتر موجود نیست. هر اتم در یک نقطه مشخص شبکه بلوری قرار داشته و دارای انرژی مینیممی هستند. در این موقع می توانیم فرض کنیم که این یک حالت منظم کامل است و این چیزی است که اصل سوم ترمودینامیک می گوید شکل (۱۰-۱۴). یعنی آنتروپی کلیه بلورهای کامل همه عناصر و ترکیبات خالص آنها در صفر مطلق صفر است.

اصل سوم به ما اجازه می دهد که به هر عنصر و یا هر ترکیب در هر دما بی یک آنتروپی مطلق نسبت دهیم. بنابر رابطه:

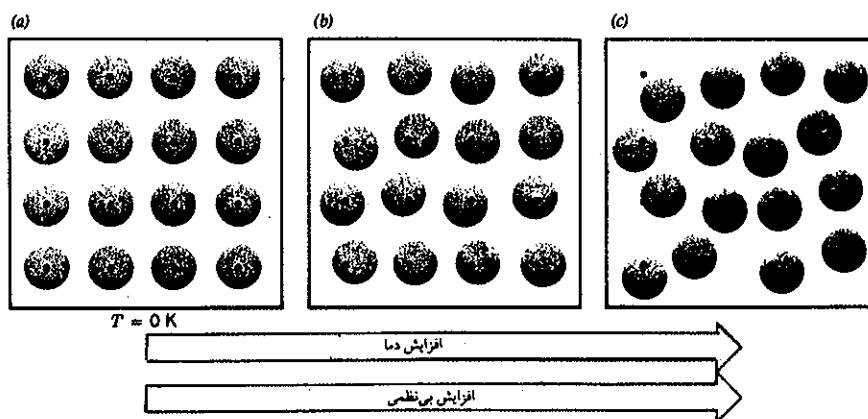
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT$$

برای یک مول از ماده می توان نوشت:

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

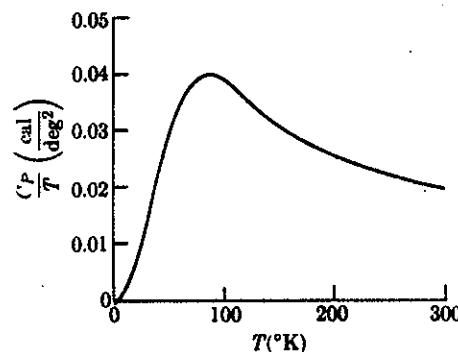
$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (10-11)$$

چون طبق اصل سوم $S = S_0 + \int_0^T C_p dT$ و ظرفیت گرمایی مواد تابع درجه حرارت است بنحوی که برای پیدا کردن آنتروپی یک ماده نظیر الماس باید تغییرات C_p آن را نسبت به دما (از صفر تا ۲۹۸ درجه مطلق) محاسبه نماییم. می توانیم به طور ترسیمی انتگرال رابطه (۱۰-۱۱) را



شکل (۱۰-۱۴) افزایش دما باعث افزایش آنتروپی می شود. در صفر مطلق آنتروپی صفر است و یک حالت ماکروسکوپی بیشتر وجود ندارد. (a) در صفر مطلق $T = 0^\circ K$ تمام اتمها حالت تعادل شبکه ای مطلق داشته و هر اتم و ذرات متعلق به آن وضعیت مشخص و ثابتی دارند (نقاط سیاه در مرکز دوازه) و اتمها یا بونها تقارن کامل باهم دارند لذا گوییم آنتروپی یا درجه بی نظمی صفر است. در این حالت جامد از نقطه نظر خاصیت رسانایی الکتریکی و گرمایی عالیکاملاً است. (b) در دماهای بالاتر از صفر مطلق مشاهده می شود که تقارن اتمها و ذرات مربوطه به علت تحریکات تصادفی مولکولی ازین می روید. (c) در دماهای بالاتر اتمها و ذرات متسلکه آنها انرژی جنبشی بیشتری کسب کرده و تحرک آنها شدیدتر می گردد. در فصل چهارم گفته شد که در این حالت خاصیت رسانایی در جامد پیدا می شود.

محاسبه کنیم. یعنی لازم است که منحنی $\frac{C_p}{T}$ را نسبت به T رسم نموده و سطح زیر منحنی را حساب کنیم، شکل (۱۰-۱۵) منحنی $\frac{C_p}{T}$ نسبت به T را برای مس فلزی نشان می‌دهد.



شکل (۱۰-۱۵) طرز محاسبه تغییرات C_p نسبت به دما

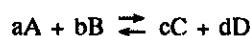
فرض کنیم که می‌خواهیم آنتروپی مطلق استاندارد S°_{298} یک ماده را که نقطه ذوبش پایین‌تر از 298°K است حساب کنیم. آنتروپی نسبت داده شده به این تبدیل فاز قاعده‌تا در آنتروپی مطلق گنجانده شده است. به کمک رابطه (۱۰-۱۱) می‌توان نوشت:

$$S^\circ_{298} = \int_0^{T_f} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{298} \frac{C_p}{T} dT$$

که در آن C_p و C' به ترتیب عبارتند از ظرفیت گرمایی جامد و مایع و ΔH عبارتست از آنتالپی ذوب، اگر تغییرات دیگری از قبیل تبخیر بین صفر مطلق و 298°K درجه مطلق وجود داشته باشد، سهمیه آنتروپی آن نیز باید منظور شود.

جدول (۱۰-۳) آنتروپی مطلق چند عنصر و ترکیب را نشان می‌دهد. باید یادآور شد که آنتروپی موادی که ساختمان مولکولی مشابه دارند، تقریباً نزدیک به هم است.

به کمک جدول آنتروپی مطلق می‌توان تغییرات آنتروپی ایجاد شده در ضمن انجام یک واکنش شیمیایی را محاسبه نمود. برای یک واکنش عمومی به شکل:



$$\Delta S^\circ = cS^\circ_{(c)} + dS^\circ_{(D)} - aS^\circ_{(A)} - bS^\circ_{(B)}$$

$$S^\circ = \sum S^\circ - (\text{فراورده})$$

این روش تقریباً مشابه محاسبه آنتالپی واکنش شیمیایی است که به کمک آنتالپی تشکیل عناصر انجام می‌گرفت.

Absolute entropies of some substances at 25 °C and 1 atm

Substance	S° (J/mol K)	Substance	S° (J/mol K)	Substance	S° (J/mol K)	Substance	S° (J/mol K)
Al(s)	28.3	HCN(g)	201.8	CuSO ₄ ·5H ₂ O(s)	300.4	N ₂ O ₃ (g)	356
AlCl ₃ (s)	110.7	CH ₄ (g)	186.2	F ₂ (g)	202.7	HNO ₃ (l)	155.6
Al ₂ O ₃ (s)	51.0	C ₂ H ₂ (g)	201	HF(g)	173.5	O ₂ (g)	205.0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	239	C ₂ H ₆ (g)	220	H ₂ (g)	130.6	O ₃ (g)	238.8
As(s)	35.1	C ₂ H ₆ (g)	230	H ₂ O(l)	70.0	P(s, white)	41.09
AsH ₃ (g)	223	C ₃ H ₆ (g)	269.9	H ₂ O(g)	188.0	P ₄ O ₁₀ (s)	228.9
As ₂ O ₆ (s)	214	C ₄ H ₁₀ (g)	310.2	H ₂ O ₂ (l)	109.6	H ₃ PO ₄ (s)	110.5
As ₂ O ₅ (s)	105	C ₆ H ₆ (l)	173.3	I ₂ (s)	116.1	K(s)	64.18
Ba(s)	66.9	CH ₃ OH(l)	126.8	I ₂ (g)	260.7	KCl(s)	82.6
BaCO ₃ (s)	112	C ₂ H ₅ OH(l)	160.7	HI(g)	206	Si(s)	19
BaCl ₂ (s)	125	HCHO ₂ (g)	251	Fe(s)	27.3	SiH ₄ (g)	205
BaO(s)	70.4	(formic acid)		Fe ₂ O ₃ (s)	87.4	SiO ₂ (s, alpha)	41.8
BaSO ₄ (s)	132	HC ₂ H ₃ O ₂ (l)	159.8	Fe ₃ O ₄ (s)	146.4	Na(s)	51.0
Br ₂ (l)	152.2	(acetic acid)		Pb(s)	64.8	NaF(s)	51.5
Br ₂ (g)	245.4	HCHO(g)	218.8	PbO(s, yellow)	68.7	NaCl(s)	72.8
HBr(g)	198.5	(formaldehyde)		PbO ₂ (s)	68.6	NaBr(s)	83.7
Ca(s)	41.4	CH ₃ CHO(g)	250	Pb(OH) ₂ (s)	88	NaI(s)	91.2
CaCO ₃ (s)	92.9	(acetaldehyde)		PbSO ₄ (s)	149	NaHCO ₃ (s)	155
CaCl ₂ (s)	104.6	(acetone)		Li(s)	29.1	Na ₂ CO ₃ (s)	136
CaO(s)	39.8	C ₆ H ₅ CO ₂ H(s)	167.6	LiCl(s)	59.33	Na ₂ O ₂ (s)	94.6
Ca(OH) ₂ (s)	76.1	(benzoic acid)		Mg(s)	32.5	NaOH(s)	64.5
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	241	CO(NH ₂) ₂ (s)	104.6	MgCl ₂ (s)	89.5	Na ₂ SO ₄ (s)	149.6
CaSO ₃ ·2H ₂ O(s)	184	(urea)		MgCl ₂ ·2H ₂ O(s)	180	S(s, rhombic)	31.8
CaSO ₄ (s)	107	Cl ₂ (g)	223.0	Mg(OH) ₂ (s)	63.1	SO ₂ (g)	248
CaSO ₄ ·½H ₂ O(s)	131	HCl(g)	186.7	Mn(s)	32.0	SO ₃ (g)	256
CaSO ₄ ·2H ₂ O(s)	194	HCl(aq)	56.5	MnSO ₄ (s)	112	H ₂ SO ₄ (l)	157
Cr(s, graphite)	5.69	Cr(s)	23.8	KMnO ₄ (s)	171.7	Sn(s, white)	51.6
Cr(s, diamond)	2.4	Cr ₂ O ₃ (s)	81.2	N ₂ (g)	191.5	SnCl ₄ (l)	258.6
CCl ₄ (l)	214.4	K ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	292.5	NH ₃ (g)	192.5	SnO ₂ (s)	52.3
CO(g)	197.9	Cu(s)	33.15	N ₂ H ₄ (l)	121.2	Zn(s)	41.6
CO ₂ (g)	213.6	CuCl ₂ (s)	119	NH ₄ Cl(s)	94.6	ZnO(s)	43.6
CO ₂ (aq)	117.5	CuO(s)	42.6	NO(g)	210.6	ZnSO ₄ (s)	120
H ₂ CO ₃ (aq)	187.4	Cu ₂ S(s)	121	NO ₂ (g)	240.5		
CS ₂ (l)	151.3	CuS(s)	66.5	N ₂ O(g)	220.0		
CS ₂ (g)	237.7	CuSO ₄ (s)	109	N ₂ O ₄ (g)	304.3		

Monatomic Gases

He	126	Ne	146.3	I	180.5
H	114.5	Ar	150.5	N	153
F	158.5	Kr	163.8	C	158.4
Cl	165	Br	174.7	O	160.8

جدول (۱۰-۳) آنتروپی مطلق برخی از عناصر و ترکیبات آنها و تعدادی از گازهای تک اتمی در ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار یک جو

$$\Delta S^\circ = 39/8 - 41/4 - \frac{1}{2} \times 205$$

$$\Delta S^\circ = -104/1 \text{ eu}$$

تغییرات آنتروپی مطلق در این حالت منفی است و دلیل آن کاملاً مشخص است، زیرا اکسیژن از شکل گازی که کاملاً بی نظم است به حالتی منظم تر که اتمها هر کدام در ناحیه مشخصی در شبکه بلوری فوارگرفته‌اند منتقل می‌شود.

$$\Delta S^\circ = S^\circ (H) - \frac{1}{2} S^\circ (H_2)$$

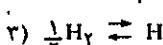
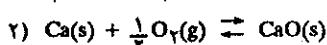
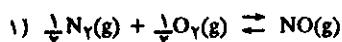
$$\Delta S^\circ = 114/5 - \frac{1}{2} \times 130/6$$

$$\Delta S^\circ = 49/2 \text{ eu}$$

در این حالت افزایش آنتروپی مطلق حاصل گشت، زیرا مولکولهای هیدروژن به دو اتم هیدروژن تبدیل می‌شوند و اتمها حالتی میکروسکوپی بیشتری دارند.

برای واکنش ۳:

تمرین (۱۰-۹) ΔS° واکنشهای زیر را محاسبه نمائید:



حل:

برای واکنش ۱:

$$\Delta S^\circ = S^\circ (NO) - \frac{1}{2} S^\circ (N_2) - \frac{1}{2} S^\circ (O_2)$$

$$\Delta S^\circ = 210/6 - \frac{1}{2} \times 191/5 - \frac{1}{2} \times 205$$

$$\Delta S^\circ = 12/25 \text{ eu}$$

در این حالت تغییرات آنتروپی خیلی ضعیف است زیرا فراورده و مواد اولیه دارای آرایش مولکولی مشابه هستند.

برای واکنش ۲:

$$\Delta S^\circ = S^\circ (CaO) - S^\circ (Ca) - \frac{1}{2} S^\circ (O_2)$$

ج) انرژی آزاد Free Energy

اختلاف پدیده‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر به صورت زیر خلاصه می‌شوند:

$$\Delta S_{rev} = 0$$

$$\Delta S_{rev} > 0$$

و مشاهده شده که چگونه در مورد اتبساط گازها و انتقال گرمابه کاربرده شد. اگرچه همین روابط به ما اجازه می‌دهند که بفهمیم کدام پدیده برگشت‌پذیر و دیگری برگشت‌ناپذیر است، با وجود این کاربرد آنها دشوار است، بخصوص تغییرات آنتروپی که مورد نظر ماست مربوط به خود سیستم و محیط آن می‌شود. اگر دلائل لازم در مورد خودبخودی نسبت به خواص سیستم منزوی بیان شود، کاربرد آن سهولت خواهد شد، برای این منظور کافی است تابع حالت جدیدی به نام انرژی آزاد از Gibbs¹ G تعریف نماییم:

$$G = H - TS$$

برای پیدا کردن دلائل خودبخودی نسبت به G باید دیفرانسیل G را حساب نموده:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

اگر مطالعه خود را محدود کنیم به شرایط عادی، یعنی شرایطی که واکنشهای شیمیایی در آن انجام می‌گیرد یا به عبارت دیگر در فشار و دمای ثابت:

$$dT = 0$$

$$dH = dq$$

$$dG = dq - TdS \quad (\text{P.T constant})$$

1. Josiah Willard Gibbs (1839-1903) امریکا

ولی بر طبق تعریف آنتروپی $TdS = dq_{rev}$ بنابراین:

$$dG = dq - dq_{rev} \quad (\text{P.T constant})$$

حال دو امکان موجود است:

۱) برای یک پدیده برگشت‌پذیر:

$$dq = dq_{rev}$$

یعنی برای پدیده برگشت‌پذیر در فشار و دمای ثابت:

$$dG = 0 \quad (10-12)$$

۲) در مورد یک پدیده برگشت‌ناپذیر، همانطور که قبله گفته شد $q_{rev} < q$ و در نتیجه:

$$dq < dq_{rev}$$

$$dG = dq - dq_{rev}$$

یعنی برای پدیده برگشت‌ناپذیر در فشار و دمای ثابت:

$$dG < 0 \quad (10-13)$$

رابطه (10-13) در مورد تغییرات بینهایت جزئی قابل اجراست.

$$\Delta G = \text{پدیده برگشت‌پذیر} \quad 0$$

$$\Delta G = \text{پدیده برگشت‌ناپذیر} \quad < 0$$

برای تعیین امکان انجام یک پدیده یا واکنش به طور خودبخود در فشار و دمای ثابت، لازم است ΔG را برای یک سیستم متزوی محاسبه نمود. اگر ΔG منفی بود پدیده یا واکنش خودبخود انجام خواهد گرفت، اگر ΔG برابر با صفر شد حالت آغازی و پایانی می‌توانند با یکدیگر در حال تعادل باشند ولی اگر ΔG مثبت شد پدیده یا واکنش بر عکس خودبخود انجام خواهد گرفت.

حال همین دلائل را در مورد یک تعویض فاز ساده مثلاً نبخار آب در فشار یک جو بررسی کنیم. تغییرات انرژی آزاد به صورت رابطه زیر داده می‌شود.

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{در درجه حرارت ثابت}$$

$$\Delta S = (اب مایع)^{\circ} - (بخار اب)^{\circ} = 118 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Tبدیل})$$

$$\Delta G = 44 \times 10^3 - T \times 118$$

حال می‌خواهیم بینیم در چه دمایی $\Delta G = 0$ می‌شود زیرا در چنین حالتی آب و بخار در فشار یک جو با یکدیگر در حال تعادلند. برای اینکه $\Delta G = 0$ باشد باید نوشت:

$$\Delta G = 0 = 44 \times 10^3 - 118T$$

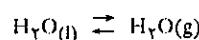
$$44 \times 10^3 = 118T$$

$$T = \frac{44000}{118} \approx 373 \text{ K} \Rightarrow 100 \text{ C}^{\circ}$$

و این همان نقطه جوش آب است. برای پیدا کردن دمایی که بازه آن آب

تمرین (10-10) با استفاده از جداولهای (10-1) و (10-3) برای

واکنش ($P = 1 \text{ atm}$)



نقطه جوش آب را حساب کنید.

حل: ابتدا به کمک جدول (10-1)، ΔH_f° تبدیل آب مایع به بخار آب را حساب می‌کنیم

$$(اب مایع)^\circ - (بخار اب)^\circ = \Delta H_f^\circ \quad \text{مواد اول} - \text{مواد دوم} = \Sigma \Delta H_f^\circ \quad (\text{Tبدیل})$$

$$\Delta H_f^\circ = 44 \text{ kJ/mol} \quad (-242 - (-286)) = 44 \text{ kJ/mol}$$

سپس به کمک جدول (10-3) آنتروپی آب مایع و بخار آب را پیدا کرده و ΔS تبدیل را حساب می‌کنیم.

$$\Delta S = (\text{Tبدیل}) \sum S^\circ - (نوار مرده)^\circ$$

خودبخود در فشار یک جو تبخیر می‌شود باید رابطه $(10-13)$ باشد.

$$T > \frac{44000}{118} \quad \text{و از آنجا } T < 373\text{ K} \quad \text{و یا } T > 44000 - 118T \quad \text{باشد.}$$

کوچکتر از صفر یعنی $\Delta G < 0$ باشد پس:

یعنی در دماهای بالاتر از 373 K یا بالاتر از صد درجه سانتی‌گراد آب در فشار جو خودبخود تبخیر می‌شود.

چ) پیش‌بینی خودبخودی و اکنش‌ها

در عبارت $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ و در دمای ثابت، علائم، مثبت یا منفی ΔH و ΔS نقش جالبی در شناخت و پیش‌بینی چگونگی پدیده‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر دارند. برای تبدیلاتی که در آن ΔH منفی است و بر عکس، ΔS مثبت می‌باشد، ارزش ΔG اجباراً منفی است (با توجه به اینکه همیشه علامت T مثبت است زیرا دمایی پایین‌تر از صفر مطلق نداریم) پس می‌توان عبارت فوق را از نظر علامت‌ها چنین نوشت:

$$\Delta G = (-) - [(+)(+)] = - \Delta H - T \Delta S$$

موقعی که ΔG علامت منفی دارد خودبخود بودن و یا برگشت‌ناپذیر بودن و اکنش در هر دمایی از چپ به راست حتمی است.

انبساط‌گازها یا بازکردن درب شیشه عطر و یا انفجار دینامیت پدیده‌های خودبخود و یا برگشت‌ناپذیر می‌باشند. انفجار دینامیت و یا مولکولهای عطر منتشر شده در فضای خودبخود و یا برگشت‌ناپذیرند مثلاً تخریب مجتمع مسکونی ناامن واقع در شمال پاریس. با برقرار کردن جریان برق در دوسیمی که به چاشنی دینامیت‌ها متصل بود در چند ثانیه در اثر واکنش برگشت‌ناپذیر انفجار نیتروگلیسرین ساختمان مجتمع مسکونی به کلی فرو ریخت و این عمل برگشت‌ناپذیر می‌باشد.



تخرب مجتمع مسکونی ناامن در شمال پاریس در سال ۱۹۸۶ به کمک دینامیت.

بر عکس اگر ΔH علامت مثبت و ΔS منفی باشد اجباراً ΔG در هر دمایی مثبت خواهد بود و تحول به هیچ‌وجه انجام نخواهد گرفت مثلاً مولکولهای عطر خارج شده از عطردان به جای خود به داخل شیشه برخواهند گشت و یا گازهای منبسط شده هرگز خودبخود متراکم نخواهند شد و یا گرد و غبار و نخالهای ساختمان خراب شده مجدداً مجتمع مسکونی قبل را خودبخود به وجود نخواهند آورد.

در شرایطی که ΔH و ΔS علامت مشابه دارند (مثبت یا منفی) درجه حرارت تعیین کننده سرنوشت واکنش است و خودبخودی بودن واکنش را کنترل می‌کند. به عنوان مثال اگر ΔH و ΔS هر دو مثبت باشند. شرایط زیر به وجود می‌آید:

$$\Delta G = (+) - [(+) (+)]$$

$\Delta H \quad T \quad \Delta S$

منحصرآ مادامی که قدر مطلق عبارت دوم بیشتر از عبارت اول باشد ΔG منفی خواهد بود و واکنش خودبخود و به صورت برگشت ناپذیر انجام خواهد گرفت و بزرگی قدر مطلق عبارت دوم تابع دما است. موقعی که دما زیاد می‌شود حاصل ضرب قدر مطلق $T\Delta S$ بیشتر از ΔH شده و اجباراً ΔG را منفی خواهد کرد. این همان شرایط ذوب یک جامد مثلاً یخ و یا تبخیر یک مایع مثلاً آب است که برای آنها هم ΔH و هم ΔS علامت مثبت دارند و به همین دلیل است که یخ در دمای بالای صفر درجه سانتیگراد (و یا ۲۷۳ درجه مطلق) خودبخود گرما جذب کرده و تبدیل به آب می‌شود و به همین نحو در مورد تبدیل آب به بخار آب به کمک رابطه (۱۰-۱۳) ذیلیم که فقط در دمایان بالای ۳۷۳ درجه مطلق و یا ۱۰۰ درجه سانتیگراد آب خودبخود تبدیل به بخار آب می‌شود.

موقعی که ΔH و ΔS هر دو منفی هستند تحول منحصرآ در دمایان پایین خودبخود یا برگشت ناپذیر خواهد بود. در چنین حالتی داریم:

$$\Delta G = (-) - [(+) \quad (-)]$$

$\Delta H \quad T \quad \Delta S$

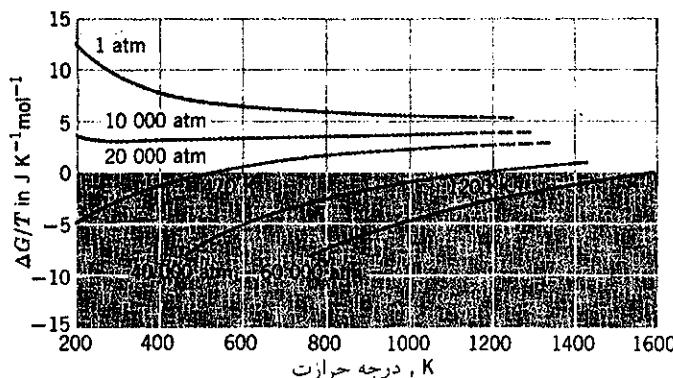
فقط موقعی که قدر مطلق عبارت دوم کوچکتر از قدر مطلق عبارت اول است ΔG می‌تواند منفی باشد.

تأثیرات جمع جبری علامت‌های ΔH و ΔS و اثر دما بر روی برگشت ناپذیری (خودبخودی) و یا برگشت پذیری واکنشها را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

ΔH	ΔS	نتایج
(-)	(+)	تحول برگشت ناپذیر (خودبخود) در تمام دمایان حتمی است.
(+)	(-)	تحول خودبخود غیرممکن است و ارتباطی هم با دما ندارد.
(+)	(+)	برگشت ناپذیر (خودبخود) بودن تحول فقط در دمایان بالا ممکن است.
(-)	(-)	برگشت ناپذیر (خودبخود) بودن تحول فقط در دمایان پایین ممکن است.

تبدیل گرافیت به الماس

کاربردی از داده‌های ترمودینامیک که مورد علاقه اکثر مردم جهان است مسئله تبدیل گرافیت به الماس می‌باشد. (الماس) C → (گرافیت) C از سالهای ۱۷۹۷ به بعد فکر تبدیل گرافیت به الماس محققین بسیاری را مجدوب خود کرده و سالهای سال همین فکر دنبال می‌شد.



شکل (۱۰-۱۶) مشخصات ترمودینامیکی تبدیل گرافیت به الماس

تنها از سال ۱۹۳۸ میلادی به بعد بود که مطالعه دقیق ترمودینامیکی این تبدیل مورد بررسی قرار گرفت نتیجه این مطالعات به صورت منحنی هایی در شکل (۱۰-۱۶) داده شده است. این منحنی تغییرات $\frac{\Delta G}{T}$ را بر حسب دمای مطلق (K) در فشارهای مختلف نشان می دهد. در فشارهای یک جو تا ۲۰ هزار جو در هر دمایی ارزش $\frac{\Delta G}{T}$ مثبت است. موقعی که فشار از ۲۰ هزار جو بیشتر است در دماهای پایین تر از ۴۷۰ درجه مطلق ارزش $\frac{\Delta G}{T}$ علامت منفی خواهد داشت و بالاخره در فشارهای ۴۰ تا ۶۰ هزار جو و در دماهای پایین تر از ۱۴۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه با کاهش دما $f_{(T)} = \frac{\Delta G}{T}$ ارزشها نزولی دارد در ۱۶ فوریه سال ۱۹۵۵ میلادی شرکت جنرال الکتریک اعلام داشت که توانسته است گرافیت را تبدیل به الماس کند. این شرکت در فشارهای بالاتر از چند هزار جو و در دمایی در حدود ۳۰۰۰ درجه مطلق موفق به تبدیل عملی گرافیت به الماس شده بود، بالاخره چندی بعد شرکت مزبور سالانه بیشتر از یک میلیون قیرات (واحد سنجش الماس که معادل با $\frac{1}{5}$ گرم است) الماس تولید نمود.

چ) انرژی آزاد و ثابت تعادل Free Energy and Equilibrium Constants

برای تعیین خودبخودی بودن یک واکنش باید تغییرات انرژی آزاد را که حین واکنش بوجود می آید با درنظر داشتن رابطه $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ درمورد یک پدیده خودبخود محاسبه نمایم. البته باید یادآور شد که آنتروپی و نتیجتاً انرژی آزاد نسبت به تغییرات فشار حساس می باشند، بنابراین باید با دقت فشار یا بطرور کلی، شرایط غلظت محیطی را که در آن تغییرات انرژی آزاد را اندازه می کیریم درنظر داشته باشیم. برای این منظور باید تغییرات انرژی آزاد استاندارد (ΔG°) واکنشهای مختلف را به دست آورد. ΔG° عبارتست از تغییرات انرژی آزاد ایجاد شده در حین تبدیل مواد اولیه به فراورده که کلیه آنها در حالت استاندارد باشند.

در موقع بحث درباره آنتالپی لازم شد که آنتالپی تشکیل استانداردی به ترکیبیت، شیمیایی در حالت استانداردشان نسبت دهیم. به همین نحو لازم است انرژی آزاد تشکیل استاندارد ΔG° برای یک جسم مرکب که از عناصر اولیه اش و به حالت استاندارد تهیه شده تعریف نمود. محاسبه ΔG° دشوار نیست زیرا می توان آن را به کمک ΔH° و ΔS° به وسیله رابطه زیر بدست آورد.

Standard free energies of formation of some substances at 25 °C and 1 atm

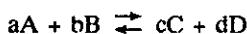
Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)
Al(s)	0	HCN(g)	+124.7	CuSO ₄ ·5H ₂ O(s)	-1879.7	N ₂ O ₅ (g)	+115
AlCl ₃ (s)	-629	CH ₄ (g)	-50.6	F ₂ (g)	0	HNO ₃ (l)	-79.9
Al ₂ O ₃ (s)	-1577	C ₂ H ₂ (g)	+209	HF(g)	-273	O ₂ (g)	0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-3100	C ₂ H ₄ (g)	+68.2	H ₂ (g)	0	O ₃ (g)	+163
As(s)	0	C ₂ H ₆ (g)	-33	H ₂ O(l)	-237	P(s, white)	0
AsH ₃ (g)	+68.9	C ₃ H ₈ (g)	-23	H ₂ O(g)	-228	P ₄ O ₁₀ (s)	-2698
As ₄ O ₆ (s)	-1153	C ₄ H ₁₀ (g)	-17.0	H ₂ O ₂ (l)	-120.3	H ₃ PO ₄ (s)	-1119
As ₂ O ₅ (s)	-782	C ₆ H ₆ (l)	+124.3	I ₂ (s)	0	K(s)	0
Ba(s)	0	CH ₃ OH(l)	-166	I ₂ (g)	+19.3	KCl(s)	-409.1
BaCO ₃ (s)	-1139	C ₂ H ₅ OH(l)	-175	HI(g)	+1.30	Si(s)	0
BaCl ₂ (s)	-810.8	HCHO ₂ (g)	335	Fe(s)	0	SiH ₄ (g)	+52.3
BaO(s)	-525.1	(formic acid)		Fe ₂ O ₃ (s)	-741.0	SiO ₂ (s, alpha)	-856
BaSO ₄ (s)	-1353	HC ₂ H ₃ O ₂ (l)	-392	Fe ₃ O ₄ (s)	-1015.4	Na(s)	0
Br ₂ (l)	0	(acetic acid)		Pb(s)	0	NaF(s)	-545
Br ₂ (g)	+3.11	HCHO(g)	-102.5	PbO(s, yellow)	-187.9	NaCl(s)	-384
HBr(g)	-53.1	(formaldehyde)		PbO ₂ (s)	-219	NaBr(s)	-349
Ca(s)	0	CH ₃ CHO(g)	-129	Pb(OH) ₂ (s)	-420.9	NaI(s)	-286
CaCO ₃ (s)	-1129	(CH ₃) ₂ CO(l)	-155.4	PbSO ₄ (s)	-811.3	NaHCO ₃ (s)	-852
CaCl ₂ (s)	-748.1	(acetone)		Li(s)	0	Na ₂ CO ₃ (s)	-1048
CaO(s)	-604.2	C ₆ H ₅ CO ₂ H(s)	-245.3	LiCl(s)	-384.4	Na ₂ O ₂ (s)	-447.7
Ca(OH) ₂ (s)	-896.6	(benzoic acid)		Mg(s)	0	NaOH(s)	-379.5
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	-3852	CO(NH ₂) ₂ (s)	-197.3	MgCl ₂ (s)	-592.5	Na ₂ SO ₄ (s)	-1270.2
CaSO ₄ (s)	-1320	(urea)		MgCl ₂ ·2H ₂ O(s)	-1118	S(s, rhombic)	0
CaSO ₃ ·2H ₂ O(s)	-1555	Cl ₂ (g)	0	Mg(OH) ₂ (s)	-833.9	SO ₂ (g)	-300
CaSO ₄ ·½H ₂ O(s)	-1435	HCl(g)	-95.4	Mn(s)	0	SO ₃ (g)	-370
CaSO ₄ ·2H ₂ O(s)	-1796	HCl(aq)	-131.2	MnSO ₄ (s)	-956	H ₂ SO ₄ (l)	-689.9
C(s, graphite)	0	Cr(s)	0	KMnO ₄ (s)	-737.6	Sn(s, white)	0
C(s, diamond)	+2.9	Cr ₂ O ₃ (s)	-1059	N ₂ (g)	0	SnCl ₄ (l)	-440.2
CCl ₄ (l)	-65.3	K ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-1864	NH ₃ (g)	-17	SnO ₂ (s)	-519.6
CO(g)	-137	Cu(s)	0	N ₂ H ₄ (l)	+149.4	Zn(s)	0
CO ₂ (g)	-395	CuCl ₂ (s)	-131	NH ₄ Cl(s)	-202.9	ZnO(s)	-318.3
CO ₂ (aq)	-386.02	CuO(s)	-127	NO(g)	+86.8	ZnSO ₄ (s)	-874.5
H ₂ CO ₃ (aq)	-623.16	Cu ₂ S(s)	-86.2	NO ₂ (g)	+51.9		
CS ₂ (l)	+65.3	CuS(s)	-53.6	N ₂ O(g)	+104		
CS ₂ (g)	+67.2	CuSO ₄ (s)	-661.8	N ₂ O ₄ (g)	+97.9		

جدول (۴-۱۰) انرژی آزاد استاندارد تشکیل برخی از ترکیبات شیمیایی در ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار جو

$$\Delta G^\circ_f = \Delta H^\circ_f - \Delta S^\circ_f$$

که در آن کلیه مقادیر در یک دمای مشخص T ارزیابی شده‌اند. جدول (۱۰-۴) ارزش ΔG° را در 298 K برای ترکیبات متعددی نشان می‌دهد.

برحسب قرارداد انرژی آزاد استاندارد کلیه عناصر برابر با صفر است. حال که ما ارزش G° ترکیبات مختلف را در دست داریم می‌توانیم به کمک آن تغییرات انرژی آزاد استاندارد را درمورد کلیه واکنشها بی نظر و اکنش عمومی زیر محاسبه کنیم:



تغییرات انرژی آزاد عبارتست از:

$$\Delta G^\circ = c\Delta G^\circ_f(C) + d\Delta G^\circ_f(D) - a\Delta G^\circ_f(A) - b\Delta G^\circ_f(B)$$

یا بطور عمومی
(۱۰-۱۴)

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_f(\text{فراورده}) - \sum \Delta G^\circ_f(\text{مواد اولیه})$$

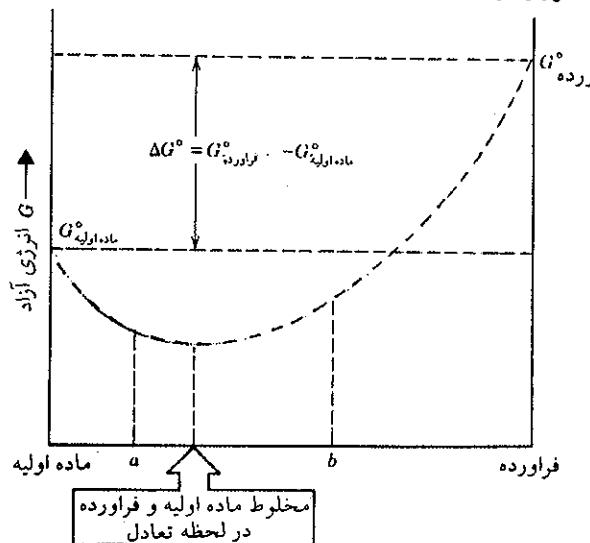
برای یک واکنش شیمیایی اگر ΔG° منفی باشد، مواد اولیه در حالت استاندارد خودبخود تبدیل به فراورده‌ها خواهند شد، ولی اگر ΔG° مثبت باشد این تبدیل خودبخود نخواهد بود، بلکه واکنش معکوس آن خودبخود می‌باشد، منحنی شکل (۱۰-۱۷) به خوبی این حقیقت را نشان می‌دهد.

حتی اگر ΔG° واکنش مثبت باشد مفهوم آن این نیست که واکنش به هیچ وجه انجام نخواهد گرفت، بلکه فراورده تشکیل خواهد شد ولی نه به آن غلظت که در حالت استاندارد. مسئله در اینجاست که ببینیم چگونه می‌توان ΔG° را به مقدار حقیقی مواد اولیه و فراورده‌ها در حالت تعادل ربط داد.

برای رسیدن به این منظور باید تغییرات انرژی آزاد را برحسب فشار بیان نمود.

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

بنابر تعریف انرژی آزاد:



شکل (۱۰-۱۷) تغییرات انرژی آزاد سیستم شیمیایی یک نوشت متشکل از مواد اولیه خالص در سمت چپ و فراورده خالص در سمت راست، منبهم منحنی وضعیت حالت تعادلی سیستم را نمایش می‌دهد. اگر سیستمی متشکل از نسبت در صد نقطه a باشد واکنش خودبخود از چپ به راست انجام می‌گیرد ولی اگر سیستم متشکل از نسبت در صد نقطه b باشد واکنش معکوس یعنی از راست به چپ خودبخود انجام خواهد گرفت تا به نقطه مینیمم منحنی برسند.

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

ولی در حالتی که منحصرأکار مربوط به فشار - حجم است:

$$dU = dq - PdV$$

$$dG = dq - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$TdS = dq \quad \text{بنابراین} \quad dS = \frac{dq}{T}$$

$$dG = VdP - SdT$$

و از آنجا:

برای تبدیلی که فشار در دمای ثابتی تغییر می‌نماید می‌توان نوشت:

$$dG = VdP \quad (10-15)$$

توجه: در سطور آینده مقادیری را که مربوط به یک مول از ماده می‌شود، آنها را با خط تیره‌ای که بر روی علامت آن مقدار می‌گذاریم مشخص می‌نماییم، مثلاً در مورد \bar{V} برای یک مول از گاز کامل رابطه (10-15) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$d\bar{G} = \frac{RT}{P} dP$$

در موقع انتگرال گرفتن از رابطه فوق در مورد یکی از حدود فشار $P^\circ = 1 \text{ atm}$ را به عنوان فشار استاندارد انتخاب نموده و حد مربوطه به \bar{G} برابر با (\bar{G}°) انرژی آزاد استاندارد یک مول از گاز خواهد شد. بدین ترتیب انتگرال رابطه فوق به صورت زیر نوشته می‌شود.

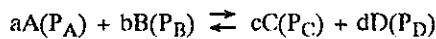
$$\int_{\bar{G}_1}^{\bar{G}} d\bar{G} = \int_{P_1}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$\bar{G} - \bar{G}^\circ = RT \ln \frac{P}{P_1} = RT \ln P$$

که در آن \bar{G} انرژی آزاد مولی در هر فشاری بر حسب جو و \bar{G}° انرژی آزاد استاندارد است. اگر در عوض یک مول n مول از ماده را در نظر بگیریم.

$$n\bar{G} = n\bar{G}^\circ + nRT \ln P \quad (10-16)$$

رابطه فوق عیناً رابطه‌ای است که جستجو نمودیم تا ΔG° را با ثابت تعادل مربوط کنیم. مرحله نهایی عبارتست از محاسبه ΔG برای یک واکنش عمومی بین گازهای کامل:



که در آن P_A و P_B و غیره فشارهای مواد اولیه و فراورده می‌باشند.

$$\Delta G = \sum G^\circ_{\text{مواد اولیه}} - \sum G^\circ_{\text{فراورده}}$$

$$\Delta G = c\bar{G}(C) + d\bar{G}(D) - a\bar{G}(A) - b\bar{G}(B)$$

با استفاده از رابطه (10-16) خواهیم داشت:

$$\Delta G = [c\bar{G}^\circ(C) + d\bar{G}^\circ(D) - a\bar{G}^\circ(A) - b\bar{G}^\circ(B)] + cRT \ln P_C + dRT \ln P_D - aRT \ln P_A - bRT \ln P_B$$

بنابراین رابطه (10-14) عبارتها می‌باشد و بقیه را نیز می‌توان مجتمع نموده و به صورت زیر نوشت:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad (10-17)$$

رابطه فوق بسیار مهم می‌باشد، درمورد مواد اولیه که به صورت گازهای کامل می‌باشند، فشارهای فراورده و مواد اولیه را در تغییرات انرژی آزاد دخالت داده و مقدار ΔG را به ازای فشارهای مواد اولیه و فراورده به دست می‌دهد، فرض کنیم مواد اولیه و فراورده واکنش با یکدیگر درحال تعادل باشند، در این حالت $\Delta G = 0$ زیرا در چنین شرایطی حالت اولیه و نهایی با هم در حالت تعادلنده:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \right]_{eq}$$

چون فشارها عبارتند از فشار تعادلی مواد مؤثر در واکنش، بنابراین عبارت داخل در کروشه برابر با ثابت تعادل است:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (10-18)$$

رابطه فوق همان عبارتی است که می‌خواستیم بهوسیله آن ثابت تعادل واکنشها را به ΔG° مربوط نماییم، این عبارت بسیار مهم بوده، قبل از هر چیز دلیل واضحی بر وجود ثابت تعادل است. در حقیقت چون G° تابع حالت می‌باشد، لذا ΔG° باید ثابتی باشد که ارزش آن تابع درجه حرارت و طبیعت مواد اولیه و فراورده واکنش در حالت استانداردشان باشد. بنابراین رابطه (10-18) نسبت غلطتها را در یک دمای مشخص بیان می‌کند.

$$\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = K$$

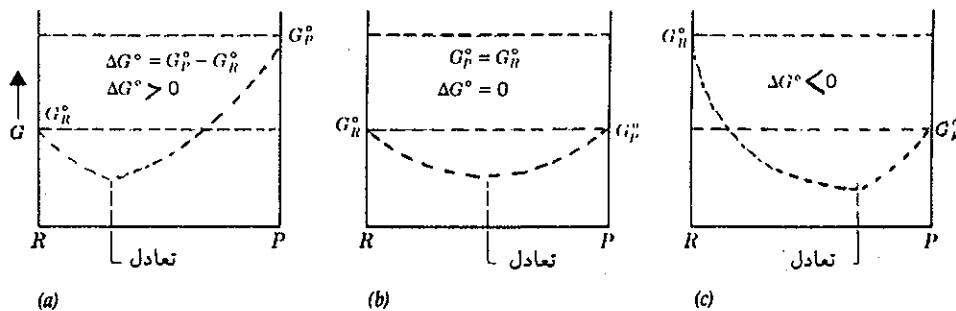
از مشخصات ثانوی رابطه (10-18) نشان دادن خواص مواد مختلف و نشان دادن کمیت انجام واکنش است. تغییرات انرژی آزاد استاندارد را می‌توان به کمک ارزشهاي ΔH° و ΔS° محاسبه می‌شود بدست آورده. بنابراین رابطه (10-18) مرحله نهایی محاسبات فعالیت شیمیایی است که به کمک خواص گرمایی یا ΔH° و ΔS° مواد خالص انجام می‌گیرد.

بالاخره رابطه (10-18) به ما اجازه می‌دهد که به طور مناسب و قانع کننده علامت ΔG° را تفسیر نماییم، یعنی با بکار بردن آنتی لگاریتم توجیه قانع کننده‌ای در این مورد بیان کنیم:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{2/3 RT}} \quad (10-19)$$

زمانی که $\Delta G^\circ < 0$ است، نمای رابطه فوق مثبت خواهد بود و K بزرگتر از واحد است و با افزایش قدر مطلق ΔG زیاد می‌شود و به همین ترتیب هرچه ارزش منفی ΔG° بزرگتر باشد واکنش کاملتر انجام می‌گیرد، بر عکس اگر $\Delta G^\circ > 0$ باشد ارزش K کوچکتر از واحد می‌باشد و هر چقدر ΔG° بزرگتر باشد K به مراتب کوچکتر از واحد است. اگرچه مواد اولیه و فراورده در حال تعادلنده ولی قسمت اعظم مواد تشکیل شده از مواد اولیه است. غالباً نادر است که $\Delta G^\circ = 0$ باشد فقط در حالتی که $K = 1$ است.

به کمک منحنی‌های داده شده در شکل (10-18) شرایط تعادل فراورده‌ها و مواد اولیه را می‌توان بهتر تشخیص داد.



شکل (۱۰-۱۸) وضعیت تعادلی نایاب ارزش ΔG° است. در (a) ارزش ΔG° مشبّت است و وضعیت تعادلی به سوی تولید مواد اولیه پیش می‌رود یعنی واکنش از راست به چپ به مقدار بیشتر انجام می‌گیرد. K کوچک‌تر از واحد است. در (b) ΔG° برابر صفر است در این حال ثابت تعادل معادل با بک خواهد بود. در (c) ارزش ΔG° منفی است تولید فراورده به مقدار بیشتر انجام خواهد گرفت و K عدد بزرگی خواهد بود.

رابطه (۱۰-۱۹) را بسط داده و به نوعی دیگر می‌نویسند، به نحوی که اطلاعات بیشتری از قدرت انجام واکنش بدست می‌دهد.

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

با قرار دادن مقدار ΔG° در رابطه (۱۰-۱۹) رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$K = e^{\frac{\Delta S^{\circ}}{R}} \times e^{-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}}$$

$$K = 10^{\frac{\Delta S^{\circ}}{2/3 R}} \times 10^{-\frac{\Delta H^{\circ}}{2/3 RT}}$$

نتیجه می‌شود که هرچه ΔS° بزرگ‌تر باشد مقدار K بیشتر خواهد شد، یعنی تمایل به بی‌نظمی (Chaos) ماکریزم بر روی ثابت تعادل اثر مستقیم دارد. و نیز آشکار است که هرچه ارزش منفی ΔH° بزرگ‌تر باشد ثابت تعادل بزرگ‌تر خواهد بود.

بدین ترتیب مشاهده می‌شود که دو تمایل تؤاماً تعیین کننده ارزش K می‌باشند، یعنی: تمایل به بی‌نظمی و تمایل به کسب حالتی با انرژی پایین‌تر مشخص کننده جهت خودبخود واکنش است.

کاربرد رابطه (۱۰-۱۸) منحصرآ مربوط به گازها نبوده، بلکه در مورد واکنشهایی که در فاز مایع انجام می‌گیرند قابل استفاده است. انرژی آزاد کلیه مواد حل شده را می‌توان به کمک رابطه زیر مشخص نمود.

$$\bar{G} = \bar{G}^{\circ} + RT \ln \times \frac{C}{C^{\circ}}$$

که در آن C هر واحد غلظتی می‌تواند باشد. C° غلظت نرمال (مثلاً ۱ مولار) می‌باشد. به کمک این رابطه مقدار K بر حسب واحد غلظت بیان می‌شود یعنی درواقع رابطه (۱۰-۱۸) درمورد واکنشهای شیمیایی خواه در فاز مایع و خواه در فاز گازی به دو صورت فوق مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$K = \frac{-\Delta S^\circ}{10 \cdot \frac{2}{3} R} \times 10 \cdot \frac{-\Delta H^\circ}{\frac{2}{3} RT}$$

$$K \approx 10^{-1/2} \times 10^{+28/3}$$

یعنی تأثیر تغییرات آنتروپی برای واکنش بسیار ضعیف است، زیرا آرایش ساختمانی مولکولهای فراورده و مواد اولیه خیلی مشابه هم می‌باشد. و بر عکس قدرت انجام واکنش منحصرًا به این علت است که فراورده‌ها از مواد اولیه پایدارترند، یعنی انرژی فراورده واکنش به مراتب کمتر از انرژی مواد اولیه است.

برای حل تمرینهای زیر از مشخصات جدولهای (۱۰-۱) و (۱۰-۲) و (۱۰-۳) و (۱۰-۴) استفاده نمایید^۱

تمرین (۱۰-۱۳) ظرفیت گرمایی ماده بخصوصی را حساب کنید، می‌دانیم در اثر انتقال ۱۱۲ کالری گرمایی به ۱۰۰ گرم از این ماده، دماشی به اندازه ده درجه سانتیگراد اضافه شده است.

تمرین (۱۰-۱۴) (a) آنتالپی چیست؟ (b) آنتالپی تبخیر آب را حساب کنید. می‌دانیم ΔH°_f تشكیل آب مایع برابر با -69 -کیلوکالری برمول و ΔH_f تشكیل بخار آب معادل $59/3$ -کیلوکالری برمول است.

تمرین (۱۰-۱۵) آنتالپی تبخیر آب در 100 درجه سانتیگراد برابر 9700 کالری برمول و آنتالپی ذوب بخ در صفر درجه سانتیگراد معادل با 14500 کالری برمول می‌باشد. چند کالری گرمایی برای تبدیل 10°C به بخار آب 100°C لازم است؟ می‌دانیم ظرفیت گرمایی بخ ثابت و معادل با $5/0$ کالری بر گرم درجه و ظرفیت گرمایی آب مایع نیز ثابت و برابر یک کالری بر گرم درجه است.

تمرین (۱۰-۱۶) آنتالپی تشكیل پروپان را حساب کنید، می‌دانیم آنتالپی سوختن آن معادل 529 -کیلوکالری برمول و آنتالپی تشكیل گاز کربنیک برابر با $94/4$ -کیلوکالری برمول و نیز آنتالپی تشكیل آب برابر با $4/68$ -کیلوکالری برمول است.

تمرین (۱۰-۱۷) نشان دهید که تغییرات آنتالپی هر واکنش معادل مجموع آنتالپی فراورده منهای مجموع آنتالپی مواد اولیه است.

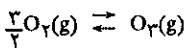
تمرین (۱۰-۱۸) تغییرات آنتالپی واکنش زیر را حساب کنید.



می‌دانیم که آنتالپی سوختن الماس و گرافیت به ترتیب عبارت از: $-94/48$ -کالری برمول است، اشتباہ نسبی را حساب کنید.
الف) فرض اینکه دقت در اندازه گیری آنتالپی سوختن گرافیت و

۱. چون واحد بین‌المللی انرژی ژول و کیلو ژول تعیین شده است. لذا در این تمرینها ابتدا اعدادی را که بر حسب کیلوکالری و یا کالری داده شده در عدد $4/186$ ضرب کنید تا تبدیل به کیلو ژول و یا ژول شوند. جدولهای این فصل همه بر حسب ژول داده شده‌اند.

تمرین (۱۰-۱۱) انرژی آزاد استاندارد تشکیل اوزن را در 298 درجه مطلق به کمک مشخصات جدولهای (۱۰-۱) و (۱۰-۳) حساب کنید.



حل: به کمک رابطه $T\Delta S^\circ_f - \Delta H^\circ_f = \Delta G^\circ_f$ ارزش ΔG°_f را بدست می‌آوریم. ارزش $\Delta H^\circ_f(\text{O}_2) = 143 \text{ kJ/mol}$ و ارزش آنتروپی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta S^\circ_f = S^\circ(\text{O}_3) - \frac{2}{2} S^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta S^\circ_f = 238/8 - \frac{2}{2} \times 205$$

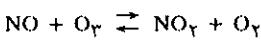
$$\Delta S^\circ_f(\text{O}_3) = -68/7 \text{ J/mol.deg}$$

بنابراین:

$$\Delta G^\circ_f = 143000 - 298(-68/7) = 163500 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ_f \approx 163/5 \text{ kJ/mol}$$

تمرین (۱۰-۱۲) مقدار ΔG°_f و K را در مورد واکنش زیر حساب کنید.



حل: ارزش ثابت تعادل مستقیماً بستگی به مقدارهای ΔH°_f و ΔS°_f و واکنش دارد. به کمک جدول (۱۰-۴) مقدار ΔG°_f عبارتست از:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f(\text{NO}_2) + \Delta H^\circ_f(\text{O}_2) - \Delta G^\circ_f(\text{NO}) - \Delta H^\circ_f(\text{O}_2)$$

$$\Delta G^\circ = 51/9 + 0 - 86/8 - 165$$

$$\Delta G^\circ = -199/9 \text{ kJ/mol}$$

بنابراین (۱۰-۱۹):

$$K = \frac{-\Delta G^\circ}{10 \cdot \frac{2}{3} RT} = \frac{199900}{2/3 \times 8/3 \times 273} \approx 1.28/35 = 2/2 \times 10^{38}$$

نتیجه اینکه ثابت تعادل بسیار بزرگ و مقدار فراورده واکنش بسیار زیاد است، بنابراین:

$$K = e^{\frac{\Delta S^\circ_f}{R}} \times e^{\frac{-\Delta H^\circ_f}{RT}}$$

بطور مجزا می‌توان سهمیه آنتروپی و آنتالپی را در حالت تعادل حساب کرد:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{NO}_2) + \Delta H^\circ_f(\text{O}_2) - \Delta H^\circ_f(\text{NO}) - \Delta H^\circ_f(\text{O}_2)$$

$$\Delta H^\circ = 34 + 0 - 90/4 - 143$$

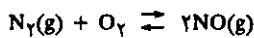
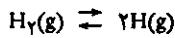
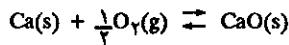
$$\Delta H^\circ = -199/4$$

و برای ΔS°_f می‌توان نوشت:

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{NO}_2) + S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{NO}) - S^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta S^\circ = 240/5 + 205 - 210/6 - 238/8 = -3/9 \text{ J/deg}$$

تمرين (۱۰-۲۶) a) $\Delta S^\circ = 26^\circ \text{J/K}$ و اکنشهای زیر را که در 298K انجام می‌گیرد
mas معادل ۱ درصد است.
b) بفرض اینکه دقت در اندازه گیری آنتالپی سوختن گرافیت و

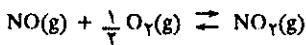


(b) علامت و مقدار ΔS° هر واکنش را با توجه به تغییرات بینظمی (Chaos) مولکولی که در واکنش حاصل می‌شود توجیه نمایید.

(c) مشخص کنید که آبها تغییرات آنتروپی، تشکیل فراورده هر واکنش را تسهیل می‌کند یا خیر؟

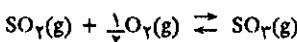
تمرين (۱۰-۲۷) دمای جوش آب (100°C) معادل $9/72 \Delta H_{\text{vap}}$ است. با فرض اینکه حجم یک مول آب قابل صرفنظر کیلوکالری بر مول است، با فرض اینکه گاز کامل است، مقادیر q و W و ΔU و ΔS و ΔG را در فشار جو برای واکنش برگشت پذیر یک مول آب حساب کنید.

تمرين (۱۰-۲۸) $\Delta G^\circ = 25\text{ kJ/mol}$ ثابت تعادل را در درجه سانتیگراد برای واکنش زیر حساب کنید.



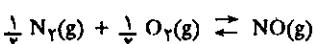
آب آنتروپی یا آنتالپی باعث می‌شوند که K بزرگتر از واحد شود؟ و نیز بگویید قدرت انجام واکنش از چه به راست بستگی به کدامیک از این دو فاکتور دارد؟

تمرين (۱۰-۲۹) درمورد واکنش زیر:



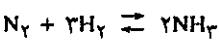
مقادیر ΔG° و ΔH° را حساب کنید. ثابت تعادل را ابتدا در 298K و سپس در 0°C با فرض اینکه ΔH مستقل از درجه حرارت است تعیین نمایید.

تمرين (۱۰-۳۰) برای واکنش:



مقدار ثابت تعادل در 1800°K معادل $1/11 \times 10^{-7}$ و در 2000°K برابر با $2 \times 10^{-2} \times 10^{0.2}$ می‌باشد. مقدار $\Delta G^\circ = -40\text{ kJ/mol}$ را حساب کرده و مقدار آن را با $\Delta G^\circ = -28\text{ kJ/mol}$ داده شده در جدول (۱۰-۴) مقایسه نمایید. به کمک ثابت تعادل مقدار ΔH واکنش را حساب کنید.

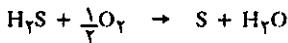
تمرين (۱۰-۳۱) ثابت تعادل واکنش زیر را با استفاده از مشخصات داده شده در جدولهای (۱۰-۱) و (۱۰-۳) و (۱۰-۴) در 298K حساب کنید.



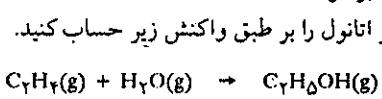
سهمیه آنتروپی و آنتالپی را در ثابت تعادل مشخص نمایید.

ج) چه نتیجه‌ای از تعیین اشتباه بدست می‌آورید.

تمرين (۱۰-۱۹) گاز طبیعی همراه با مقدار زیادی هیدروژن سولفوره می‌باشد. به کمک یک سری واکنشهای شیمیایی که به صورت زیر خلاصه می‌شود:



گوگرد تهیه می‌نمایند. گرمای ایجاد شده را در موقع تشکیل یک تن گوگرد حساب کنید. می‌دانیم آنتالپی تشکیل H_2O و H_2S به ترتیب $-5/3$ و $-68/4$ - کیلوکالری بر مول است.



تمرين (۱۰-۲۱) آنتالپی تشکیل آب مایع و گاز کربنیک و استیلن گازی به ترتیب عبارتست از: $-68/4$ و $-94/4$ و $+52/2$ - کیلوکالری بر مول. آنتالپی سوختن استیلن را حساب کنید.

تمرين (۱۰-۲۲) $125 \text{ سانتیمتر مکعب محلول نیم مولار سود با } 125 \text{ سانتیمتر مکعب محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید در یک کالیمتر وارد نمودیم دمای کالریمتر و محلولها قبل از آزمایش برابر با } 14^\circ\text{ درجه سانتیگراد است. با فرض اینکه ظرفیت گرمایی و چگالی محلولها مشابه آب و نیز ظرفیت کالریمتر معادل با 10 گرم آبست ، گرمای خشی شدن اسیدهای قوی را با بازهای قوی محاسبه نمایید. محاسبه خود را برای یک مول از این مواد در نظر بگیرید در صورتی که می‌دانیم دمای کالریمتر و محلول بعد از مخلوط شدن برابر با $17/3$ درجه سانتیگراد است.$

تمرين (۱۰-۲۳) $\Delta H^\circ = 50\text{ kJ/mol}$ متانول و اتانول و پروپانول را با استفاده از مشخصات انرژی پیوند متوسط (فصل سوم) حساب کرده و سپس گرمای سوختن کامل آنها را حساب کنید.

تمرين (۱۰-۲۴) $\Delta H^\circ = 80\text{ kJ/mol}$ متان و اتان و پروپان و بوتان نرمال را با استفاده از کاربرد انرژی پیوند (فصل سوم) حساب نموده و ارزشهای بدست آمده را با مقادیر داده شده در جدول (۱۰-۱) مقایسه نمایید.

تمرين (۱۰-۲۵) $0.6 \text{ گرم نفتالین (C}_1\text{, H}_8)$ جامد را در یک کالریمتر سوزانده تا کاملاً تبدیل به $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O(l)}$ شد، در این آزمایش افزایش دمای کالریمتر و محتوی اش معادل $2/255$ درجه سانتیگراد گردید. در آزمایشی دیگر ظرفیت گرمایی کامل کالریمتر معادل $2500 \text{ کیلوکالری بر درجه}$ بدست آمده است.

الف: ارزش U را برای سوختن یک مول نفتالین حساب کنید.

ب: ΔH واکنش سوختن نفتالین و آنتالپی تشکیل نفتالین را حساب کنید.

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش یازدهم

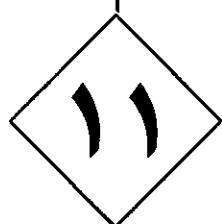
سینتیک واکنشهای شیمیابی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

۱۳۸۸ ماه بهمن

سینتیک واکنشهای شیمیایی

۵۲۸	۱۱-۱ سرعت واکنشها
۵۲۸	الف) اثر غلظت مواد اولیه بر روی سرعت واکنش
۵۳۳	ب) تعیین تجربی سرعت واکنشها
۵۳۶	پ) شرایط عملی تعیین سرعت واکنش
۵۴۰	ت) تحول سیستم در طی زمان
۵۴۳	ث) قوانین سرعت مجموع یا انتگرال
۵۵۰	ج) تعیین تجربی قوانین سرعت یا تعیین درجه واکنش
۵۵۳	۱۱-۲ مکانیسم واکنشها
۵۵۴	الف) واکنش بین Cl_2 و H_2
۵۵۷	ب) ترکیب دی کلر (Cl_2) با گاز متان (CH_4)
۵۵۹	معلومات عمومی
۵۶۰	پ) فرایند های مقدماتی
۵۶۲	ت) مکانیسم و قوانین سرعت
۵۶۵	ث) برخوردهای مؤثر
۵۶۸	ج) اثر دما بر روی
۵۷۱	چ) محاسبه انرژی فعالسازی
۵۷۴	۱۱-۳ کاتالیزورها
۵۷۴	الف) کاتالیزور همگن
۵۷۶	ب) کاتالیزور نا همگن

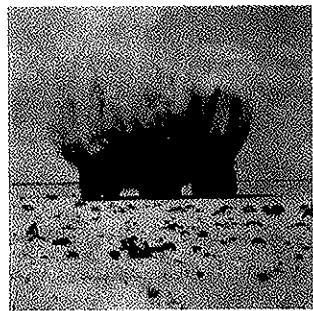


سینتیک واکنشهای شیمیایی

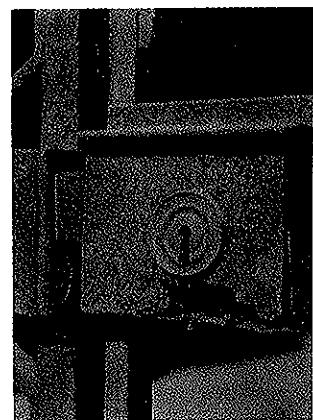
۱۱-۱ سرعت واکنشها

۱۱-۲ مکانیسم واکنشها

۱۱-۳ کاتالیزورها



انسجار ۳۰ تون دیستامیت برای تشخیص منابع زیرزمینی نفت در صحراء کاربردی از واکنش‌های سریع شیمیایی است.

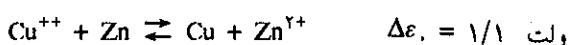


نمونه‌ای از واکنش بسیار کند اکسیداسیون آهن در هوا است.

مقدمه: یک واکنش شیمیایی دارای دو صفت مهم و عمومی است. وضعیت تعادلی و سرعت واکنش:

تعادل شیمیایی منحصراً مربوط به پایداری نسبی فراورده و مواد اولیه و غلطتهاي آنها در حال تعادل می‌باشد و کوچکترین ارتباطی با حالات حد واسطه که واکنش از آنها عبور می‌نماید ندارد. ولی سرعت واکنش مربوط به سرعت تبدیل مواد اولیه به فراورده واکنش بوده و بعلاوه چگونگی پدیده‌های فیزیکی یا شیمیایی این تبدیل را توجیه می‌کند، در حقیقت سرعت واکنش تصویر کاملی از عمل دو جانبه مولکولها موقعی که بر روی یکدیگر اثر می‌کنند می‌دهد. مطالعه سرعت واکنش‌های شیمیایی و سرعت انجام نسبت به عوامل مختلف (غلظت مواد مؤثر، دما، یا کاتالیزور) را جنبش (سینتیک) شیمیایی گویند. سرعت واکنش‌های مختلف شیمیایی بسیار متفاوت از یکدیگر می‌باشد، مثلاً واکنش‌های انفجاری فقط در حدود ده هزار ثانیه طول می‌کشند و حال آنکه واکنش‌های دیگر در حدود دقیقه، ساعت و روز و حتی بعضی از واکنش‌ها که در سطح کره زمین انجام می‌گیرد ماهها و سالها و تا هزاران سال زمان انجام آنها طول می‌کشند. علاوه بر اختلاف فاحش سرعت واکنش‌های شیمیایی، تأثیر محیط و شرایط به مقدار بسیار زیاد سرعت واکنش را تحت شعاع قرار می‌دهد. ابتدا نمونه‌ای از واکنش‌های مختلف و سرعت نسبی آنها را مورد مطالعه کیفی قرار داده و سپس به چگونگی تعیین سرعت آنها می‌پردازم.

موقعی که یک تیغه فلز مس را در محلول روی و یا آهن سولفات قرار می‌دهیم هیچ واکنشی در محلول انفاق نمی‌افتد زیرا همانگونه که در فصل نهم گفته شد زوج Cu^{2+}/Cu اکسیده‌تر از Zn^{2+}/Zn و یا Fe^{2+}/Fe است. ولی اگر عمل عکس انجام دهیم یعنی تیغه‌ای از فلز روی یا آهن را در محلول مس سولفات وارد کنیم به کندی و در طی زمانی سبتاً طولانی رسوب مس فلزی بر روی تیغه روی یا آهن تشکیل می‌شود. با وجود آنکه واکنش احیاء یون مس به وسیله آهن و یا روی واکنش کاملی است و پتانسیل الکترود آن مثلاً با روی:



و از آنجا ثابت تعادل $10^{37} \approx 10^{21/1} / 10^{0.09}$ است با وجود این سرعت رابطه‌ای با ثابت تعادل نداشته و کند است. عمل اکسایش آهن در هوای مرطوب نیز واکنشی بسیار کند تعادل می‌باشد. بر عکس واکنش‌های اسیدی و بازی واکنش‌های بسیار سریعی می‌باشند و در حضور معرف افزایش یک قطره از اسید یا باز تیترکننده به ناگهانی باعث تغییر رنگ محلول می‌شود.

واکنش اکسایش نیترات و یا نقره برومید در مقابل نور بسیار سریع و فاکتور زمان در

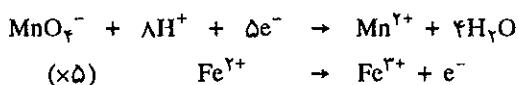
عکاسی نقش بسیار پراهمیتی دارد و نیز در موقع ظهور فیلم و یا چاپ در عکاسی فاکتور زمان بسیار محسوس است و عکس مطلوب با تعیین دقیق زمان نور دادن به وسیله آکراندیسور و یا تعیین دقیق زمان توقف فیلم یا عکس در محلول ظهور و ثبات به دست می‌آید.

در واکنش اکسایش یون یدید (I) به وسیله پراکسودی سولفات‌های ظهور و شدت رنگ قهقهه‌ای ید در طی زمان حداقل به طور کیفی زمان و سرعت واکنش را مشخص می‌کند. این واکنش را بعداً مفصل تر مطالعه خواهیم کرد.

نمونه‌ای از واکنش سریع همراه با واکنشی نسبتاً بطي اکسایش و کاهش آبی تیمول به وسیله گلوكز و اکسیژن است. آزمایشی که به راحتی می‌توان حتی در کلاس درس هم انجام داد. در بالانی نیمه‌پراز آب، ده گرم سود و ده گرم گلوكز اضافه کرده و خوب بهم بزنید. سپس چند قطره محلول آبی تیمول در الكل بدان اضافه کنید. رنگ آبی محلول به تدریج از بین می‌رود زیرا مولکول آبی تیمول در محیط قلایی بوسیله گلوكز کاهیده می‌شود و فرم کاهیده آن بی رنگ است. با چوپ پنبه‌ای بالن را بسته و چند لحظه محلول را تکان دهید. رنگ آبی محلول مجدداً ظاهر می‌شود و پس از مدتی به تدریج دوباره از بین می‌رود. در واقع اکسیژن که در اثر تکان دادن بالن در محلول حل می‌شود سریعاً فرم کاهیده آبی تیمول را اکسید می‌کند و رنگ آبی فرم اکسیده ظاهر می‌شود. ولی گلوكز موجود در محلول با سرعت نسبتاً کمتر این فرم را دوباره می‌کاهد و رنگ آبی مجدداً به تدریج از بین می‌رود. هر بار که بالن را تکان دهید همین ظهور سریع رنگ آبی و از بین رفتن بطي آن تا زمانی که اکسیژن در هوای بالن و گلوكز در محلول وجود دارد تکرار خواهد شد.

اکسایش محلول گوگرد دیوکسید در محیط اسیدی به وسیله پرمنگنات نمونه‌ای از واکنشهای بسیار سریع می‌باشد. پتانسیل زوج MnO_4^-/Mn^{2+} برابر با $1/51$ ولت و پتانسیل زوج SO_4^{2-}/SO_2 معادل $1/15$ ولت است بنابراین ثابت تعادل غلظت این واکنش عدد بینهایت بزرگی است و واکنش به طور کامل از چپ به راست انجام می‌گیرد.

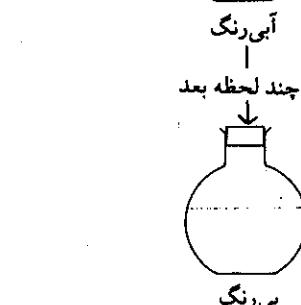
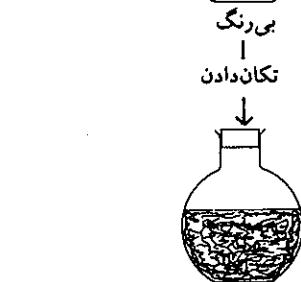
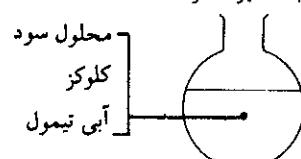
واکنش اکسایش یون Fe^{2+} با پتانسیل نرمال زوج Fe^{3+}/Fe^{2+} که معادل $7/7$ ولت است به وسیله پتانسیم پرمنگنات با سرعتی مشابه و حتی سریعتر از عمل اکسایش گوگرد دیوکسید انجام می‌گیرد به نحوی که در عمل تیتراسیون نمکهای آهن (II) از آن استفاده می‌شود. شکل (۱۱-۱) چگونگی تیتراسیون نمک آهن (II) را به وسیله پرمنگنات نمایش می‌دهد.



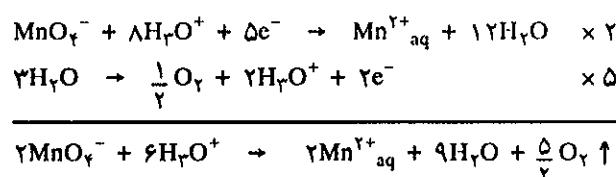
و اما بر عکس واکنش اکسایش مولکولهای آب به وسیله پرمنگنات با وجود آنکه پتانسیل زوج O_2/H_2O معادل با $1/23$ ولت است و نیروی الکتروموتوری واکنش انحلال پرمنگنات در آب معادل با $1/28 = 0/28$ ولت است، بسیار کند می‌باشد به نحوی که می‌توان محلول پرمنگنات را چندین روز نگه داشت قاعدهاً واکنش اکسایش آب به وسیله پرمنگنات در محیط اسید عبارتست از:



نمونه‌ای از واکنش بسیار سریع و انفجاری سوختن هیدروژن در هوا است. در ۶ مه سال ۱۹۳۷ بالان آلمانی Hindenburg با ۲۵ نفر سرنشین منفجر شد و در کمتر از ۵ دقیقه دو میلیون متر مکعب هیدروژن با اکسیژن سوخت.



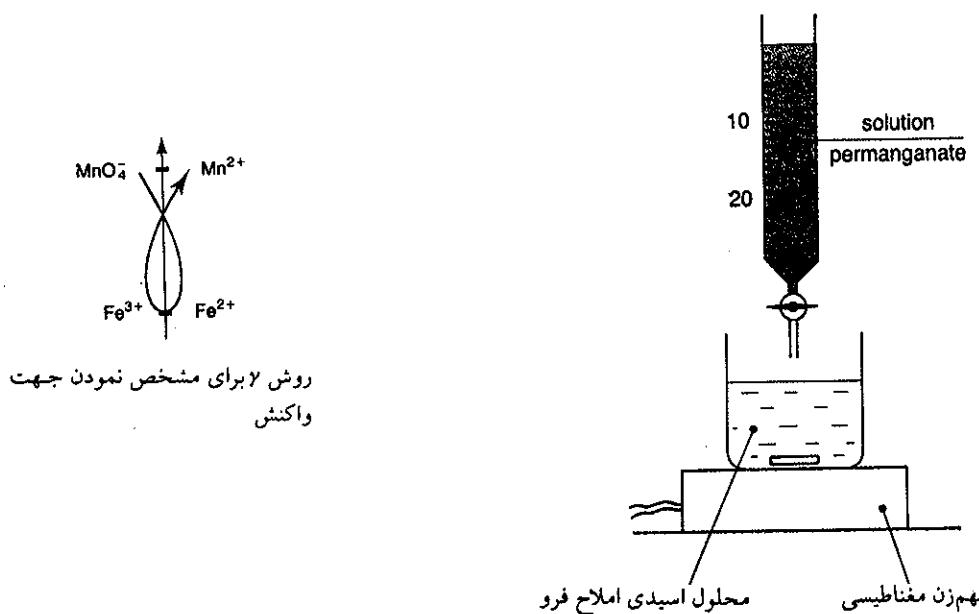
آزمایشی تقریبی و ضمناً معرفی دو واکنش با سرعت مقاومت



ثابت اثر غلظت این واکنش عبارتست از:

$$K_c = \frac{1.0 \times 10 / 2^8}{1.0 \cdot 10^9} \approx 10^{-14}$$

با وجود آنکه واکنش به طور کامل از چپ به راست انجام می‌گیرد ولی باید چند روز و حتی هفته صبر کرد تا پرمگنات تبدیل به یونهای Mn^{2+} شود.



شکل (۱۱-۱) نموداری از واکنش سریع یعنی اکسایش نمکهای آهن (II) به وسیله پرمگنات. سرعت واکنش به حدی زیاد است که می‌توان نمکهای آهن (II) را با پتانسیم پرمگنات تیتر نمود.

۱۱-۱ سرعت واکنشها

الف) اثر غلظت مواد اولیه بر روی سرعت واکنش

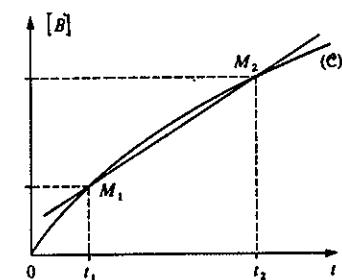
Concentration Effects

سرعت یک واکنش شیمیایی به طور کمی به کمک تغییرات غلظت مواد مؤثر در واحد زمان، تعریف می‌شود. معمولاً سرعت واکنش شیمیایی در شرایط درونی خود ثابت نمی‌ماند، زیرا بتدریج که مواد اولیه از بین می‌رود سرعت واکنش نقصان خواهد یافت و به همین علت است که ارزش عددی سرعت واکنشها بر حسب زمان مورد مطالعه متغیر است. می‌توان تغییرات کامل غلظت را بین فاصله زمانی ($t_1 - t_2$) به عنوان سرعت متوسط واکنش تعریف نمود.

واکنش عمومی $B \rightarrow A$ را در نظر بگیرید. غلظت ماده اولیه و فراورده را به ترتیب در زمان t_1 به صورت $[A]$ و $[B]$ مشخص نمایید. اگر غلظت جسم B در زمانهای t_1 و t_2 به ترتیب $[B_1]$ و $[B_2]$ باشد، بر حسب تعریف سرعت متوسط واکنش بین دو لحظه t_1 و t_2 عبارتست از:

$$\bar{v} = \frac{[B_2] - [B_1]}{(t_2 - t_1)} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

بنابراین سرعت متوسط عبارتست از ارزش شیب خط مستقیمی که دو نقطه M_1 و M_2 را به یکدیگر مربوط می‌سازد.



نمودار سرعت متوسط

برای درک مطلب به مطالعه تجربی تغییرات غلظت و محاسبه سرعت متوسط در مورد واکنش صابونی شدن اتیل استات به وسیله سود (NaOH) می‌پردازیم و سپس تعریف عمومی سرعت را خواهیم داد. محلول $1/0$ مولار اتیل استات و محلول $1/0$ مولار سود تهیه کرده، و در 8 بشر مقدار مساوی از محلول سود و اتیل استات ریخته و آنها را خوب به هم می‌زنیم غلظت اولیه در هر بشر عبارتست از:

$$a_0 = [Na^+]_0 = [OH^-]_0 = [CH_3COOHC_2H_5]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

واکنش صابونی شدن که به صورت زیر انجام می‌گیرد:



بعد از زمانهای مشخص محلول موجود در هر بشر را به وسیله اسید قوی با غلظت معلوم در حضور معرف رنگی مثلاً B.B.T (آبی بروموتیمول) تیتر می‌نماییم درنتیجه غلظت (OH^-) باقی مانده در محلول مشخص خواهد شد.

نتایج بدست آمده را در جدولی به صورت زیر برد و منحنی تغییرات غلظت OH^- را بر حسب زمان مطابق شکل (۱۱-۲) رسم می‌نماییم.

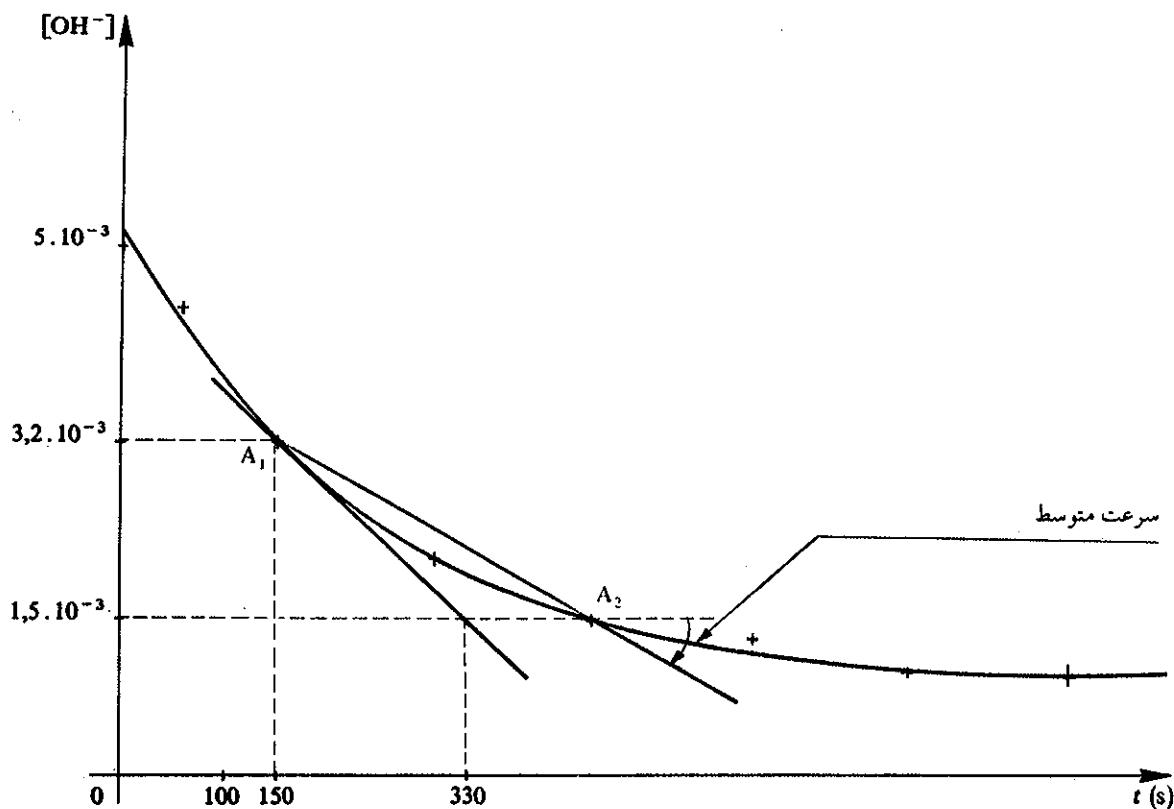
زمان ثانیه (s)	0	60	150	300	450	600	750	900
$[OH^-]$ (mol.l ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,95 \cdot 10^{-3}$

در لحظه t مقدار x مول از (OH^-) با اتیل استات ترکیب شده است. $x = a_0 - \Delta x$ غلظت هیدروکسید باقی مانده. بعد از زمان $t + \Delta t$ غلظت آن $a_0 - \Delta x - \Delta x$ است که در آن تعداد مولهای (OH^-) ای است که در فاصله زمانی Δt به بروی اتیل استات اثر گذاشته است. برای زمان کوچک Δt سرعت متوسط واکنش عبارتست از:

$$V_{moy} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

$$V_{moy} = \frac{[OH^-]_{t+\Delta t} - [OH^-]_t}{\Delta t}$$

این تعریف سرعت متوسط با تشابه به سرعت متوسط جسم مستحرک مکانیکی در نظر گرفته شده است. در شکل (۱۱-۲) سرعت متوسط به وسیله قدر مطلق ارزش های A_1 و A_2 بر روی پاره خط $A_1 A_2$ داده شده است و نیز باید گفت چون مولاریته (OH^-) در طی زمان نزولی است بنابراین ضریب زاویه این خط منفی خواهد بود.



شکل (۱۱-۲) منحنی تغییرات غلظت (OH^-) در طی زمان و تعیین سرعت متوسط و سرعت لحظه‌ای

موقعی که Δt به سمت صفر می‌کند حد نسبت $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ عبارتست از مشتق x نسبت به زمان t که در این حالت سرعت را سرعت لحظه‌ای می‌نامند $\frac{-d[OH^-]}{dt} = V$ در روی منحنی شکل (۱۱-۲) سرعت لحظه‌ای نسبت به قدر مطلق مماس بر منحنی در لحظه A_1 داده شده است و مقدار آن عبارتست از تفاضل غلظت بین نقطه A_1 و A_2 بخش بر زمان.

$$V = \frac{(3/2 - 1/5) \times 10^{-3}}{330 - 150} = 0.95 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}$$

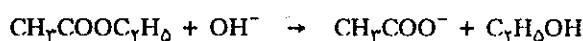
(a) جدول بندی نتایج عملی

در مطالب گفته شده در فرق منحصراً درباره غلظت OH^- بحث شد و حال آنکه غلظت مواد دیگر نیز تغییر می‌نماید. هر لحظه که یک مول یون OH^- از بین می‌رود در آن واحد یک مول اتیل استات نیز از بین می‌رود و در همین زمان یک مول الکل و یک مول یون استات ظاهر می‌شوند بنابراین غلظت‌ها در فاصله زمانی Δt + t بر حسب غلظت (OH^-) از بین رفته عبارتست از:

$$\Delta[\text{OH}^-] = -\Delta x$$

$$\Delta[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = -\Delta x, \quad \Delta[\text{CH}_3\text{COO}^-] = +\Delta x, \quad \Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = +\Delta x$$

در جدول زیر تحول واکنش صابونی شدن اتیل استات را خلاصه نموده‌ایم:

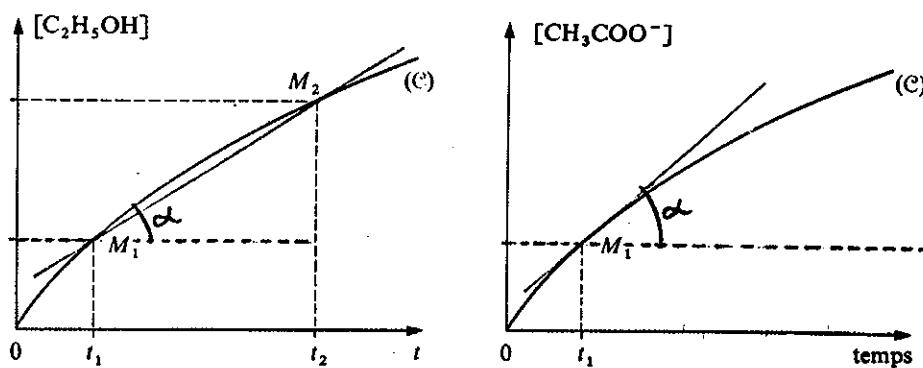


زمان	$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$	$[\text{OH}^-]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$
0	a_0	a_0	0	0
t	$a_0 - x$	$a_0 - x$	x	x
$t + \Delta t$	$a_0 - x - \Delta x$	$a_0 - x - \Delta x$	$x + \Delta x$	$x + \Delta x$
پایان واکنش	0	0	a_0	a_0

مشاهده می‌شود که تغییرات Δx مشخص کننده تحول مجموعه سیستم است بنابراین مشخص کردن سرعت واکنش به صورت:

$$V = \frac{dx}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

انتخاب مناسبی بوده و علامت مثبت نیز سرعت مثبتی را به ما می‌دهد. در همین تجربه به خوبی می‌توانستیم غلظت الکل و یا یون استات را در طی زمان در نظر بگیریم همانگونه که در منحنی شکل (۱۱-۳) نمایش داده است. و ضریب زاویه مماس بر منحنی نیز مثبت است.



شکل (۱۱-۳) تغییرات غلظت الکل و یون استات در طی زمان و مشخص نمودن سرعت متوسط (منحنی طرف چپ) و سرعت لحظه‌ای (منحنی طرف راست)

(b) سرعت لحظه‌ای

اگر نقطه M_1 به نقطه M_2 بینهایت نزدیک، یعنی در واقع فاصله زمانی ($t_2 - t_1$) بینهایت کوچک باشد، خط مستقیم M_1M_2 به مماس T نزدیک خواهد شد، بنابراین دلائل ریاضی می‌توان برای لحظه $t_1 = t_2$ نوشت:

$$V_1 = \tan\alpha = \frac{d[B]}{dt}$$

این تعریف سرعت واکنش در واقع همان تعریف سرعت در مکانیک است با این فرق که فاصله α (بر روی محور عرضها) به وسیله غلظت $[B]$ جانشین شده است.

(c) واحد سرعت واکنش

در مکانیک سرعت عبارتست از نسبت فاصله به زمان و بعد (واحد) آن طول بخش بر زمان است که معمولاً به صورت L/T نشان داده می‌شود، در سیتیک شیمیایی بعد سرعت بنابراین شباهت عبارت خواهد بود از غلظت بخش بر زمان، واحد عمومی زمان ثانیه و واحد عمومی غلظت معمولاً مول در لیتر است، بنابراین بعد سرعت واکنش شیمیایی عبارت خواهد بود از (ثانیه / مول در لیتر) یا $(\text{mol.sec}^{-1}.\text{lit})$.

(d) عمومیت دادن به تعریف سرعت واکنشها:

در واقع رابطه $B \rightarrow A$ به ما می‌فهماند که به ازای هر مولکول از جسم A که از بین می‌رود یک مولکول از جسم B بوجود می‌آید، به نحوی که تعداد مجموع مولکولها ثابت و همچنین مجموع غلظتها ($A+B$) نیز ثابت خواهد ماند، به طوری که می‌توان نوشت:

$$[A] + [B] = [A_1] + [B_1] = [A_2] + [B_2]$$

نتیجه اینکه تعریف سرعت متوسط نسبت به A عبارتست از:

$$v = -\frac{[A_2] - [A_1]}{(t_2 - t_1)} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{متوسط}$$

و به همین ترتیب سرعت لحظه‌ای v_1 در لحظه t_1 عبارتست از:

$$v = -\frac{d[A]}{dt}$$

بنابراین در هر لحظه سرعت واکنش فوق بدین ترتیب تعریف می‌شود.

$$v = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$$

و چون تابع $[B]$ معمولاً صعودی و تابع $[A]$ غالباً نزولی است، بنابراین سرعت واکنش همیشه مثبت است. حال اگر مطالب فوق را برای یک واکنش شیمیایی به صورت زیر عمومیت دهیم:



هربار که یک مولکول L تشکیل می‌شود یک مولکول از N و یک مولکول از M به وجود خواهد آمد، بنابراین، نمو غلظتها $[L]$ و $[M]$ و $[N]$ مساوی خواهد بود و به همین ترتیب دیفرانسیل بین آنها با هم برابر است و به همان ترتیبی که برای واکنش دو مولکولی A

و B مدل نمودیم در اینحال نیز می‌توان نوشت:

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d(C)}{dt} = \frac{d[L]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = \frac{d[N]}{dt}$$

با وجود این برای تعریف سرعت واکنشی که معادله شیمیایی آن شامل خسایبی نامساوی است اشکالی وجود دارد. به عنوان مثال واکنش $2B \rightarrow A$ را مطالعه نماییم که در واقع مشخص کننده واکنشهایی از قبیل:



می‌باشد.

هربار که یک مولکول A از بین می‌رود دو مولکول یا دو اتم B به وجود می‌آید. نتیجه اینکه:

$$\Delta[B] = -2\Delta[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -2 \frac{d[A]}{dt}$$

اگر تعریف سرعت را که قبلاً بیان شد درنظر بگیریم، دو سرعت تعریف شده نسبت به A و نسبت به B با یکدیگر برابر نخواهند بود، یعنی خواهیم داشت:

$$V_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad V_B = \frac{d[B]}{dt} = 2V_A$$

سرعت تعریف شده نسبت به B دو مرتبه بزرگتر از سرعت تعریف شده نسبت به A است، بنابراین سرعت تعریف شده در فوق ارزش مشخص کننده‌ای برای واکنشهای شیمیایی نخواهد داشت، زیرا چنین سرعتی تابع ماده انتخاب شده است. برای اجتناب از چنین مشکلی باید سرعت را نسبت به B به نحو زیر تعریف نمود.

$$V_B = \frac{1}{2} \times \frac{d[B]}{dt}$$

در این حال سرعتها باهم برابر است یعنی:

$$V_A = V_B$$

با کاربردن همین استدلال در مورد واکنش $3B \rightarrow A$ باید نوشت:

$$V_B = \frac{1}{3} \times \frac{d[B]}{dt}$$

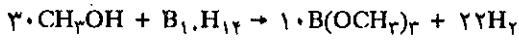
نتایج فوق را می‌توان در مورد هر واکنش شیمیایی به صورت زیر عمومیت داد:



سرعت به کمک عباراتی کاملاً مساوی به نحو زیر تعبیر می‌شود:

$$V = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{n} \times \frac{d[N]}{dt} = \frac{1}{m} \times \frac{d[M]}{dt}$$

به عنوان مثال واکنش:



$$V = -\frac{1}{3} \times \frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]}{dt} = \frac{1}{1} \times \frac{d[\text{B}(\text{OCH}_3)_3]}{dt} = \frac{1}{22} \times \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

ماده مورد نظر هرچه می خواهد باشد، ارزش سرعت یکسان است.

ب) تعیین تجربی سرعت واکنشها

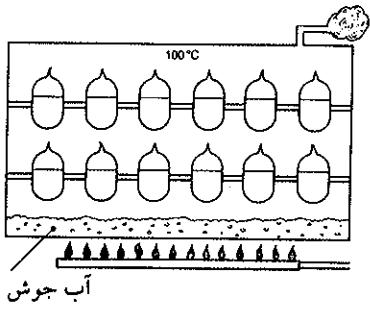
Experimental determination of rate

لازم است بطور صحیح کلیه پارامترهایی که سیستم تابع آنهاست اندازه گرفت، مهمترین پارامترها در سینتیک شیمیایی عبارتند از:

۱. غلظت آغازی مواد اولیه.
۲. درجه حرارت.

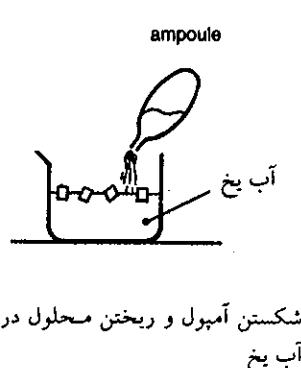
کاملاً واضح است که تغییرات حجم به طور خودبه خود سبب تغییرات غلظت می شود زیرا:

(غلظت = حجم / تعداد مولها) و به همین علت است فرض شده که واکنشها در حجم ثابت انجام می گیرند. یعنی در این حال تغییرات غلظت منحصرآ در اثر تحول خود سیستم است.



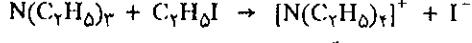
پارامترهای دیگر که در سرعت واکنش دخالت می نمایند عبارتند از حلالها، گازهای بی اثر در واکنش و یا کاتالیزور، جدار محفظه ای که واکنش در آن انجام می گیرد یا باز هم PH محیط و غیره...

اگر واکنش گرمایی ایگر باشد در حین انجام واکنش درجه حرارت تغییر خواهد کرد، بنابراین باید به کمک ترمومترات Thermostat دما را ثابت نگه داشت. واضح است که غلظت مواد اولیه در طی زمان تغییر خواهد کرد، تعیین منحنی تغییرات غلظت بر حسب زمان مشابه شکل (۱۱-۲) محاسبه سرعت واکنش را میسر می سازد. روشهای تجربی که اجازه می دهند تا غلظت فراوردها را در طی زمان اندازه بگیریم، بنحوی متعدد می باشد که می توان گفت برای هر واکنش روشی بخصوص وجود دارد. ما در این فصل چند روش متفاوت را تشریح خواهیم نمود.

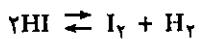


ا) تجزیه شیمیایی:

واکنش زیر را که در فاز مایع انجام می گیرد در نظر گرفته:



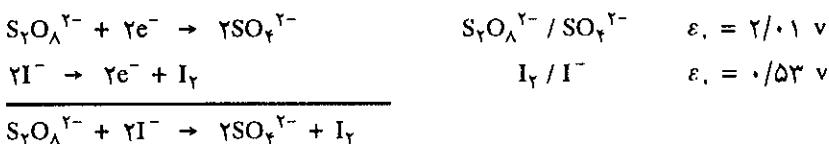
محلولی به غلظت مشخص از مواد اولیه تهیه و از آن نمونه هایی به حجم مساوی انتخاب نموده و در آمپول و یا لوله هایی قرار داده و با ذوب، دهانه آمپولها را منسدود می نماییم. آمپولها را در حمامی از آب جوش (دمای ثابت ۱۰۰ درجه سانتیگراد) و یا در روغنهایی مناسب برای دماهای دیگر قرار می دهیم. اولین لوله یا آمپول را بعد از زمان ۱ و دو مین را بعد از زمان ۲ خارج نموده بلا فاصله آنها را در محلو طی از آب و بخ قرار داده، بنحوی که منجر به توقف فوری واکنش شود. لوله های سرد شده را در آب شکسته و در نتیجه یونهای I^- در فاز مایع داخل می شود که می توان آن را با روشهای معمولی اندازه گرفت. درمورد واکنشهایی که در محیط اسیدی منحصرآ انجام می گیرد برای توقف کامل و فوری واکنش باید قلیا به محیط اضافه نمود و یا در مواردی که واکنش منحصرآ به کمک کاتالیزور انجام می گیرد توقف واکنش با خروج کاتالیزور میسر خواهد بود، روشهای مشابه به وسیله Bodenstein برای مطالعه واکنش زیر انجام گرفته است.



در یک ترموستات آمپولهای مسدودی که محتری مقادیر مساوی هیدرویدیک اسید (HI) است وارد نموده و سپس در طی زمانهای مختلف آمپولها را خارج می‌نمایند. باشکستن هر آمپول در محلول قلیایی رقیق مقدار ید را به کمک یدومتری و مقدار اسید را به کمک اسیدومتری اندازه می‌گیرند و برای دقت بیشتر ممکن است حجم هیدروژن آزاد شده را نیز در شرایط عادی (N.T.P) اندازه گرفت. با مثالی که در پی می‌آید روش یدومتری را مورد استفاده قرار می‌دهیم.

(b) اکسایش یونهای I^- به وسیله پراکسودی سولفات:

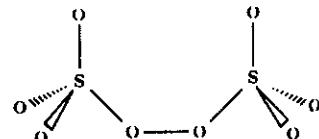
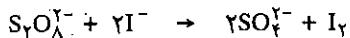
یونهای یڈ به وسیله پراکسودی سولفات به صورت زیر اکسیده شده و رنگ قهوه‌ای یڈ در محلول ظاهر می‌شود.



واکنش فوق با وجود آنکه کامل و نیروی محزن که $= 1/48 - 5\Delta$ ولت دارد با وجود این نسبتاً کند می‌باشد و توأم با واکنش کمپلکس شدن اتمهای یڈ به وسیله یونهای یڈید موجود در محلول است.



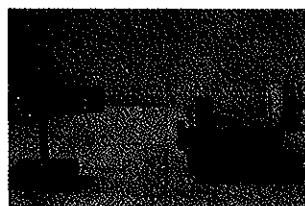
واکنش اخیر تأثیری بر روی اکسایش یونهای I^- ندارد و می‌توان آنرا نادیده گرفت. درین مواد اولیه و فراورده تنها ماده‌ای که قابل اندازه گیری به نحو کمی است مولکولهای یڈ به وجود آمده است. تغییرات غلظت مواد را می‌توان به صورت جدول زیر تنظیم نمود.



ساختار مولکولی یون پراکسودی سولفات

زمان	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	$[\text{I}^-]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{I}_3^-]$
0	a_0	$2a_0$	0	0
t	$a_0 - x$	$2a_0 - 2x$	$2x$	x
$t + \Delta t$	$a_0 - x - \Delta x$	$2a_0 - 2x - 2\Delta x$	$2x + 2\Delta x$	$x + \Delta x$
پایان واکنش	0	0	$2a_0$	a_0

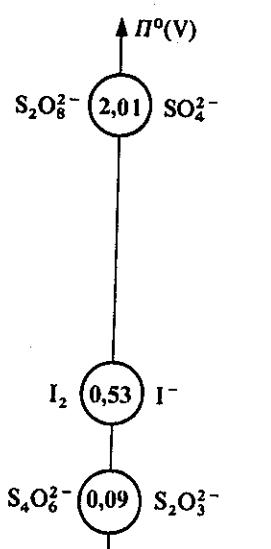
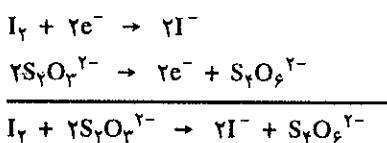
از چهار ماده شرکت کننده در واکنش فوق سه ماده بی‌رنگ و تنها مولکولهای یڈ به وجود آمده رنگ قهوه‌ای دارند و طی زمان با افزایش غلظت یڈ شدت رنگ در محلول اضافه می‌شود. به صورت کیفی و با چشم (تغییرات رنگ محلول از زرد کم رنگ به قهوه‌ای پر رنگ). پیشرفتهای دارند و طی زمان قابل تشخیص است ولی برای تشخیص واقعی سرعت و تعیین کمی آن باید راهی برای معلوم نمودن غلظت یڈ به وجود آمده به دست



بدوسیله نورسنجی می‌توان پیشرفتهای دارند و طی زمان قابل تشخیص است ولی برای تشخیص واقعی سرعت و تعیین کمی آن باید راهی برای معلوم نمودن غلظت یڈ به وجود آمده به دست

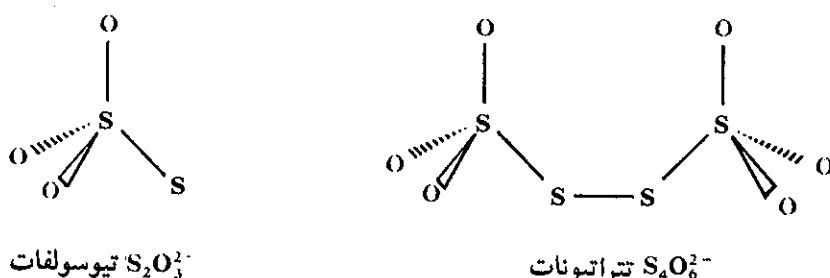
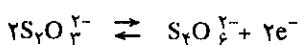
آورد. به کمک طیف نورسنجی (Spectrophotometric) می‌توان کمیت و سرعت واکنش را تعیین نمود.

و امّا روش‌های شیمیایی بسیار دقیق نیز یافت می‌شوند که به کمک آن می‌توان در هر لحظه غلظت I_2 به وجود آمده را تیتر نمود. این روش متکی بر کاهش مولکولهای یُد به وجود آمده در محلول به وسیله یون تیوسولفات است که آنرا روش یدومتری می‌نامند.



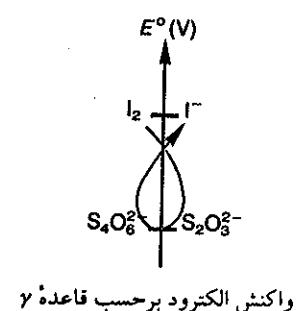
پتانسیل نرمال زوجهای پراکسودی سولفات، ید و تیوسولفات

یون تیوسولفات می‌تواند یُد را کاهیده کند زیرا پتانسیل نرمال آن 0.09 ولت است و پتانسیل نرمال I^-/I_2 برابر با 0.53 ولت است واکنش مجموع در واقع عبارت از اکسایش یون تیوسولفات به وسیله یُد است. زیرا مولکول تیوسولفات ناپایدارتر از مولکول تتراتیونات می‌باشد. ساختار الکترونی آنها در شکل (۱۱-۴) داده شده است.



شکل (۱۱-۴) ساختار الکترونی زوج تیوسولفات و تتراتیونات

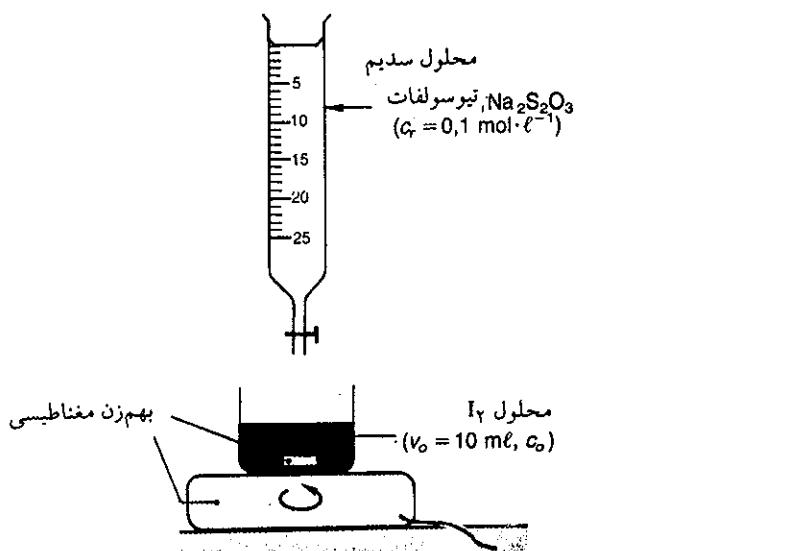
واکنش اکسایش تیوسولفات به وسیله یُد واکنشی کامل و نیز تجربه نشان داده است که این واکنش بسیار سریع است و در حقیقت واکنش قابل استفاده در تیتراسیونها باید چنین مشخصاتی داشته باشد.



(c) تعیین نقطه همارزی

در بورتی محلول بی‌رنگ تیوسولفات به مولاریته مشخص را قطره قطره بر روی محلول یُد (مثلاً نمونه برداشته از اثر پراکسودی سولفات بر پتانسیم یدید را) اضافه می‌کنیم. یونهای تیوسولفات سریعاً به وسیله یُد اکسیده شده و یونهای تیتراتیونات بی‌رنگ ایجاد می‌شود و رنگ یُد موجود در محلول بر حسب مقدار تیوسولفات اضافه شده به تدریج از قهوه‌ای به زرد متغیر می‌شود. مادامی که غلظت یونهای تیوسولفات اضافه شده به معادل غلظت یُد موجود در محلول شد، محلول کاملاً بی‌رنگ می‌شود. در این حال گوییم به نقطه همارزی رسیده‌ایم. در شکل (۱۱-۵) به طور شماتیک نحوه تیتراسیون یُد به وسیله تیوسولفات داده شده است. برای تشخیص از بین رنگ زرد پریده یُد که معرف نقطه همارزی است، اگر

طیفنگار در اختیار نباشد با چشم عادی توأم با مقدار درصد اشتباه نابخشودنی است. با توجه به اینکه محلول ناشاسته با ید کمپلکسی آبی رنگ تشکیل می‌دهد و نور آبی آن شدیداً جاذب نور است، لذا موقعی که محلول رنگ زرد پریده پیدا می‌کند چند قطره محلول



شکل (۱۱-۵) تیتراسیون ید به وسیله محلول ۰,۱ مولار تیوسولفات

نشاسته به آن اضافه می‌نمایند که بلا فاصله با آخرین ذرات مولکولهای ید موجود در محلول کمپلکس آبی رنگ تولید می‌کند. افزایش مجدد چند قطره محلول تیوسولفات به طور ناگهانی رنگ آبی را از بین می‌برد و بدین ترتیب نقطه هم‌ارزی با دقت بیشتر مشخص خواهد شد. برای محاسبه غلظت I_2 می‌توان گفت که هر مولکول I_2 دو مولکول تیوسولفات را اکسید می‌کند. اگر غلظت و حجم یون تیوسولفات مصرف شده به ترتیب C_T و V_T باشد غلظت ید از رابطه:

$$2[I_2] \cdot V_{I_2} = C_T \cdot V_T$$

$$[I_2] = \frac{C_T \cdot V_T}{2V_{I_2}}$$

و یا

به دست می‌آید.

پ) شرایط عملی تعیین سرعت واکنش

محلول آمونیم پراکسودی سولفات و پتاسیم یدید با غلظتها مشخص تهیه کرده و در لحظه ۰ = اکرنومتر را به کار انداخته و دو محلول را باهم مخلوط می‌کنیم. در لحظات مشخص مثلًا ۶۰، ۹۰، ۳۲۰، ۵۶۰ و... ثانیه بعد هر بار ۵ میلی لیتر از محلول را برداشته و ید موجود در آن را تیتر می‌نماییم.

مسلمًا خواهید گفت که در این نمونه یونهای $S_2O_8^{2-}$, SO_4^{2-} , I^- , NH_4^+ , K^+ و $S_2O_4^{2-}$ / SO_4^{2-} فکر می‌کنید که این زوج به خوبی قادر به اکسید کردن یونهای تیوسولفات

هستند. باید گفت که واکنش اکسایش یون تیوسولفات به وسیله یونهای پراکسودی سولفات بسیار کند است (مشابه آنچه در مورد اکسایش مولکولهای آب به وسیله پرمanganات گفته شد). و نیز با توجه به اینکه تیتراسیون مدتی طول می‌کشد باز خواهد گفت که در این زمان واکنش کاهش یافده به وسیله پراکسودی سولفات در طی زمان تیتراسیون ادامه خواهد داشت. این گفته حقیقت دارد و برای برطرف کردن این نقیصه، نمونه برداشت شده را در ۴۵ میلی لیتر آب پنهان کنند. واکنش که خود کند بود با رفاقت شدن و سرد کردن ناگهانی آن کاملاً متوقف می‌شود.

اکتون تیتراسیون به کمک تیوسولفات امکان تعیین دقیق مقدار یافته شده را در لحظه برداشت نمونه بعدست می‌دهد. بهمین دلیل در زمان تیتراسیون برای توزیع یکنواخت محلول تیتر کننده و اتمهای یافته در محلول همانطور که در شکل (۱۱-۵) نشان داده شده است لازم است.

تمرین (۱۱-۱) کاربرد عملی

تعیین سرعت واکنش اکسایش یونهای I^- به وسیله پراکسودی سولفات

غلظت یونهای سولفات در لحظه ۳۲۰ ثانیه دقیقاً دو برابر غلظت یونهای یافته شده است.

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2 \times \frac{3}{8} \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

برای محاسبه غلظت یونهای پراکسودی سولفات و یافته در همین لحظه باید غلظت اولیه آنها را در حجم ۲۰۰ میلی لیتر مخلوط حساب کرد.

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{1.0} = 25 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

$$[\text{I}^-]_{1.0} = 250 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

تشکیل یک مول یافته همراه با از بین رفتن یک مول پراکسودی سولفات و دو مول یافته است از آنجا می‌توان نوشت:

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{320} = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{1.0} - 2[\text{I}^-]_{320}$$

$$[\text{I}^-]_{320} = [\text{I}^-]_{1.0} - 2[\text{I}^-]_{320}$$

و از آنجا غلظت هر جزو در محلول در لحظه ۳۲۰ = ۱ ثانیه بر حسب مول در لیتر عبارتست از:

$$[\text{I}^-] = 2/8 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

$$[\text{I}^-] = 242/4 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

به همین ترتیب در لحظات مختلف می‌توان غلظت هریک از اجزاء را حساب کرده و بخصوص غلظت یافته تعیین شده را در جدولی به صورت زیر خلاصه می‌نماییم:

۱۰۰ میلی لیتر محلول پتانسیم یدید /۵ مولار را با ۱۰۰ میلی لیتر محلول آمونیم پراکسودی سولفات ۰/۰۵ مولار مخلوط کردیم. ۳۲۰ ثانیه بعد ۵ میلی لیتر از مخلوط را برداشت و با ۴۵ میلی لیتر آب صفر درجه مخلوط نموده و آنرا به کمک محلول تیوسولفات ۱/۰۰ مولار تیتر می‌نماییم. موقعی که محلول رنگ زرد پریده به خود گرفت چند قطره محلول نشاسته به آن اضافه نموده و تا از بین رفتن کامل رنگ آبی افزایش تیوسولفات را ادامه دادیم. ۸/۰۰ میلی لیتر تیوسولفات مصرف شد.

الف) غلظت یافته و غلظت یونهای دیگر موجود در محلول را حساب کنید.

ب) سرعت متوسط و سرعت لحظه‌ای را در لحظات بین ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ ثانیه بعد از مخلوط کردن دو محلول حساب کنید.

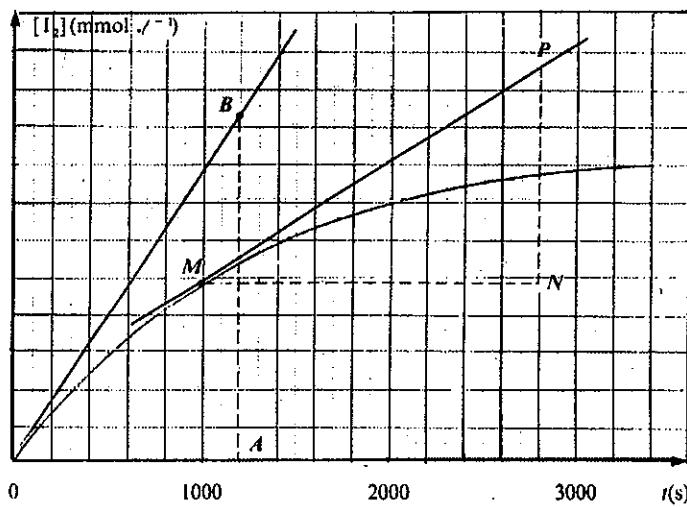
حل: واکنش تیتراسیون عبارتست از:



تعداد مولهای الکترون آزاد شده به وسیله تیوسولفات عبارتند از $C_T V_T$ و $C_I V_I$ چون هر یون $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ یک الکترون از دست می‌دهد و هر مول I_2 دو الکترون جذب می‌کند لذا غلظت یافته عبارتست از:

$$[\text{I}^-] = \frac{C_T \cdot V_T}{2V_I} = \frac{0/01 \times 3/8 = 3/8 \times 10^{-3}}{2 \times 5} \text{ mol/lit}$$

(t) زمان	۶۰	۱۹۰	۳۲۰	۵۶۰	۸۰۰	۱۲۱۰	۱۷۲۰	۲۲۵۰	۲۶۸۰	۳۱۰۰
[\text{I}^-] m.mol/lit	۱/۲	۲/۵	۳/۸	۶/۲	۸/۳	۱۰/۸	۱۲/۶	۱۴/۴	۱۵/۱	۱۵/۶



شکل (۱۱-۶) منحنی تغییرات غلظت بد بر حسب زمان، سرعت لحظه‌ای از مبدأ ($t=0$) و در لحظه ($t=1000$)

$t = 1000$ ثانیه بر روی منحنی به دست آورده و با توجه به مریع‌های کاغذ میلی‌متری غلظت را در هر لحظه حساب می‌کنیم. برای لحظه $t = 1000$ ثانیه (شروع واکنش)، طول AB معادل با $9/2 \times 10^{-3}$ مول در لیتر است و OA برابر با غلظتی معادل با 2×10^{-3} مول در لیتر است و است که معادل با 1200 ثانیه می‌شود:

$$V_{I_2}(t=0) = \frac{AB}{OA} = \frac{9/2 \times 2 \times 10^{-3}}{1200} = 1/52 \times 10^{-5} \text{ mol/lit.sec}$$

$$V_{I_2}(t=1000) = \frac{NP}{MN} = \frac{1000}{5/7 \times 2 \times 10^{-3}} = 1/19 \times 10^{-5} \text{ mol/lit.sec}$$

سرعت لحظه‌ای در 1000 ثانیه: NP معادل با $5/7$ مریع یعنی 1800 مول در لیتر و MN معادل با 9 مریع یعنی برابر با 1800 ثانیه است.

$$V_{I_2}(1000) = \frac{11/4 \times 10^{-3}}{1800} = 6/3 \times 10^{-6} \text{ mol/lit.sec}$$

سپس منحنی تغییرات غلظت بد را بر حسب زمان رسم می‌نماییم شکل (۱۱-۶).

سرعت متوسط بین لحظه 0 و 320 ثانیه عبارتست از:

$$\bar{V}_{(t=0 \text{ تا } 320)} = \frac{[I_2]_{320} - [I_2]_0}{320 - 0}$$

$$\bar{V} = \frac{3/8 \times 10^{-3}}{320} = 1/19 \times 10^{-5} \text{ mol/lit.sec}$$

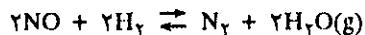
و سرعت متوسط بین لحظه 1000 تا 2000 با استفاده از منحنی شکل (۱۱-۶) عبارتست از:

$$\bar{V}_{(1000 \text{ تا } 2000)} = \frac{13/7 \times 10^{-3} - 9/6 \times 10^{-3}}{2000 - 1000} = 4/1 \times 10^{-6} \text{ mol/lit.sec}$$

برای تعیین سرعت لحظه‌ای مماس بر منحنی را در دو نقطه $= 0$ و

(a) روش فشارسنجی در فاز گازی

واکنش زیر را که در فاز گازی انجام می‌گیرد در نظر بگیرید.



در اثر انجام واکنش در فشار ثابت، تقلیل حجمی به وجود می‌آید و یا بر عکس در حجم ثابت، انجام واکنش توأم با نزول فشار است، در این حالت اخیر به کمک یک فشارسنج می‌توان نقصان فشار را اندازه گرفت. در مورد انجام چنین آزمایشی باید دقت‌های بخصوصی را به کار برد: حجم گاز در فشارسنج (حجم بی اثر) باید تا حد امکان در مقابل حجم گاز موجود در ظرف عمل کوچک باشد و نیز باید لوله‌هایی که ظرف عمل را به فشار سنج مربوط می‌سازد کاملاً گرم نگاه داشت، تا بدین وسیله مانع میزان بخار آب شد.

(b) روش‌های دیگر:

سرعت واکنشها را همان‌طور که گفته شد می‌توان به وسیله روش‌های متعدد و متفاوتی تعیین نمود که در اینجا چند روش مختلف را نام می‌بریم.

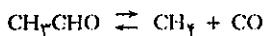
۱. روش گرماسنجی که مقدار گرمای آزاد شده در حین انجام واکنش را تعیین می‌نمایند و در نتیجه درجه انجام واکنش مشخص می‌شود.

۲. روش وزنی قابل اجرا مثلاً برای واکنشهایی از قبیل تجزیه حرارتی یک جسم جامد و یا آبگیری از یک جسم هیدراته که به طور کلی تولید گاز می‌نماید. این نوع واکنشها اغلب در درجه حرارت‌های بسیار زیاد انجام می‌گیرد، لذا ترازووهای معمولی برای تعیین وزن جسم باقی‌مانده و یا گاز متصاعد شده به کار نمی‌آید و باید ترازووهای حرارتی یا ترموبالانس Thermobalances بکاربرد که در هزار درجه نیز دقیق می‌باشند.

۳. روش Conductimetric یا روش رسانایی سنجی: این روش برای محلولهای یونی بکاربرده می‌شود، بدین وسیله رسانایی محلول و در نتیجه غلظت یونها را می‌توان تعیین نمود.

۴. روش طیفنگاری (یا اسپکترومتری): که در این روش شدت طیف جذبی (فرابنفش، زیر قرمز و نور مرئی)، غلظت ماده جاذب را مشخص می‌نماید و بعلاوه طبیعت طیف اجازه می‌دهد مشخصات ماده موجود را بهره‌مند مشخص و اغلب برای مطالعه مکانیسم یا چگونگی واکنش بکاربرده می‌شود. و بالاخره می‌توان به کلیه روش‌های شیمی فیزیکی که در آنها غلظت مواد اندازه‌گیری می‌شود متولّ شده و سرعت واکنش را مشخص نمود.

تمرین (۱۱-۲) تجزیه اتانال (آلدیداستیک) را در حجم ثابت طبق واکنش زیر مطالعه کنید.



در زمان صفر واکنشگاهی (نوعی بمب کالریمتر) به گنجایش 300 cm^3 را از آلدیداستیک گازی در 20°C درجه سانتیگراد پر نموده، فشار داخلی برابر با $250 \text{ میلی متر جیوه}$ است.

۱. غلظت اولیه آلدیداستیک چیست؟

۲. رابطه فشار داخلی واکنشگاه را با فشار CH_4 یا CO تشکیل شده مشخص نمایید.

۳. چگونه می‌توان سرعت واکنش مجموع را به وسیله تغییرات فشار محاسبه نمود.

۲. اگر فشار اولیه الکلید P_0 و فشار متان تشکیل شده X در زمان t

باشد.

زمان	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$			فشار مجموع
$t = 0$	P_0	.	.	P_0
t	$P_0 - X$	X	X	$P_0 - X + X = P_0$

مشاهده می‌شود که فشار مجموع، برابر با $P_0 - X$ است و از آنجا با تعیین فشار مجموع به کمک فشار سنج، فشار CH_4 و CO محاسبه می‌شود.

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt}$$

۳. بنایه تعریف سرعت:

و چون

بنابراین:

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = \frac{P_0 - X}{RT}$$

$$v = \frac{1}{RT} \times \frac{dx}{dt} = \frac{1}{RT} \times \frac{dp}{dt}$$

در نتیجه اندازه مشتق فشار ارزش سرعت واکنش را به دست می‌دهد.

تمرین (۱۱-۳) واکنش زیر در حجم ثابت در فاز گازی انجام می‌گیرد.



عبارتست از فشار مجموع در مخلوط در زمان t ، ارتباط dP/dt

حل: غلظت الکلید را می‌توان به کمک تعداد مولهای موجود در حجم V مشخص نمود.

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = n/V$$

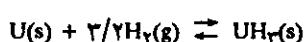
۱. اگر فرض کنیم در چنین شرایطی آلدیداستیک مشابه یک گاز کامل است، می‌توان از رابطه حالت گازهای کامل یعنی $PV = nRT$ استفاده نمود.

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = \frac{n}{V} = \frac{P}{TR} = \frac{250 \times 273}{76 \times 22/4 \times 273} = 1.48 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

$$v = \frac{1}{2} v' = \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2} \times \frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{1}{RT} \times \frac{dP}{dt}$$

با رابطه سرعت $v = d[N_2]/dt$ و سپس با رابطه $v = d[HO_2]/dt$ مشخص نمایید.

تمرین (۱۱-۲) واکنش ناهمگن جامد و گاز:



را درنظر گرفته، اگر m وزن جامد باشد رابطه بین dm/dt و سرعت واکنش را مشخص نمایید. حجم فاز گازی ثابت و برابر با V می‌باشد.

حل: اگر m' و M' بترتیب وزن و جرم و تعداد مولهای هیدروژن باشد.

$$dm = -dm' = -M'dn' = -M'Vd[H_2]$$

و چون برای هیدروژن $\frac{1}{2}$ است لذا $M' = \frac{1}{2}V$ و از آنجا:

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{1}{2}V \frac{d[H_2]}{dt} \quad (1)$$

و چون سرعت واکنش به صورت:

$$v = \frac{1}{2} \times \frac{d[H_2]}{dt}$$

تعریف می‌شود لذا با ضرب کردن طرفین رابطه (۱) در $\frac{1}{2}V$ خواهیم داشت:

$$v = \frac{1}{2}V \times \frac{dm}{dt}$$

حل: اگر a تعداد مولهای اولیه NO و b تعداد مولهای H_2 باشد، در زمان امتحلوط شامل:

NO	مول	$a - 2x$
H_2	مول	$b - 2x$
N_2	مول	x
H_2O	مول	$2x$

است.

اگر تعداد مجموع مولها را در زمانهای صفر و احتساب کنیم.

زمان	$\frac{1}{2}NO + \frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons N_2 + H_2O$				مجموع مولها	
	t=0	a	b	•	•	a+b
t	$a - 2x$	$b - 2x$	x	$2x$	$a + b - x$	

بنابراین:

$$P_t = \frac{a+b-x}{V} RT \quad \text{فشار مجموع}$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{RT}{V} \times \frac{dx}{dt} = -RT \frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{RT}{2} \times \frac{d[H_2O]}{dt}$$

باید گفت که سرعت واکنش عبارتست از:

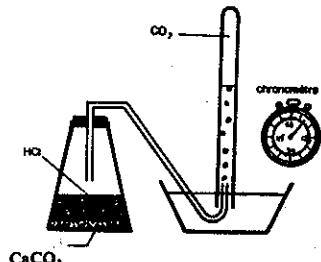
ت) تحول سیستم در طی زمان

یک واکنش شیمیایی سیستمی است کاملاً متغیر. غلظت مواد مختلف شیمیایی موجود، در طی زمان تغییر می‌نماید، غلظت مواد اولیه نقصان در صورتی که غلظت فراورده افزایش می‌یابد. درجه حرارت محیط عمل بر حسب اینکه واکنش گرمایی یا گرمایش باشد صعودی یا نزولی است. فشار سیستمهای گازی در حجم و دمای ثابت متغیر بوده و فعالیت کاتالیزور یا حالت جدار و یا خواص فیزیکی محیط عمل (ثابت دی الکتریکی، چگالی...) نیز ممکن است تغییر نماید.

اعلب اوقات عوامل فوق توأم تغییر نموده و درنتیجه مطالعه نظری تحول سیستم خیلی پیچیده و مبهم خواهد شد. مسئله مهم و اساسی عبارت از تشریح تحول خواص محیط در طی زمان به وسیله قوانین کمی است. اگر در هر لحظه وضعیت شیمیایی (نسبت درصد) محیط معلوم باشد، می‌توان خواص محیط را با یک روش عمومی تعیین نمود، بنابراین کافی است که قوانین تحول غلظتها در طی زمان را نسبت به زمان حستجو نماییم.

برای هر سیستم بخصوصی، تعیین تجربی غلظتها در طی زمان اجازه می‌دهد که بطور کامل تحول سیستم را تغییر نموده و نتایج تجربی حاصل را می‌توان یا به صورت جدول نظری جدول (۱۱-۱) و یا به صورت منحنی مانند شکل (۱۱-۷) نمایش داد.

مثلاً در مرور تجزیه سنگ آهک ($CaCO_3$) به وسیله اسید که فرمول واکنش به صورت:



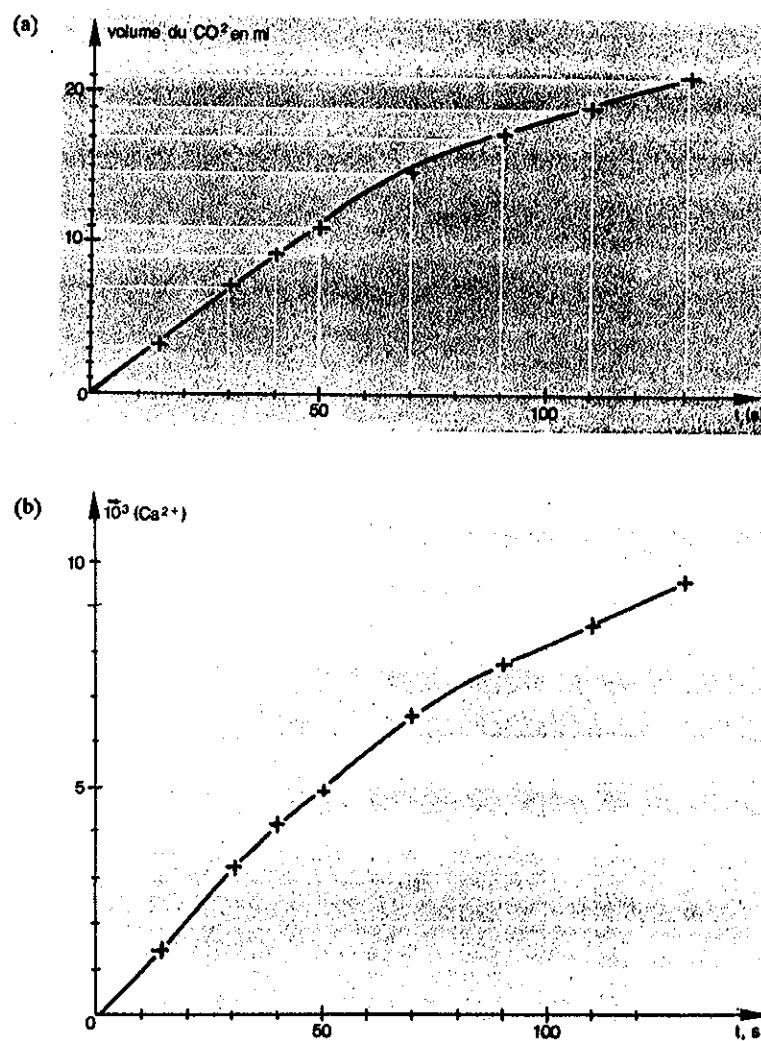
تجزیه سنگ آهک به وسیله هیدروکلریک اسید

است.

می‌توان سرعت را بر حسب حجم گاز CO_2 و یا غلظت یون کلسیم $[\text{Ca}^{2+}]$ تعیین نموده و نتایج را در جدولهایی مشابه جدول (۱۱-۱) a و b تنظیم نمود و منحنی تغییرات حجم یا غلظت را بر حسب زمان رسم نمود شکل (۱۱-۷) (a) و (b).

حجم CO_2 بر حسب میلی لیتر		۱۵	۳۰	۴۰	۵۰	۷۰	۹۰	۱۱۰	۱۳۰
v (ml)	CO_2	3	7	9	11	14,5	17	19	21
$M \cdot 10^{-3} (\text{Ca}^{2+})$ غلظت		۱۵	۳۰	۴۰	۵۰	۷۰	۹۰	۱۱۰	۱۳۰
(Ca ²⁺) M		1,34	3,13	4,02	4,91	6,47	7,59	8,48	9,38

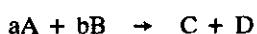
جدول (۱۱-۱) (a) حجم گاز کربنیک تولید شده در زمانهای مختلف بر حسب میلی لیتر (b) غلظت یون Ca^{2+} بر حسب 10^{-3} مول در لیتر



شکل (۱۱-۷) (a) منحنی تغییرات حجم گاز CO_2 بر حسب میلی لیتر در طی زمان (b) منحنی تغییرات غلظت یون کلسیم در طی زمان

روش فوق برای نشان دادن تحول یک سیستم بخصوص، قابل ارزش است، ولی قادر به تدوین قانونی که کلیه واکنشهای شیمیایی از آن تعیت کامل کنند، نیست و به همین دلیل باید رابطه ریاضی که ارتباط غلظت را با زمان برای کلیه واکنشهای شیمیایی تعبیر می‌نماید جستجو نمود.

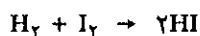
اصطلاح ریاضی که نشان می‌دهد چگونه سرعت یک واکنش تابع غلظت است، قانون سرعت دیفرانسیلی نامیده می‌شود، در غالب موارد امکان دارد که قانون سرعت دیفرانسیلی را به وسیله حاصل ضرب غلظتها می‌نماید که هر یک از آنها به توانهای بخصوصی وسیده‌اند بیان نمود. مثلاً برای یک واکنش عمومی به شکل زیر:



قانون جنبشی دیفرانسیل شکل زیر را دارد:

$$-\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = K[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma [D]^\delta \quad \gamma = \Delta = -\alpha$$

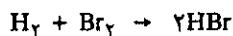
نماهای حرف A و B معمولاً اعداد کامل و یا نیمه کامل هستند، α درجه واکنش نسبت به A و β درجه واکنش نسبت به B و بالاخره $n = \alpha + \beta$ عبارتست از درجه مجموع واکنش. باید توجه داشت که α و β اجباراً برابر با ضرایب معادله شیمیایی a و b نباید باشد. درجه واکنش نسبت به هریک از مواد اولیه باید به کمک تجربه مشخص شود و هرگز نمی‌توان آن را به کمک رابطه شیمیایی واکنش پیش‌بینی و یا محاسبه نمود. به عنوان مثال تجربه نشان می‌دهد که قانون جنبشی دیفرانسیلی درمورد واکنش:



به صورت زیر می‌باشد:

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = K[H_2][I_2]$$

و چون هر غلظتی به توان یک می‌باشد. لذا گفته می‌شود که واکنش نسبت به H_2 و I_2 از درجه یک است، و نسبت به واکنش مجموع از درجه دو، ولی بر عکس قانون سرعت دیفرانسیلی برای واکنش:



با وجود آنکه مشابه واکنش قبلی است به صورت زیر می‌باشد.

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k'[H_2][Br_2]^{\frac{1}{n}}$$

یعنی واکنش نسبت به هیدروژن درجه یک و نسبت به برم درجه یکدوم است و درجه واکنش مجموع آن یک و نیم می‌باشد.

پادآوری: ۱. غالباً اوقات سرعت یک واکنش مستقل از غلظت پایانی فراورده بوده و درجه واکنش نسبت به فراورده‌ها معمولاً پوج می‌باشد. در واکنش عمومی فوق $\Delta = \lambda = 0$ و به همین علت است که رابطه سرعت را به صورت $v = K[A]^\alpha [B]^\beta$ نوشتیم زیرا:

$$v = K[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma [D]^\delta = K[A]^\alpha [B]^\beta$$

۲. ثابت K که در رابطه قانون سرعت دیفرانسیلی وارد می‌شود، ثابت سرعت و یا ثابت سرعت مخصوص نامیده می‌شود، زیرا از نظر عددی در حالی که غلظت مواد اولیه برابر با

واحد است، K برابر با واحد می‌باشد. ثابت سرعت اساساً اصطلاحی عددی برای بیان تأثیر طبیعت مواد اولیه و دما بر روی سرعت واکنش می‌باشد.

ث) قوانین سرعت مجموع یا انتگرال The integral rate laws

قوانین سرعتهای دیفرانسیلی نشان می‌دهند که سرعت واکنشها نسبت به غلظت مواد اولیه حساس می‌باشد و نیز لازم است پسی برد که چگونه غلظتها در طی زمان تغییر می‌نمایند. به کمک قوانین سرعتهای دیفرانسیلی و انتگرال گرفتن از آنها می‌توان اطلاعات کافی نسبت به تغییرات سرعت در طی زمان بدست آورد. درمورد واکنش عمومی:



(a) حالت اول - واکنش با درجه پوج:

سرعت واکنش عبارتست از:

$$v = K [A]^n = K$$

واز طرف دیگر طبق تعریف سرعت داریم $v = \frac{-d[A]}{dt}$ و از آنجا:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K$$

که انتگرال رابطه فوق عبارتست از:

$$[A] = -Kt + \text{constant}$$

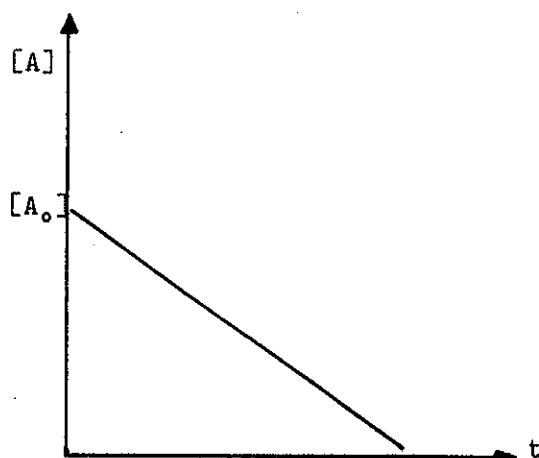
ارزش ثابت سرعت را می‌توان به کمک شرایط اولیه بدست آورد.

$$[A_0] = A \quad t = 0 \quad \text{در زمان}$$

درنتیجه مقدار ثابت برابر با غلظت جسم A در زمان $t = 0$ یعنی $[A_0]$ است.

$$[A] = -Kt + [A_0]$$

$$[A_0] - [A] = Kt$$



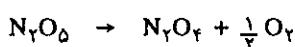
شکل (۱۱-۸) نمایش تغییرات $[A]$ نسبت به زمان برای $n=1$

منحنی نمایش تغییرات غلظت نسبت به زمان خطی است مستقیم و سرعت واکنش برابر با شیب خط مستقیم می‌باشد و مهم اینکه در طی انجام واکنش سرعت فوق ثابت می‌ماند. مثال جالب برای چنین واکنش عبارتست از: تبخیر یک مایع در حجم بسیار بزرگ، اگر درجه حرارت و سطح تبخیر را بتوان ثابت درنظر گرفت. مثلاً تبخیر آب:



سرعت تبخیر در تمام دوران تبخیر ثابت می‌ماند. در این حال می‌توان گفت که درجه واکنش یا تبدیل پوج می‌باشد. اغلب اوقات در شیمی واکنشهایی که درجه مجموع آنها پوج است مربوط به پدیده‌های تاهمگن و یا تغییرات فاز می‌باشد. به عنوان مثال تجزیه همی‌پنتوکسید ازت N_2O_5 جامد را بررسی کنیم.

فشار بخار جامد برابر با $760 \text{ میلی متر جیوه}$ در $\frac{32}{4} = 80^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد می‌باشد. ولی در این دما بخارات N_2O_5 طبق واکنش زیر تجزیه می‌شود.



سرعت واکنش مسلماً تابع فشار N_2O_5 گازی است، ولی در حالی که سرعت تصعید سریعتر از سرعت واکنش است، فشار N_2O_5 ثابت مانده و برابر تنفس بخار جامد یعنی $760 \text{ میلی متر جیوه}$ می‌باشد. نتیجه اینکه سرعت واکنش تجزیه N_2O_5 تا زمانی که N_2O_5 جامد وجود دارد ثابت می‌ماند.

(b) حالت دوم - واکنش درجه اول:

در این حالت نیز واکنش عمومی $A \rightarrow cC + dD$ را درنظر گرفته و فرض می‌کنیم که سرعت واکنش منحصرآ متناسب با غلظت جسم A به توان یک و درجه واکنش مجموع است. $n = 1$.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

با جدا کردن متغیرها از هم و انتگرال گرفتن خواهیم داشت:

$$\frac{d[A]}{[A]} = - K dt$$

$$\ln[A] = - Kt + \text{constante}$$

ارزش مقدار ثابت را می‌توان به کمک شرایط آغازی ماده اولیه حساب کرد.

$$[A]_0 = [A_0], \quad t = 0$$

و از آنجا

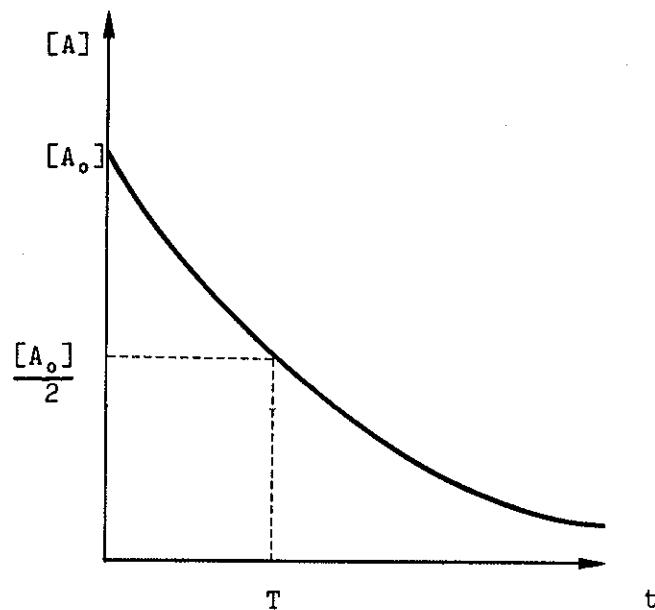
$$\ln[A_0] = - Kt + \ln[A_0]$$

و از آنجا:

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = - Kt$$

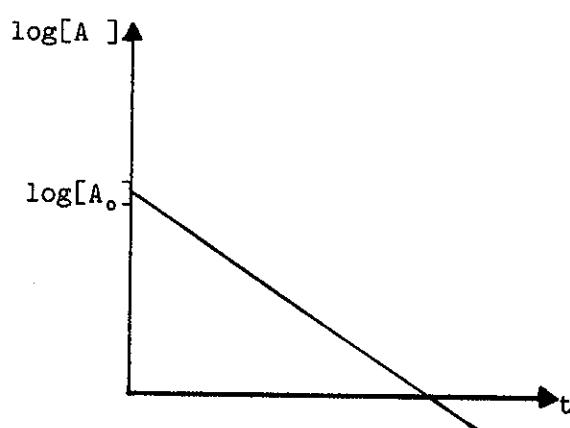
که می‌توان آن را به صورت: $[A] = [A_0] e^{-Kt}$ نوشت.

منحنی تغییرات غلظت نسبت به زمان منحنی نمایی exponentielle نزولی است شکل (۱۱-۹).



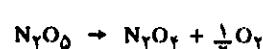
شکل (۱۱-۹) نمایش تغییرات $[A]$ نسبت به زمان در مورد واکنش‌های درجه یک موقعی که نیمی از ماده اولیه مصرف شده باشد زمان واکنش به نصف می‌رسد آنرا به صورت T نمایش می‌دهند.

با وجود این کاربرد اصطلاح لگاریتمی ساده‌تر بوده زیرا منجر به نمایش منحنی خطی خواهد شد شکل (۱۱-۱۰).



شکل (۱۱-۱۰) نمایش تغییرات $\log[A]$ نسبت به زمان در مورد واکنش‌های درجه یک، شیب خط برابر با $\frac{1}{2/3\cdot ۲}$ است که در آن $2/3\cdot ۲$ از تبدیل لگاریتم نهایی به لگاریتم پایه ده است.

تمرین (۱۱-۵) مثال برای واکنش درجه یک؛ واکنش تجزیه همی پتوکسید ازت در فاز همگن گازی، واکنشی از نوع درجه اول به حجم ثابت اعداد زیر بدست می‌آید:

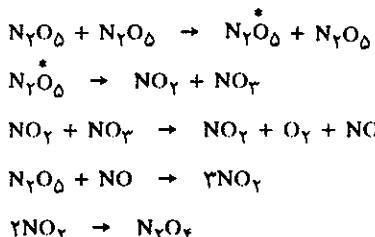


ارزش‌های بدست آمده در زمانهای مختلف عبارتست از:

K	۰/۰۳۴۳	۰/۰۲۹۴	۰/۰۲۹۳	۰/۲۹۶
	۱۰ دقیقه	۲۰	۶۰	۱۲۰

ثبات ارزش بدست آمده در لحظات مختلف دلیل واضحی است که قانون جنبشی درجه یک برای واکنش فوق کاملاً درست است. می‌توان ارزش متوسطی برای K به دست آورد، که در مرور مثال فوق مقدار آن $\frac{۰/۰۳۱}{۰/۲۹۶}$ است.

درست است که واکنش تجزیه N_2O_5 از نوع درجه یک و ساده می‌باشد، ولی مکانیسم واکنش در واقع پیچیده بوده و باید قبول کرد که واکنش تجزیه مشکل از یک سری فرآیندهای جزئی^۱ زیر می‌باشد.



فشار H_2O_5 بر حسب میلیمتر جلوه	زمان بر حسب دقیقه
۳۴۸	*
۲۲۷	۱۰
۱۹۲	۲۰
۶۰	۶۰
۱۰	۱۲۰

حل: بنابراین لگاریتمی داریم $\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -Kt$ در حالت گازی به جای غلظتها می‌توان فشار را در رابطه فوق فرار داد، زیرا حجم ظرف ثابت است و در نتیجه فشار متناسب با غلظت خواهد بود.

$$\log P = \log P_0 - \frac{1}{2/303} Kt$$

با درنظر گرفتن لگاریتم طبیعی و محاسبه فشار در زمانهای مختلف و ترسیم منحنی $\log P$ نسبت به t ، خط مستقیم حاصل خواهد شد که شیب آن برابر با $K = \frac{1}{2/303}$ می‌باشد.

باید ارزش ثابت سرعت را در زمانهای مختلف محاسبه نموده و مقادیر حاصل را باهم مقایسه نمود. در مرور مثال فوق طبق رابطه:

$$K = 2/303 \times \frac{1}{t} (\log P_0 - \log P)$$

(c) سرعت تجزیه مواد پرتوزا

واکنش تجزیه مواد رادیواکتیو یک نمونه عادی از واکنشهایی است که از قوانین جنبشی درجه یک تبعیت می‌کند. قانون تجزیه decay در حقیقت اینست که تعداد هسته اتمهایی که در واحد زمان تجزیه می‌شوند متناسب با تعداد اتمهای باقی‌مانده است. ثابت نسبت را معمولاً به صورت λ که ثابت تجزیه یا ثابت رادیواکتیو گویند و نقشی مشابه ثابت سرعت در واکنشهای شیمیایی دارد، نشان می‌دهند.

با درنظر گرفتن N تعداد هسته‌های موجود در زمان t سرعت تجزیه را در طی زمان به صورت زیر تعریف می‌نمایند.

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

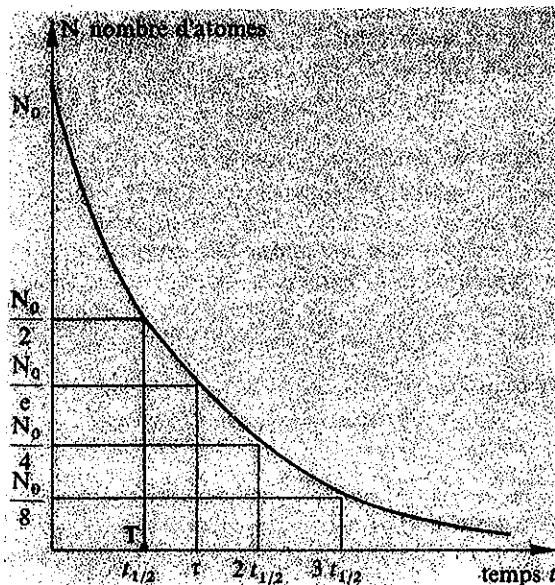
$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt$$

$$\ln N = -\lambda t + \text{constant}$$

اگر تعداد هسته در زمان $t=0$ برابر با N_0 باشد تعداد هسته‌های باقی‌مانده در زمان t برابر خواهد شد با:

$$N = N_0 \exp^{-\lambda t}$$

که بهوضوح مشابه واکنشهای درجه یک شیمی است شکل (۱۱-۱۱).



شکل (۱۱-۱۱) منحنی تغییرات پرتوزایی یک عنصر نسبت به زمان $N=N_0 e^{-\lambda t}$ موقعی که $\frac{N}{N_0}$ است زمان را نیمه عمر گویند و به T نمایش می‌دهند.

تمرین (۱۱-۶) یک نمونه رادیو کربن (^{14}C) فعالیتی (سرعت تجزیه) از طرفین لگاریتم می‌گیریم:
 $-\ln 2 = -\lambda T$ معادل با ده تجزیه در ثانیه دارد. اگر ثابت پرتوزایی ^{14}C برابر با 4×10^{-12} باشد.

۱. تعداد مولهای ^{14}C موجود در نمونه را حساب کنید.
۲. به کمک محاسبه نشان دهید که پس از چه زمانی نیمی از اتمها تجزیه خواهد شد.

لگاریتم نپری را تبدیل به لگاریتم پایه ده می‌نماییم:

$$\frac{2}{30} \log 2 = \lambda T$$

$$\frac{2}{30} \times 0.30 / 30 = T$$

$$T = 17 / 4 \times 10^{-10}$$

$$T \approx 5600$$

یادآوری: این زمان را در فیزیک هسته‌ای نیمه عمر گویند. که عبارتست از زمان لازم برای اینکه نیمی از اتمهای پرتوزا تجزیه شوند.

تمرین (۱۱-۷) نیمه عمر رادیوفسفر (^{32}P) معادل با $14/2 = 7$ روز است، نمونه‌ای از این ایزوتوپ پرتوزا فعالیتی (سرعت تجزیه) معادل با ده هزار تجزیه در ثانیه دارد.

۱. تعداد اتمهای موجود در نمونه را حساب کنید.
۲. وزن نمونه را بفرض اینکه منحراً از ^{32}P تشکیل شده حساب کنید.

حل: (۱)

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N = 10$$

$$\lambda = 4 \times 10^{-12}$$

$$N = \frac{10}{\lambda} = \frac{1}{4 \times 10^{-12}}$$

$$N = 2.5 \times 10^{12}$$

$$\frac{2.5 \times 10^{12}}{6.03 \times 10^{22}} = 4.11 \times 10^{-12}$$

تعداد اتمهای موجود در نمونه

تعداد مولهای ^{14}C

$$(2) \text{ برای اینکه نیمی از اتمها تجزیه شوند باید نسبت } \frac{N}{N_0} = \frac{1}{2} \text{ شود.}$$

در این حال زمان را به T نمایش می‌دهند.

$$\frac{1}{2} = \frac{N}{N_0} = \exp^{-\lambda T} \quad N = N_0 \exp^{-\lambda T}$$

(d) حالت سوم - واکنشهای درجه دوم:

در چنین واکنشهایی مسلمًا سرعت واکنش از رابطه سیستیک زیر پیروی می‌نماید.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = K[A]^2$$

که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

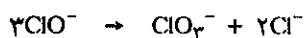
$$\int \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int K dt$$

$$\frac{1}{[A]} = kt + \text{constante}$$

برای تعیین ارزش مقدار ثابت می‌توان گفت در زمان $t = 0$ $[A]_0$ و از آنجا:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

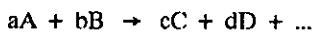
بنابراین رابطه فوق می‌توان فهمید که برای یک واکنش درجه دوم نمایش ترسیمی عکس تغییرات غلظت مواد اولیه نسبت به زمان، خطی است مستقیم که شیب آن برابر با K است، نمونه یک واکنش درجه دوم:



یک قسمت از هیپوکلریت اکسیده شده و تولید کلرات می‌نماید و حال آنکه قسمت دیگر آن کاهیده شده و تبدیل به کلرید می‌شود. همانطور که قبلًا در واکنشهای اکسایش و کاهش گفته شد واکنش فرق دیسموتاسیون Dismutation نامیده می‌شود.

(e) واکنشهایی متضمن از چند ماده اولیه

واکنشهایی که تا به حال مطالعه شدن مربوط به واکنشهای از نوع تجزیه و یا تفکیک بود که در آنها ماده اولیه بنهایی تحول پیدا می‌نمود. در واقع باید گفت حالت فوق حالت استثنایی داشته اغلب واکنشهای شیمیایی بین چندین ماده اولیه اتفاق می‌افتد، برای سهولت بیان ابتدا واکنشهایی را درنظر می‌گیریم که در آنها دو ماده اولیه بر روی هم اثر می‌کنند. واکنش عمومی آنها را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:

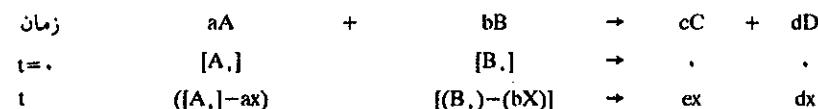


درجه واکنش بترتیب عبارتست از α و β نسبت به A و B در اینجا نیز در زمان $t = 0$ در غلظت مواد اولیه را به صورت $[A]_0$ و $[B]_0$ نمایش می‌دهیم.

در ضمن فرض می‌کنیم که در زمان $t = 0$ فراورده واکنش C و D در مخلوط اولیه وجود ندارند. و نیز اگر غلظتی از A را که در زمان t در فعل و اتفاق شرکت کرده به aX نشان داده و به همین ترتیب برای B به صورت bX نشان دهیم، چون a مول از جسم A با b مول از جسم B ترکیب می‌شود و تولید c مول از جسم C و d مول از جسم D می‌نماید، لذا غلظت فراورده‌ها در زمان t به ترتیب عبارتست از cX و dX . مقدار X را درجه پیشرفت واکنش گویند.

درجه پیشرفت واکنش

توصیه می‌شود در اینگونه موارد مسئله به صورت زیر مطرح شود.



سرعت واکنش عبارتست از:

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{a} \times \frac{d([A_0] - ax)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$v = K[A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

$$v = K([A_0] - ax)^{\alpha} ([B_0] - bx)^{\beta}$$

معادله سینتیک واکنش از تساوی دو سرعت حاصل می‌شود.

$$\frac{dx}{dt} = K([A_0] - ax)([B_0] - bx)^{\beta}$$

اگر درجه واکنش، ثابت سرعت و غلظت آغازی مواد اولیه مشخص باشد، به کمک رابطه فوق می‌توان X را نسبت به زمان تعیین نموده و با شناختن X می‌توان غلظت مواد مختلف را محاسبه نمود. به عنوان مثال واکنش تجزیه آب اکسیژن را در مجاورت یونهای Br^- در محیط تامپون (Bafer) (محیطی که تغییرات PH در آن جزیی است) در ۲۵ درجه سانتیگراد در نظر بگیرید. سرعت از نوع واکنش درجه اول نسبت به هر کدام از مواد اولیه است و ثابت سرعت برابر با $2 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{lit}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ می‌باشد.

$$\int \frac{dx}{(1-x)^2} = \int 0.2 K dt$$

$$\frac{1}{1-x} = 0.2 K t + \text{constante}$$

$$\text{برای محاسبه مقدار ثابت constante می‌گوییم که در زمان } t=0 \text{ مقدار } X=0 \text{ است:}$$

$$\frac{1}{1-0} = 0.2 K \times 0 + \text{constante}$$

و از آنجا: مقدار ثابت (constante) = 1 و در نتیجه:

$$\frac{1}{1-x} = 0.2 K t$$

$$\text{و زمان لازم برای اینکه دزصد از آب اکسیژن تجزیه شود بدین ترتیب محاسبه می‌شود که:}$$

$$X = 1 - \frac{1}{1+1} = 0.1$$

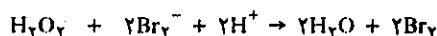
$$\frac{1}{1-x} = \frac{1}{0.2K} \left(\frac{1}{0.1} - 1 \right)$$

$$\frac{1}{1-x} = \frac{1}{0.2 \times 2 / 2 \times 10^{-2}} \times \frac{1}{0.1} = 10.1 \quad \text{ثانیه}$$

تمرین (۱۱-۸) در زمان $t=0$ مخلوطی از یک لیتر محلول اسیدی محتوی ۲ مول H_2O_2 و یک لیتر محلول اسیدی که محتوی ۴ مول NaBr است تهیه نمودیم. PH محلول در حین انجام واکنش همیشه برابر با یک باقی می‌ماند. زمان لازم برای تجزیه ده درصد آب اکسیژن را حساب کنید.

حل: چون یک لیتر محلول آب اکسیژن محتوی ۲ مول در لیتر آب اکسیژن و یک لیتر محلول NaBr محتوی ۴ مول در لیتر NaBr است بنابراین حجم مجموع دو لیتر و غلظت اولیه هر کدام بترتیب $1 = [\text{H}_2\text{O}_2]$ و $2 = [\text{Br}^-]$ مول در لیتر این محلول است.

اگر X غلظت آب اکسیژن مصرف شده در زمان t باشد داریم:



$t = 0$	1	2	0/1	0	0
t	$(1-X)$	$(2-X)$	$0/1$	$2X$	$2X$

بنابراین معادله سرعت داریم:

$$\frac{dx}{dt} = K (1-x) 2(1-x) 0/1$$

و از آنجا:

$$\frac{dx}{dt} = 0.2K (1-x)^2$$

بعن تقریباً بعد از ۲۵ دقیقه ده درصد آب اکسیژنه تجزیه می‌شود. در محلول ثابت می‌ماند به نحوی که رابطه سیتیک شکل معادله درجه دو و اکنش تجزیه آب اکسیژنه درجه مجموع واکنش قاعدتاً ۳ می‌باشد، دوم را بخود می‌گیرد. ولی چون محلول از نظر PH ثابت بود (تامپون یا Bafer) لذا غلظت H^+

ج) تعیین تجربی قوانین سرعت یا تعیین درجه واکنش

Experimental determination of rate law

مسائله‌ای که تاکنون بحث شد مربوط به تعیین تغییرات غلظت درحالی که درجه و ثابت سرعت معلوم هستند بود. ولی در عمل و کارهای تجربی مسائله درست بر عکس است، در حقیقت به کمک تجربه می‌توان تغییرات غلظت مواد را در طی زمان محاسبه نمود و سپس باید معادله سیتیک را طرح نموده و به کمک آن درجه و ارزش ثابت سرعت را بدست آورد، اگرچه ظاهراً مسائله ساده‌ای است ولی اغلب در حل این مسائله اشکالاتی پیش می‌آید. روشهای مختلفی وجود دارد که بترتیب عبارتند از:

۱) روش دیفرانسیلی وانت هو夫^۱

سرعت اگر شکل زیر را داشته باشد می‌توان نوشت.

$$v = K[A]^{\alpha}$$

$$\log v = \log K + \alpha \log [A]$$

بنابراین $\log v$ تابع خطی از $\log [A]$ است و ضریب زاویه این خط محققاً درجه واکنش می‌باشد. برای اجرای این روش که ظاهراً ساده به نظر می‌رسد، باید در اندازه‌گیری $[A]$ و v دقت زیادی به کار بردش شود. چیزی که عملاً در مورد $[A]$ میسر و حال آنکه برای v خیلی مشکل می‌باشد، زیرا دقت در مورد تعیین عملی سرعت (۷) بسیار نمی‌باشد.

۲) روش تجارت متوالی

در این روش تابع $v = f(t) = f([A])$ را به صورت مختلف ترسیمی و مناسب با ارزش‌های متفاوت فرضی درجه واکنش رسم می‌نمایند، مثلاً ارزش‌های $[A]$ و یا $\log [A]$ و یا $1/[A]$ را نسبت به زمان بر روی محورهای مختصات برد، سه منحنی مختلف به دست خواهد آمد، یکی از منحنیها مسلماً خطی خواهد بود و از آنجا می‌توان فهمید که درجه واکنش صفر و یا یک و یا دو است. گرچه این روش تا اندازه‌ای جنبه تصادفی دارد، ولی می‌توان با تعیین مقدار K برای درجه بخصوصی که به دست آمده نسبت به منحنی مطمئن تر شد، در واقع اگر درجه واکنش درست معلوم شده باشد، ارزش K باید در مورد نقاط مختلف منحنی ثابت باشد.

۳) روش تعیین نسبت درصد انجام واکنش

در این روش نسبت درصد مواد مصرف شده را طی زمان ثابتی با یکدیگر مقایسه می‌نمایند، در اینجا مسائله مربوط به تعیین زمان نیمه یا یک سوم و یا یکدهم واکنش مطرح

می باشد، که معمولاً زمانها را به صورت $\frac{1}{t}$ و $\frac{1}{t^2}$ یعنی زمان لازم برای اینکه نصف $\frac{1}{2}$ و $\frac{1}{4}$ مواد اولیه مصرف شده باشد مشخص می نمایند.

ارزش نسبتهاي $\frac{1}{t}$ و $\frac{1}{t^2}$ وغیره تابع درجه واکنش است.

بنابراین می توان این ارزشها را با روش تئوری درمورد واکنشهایی به درجات مختلف محاسبه کرده و سپس با ارزشهاي به دست آمده برای واکنش مورد نظر مقایسه نموده و با سهولت درجه واکنش مورد مطالعه را مشخص نمود.
مسئله زیر را برای درک مطلب مطرح می نماییم.

برای واکنش درجه اول گفته شد $K_t = -\ln \frac{[A]}{[A_0]}$ است، بنابراین

برای این سه زمان خواهیم داشت:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K} \ln \frac{2}{1} = \frac{1}{K} \ln \frac{3}{2} \quad t_1 = \frac{1}{K} \ln \frac{4}{3} \quad t_2 = \frac{1}{K} \ln \frac{5}{4}$$

برای واکنشی که درجه دوم فرض شود گفته شد: $K_t = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]}$

در اینجا خواهیم داشت:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K} \times \frac{1}{[A_0]}$$

$$t_1 = \frac{1}{K} \times \frac{1}{2[A_0]}$$

$$t_2 = \frac{1}{K} \times \frac{1}{3[A_0]}$$

برای واکنشی که از درجه سوم فرض شود رابطه سینتیک به صورت زیر می باشد:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^3$$

با جدا کردن متغیرها از هم:

$$\int -\frac{dA}{[A]^3} = \int Kdt \quad \frac{1}{2} \times \frac{1}{[A]^2} = Kt + \text{constante}$$

ارزش مقدار ثابت در زمان $t=0$ و $[A]=[A_0]$ محسوبه می شود:

$$\text{constante} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{[A_0]^2}$$

انטگرال رابطه سینتیک عبارتست از:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right) = Kt$$

که در این حالت برای سه زمان فوق خواهیم داشت:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K} \times \frac{3}{2} \times \frac{1}{[A_0]^2}$$

$$t_1 = \frac{1}{K} \times \frac{5}{4} \times \frac{1}{[A_0]^2} \quad t_2 = \frac{1}{K} \times \frac{7}{6} \times \frac{1}{[A_0]^2}$$

تمرین (۱۱-۹) برای واکنش $A \rightarrow B$ خواسته شده است که:

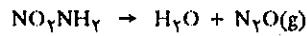
(۱) زمانهای $\frac{1}{2}$ و $\frac{1}{3}$ و $\frac{1}{4}$ را با فرض اینکه سرعت دارای

درجات ۱ و ۲ و ۳ نسبت به ماده اولیه A باشد محاسبه کنید.

(۲) درسه حالت فوق نسبت این زمانها را بیدلیگر محاسبه نمایید.

$$\frac{1}{2} \text{ و } \frac{1}{3} \text{ و } \frac{1}{4}$$

و سپس واکنش تجزیه نیترامید را در محلول اسید طبق فرمول زیر مطالعه نمایید.



در ۲۹۸ درجه مطلق تحت فشار یک جو، حجم N_2O آزاد شده را اندازه می گیرند. در عمل مقدار 0.050 g نیترامید را در یک لیتر محلول اسید حل نموده و در طی زمان نتایج زیر حاصل شد.

دقیقه	۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۶۰	۱۳۵۰	۱۴۲۴
N_2Ocm^3	۶	$1/64$	$2/37$	$2/15$	$2/09$	$6/40$	$12/42$	$12/77$

(۳) به ازای چه حجمی از N_2O می توان گفت که کلیه نیترامید تجزیه شده است؟

(۴) منحنی حجم N_2O آزاد شده را نسبت به زمان رسم نموده و ارزشهاي $\frac{1}{2}$ و $\frac{1}{3}$ و $\frac{1}{4}$ را پیدا نمایید.

(۵) درجه واکنش تجزیه چیست؟

(۶) ارزش ثابت سرعت واکنش را حساب کنید $N=14$ و $H=1$

حل: (۱) زمانهای $\frac{1}{2}$ و $\frac{1}{3}$ و $\frac{1}{4}$ بدین ترتیب محاسبه می شوند که غلظت $[A]$ در طی این زمان برابر با:

$$[A] = \frac{2[A_0]}{3} \quad [A] = \frac{2[A_0]}{4} \quad [A] = \frac{2[A_0]}{5}$$

$$V_1 = \frac{19/17}{3} = 6/39 \text{ cm}^3$$

$$V_1 = \frac{19/17}{4} = 4/79 \text{ cm}^3$$

زمانهای مربوطه به طریق ترسیمی به وسیله منحنی شکل (۱۱-۱۲) بدست می‌آیند که بترتیب عبارتند از:

$$t_1 = 786 \text{ mn}$$

$$t_1 = 454 \text{ mn}$$

$$t_1 = 313 \text{ mn}$$

(۵) برای محاسبه درجه واکنش از روش تعیین نسبت درصد استفاده می‌شود.

درجه	۱	۲	۳
t_1 / t_1	۲/۴۱	۲	۲/۸۶
t_1 / t_1	۱/۷۱	۳	۲/۴۰
t_1 / t_1	۱/۴۱	۱/۵	۴/۷۶۱

جدول (۱۱-۲) نسبت زمانهای واکنش به هم

$$\frac{t_1}{t_1} = 2/51 \quad \frac{t_1}{t_1} = 1/73 \quad \frac{t_1}{t_1} = 1/45$$

با مقایسه این نسبتها با مقادیر متناسب در جدول (۱۱-۲) درجه واکنش مشخص می‌شود که برابر با درجه یک است.

(۶) به کمک ارزش درصد واکنش، محاسبه شده در جواب سؤال اول ارزشهای زیر برای ثابت سرعت بدست می‌آید.

$$K = \frac{\ln 2}{t_1} = 8/82 \times 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$$

$$K = \frac{\ln (\frac{2}{1})}{t_1} = 8/93 \times 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$$

$$K = \frac{\ln (\frac{2}{1})}{t_1} = 9/18 \times 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$$

در اینجا ارزش متوسط K را حساب می‌کنیم و خواهیم داشت:

$$K = (9 \pm 0/2) \times 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$$

و بازهم مشاهده می‌کنیم که ارزش K در زمانهای مختلف نزدیک به هم و ارزش بدست آمده نشان می‌دهد که درجه واکنش تقریباً یک است.

این مسئله نشان می‌دهد که زمان $\frac{1}{n}$ مستقل از مقدار آغازی ماده اولیه است. به شرط آنکه واکنش از درجه یک باشد و این درست مشابه تجزیه مواد پرتوza می‌باشد. درمورد مواد پرتوza این زمان راهنمایی که قبل اگفته شد به صورت نیمه عمر مشخص می‌نمایند، یعنی نیمه عمر عبارتست از زمانی که بهارای آن نصف اتمهای پرتوza اولیه تجزیه شده باشند. مثلاً نیمه عمر برای رادیم 1620 سال و برای اورانیم 238 برابر با 56×10^9 سال و برای رادیو کبالت Co^{60} برابر با $5/2$ سال است.

(۲) نسبت زمانها به هم برای سه واکنش با درجات ۱ و ۲ و ۳ در جدول زیر قرار داده شده‌اند.

درجه	۱	۲	۳
t_1 / t_1	۲/۴۱	۲	۲/۸۶
t_1 / t_1	۱/۷۱	۳	۲/۴۰
t_1 / t_1	۱/۴۱	۱/۵	۴/۷۶۱

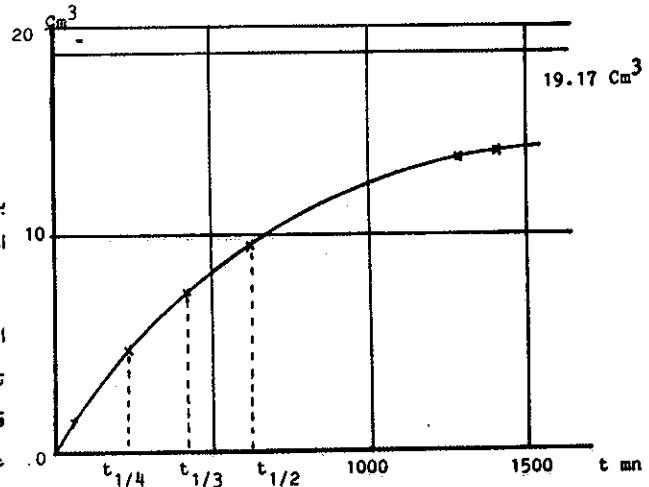
جدول (۱۱-۲) نسبت زمانهای واکنش به هم

(۳) جرم مولکولی نیترامید $M=62$ ، تعداد مولهای نیترامید اولیه $n=10/0.3$. موقعی که واکنش به طور کامل انجام گرفته است تعداد مولهای N_{2O} باید برابر با تعداد مولهای نیترامید اولیه باشد. یعنی:

$$10/0.3 \times \frac{298}{22/4 \times 10.3} = 19/17 \text{ cm}^3$$

(۴) منحنی نمایش تغییرات حجم گاز آزاد شده نسبت به زمان در شکل (۱۱-۱۲) رسم شده است. این منحنی به ازای $V=19/17$ دارای مجانبی است. در زمانهای $\frac{1}{4}$ و $\frac{1}{3}$ و $\frac{1}{2}$ حجم گاز N_{2O} به ترتیب عبارتست از:

$$V_1 = \frac{19/17}{2} = 9/585 \text{ cm}^3$$



شکل (۱۱-۱۲) نمایش تغییرات حجم گاز N_{2O} آزاد شده نسبت به زمان

۱۱-۲ مکانیسم واکنشها Reaction Mechanisms

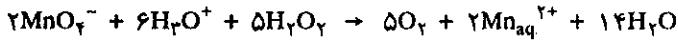
مقدمه: توصیف کامل پدیده‌های شیمیایی که در طی آنها مواد اولیه تبدیل به فراورده می‌شوند، مطلبی است مهم و در واقع جا دارد که قسمتی از این بخش را برای این مطلب اختصاص دهیم.

در بعضی از واکنشها تبدیل مواد اولیه به فراورده‌ها منحصرأ در یک مرحله انجام گرفته و دو مولکول که بر روی هم اثر می‌کنند بلافاصله تولید مولکولهای فراورده را می‌نمایند و عمل خاتمه پیدا می‌کند. مانند واکنش زیر:

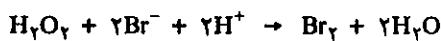


با وجود این مسیر تحول اغلب واکنشهای شیمیایی از ماده اولیه به فراورده به این سادگی نیست و بنابراین لازم است چگونگی شکست پیوند بین اتمهای ماده اولیه و تشکیل پیوند در فراورده واکنش را بررسی نموده و پدیده‌های اصلی که تعیین کننده سرعت واکنش هستند جستجو کنیم.

در موقع مطالعه سینتیک واکنشها تصور اینکه برخورد دو مولکول با یکدیگر منجر به تولید فراورده می‌شد، ما را در شناخت سرعت واکنش‌ها کمک نمود در اینجا نیز باز همین عقیده را دنبال کرده و چگونگی احتمال برخورد مولکولهای را با یکدیگر بررسی می‌کنیم. به عنوان مثال اثر پتانسیم پرمگناط را برروی مولکول آب اکسیژنه در مقیاس میکروسکوپی در نظر بگیرید.



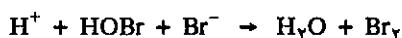
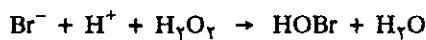
بیان اینکه واکنش ممکن است در اثر برخورد ساده مولکولها باشد غیرقابل تصور و مسخره است، زیرا برای اینکه واکنش فوق انجام بگیرد لازم است که سیزده مولکول و یون در آن واحد با یکدیگر برخورد داشته باشند. احتمال این کار عملاً صفر و در واقع با این تصور واکنش غیر ممکن و یا زمان انجام آن بینهایت طولانی (بیشتر از عمر منظمه شمسی ۴/۵ میلیارد سال) است. نتیجه اینکه عقیده برخورد ساده مولکولها با یکدیگر غیرقابل قبول و واضح است که انجام این واکنش یا واکنش‌هایی متشکل از چندین ماده باید به نحوی انجام گیرد که در آن احتمال برخورد مولکولها با یکدیگر حداقل باشد. در مقیاس میکروسکوپی و برای مخلوط یکنواختی از دو مولکول یا یون متفاوت حتی احتمال برخورد عدد بینهایت کوچکی است. باوجود این احتمال برخورد توام دو مولکول به مراتب بیشتر از احتمال برخورد سه مولکول باهم و بینهایت بیشتر از احتمال برخورد بیش از سه مولکول در آن واحد باهم است. حال تصور کنید احتمال برخورد سیزده مولکول باهم چقدر ناچیز است. باوجود این همین واکنش آنقدر سریع است که می‌توان آب اکسیژنه را به کمک پتانسیم پرمگناط تیتر نمود. مسلماً در بین مواد اولیه برخوردهایی از نوع دو یا سه مولکولی انجام می‌گیرد که منجر به سرعتی چنین بالا می‌شود. بنابراین باید در بین مواد اولیه واکنش این برخوردها را جستجو کرد. مثلًا در واکنش:



مسلماً نتیجه برخورد دو یون هیدروژن و دو یون برم و یک مولکول آب اکسیژنه در آن واحد نیست.

احتمال اینکه پنج ذره یا مولکول در آن واحد با یکدیگر برخورد داشته باشند بینهایت ضعیف است. درنتیجه با چنین احتمال ناچیزی هرگز سرعت واکنش به اندازه سرعت مشاهده شده نیست.

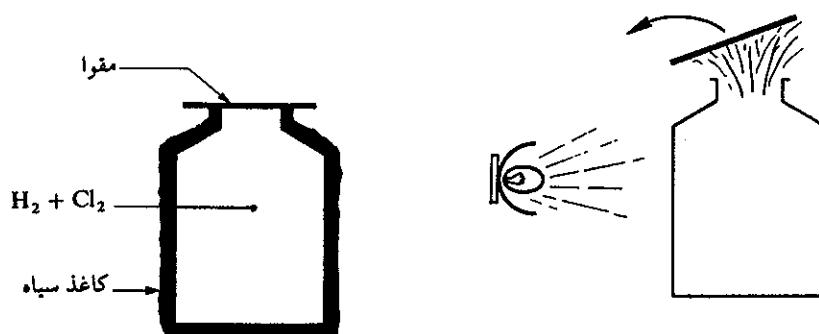
مسیر مشخص واکنش شامل دو پدیده پی درپی بوده و در این دو پدیده کافی است که منحصرآ سه یون یا مولکول مختلف با یکدیگر برخورده باشند.



واکنشهای دیگر ممکن است مراحل مختلف و متعددی را طی کنند، همانطور که قبلاً در مورد همی پتواکسید ازت گفته شد تجزیه N_2O_4 به N_2O_5 شامل ۵ مرحله مختلف می‌باشد. هر مرحله واکنش را فرآیند یا مرحله مقدماتی یا elementary processes گویند زیرا در طی هر کدام از این مراحل یک تبدیل ساده صورت می‌گیرد. مجموعه فرآیندهای مقدماتی که منجر به واکنش مجموع می‌شود مکانیسم واکنش نامند. مکانیسم واکنشها را باید به طریق تجربی تعیین نمود. قبل از بیان طرز تعیین مکانیسم واکنش باشد ابتدا برخورد ساده بین مولکول Cl_2 و H_2 برای تشکیل HCl و برخورد بین Cl_2 و CH_4 برای تشکیل مولکولهای CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl را بررسی کرده و سپس فرآیندهای مقدماتی را طبقه‌بندی نموده و سه نمونه ممکن از آنها را در نظر گرفته و قوانین سرعت را در مورد آنها به کار برد.

الف) واکنش بین H_2 و Cl_2

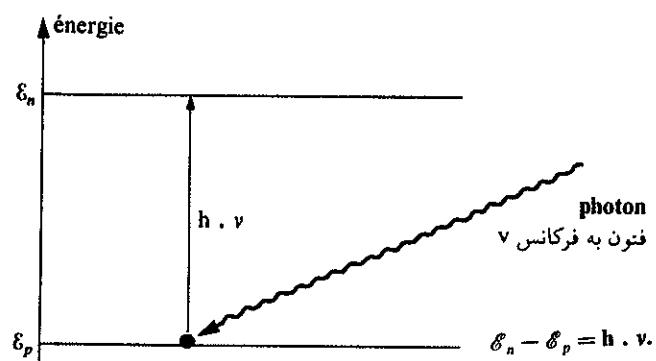
حجم‌های مساوی از گاز دی‌هیدروژن و گاز دی‌کلر را در تاریکی در بالن پلاستیکی شفافی که به وسیله کاغذ سیاه رنگی کاملاً پوشیده است باهم مخلوط می‌کنیم، مخلوط دو گاز را در چنین شرایطی مدت‌ها می‌توان نگه داشت و واکنشی در داخل بالن انجام نخواهد افتاد. دهانه بالن را مسدود کرده و کاغذ سیاه را برداشته و با یک فلاش یا یک لامپ بالن را در معرض نور قرار می‌دهیم. واکنش انفجاری ترکیب دی‌کلر با دی‌هیدروژن به صورت واکنش مجموع $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ انجام خواهد گرفت و دهانه مسدود بالن باشدت به خارج پرتاب می‌شود و برای اجتناب از خطر بالن پلاستیکی در این آزمایش باید به کار برد شکل (۱۱-۳).



شکل (۱۱-۱۲) تأثیر فوتونهای نوری بر روی مخلوط دی‌کلر و دی‌هیدروژن

با وجود آنکه واکنش فوق بسیار ساده به نظر می‌رسد ولی پدیده اصلی که منجر به تشکیل هیدروکلریک اسید می‌گردد به این ساده‌گی نیست و این واکنش معرف مکانیسم واکنش اصلی نمی‌باشد. و دیدیم که در دمای عادی و در غیاب نور مخلوط گازهای دی‌کلرو دی‌هیدروژن می‌توانند با یکدیگر هم‌زیستی داشته باشند. بنابراین فوتونهای نور است که در انجام واکنش نقشی دارند و باعث ترکیب سریع و انفجاری آنها شده‌اند.

موقعی که نور از محیط شفافی عبور می‌کند ممکن است جذب مولکولها یا پیونهای موجود در محیط شود و یا نیز ممکن است از خلال آنها عبور کرده و در تمام جهات منتشر شود. گاز دی‌هیدروژن خالص بی‌رنگ و جاذب نور نبوده و فوتونهای نوری بدون تغییر از آن عبور می‌کنند ولی بر عکس گاز دی‌کلر سبز رنگ جاذب نور می‌باشد. فوتونهای نوری به انرژی $\epsilon_p = h\nu$ قادر به تغییر انرژی ترازهای مولکول دی‌کلر می‌باشند و چند مولکولی به اندازه ϵ_h انرژی جذب کرده و پیوندش شکسته می‌شود شکل (۱۱-۱۴).

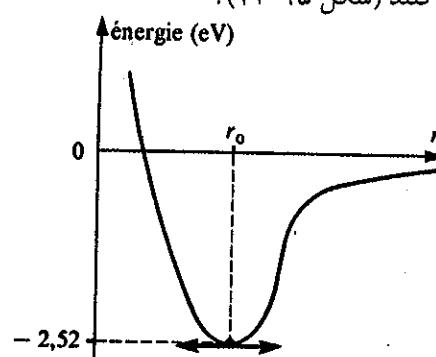
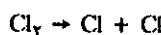


شکل (۱۱-۱۴) فوتونهایی قادر به تغییر مولکول مستند که انرژی آنها معادل با اختلاف تراز $\epsilon_n - \epsilon_p$ باشد.

برای شکستن پیوند در مولکول دی‌کلر باید انرژی فوتون نوری بیشتر از $2/52$ الکترون ولت در مقیاس میکروسکوپی و یا 243 کیلوژول بر مول در مقیاس ماکروسکوپی باشد.

$$\epsilon_{(\text{Cl} - \text{Cl})} = 243 \quad \text{Kj/mol}$$

بدین ترتیب برخی از فوتونهای موجود در نور سفید (آبی یا بنفش) توانسته‌اند تعدادی رادیکال آزاد ایجاد کنند (شکل ۱۱-۱۵).



شکل (۱۱-۱۵) انرژی پیوند در مولکول دی‌کلر بر حسب فاصله بین دو هسته، در 2A° ، در $2/52$ الکترون ولت است. برای جدا نمودن دو اتم از هم انرژی فوتون نوری باید حداقل برابر با بیشتر از $2/52$ الکترون ولت باشد.

بنابراین مرحله اول واکنش تولید رادیکالهای آزاد کلر بوسیله فوتونهای نوری است که آنرا مرحله (initiation) گویند. انرژی پیوند (H-H) معادل ۴۳۶ KJ/mol است لذا طول موج لازم برای شکستن این پیوند باید بمراتب کوچکتر از طول موج پرتوهای نور معمولی و حتی فرابنفش خورشید باشد. بنابراین نور معمولی قادر به شکستن پیوند هیدروژن نیست.

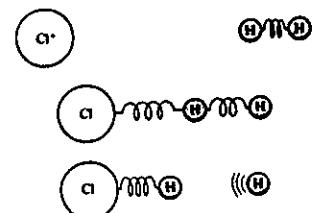
مرحله بعدی توسعه واکنش به وسیله همین رادیکالهای کلر است که آنرا مرحله انتشار یا Propagation گویند.



این فرایند مقدماتی یک مولکول HCl و یک رادیکال H[•] بسیار فعال ایجاد می‌کند که در واکنش مجموع دیده نمی‌شود. H[•] در ضمن بخورد با یک مولکول دی کلر با آن ترکیب شده و فرایند مقدماتی دوم را به وجود می‌آورد.



بدین ترتیب مرکز فعال مرتب عوض شده و منجر به یک سری واکنش زنجیره‌ای و نهایتاً انفجار توده گازهای دی هیدروژن و دی کلر می‌گردد.



فرایند مقدماتی اول که منجر به تشکیل HCl و رادیکال آزاد H[•] می‌شود.

ترازنامه انرژی واکنش
اگر واکنش را در فشار ثابت درنظر بگیریم مشاهده می‌شود که آنتالپی واکنش تابع حالت آغازی و حالت پایانی سیستم است و برای عبور از حالت آغازی به حالت پایانی الزاماً باید ابتدا از فرایند مقدماتی اول گذشت.



از نظر بیلان

$$\Delta H = \Delta H_{\text{HCl}} - \Delta H_{\text{H}_\circ}$$

که در آن $\Delta H_{\text{H}_\circ}$ انرژی پیوند هیدروژن است که معادل با ۴۳۶-۴۳۲ کیلوژول بر مول و انرژی تشکیل مولکول هیدروکلریک اسید است که برابر با ۴۳۲-۴۳۶ کیلوژول بر مول می‌باشد. بنابراین انرژی واکنش برابر است با:

$$\Delta H = +4 \text{ kJ/mol}$$

ارزش ΔH مثبت است و معرف این است که سیستم انرژی جذب کرده، یعنی واکنش گرماخواه بوده است و یا به عبارت دیگر انرژی درونی سیستم به اندازه ۴ کیلوکالری بر مول بیشتر از مجموعه انرژی درونی Cl[•] و (H - H) است. اکنون بیلان انرژی را در دو مین فرایند مقدماتی بررسی می‌کنیم.



فرایند مقدماتی دوم:

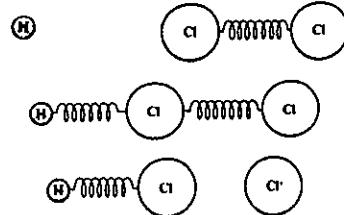
$$\Delta H = \Delta H_{\text{HCl}} - \Delta H_{\text{Cl}_\circ}$$

$$\Delta H_{\text{Cl}_\circ} = -243 \text{ kJ/mol}$$

انرژی پیوند در مولکول دی کلر

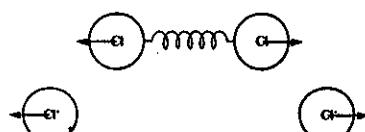
$$\Delta H = -432 - (-243) = -189 \text{ kJ/mol}$$

بنابراین در فرایند مقدماتی دوم سیستم به اندازه ۱۸۹ کیلوژول بر مول انرژی از دست می‌دهد. یعنی در مرحله انتشار کاهش انرژی درونی سیستم مجموعاً



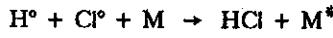
فرایند مقدماتی دوم که منجر به تولید HCl و رادیکال آزاد Cl[•] می‌شود.

جذب مولکولهای H_2 و Cl_2 شده و آنها را به حالتی با انرژی بالاتر می‌برد. بخشی از این انرژی هیدروژن می‌توانند این انرژی اضافی را تحمل کنند و با نشر فوتونهای نوری از خود دفع تحریک می‌کنند ولی مولکول دیگر با مولکول دیگری برخورد نداشته باشد نمی‌تواند انرژی اضافی را تحمل کند و الزاماً در زمانی کوتاه تر از 10^{-13} ثانیه (زمان یک حرکت ارتعاشی Vibration) تجزیه شده و دو رادیکال Cl° ایجاد می‌کند و واکنش زنجیره‌ای در تمام توده گاز در زمانی کوتاه تر از چند هزار ثانیه در همه جهات منتشر شده و نتیجه آن انفجار است که دهانه بالن را باشدت به اطراف پرت می‌کند.



مرحله پایانی یا شکست واکنش زنجیره‌ای زمانی اتفاق می‌افتد که رادیکالهای H° و Cl° هر کدام در حضور مولکول دیگری مثل M (مولکولهای تشکیل دهنده جدار داخلی بالن) برخورد کنند و در این حال مولکول M قادر به جذب انرژی اضافی دو رادیکال باشد.

تجربی بعد از یک ارتعاش.



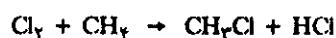
مرحله پایان یا شکست واکنش زنجیره‌ای

در جدول (۱۱-۳) انرژی تفکیک چند مولکول دو اتمی داده شده است.

H-H	Cl-Cl	Br-Br	I-I	H-Cl	H-Br	H-I	C-H	C-C	C-Cl	C-Br	O-H	O-O
436	243	193	151	432	366	299	415	344	328	276	463	143

جدول (۱۱-۳) انرژی تفکیک چند مولکول دو اتمی بر حسب kJ/mol

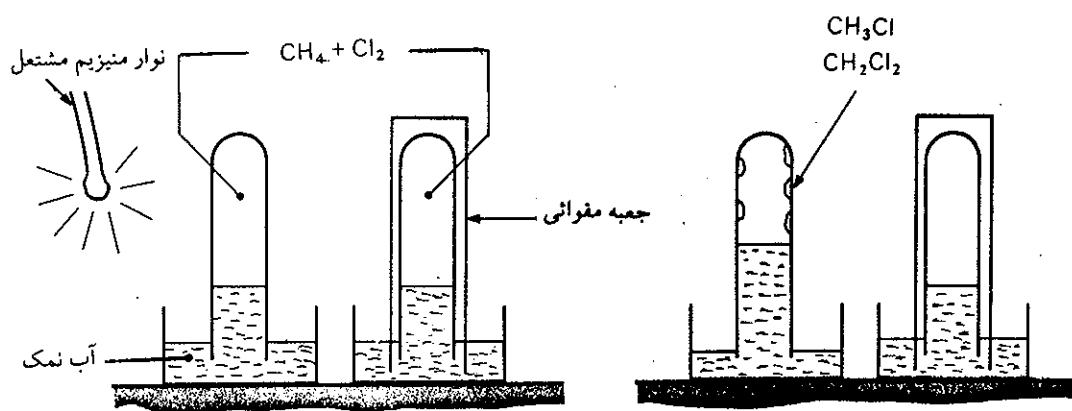
ب) ترکیب دی‌کلر با گاز متان



واکنش فوق نیز متشكل از چندین فرایند مقدماتی است به کمک آزمایش ساده‌ای مراحل مختلف آنرا تشخیص می‌دهیم.

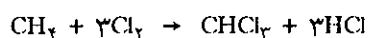
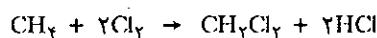
در غیاب نور مخلوطی از گاز متان و گاز دی‌کلر را در دو استوانه مدرج وارد کرده و هردو را بر روی تشتک پر از آب نمک قرار می‌دهیم (این آزمایش را می‌توان در تاریخکاره عکاسی در حضور نور قرمز انجام داد) بر روی یکی از استوانه‌ها جعبه‌ای مقوایی به نحوی قرار می‌دهیم که نور به آن نرسد. و دیگری را به کمک یک فلاش عکاسی و یا نوار مشتعل از منیزیم روشن می‌کنیم. مشاهده می‌شود که آب در استوانه بالا رفته و این معرف تقلیل حجم گاز و کم شدن فشار درونی استوانه است. از سوی دیگر رنگ سبز دی‌کلر از بین می‌رود و محلول آب نمک که خنثی بود اکنون خاصیت اسیدی دارد و PH آن نزول کرده است. و حال آنکه در لوله دیگر تغییری ایجاد نمی‌شود شکل (۱۱-۱۶).

واکنشی که در توده گاز انجام گرفته واکنش جانشینی اتمهای هیدروژن به وسیله یک یا



شکل (۱۶-۱۶) اثر گاز دی کلر بر روی گاز متان و تأثیر نور بر روی مخلوط گازی، کاربرد آب نمک برای جلوگیری از انحلال دی کلر است.

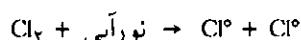
چندین اتم کلر بر روی مولکول متان است. هیدروکلریک اسید تولید می کنند و دلیل اسیدی شدن مخلوط آب نمک وجود HCl است که قابلیت انحلال زیادی دارد و در واقع کم شدن حجم توده گاز به علت انحلال HCl در آب نمک است. از سوی دیگر در جدار استوانه قطرات روغنی شکل مشکل از دی کلرو متان (CH₃Cl₂) و تری کلر و متان (CHCl₃) و بالاخره تراکلرو متان (CCl₄) با نسبت های متفاوت، ظاهر می شوند.



منوکلرو متان در شرایط عادی گازی شکل است و حال آنکه مشتقهای کلره دیگر متان مایع هستند.

اگر در مخلوط اولیه نسبت گاز متان بیشتر از کلر باشد، واکنش عمده ای که در مخلوط انجام می گیرد تشکیل منوکلرو متان است. این واکنشها کاملاً مشابه ستز هیدروکلریک اسید در آزمایش قبل است و شامل فرایند مقدماتی مشابه است.

مرحله آغاز (initiation) اثر نور آبی یا بنفس بر روی مولکول دی کلر است.



آیا می توان تصور کرد که فوتونهای نوری بر روی گاز متان قادر به انجام همین واکنش هستند یا نه؟

از یک سو گاز متان بی رنگ و جاذب نور نیست و از سوی دیگر انرژی پیوند (C - H) در مولکول متان معادل با ۴۱۵ - کیلوژول بر مول است و با محاسبه ای ساده می توان طول موج فوتون نوری قادر به شکست پیوند را به دست آورد.

$$\lambda \leq \frac{\text{N.h.C}}{\text{D(C - H)}} = 288 \text{ nm}$$

۲۸۸ nm نانومتر است که معادل با 10^{-9} متر می باشد و هر نانومتر معادل با ده آنگستروم می باشد.

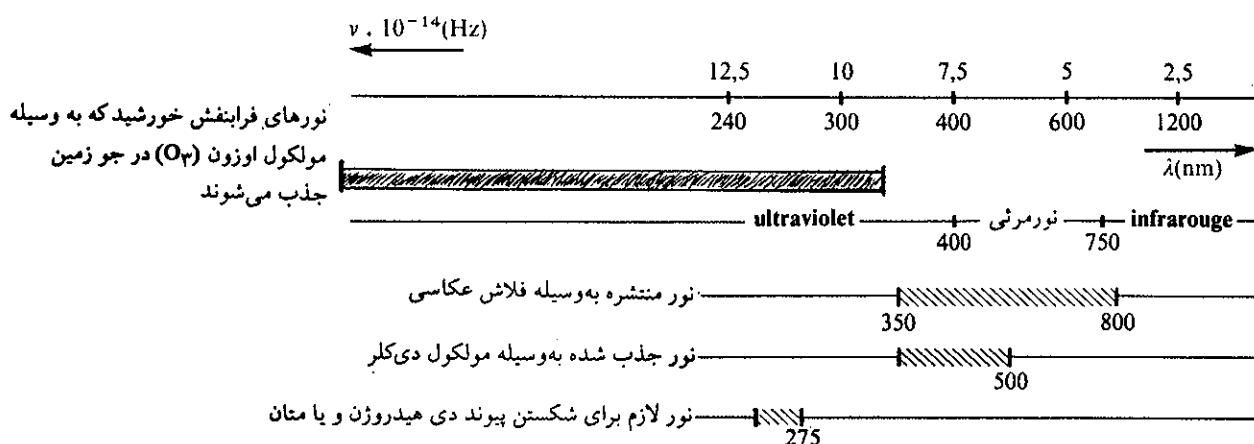
طول موج نور باید از مقدار فوق کوچکتر باشد تا پیوند $C - H$ شکسته شود در فرمول فوق N عدد آووگادرو h ثابت پلانک و C سرعت سیر نور و بالاخره $D(C - H)$ انرژی تفکیک پیوند کربن هیدروژن است.

نوری که از خورشید به ما می‌رسد و یانور لامپ و یا نوار منیزیم حداقل طول موجی که دارند $10^{-9} \times 350$ متر است. بنابراین شکست پیوند $(C - H)$ به کمک چنین نوری غیرممکن است و برای شکستن این پیوند پرتوهای فرابنفش پرانرژی تر از پرتوهای خورشیدی لازم است (۱) جدول (۱۱-۴) مقایسه‌ای از پرتوهای لازم برای شکستن پیوند دی‌کلر و دی‌هیدروژن و یا مولکول متان را به دست می‌دهد.

معلومات عمومی

می‌شود. ولی متناسبانه همانطور که در فصول قبل اشاره شد، بشر با صنعت و تکنیک خود و درست کردن گاز CFC و کاربرد آن در موارد گوناگون منجمله ایجاد سرما و بمب‌های حشره‌کش و معطر کننده، در حال از بین بردن قشر اوzon می‌باشد و اخیراً حفره‌هایی در قطب‌های شمال و جنوب در این قشر به وجود آمده است. برای اطلاع بیشتر به کتاب ستارگان، زمین و زندگی تألیف نگارنده مراجعه کنید.

(۱) پرتوهای خورشیدی که به ما می‌رسند، خوشبختانه فاقد چنین پرتوهای پرانرژی است. و گرنه بدن ماکه از مولکولهای آلی که در همه آنها پیوند $(C - H)$ وجود دارد، تشکیل شده است، کاملاً سوخته می‌شد و مبدل به کربن و گاز هیدروژن می‌گردید. این معجزه از برکت وجود گاز اوzon محافظ در جو زمین است که با جذب پرتوهای پرانرژی خورشید (با طول موج کوتاه) مانع رسیدن آنها به سطح زمین



جدول (۱۱-۴) طول موج پرتوهای مختلف بر حسب نانومتر (10^{-9} متر) و فرکانس آنها $\times 10^{14}$ هرتز (Hz).

با توجه به جدول فوق می‌توان گفت واکنش آغازی منحصرآبا ایجاد رادیکالهای آزاد Cl° شروع می‌شود. مرحله انتشار اثر رادیکالهای آزاد Cl° بر روی متان است.

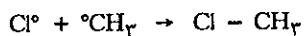


رادیکال ${}^3\text{CH}_3$ که تشکیل می‌شود دارای یک زوج الکترون پیوندی آزاد است و رادیکال متیل نامیده می‌شود که این نیز به نوبه خود بر روی مولکول دی‌کلر گذاشته و مبدل به منوکلرومتان و یک رادیکال آزاد Cl° می‌شود.

$\text{H}_3\text{C} + \text{Cl} - \text{Cl} \rightarrow \text{H}_3\text{C} - \text{Cl} + \text{Cl}^\circ$

و بدین ترتیب واکنش زنجیره‌ای توسعه پیدا خواهد کرد.

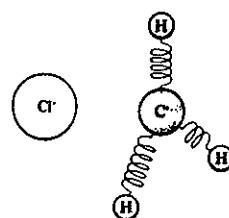
مرحله پایان برخورد رادیکالهای Cl° و CH_γ° با یکدیگر و مولکولهای سنگین جدار ظرف است که انرژی اضافی را جذب می‌کنند.



البته می‌توان گفت برخورد رادیکالهای متیل با یکدیگر نیز ممکن است مولکول اتان تولید کند.



و یازنجیرهای مختلف هیدروکربور به وجود آورده ولی احتمال انجام این نوع واکنش واقعه کم و از هر ده هزار رادیکال متیل یک مولکول اتان به وجود خواهد آمد و به همین علت است که این فرآیند مقدماتی را در واکنش مجموع سنتز منوکلر و متان وارد نکرده‌ایم. با وجود این اگر تجزیه طیفی دقیقی از گازهای باقی‌مانده در استوانه بشود وجود مولکولهایی نظیر اتان و یا حتی بوتان در مقیاس PPM اثبات خواهد شد.

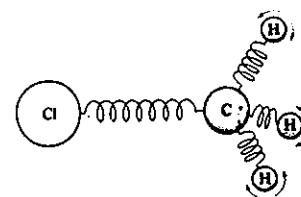
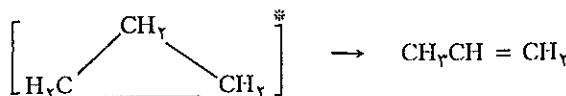


مرحله پایان واکنش با شکست واکنش زنجیرهای برخورد رادیکالهای متیل و کلر با یکدیگر است

(پ) فرآیندهای مقدماتی Elementary Processes

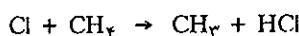
فرآیندهای مقدماتی بنابر تعداد مولکولهایی که در آنها مؤثرند، طبقه‌بندی شده‌اند. در حالتی که تنها یک مولکول از ماده اولیه در واکنش دخالت نماید، فرآیند مقدماتی تک مولکولی یا unimolecular process نامیده می‌شود.

تجزیه یا تبدیل یک مولکول فعال یا تحریک شده پدیده عصری تک مولکولی است.



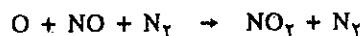
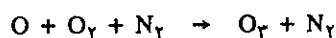
انصال رادیکال متیل با اتم کلر. انرژی بیوند به وجود آمده تبدیل به انرژی ارتعاشی اتمهای هیدروژن رادیکال متیل می‌شود.

در یک فرآیند مقدماتی دو مولکولی Bimolecular process همیشه دو مولکول بر روی یکدیگر اثر می‌کنند.



در واکنش آخر، فعل و اتفاعل شیمیایی بوقوع نمی‌پیوندد، زیرا برخورد بین Ar و O_3 ، به مولکول اوزن مقداری انرژی درونی می‌دهد که همین سبب تجزیه مولکول می‌شود.

فرآیند مقدماتی که در آن سه ذره شرکت می‌کنند فرآیند مقدماتی سه مولکولی Termolecular نامیده می‌شود. اغلب پدیده‌های سه مولکولی در اثر اجتماع یا ترکیب دو ذره به کمک ذره سومی که عمل آن جمع آوری انرژی زائد دو مولکول اولی است میسر می‌گردد.



بنابر اصل بقا انرژی یک مولکول اوزن از اجتماع یک اتم و یک مولکول اکسیژن که

دارای انرژی اضافی کافی برای تفکیک مجددش می‌باشد تشکیل شده، ولی یک فراورده پایدار زمانی به وجود می‌آید که یک مولکول سومی (مثلًاً مولکول ازت) مقداری از انرژی اضافی را با خود ببرد. فرآیند مقدماتی که در آن بیش از سه ذره دخالت داشته باشند تا به حال شناخته نشده و دلیل آن نیز واضح است. زیرا احتمال اینکه بیش از سه مولکول در آن واحد با یکدیگر برخورد داشته باشند بینهایت ضعیف است.

قبلاً گفته شد که معمولاً غیرممکن است درجه واکنش را بنابر ضرایب معادله شیمیایی مجموع آن تعیین نمود. با وجود این می‌توان درجه یک فرآیند مقدماتی را به کمک ضرایب معادله شیمیایی آن مشخص نمود. به عنوان مثال فرآیند مقدماتی دو مولکولی زیر را درنظر بگیرید.



برای اینکه یک مولکول A و یک مولکول B بر روی یکدیگر اثر کنند باید حداقل با یکدیگر برخوردی داشته باشند. سرعتی که طی آن برخورد مولکول A به مولکول B انجام می‌گیرد مستقیماً متناسب با تعداد مولکولهای A و B و در نتیجه متناسب با غلظت این مولکولهاست. بنابراین کلیه فرآیندهای مقدماتی دو مولکولی از قوانین سرعت درجه دوم تعیین می‌کنند.

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$$

دلایل مشابه برای اینکه سه مولکول با یکدیگر برخورد داشته باشند، منجر به این می‌شود که فرآیند مقدماتی سه مولکولی به صورت زیر:



باید از قوانین سرعت مجموع درجه سوم برای کلیه مواد اولیه و درجه یک نسبت به هر کدام از مولکولها پیروی نماید.

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A][B][C]$$

و بالاخره فرآیند مقدماتی تک مولکولی در مورد تجزیه یک مولکول غالباً صادق است از نوع درجه اول می‌باشد، زیرا هر مولکول مستفرداً و مستقل از سایر مولکولها تجزیه می‌شود. واضح است که با زیاد شدن تعداد مولکولها، تعداد مولکولهایی که تجزیه می‌شوند اضافه می‌گردد. بنابراین سرعت واکنش متناسب است با غلظت به توان یک. مثلًاً برای واکنش:

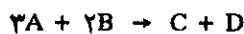


$$-\frac{d[A^*]}{dt} = K[A]^*$$

نتیجه اینکه درجه مجموع کلیه فرآیندهای مقدماتی برابر با تعداد مولکولهایی است که در این فرآیندها دخالت می‌کنند، فرآیند مقدماتی تک مولکولی از نوع درجه اول و فرآیند مقدماتی دو مولکولی از نوع درجه دوم و بالاخره فرآیند مقدماتی سه مولکولی از نوع درجه سوم می‌باشد.

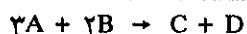
ت) مکانیسم و قوانین سرعت Mechanisms and rate laws

با توجه به مکانیسم واکنشها متوجه خواهیم شد که چگونه درجه تجربی و سرعت یک واکنش مجموع به درجه و سرعت فرایندهای مقدماتی مربوط می‌شود.
واکنش عمومی زیر را در نظر بگیرید:



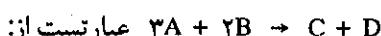
و فرض نمایید که مکانیسم آن به صورت زیر است:

- ۱) $A + B \rightarrow E + F$
- ۲) $A + E \rightarrow H$
- ۳) $A + F \rightarrow G$
- ۴) $H + G + B \rightarrow C + D$



فرآوردهای D و C نتیجه چهار فرآیند مقدماتی است که در فوق نمایش داده شده است و مسلم اینست که این فرآوردها به هیچ وجه سریعتر از فرآیند مقدماتی که از همه کندتر است تشکیل نخواهد شد، یعنی سرعت تشکیل C و D مسلماً بیشتر از سرعت آهسته‌ترین فرآیند مقدماتی چهارگانه فوق نیست، بنابراین، اگر یکی از چهار فرآیند فوق از همه کندتر باشد، سرعت واکنش مجموع محدود و برابر با سرعت این مرحله کند می‌شود. بدین ترتیب، فرآیند مقدماتی کندتر از همه به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت واکنش مجموع نامیده می‌شود.

فرض می‌کنیم که واکنش (۱) از همه کندتر بوده و ثابت سرعت آن K_1 باشد. چون این مرحله یک فرآیند مقدماتی دو مولکولی است، لذا سرعت آن از درجه دوم نسبت به مجموع و درجه اول نسبت به A و نیز درجه اول نسبت به B می‌باشد.
از اینجا نتیجه می‌شود که قانون سرعت واکنش مجموع:



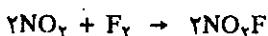
$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = K_1 [A][B]$$

یعنی بدین صورت از یک مکانیسم پیچیده می‌توان قانون سرعت بسیار ساده‌ای به دست آورد. بنابراین متوجه می‌شویم که چرا کلیه واکنشهایی که از قانون سرعت درجه دوم تبعیت می‌کنند، اجباراً فرآیند مقدماتی دو مولکولی نیستند.



واکنش مجموع

یک فرآیند مقدماتی نبوده و بلکه پیچیده می‌باشد، با وجود این از قانون سرعت درجه دوم پیروی می‌کند زیرا آهسته‌ترین مرحله آن یک فرآیند مقدماتی دو مولکولی است. حال به منظور تفہیم بیشتر چند واکنش پیچیده حقیقی را که از قوانین جنبشی ساده تبعیت می‌کنند بررسی می‌نماییم. مثلاً واکنش:

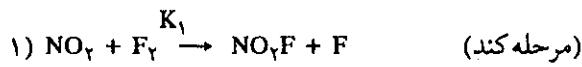


از قانون سرعت درجه دوم پیروی می‌نماید.

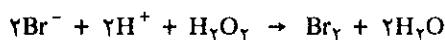
فرآیند مقدماتی کندتر از همه به
قانون مرحله تعیین کننده
سرعت واکنش مجموع نامیده
می‌شود.

$$-\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = K_{exp} [NO_2][F_2]$$

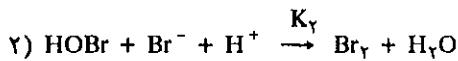
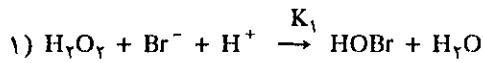
قانون سرعت مشخص می‌کند که NO_2 و F_2 هر دو در مرحله تعیین کننده سرعت وارد می‌شوند، ولی معادله شیمیایی نشان می‌دهد که کلیه واکنشهای بین NO_2 و F_2 باید منجر به تولید NO_2F و چیز دیگری مثلثاً F شود یعنی:



واکنش (1) فرآیند دو مولکولی و مرحله تعیین کننده سرعت است. قانون سرعت آن از درجه دوم می‌باشد. بنابراین، قانون سرعت واکنش مجموع نیز باید از درجه دوم باشد. چون واکنش مجموع سرعتی معادل سرعت واکنش (1) دارد لذا K_{exp} (ثابت سرعت تجربی) به عنوان مثال دیگر تأثیر آب اکسیژنه را در محیط اسید بر روی برمورها بررسی می‌نماییم:



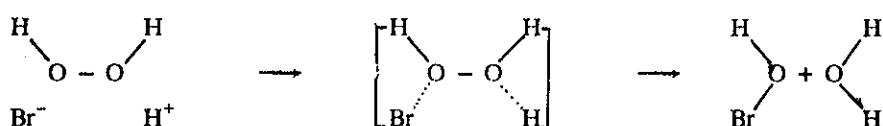
مکانیسم این واکنش عبارتست از:



بهترین شاخص برای مکانیسم واکنشها قانون سرعت می‌باشد، که در مورد این واکنش عبارتست از:

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = K_{exp} [H_2O_2][H^+][Br^-]$$

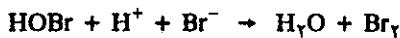
این عبارت نشان می‌دهد که منحصرًا H_2O_2 و H^+ و Br^- در مرحله تعیین کننده سرعت دخالت می‌نمایند. برای مشخص نمودن فراوردهای مرحله تعیین کننده سرعت، باید از تصور و اطلاعات خود در مورد شیمی توصیفی و اصل بقای اتمها و بارها مدد بگیریم. معادله شیمیایی واکنش نشان می‌دهد که H_2O و $HOBr$ فراورده محتمل واکنش بین H^+ و Br^- و H_2O_2 می‌باشند، و بعلاوه $HOBr$ اگر چه ناپایدار است ولی یک ترکیب شیمیایی شناخته شده می‌باشد. از طرف دیگر مطالعه آرایش مولکولی مواد اولیه نشان می‌دهد که آنها می‌توانند $HOBr$ و H_2O تولید نمایند، یعنی بدون اینکه ساختمان مولکولی آنها تغییر قابل ملاحظه‌ای نماید تبدیل به دو ترکیب فوق شوند.



ترکیب بین کروشه مرحله حدواتسط را نشان می‌دهد که در آن پیوند بین O – O گستته

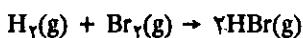
شده پیوند بین $O - O - Br$ تشکیل می‌شود.

به چنین ترکیب حدواسط و ناپایداری کمپلکس فعال Activated Complexes گویند که عمری کوتاه‌تر از 10^{-13} ثانیه دارد. با استفاده از معلومات خود نسبت به شیمی توصیفی، ممکن است مخلوطی خنثی (یا بطور جزئی قلیایی) از HBr و Br^- تهیه نموده و موقعی که این محلول را اسیدی می‌نماییم بسرعت برم تشکیل می‌شود، این دلیل دیگری بر وجود واکنش:



می‌باشد که بسیار سریع است. خلاصه اینکه مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش، واکنش (1) و در نتیجه K_{exp} برابر با K_1 است.

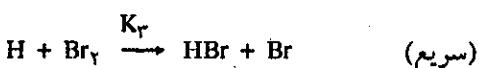
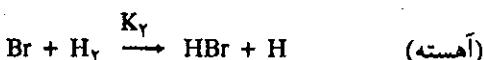
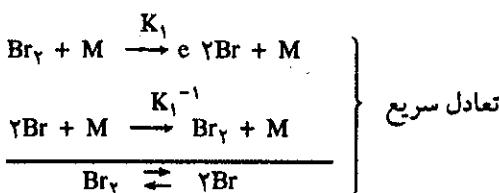
مثال دیگر واکنش بین هیدروژن گازی و برم گازی است.



این واکنش از این نظر جالب است که از قانون سرعتی که در جه آن سه دوم ($\frac{3}{2}$) است پیروی می‌کند.

$$\frac{1}{2} \times \frac{d[HBr]}{dt} = K [H_2][Br_2]^{\frac{3}{2}}$$

تجارب بسیار نشان داده‌اند که مکانیسم واکنش فوق عبارتست از:



دو فرآیند مقدماتی اول بسرعت منجر به تعادلی بین برم مولکولی و اتمهاش می‌شود. علامت M معرف کلیه مولکولهایی قادر به تصادف با Br_2 بوده، به طوری که تصادف آنها منجر به تجزیه Br_2 شود و در ضمن قادر به جذب اتزی اضافی دو اتم حاصل بوده، به نحوی که این دو اتم بتوانند مجددًا مولکول Br_2 را به وجود آور H_2 رنند. فرآیندهای سوم و چهارم مراحل ترکیب و تبدیل هیدروژن و برم به هیدروژن برومید است بدون اینکه اتم برم اضافی مصروف شود. مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش عبارت از واکنش بین یک اتم برم و یک مولکول هیدروژن است. بنابراین سرعت واکنش عبارتست از:

$$\frac{1}{2} \times \frac{d[HBr]}{dt} = K_2 [H_2][Br] \quad (11-1)$$

برای یافتن قانون سرعت تعریف شده نسبت به غلظت برم مولکولی، رابطه تعادلی بین

برم اتمی و برم مولکولی را به کار می‌بریم.



$$\frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = K_{\text{eq}}$$

$$[\text{Br}] = \sqrt{K_{\text{eq}} [\text{Br}_2]}$$

و با قراردادن مقدار فوق در رابطه (۱۱-۱) خواهیم داشت:

$$\frac{1}{2} \times \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = K_2 [K_{\text{eq}}]^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

که کاملاً مشابه قانون سرعت حاصل از تجربه است. بعلاوه مشاهده می‌کنیم که ثابت سرعت تجربی، معادل با حاصل ضرب یک ثابت سرعت K_2 و ریشه دوم ثابت تعادل یعنی $(K_{\text{eq}})^{1/2}$ است. یعنی در واقع لزوم تعیین مکانیسم واکنشها را آشکار می‌کند زیرا بدون شناختن مکانیسم واکنش قادر به تحلیل K_{eq} نخواهیم بود.

تمرین (۱۱-۱۰) برای واکنش بین کلر و منواکسید ازت گازی

$a (\text{mol/lit}^{-1})$	۰/۰۱	۰/۰۴	۰/۰۲۵	۰/۰۷۵
$t_1 (\text{min})$	۴۵۲۹	۱۱۳۳	۱۸۱۲	۶۰۴

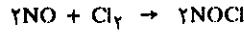
(۱) نشان دهید که $\frac{1}{a}$ تابع خطی از t_1 است.

(۲) فرض می‌شود که واکنش نسبت به هر یک از مواد اولیه از درجه اول است، معادله سرعت را نوشت و به کمک آن رابطه X را نسبت به a بدست آورید.

(۳) ارزش ثابت سرعت را محاسبه کنید.

(۴) ارزش $\frac{1}{a}$ را برای 1 mol/lit^{-1} $a = 0/05$ حساب کنید.

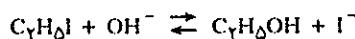
تمرین (۱۱-۱۳) می‌دانیم که صابونی کردن اتیل استات به کمک سود واکنش است از درجه اول نسبت به هر کدام از مواد اولیه. مخلوط اولیه شامل $1/2$ مول در لیتر اتیل استات و $1/2$ مول در لیتر سود است. پس از ۲۵ دقیقه 100 سانتیمتر مکعب از مخلوط با $22/4$ سانتیمتر مکعب اسید $\frac{1}{8}$ نرمال خشی می‌شود. حجم اسید $\frac{1}{8}$ نرمال لازم را برای خشی نمودن 100 سانتیمتر مکعب از مخلوط در پایان 45 دقیقه حساب کنید.



مشاهده می‌شود که با دو برابر نمودن غلظت هر دو ماده اولیه سرعت با ضریب 8 ترقی می‌کند و حال آنکه اگر غلظت کلر را دو برابر نماییم سرعت منحصرآ دو برابر می‌گردد. درجه واکنش نسبت به ازت و نسبت به کلر چیست؟

تمرین (۱۱-۱۱) اگر غلظت بر حسب مول در لیتر و زمان بر حسب ثانیه باشد واحد یا بعد ثابت سرعت: (الف) واکنش درجه یک، (ب) واکنش درجه دوم، (ج) واکنش درجه سوم، چیست؟

تمرین (۱۱-۱۲) واکنش هیدرولیز اتیل یدید به صورت زیر می‌باشد.



غلظتها اولیه $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ و OH^- را مساوی اختیار نموده و به a مشخص می‌نامایند و X عبارتست از غلظت یون $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ در لحظه t . به ازای غلظتها متفاوتی از a زمان t (زمان لازم برای اینکه a نصف شود) را

ث) بخوردۀای مؤثر Effective Collision

در واکنش عمومی



برای اینکه اتم A و B با یکدیگر بخوردی داشته و ترکیب AB را به وجود آورند حتماً باید تا فاصله حداقلی برسند که در آن احتمال انجام پیوند ممکن باشد. این فاصله را r_0 (رو حرف یونانی) نام می‌گذاریم. ارزش واقعی آن تابع طبیعت مولکولهای A و B است و منطقی است که فکر کنیم r_0 هرگز از فاصله بین دو مولکول تجاوز نمی‌کند، بنابراین ارزش آن بین 2 تا 3 آنگستروم می‌باشد. تعداد بخوردۀای به ازاء هر مولکول در ثانیه عبارتست از:

$$\frac{\text{تعداد بخورد}}{\text{مولکول}} = \pi \rho r_0^2 C n$$

که در آن π تعداد مولکولها در سانتیمتر مکعب، \bar{C} سرعت نسبی متوسط مولکولها بر حسب سانتیمتر در ثانیه است. می‌توان این رابطه را در مورد تعداد کل برخوردهای مولکول A و B به کاربرد. اگر غلظت B در سانتیمتر مکعب n_B باشد، تعداد برخوردهای مولکول A با مولکول B عبارت خواهد بود: $\pi \rho^2 \bar{C} n_B$. و نیز اگر غلظت A برابر با n_A در سانتیمتر مکعب باشد، تعداد مجموع برخوردهای بین A و B عبارت است از: $\pi \rho^2 \cdot \bar{C} \cdot n_A \cdot n_B$

و این تعداد کل مولکولهایی است که قاعدها باید در هر ثانیه با هم ترکیب شوند. از نظر بعد (یا واحد) معادله فوق را بررسی می‌کنیم.

$$\begin{array}{ccccc} \pi & \rho^2 & \bar{C} & n_A & n_B \\ & (\frac{\text{cm}^2}{\text{molecule}}) & (\frac{\text{cm}}{\text{sec}}) & (\frac{\text{molecule}}{\text{cm}^3}) & (\frac{\text{molecule}}{\text{cm}^3}) \\ 3/14 & \text{عدد} & & & \end{array}$$

بنابراین بعد معادله فوق همان ابعاد سرعت واکنش یعنی غلظت بخش بر واحد حجم و واحد زمان را دارد:

$$\pi \rho^2 \cdot \bar{C} \cdot n_A \cdot n_B \Rightarrow \frac{\text{مولکول}}{\text{سانتیمتر مکعب} \times \text{ثانیه}}$$

اگر دو گاز A و B در فشار جو و در صفر درجه حرارت باشند. تعداد مولکولهای موجود در هر سانتیمتر مکعب عبارتست از:

$$n_A = n_B = 2/8 \times 10^{19} \quad \text{مولکول}$$

ارزش‌های معمولی \bar{C} ، ρ در چنین شرایطی تقریباً به ترتیب برابرند با:

$$\rho = 3 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad , \quad \bar{C} = 5 \times 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

بنابراین تعداد برخوردها عبارتند از:

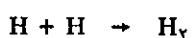
$$3/14 \times (3 \times 10^{-8})^2 (5 \times 10^4)^2 (2/8 \times 10^{19})^2 = \text{تعداد برخوردها}$$

$$1/1 \times 10^{29} \frac{\text{molecule}}{\text{cm}^3 \times \text{sec}} = \text{تعداد برخوردها}$$

بر حسب مول در لیتر باید عدد فوق را در 10^{20} ضرب کرده و بخش بر عدد آووگادرو کنیم

$$2 \times 10^{18} = \frac{\text{mol}}{\text{lit.sec}} \times \text{تعداد برخوردها}$$

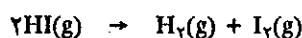
چنین سرعتی سراسماً اور است و اگر این دو گاز را در فشار جو باهم مخلوط کنیم حتی در دمای صفر درجه در کمتر از 10^{-9} ثانیه باهم ترکیب می‌شوند. هیدروژن، ازت و اکسیژن به صورت اتم منفرد و در شرایط بخصوص ممکن است چنین سرعتی داشته باشند.



ولی در واکنش‌های معمولی شیمی در آزمایشگاه و یا در صنعت، سرعت در حدود 10^{-3} با حداقل 10^{-2} مول در لیتر در ثانیه، یعنی 10^{-11} تا 10^{-10} مرتبه کوچکتر از تعداد کل

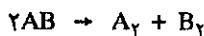
برخوردها است.

بنابراین باید فاکتورهای دیگری در واکنش و یا برخوردها وجود داشته باشد که تعداد برخوردهای مؤثر را به تا صد میلیارد مرتبه کمتر کند. برخی از واکنشها باز هم کندتر از واکنش گفته شده در فوق هستند. مثلاً در مورد واکنش تجزیه هیدرویدیک اسید (HI) سرعت عملی واکنش 2×10^{-8} مول در لیتر و در ثانیه است. با محاسباتی مشابه آنچه در مورد دو گاز فرضی A و B گفته شد می‌توان برای تجزیه HI طبق واکنش:

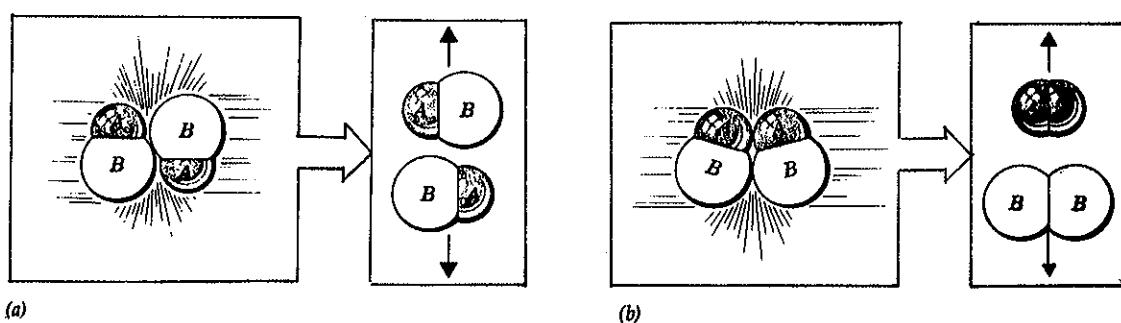


در غلظتی معادل با 10^{-3} مول در لیتر، تقریباً $2/5 \times 10^{-8}$ برخورد در هر لیتر و در هر ثانیه در ۵۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد. اگر تمام برخوردها مؤثر باشند سرعت واکنش معادل با $5/8 \times 10^{-4}$ مول در لیتر و در ثانیه است، و حال آنکه سرعت عملی واکنش تجزیه HI در شرایط گفته شده در فوق فقط 2×10^{-8} مول در لیتر و در ثانیه است و این سرعت واقعی 5×10^{-12} مرتبه کوچکتر از سرعت پیش‌بینی شده در اثر برخوردها است. یعنی در واقع از هر پنج هزار میلیارد برخورد فقط یکی مؤثر بوده است. برای واکنشهای مختلف، تجزیه و مشاهدات نتیجه مشابهی به دست داده‌اند. نتیجه اینکه ضرایب مشابهی در برخوردها بین عناصر شرکت کننده در واکنشها وجود دارد. مثلاً یکی از آنها نحوه برخورد مولکولها باهم است، اگر این برخورد رو برو و با انرژی کافی انجام گیرد، احتمال تجزیه مولکول بیشتر است.

به عنوان مثال مولکول AB را در نظر بگیرید مشابه (HI).



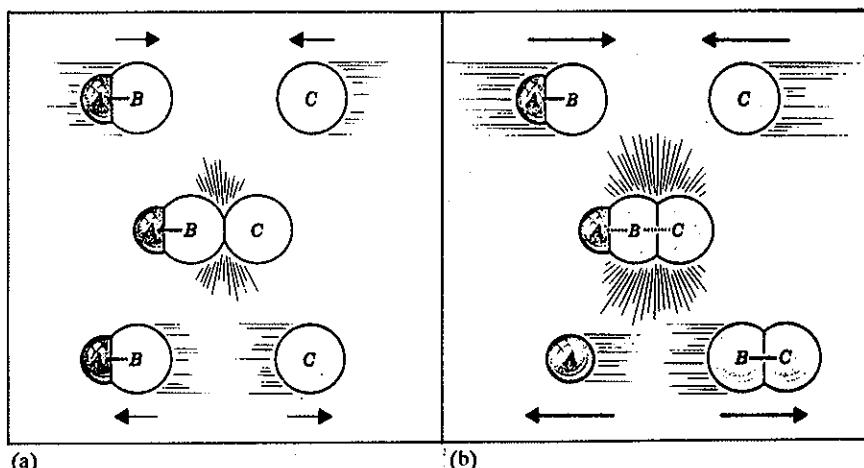
برای اینکه فراورده‌های A_2 و B_2 به وجود آیند می‌بایستی برخورد بین مولکولهای AB به نحوی انجام گیرد که دو اتم A و A و دو اتم B و B در مولکول از AB به حدی به یکدیگر نزدیک شده باشند که احتمال پیوند A با A و B با B میسر باشد. در شکل (۱۱-۱۷) برخورد دو مولکول AB در (a) منجر به تشکیل مولکولهای A_2 و B_2 نخواهد شد. زیرا چرخش مولکولها نسبت به هم به نوعی است که احتمال تشکیل پیوند بین A با A و B با B بسیار کم است.



شکل (۱۱-۱۷) تصادم بین دو مولکول AB. (a) تصادمی که منجر به واکنش شیمیایی نمی‌شود. (b) تصادمی که منجر به واکنش می‌شود.

در برخورد بین دو مولکول AB شکل (b) جهتگیری مولکولها به نوعی است که احتمال تشکیل مولکولهای A_2 و B_2 بیشتر است.

ضریب مؤثر دیگر در سرعت، مقدار انرژی جنبشی مولکولها در موقع برخورد باهم است. اگر برخورد به آهستگی انجام گیرد، مولکولها به هم نزدیک شده و در لحظه برخورد انرژی جنبشی آنها به تدریج مبدل به انرژی پتانسیل می‌شود و سپس دافعه الکترونها اتمها را از یکدیگر دور می‌کند شکل (a). و این درست مانند فنری است که فشرده شده و بعد رها می‌گردد. این نوع برخورد برگشت‌پذیر (elastic) می‌باشد.



شکل (۱۱-۱۸) برخورد مولکول A-B با مولکول C برای انجام واکنش $AB + C \rightarrow A + BC$
در (a) انرژی جنبشی مولکولها کافی برای شکستن پیوند AB نیست و مولکولها هم‌دیگر را دفع می‌کنند. در
(b) انرژی جنبشی مولکولها باندازه‌ای است که در موقع برخورد با یکدیگر ابرهای الکترونی آنها در هم رفته و درنتیجه پیوند AB شکسته و C با B پیوند حاصل می‌کند.

ولی اگر انرژی مولکولها زیاد باشد، تصادم آنها با یکدیگر شدید بوده و اتمها به یکدیگر به نحوی نزدیک می‌شوند که ابرهای الکترونی یکی در دیگری نفوذ می‌نمایند و در چنین حالتی ممکن است پیوند جدیدی بین اتمها به وجود آید (b) و می‌توان گفت در اثر این برخورد الکترونها گرم شده و گرمای حاصل صرف شکستن پیوند بین اتمها می‌شود و پیوندهای جدید به وجود خواهد آمد.

ج) اثر دما بر روی سرعت

The Effect of Temperature on Reaction Rate

معمولًا سرعت اغلب واکنشها با افزایش هر ده درجه حرارت ۱/۵ تا ۵ برابر می‌گردد. در فرمول $\bar{C} = \frac{n_A n_B}{\pi r^2}$ که برای محاسبه تعداد کل برخوردها به کار برده شد به نظر می‌رسد، تنها عامل مهمی که می‌تواند بر روی سرعت واکنش مؤثر باشد افزایش سرعت متوسط مولکولها است یعنی \bar{C} . در واقع این سرعت با افزایش دما افزوده می‌شود و این افزایش با نسبت $T^{1/4}$ است، رابطه (۴-۴) فصل چهارم.

بنابراین به نظر می‌رسد که: $T^{1/4}$ متناسب با \bar{C} متناسب با تعداد برخوردها

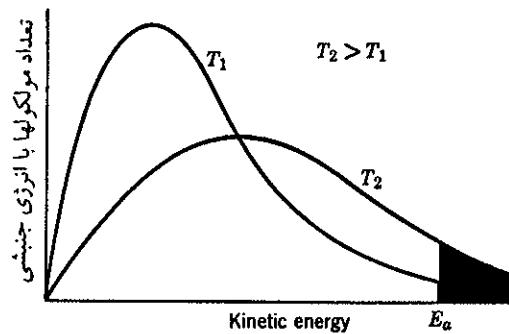
اگر دمای اولیه T_1 معادل با 30°K و T_2 معادل با 31°K باشد:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/4} = \left(\frac{31}{30}\right)^{1/4} = 1.015$$

با این محاسبه متوجه می‌شویم که انرژی جنبشی متوسط عالم‌مستقل از درجه حرارت است.

پس چه ضریبی است که باعث می‌شود تا واکنشها نسبت به درجه حرارت حساس باشند؟

همانگونه که در فصل چهارم شکل (۴-۱۲) بررسی شد، برخی از مولکولها انرژی جنبشی بیشتر و برخی انرژی جنبشی کمتری دارند، افزایش دما توزیع سرعت مولکولی را تغییر می‌دهد. مثلاً در مولکول اکسیژن در 80°C و 800°C درجه مطلق شکل منحنی کاملاً عرض شده و منحنی از چپ به راست کشیده می‌شود. بنابر نظریه ماکسول بولتسمن Maxwell-Boltzmann آگر توزیع انرژی مولکولی را بر حسب انرژی جنبشی مولکولها در دو دمای متفاوت T_1 و T_2 رسم کنیم منحنی شکل (۱۱-۱۹) به دست می‌آید که پاسخگوی سؤالی است که در آغاز مطرح شد.



شکل (۱۱-۱۹) توزیع انرژی مولکولی بر حسب انرژی جنبشی مولکولها در دو دمای متفاوت $T_2 > T_1$

به تدریج که دما افزایش می‌یابد سهمیه مولکولهایی با انرژی جنبشی بالاتر از E_a بیشتر شده و سطح زیر منحنی افزایش می‌یابد. حداقل انرژی جنبشی لازم برای شروع واکنش را انرژی فعالسازی یا Activation energy گویند و به E_a نمایش می‌دهند.

در مکانیسم واکنش ترکیب گاز دی کلر با دی هیدروژن دیدیم که واکنش به کمک نور شروع و سپس به صورت زنجیره‌ای و نهایتاً انفجاری اتفاق می‌افتد. و نیز اگر مجموعه دو گاز را حرارت می‌دادیم در اثر افزایش انرژی جنبشی برخی از مولکولها، واکنش در اثر برخورد ساده چند مولکول با هم شروع و سپس به علت گرمایابودن واکنش در تمام توده گاز توسعه پیدا می‌کند، پرتوهای نوری اصابت نموده به چند اتم دی کلر و یا مقدار گرمای اولیه داده شده، واکنش را آغاز می‌کنند و سپس خود بخود توسعه پیدا می‌کند.

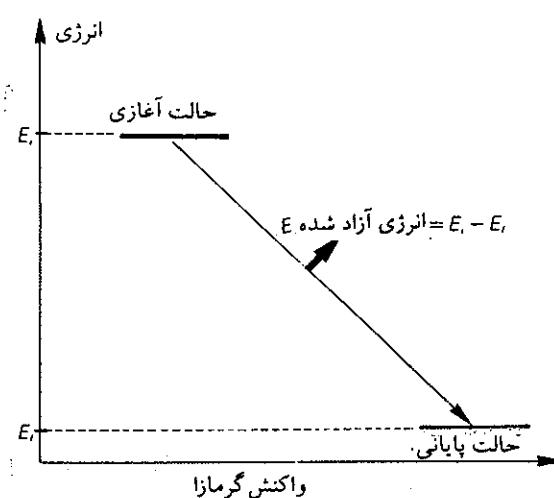
در مقدمه کتاب درباره تمایل جهانی سیستمهای برای رسیدن به انرژی پایین صحبت نمودیم و گفتیم اتصال هسته‌ها و یا اتمها با یکدیگر منحصرآ برای رسیدن به حالتی با جرم یا انرژی پایین‌تر است. و دیدیم که در ستارگان، اتمهای ساده هیدروژن تحت فشار بینهایت حاصل از نیروی گرانش بهم فشرده شده و در اثر این فشرده‌گی دمای درونی بالا می‌رود به حدی که پر و تونها در هم رفته و اجسام سنگین‌تری را بوجود می‌آورند. در ستارگان نیز این مقدار انرژی حداقل (انرژی فعالسازی) برای شروع پیوست اتمها با یکدیگر لازم است. تا حجم ستاره‌ای به حجم بحرانی نرسد و در اثر آن نیروی گرانش و فشار درونی مقدار حداقل

خود را نداشته باشد، واکنش پیوست اتمهای سبک شروع نخواهد شد. به عنوان مثال سیاره مشتری مخزن بسیار حجمی از هیدروژن است و با وجود آنکه فشار درونی بیش از چند صد هزار جو و اتمها دائماً در حال برخورد با یکدیگر هستند ولی سطح آن یخ زده و دمای سطحی آن -140°C درجه سانتیگراد است. ولی در مرکز کره گداخته‌ای است که دمای آن از چند صد هزار درجه تجاوز می‌کند با وجود این، دما به اندازه انرژی فعالسازی لازم برای ترکیب پروتون با پروتون نیست. اگر حجم یا جرم مشتری ده برابر آنچه که هست می‌بود دمای درونی آن به چند میلیون درجه می‌رسید و در آن واکنش پیوست اتمهای سبک نظیر آنچه که در خورشید انجام می‌گیرد، شروع می‌شد و در این حال دو خورشید در آسمان می‌داشتیم.

انرژی فعالسازی مانند گردنه‌ایست که می‌باید حتماً از آن عبور نمود منتهی این گردنه برای برخی از ترکیبات بسیار ساده و زودگذر است، فوتون نوری در مورد واکنش تهیه هیدروکلریک اسید و یا یک چرقه برق برای روشن کردن گاز کافی است ولی برای گازوئیل و یا ذغال می‌بایستی مدتی شعله مشتعل رانگه داشت تا روشن شوند. در یک واکنش گرمایش از حالت انرژی فراورده پایین تر از حالت انرژی مواد اولیه است شکل (۱۱-۲۰). ولی همیشه برای رسیدن از حالت آغازی به حالت پایانی باید انرژی فعالسازی را



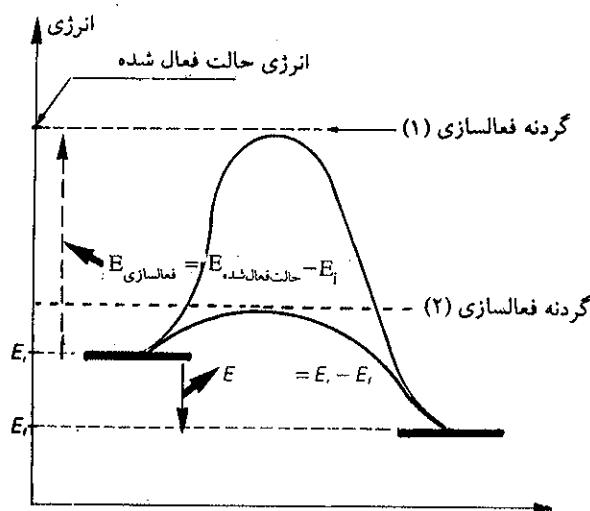
عبور از گردنه برای برخی از ترکیبات بسیار ساده و برای برخی دیگر دشوارتر است. راههای ۱ و ۲ و ۳ مبدأ و مقصد مشابه دارند ولی مسافت و انرژی صرف شده متفاوت از هم است.



شکل (۱۱-۲۰) اختلاف انرژی حالت آغازی و پایانی یک سیستم شیمیایی

تأمین کرد شکل (۱۱-۲۱). در این شکل می‌بینید که به دو طریق می‌توان از حالت آغازی به حالت پایانی رسید. مثلاً در مورد واکنش سنتز هیدروکلریک اسید کاربرد نور و یا گرم کردن محلوط گازها. مسلماً راه اول کم مصرف‌تر از راه دوم است و انرژی کمتری باید مصرف نمود. هنگام بحث درباره کاتالیزورها در این مورد صحبت خواهیم کرد.

برای فهم بهتر انرژی فعالسازی، مثال بسیار ساده‌ای را بیان می‌کنیم. یک قوطی پر از کبریت را در نظر بگیرید. کبریت‌ها می‌توانند سالها بدون کوچکترین عکس العملی در داخل قوطی در کنار یکدیگر قرار داشته باشند. ولی به مجرد کشیدن یک کبریت ببروی جدار سمباده‌ای قوطی، کبریت مشتعل می‌شود. این کشیدن انرژی لازم برای اینکه پتسیم



شکل (۱۱-۲۱) عبور از گردنۀ فعالسازی برای رسیدن از حالت آغازی به حالت پایانی به دو طریق متفاوت مثلاً در مورد سنتز هیدروکلریک اسید (۱) به کمک حرارت (۲) به کمک نور.

کلرات (KClO₃) و فسفر سولفید (P₄S₃)^۱ با یکدیگر ترکیب شوند ایجاد می‌کند. گاز و بنزین و یا دیگر مواد سوختی نیز با وجود آنکه واکنش آنها با اکسیژن گرمایش شدید است ولی همیشه برای روشن کردن اجاق گاز یا بخاری نفتی یا روشن کردن موتور خودرو باید جرقه برق یا کبریت باشد تا واکنش شروع و ادامه پیدا کند. این مقدار انرژی اولیه همان انرژی فعالسازی یا activation Energy است که به Ea نمایش دادیم.

چ) محاسبه انرژی فعالسازی

موقعی که غلظت مواد اولیه در واکنش مشابه هم باشند، ارزش مقدار ثابت سرعت تابع ضرایب مختلف است. این ضرایب به وسیله رابطه کمی زیر با یکدیگر ارتباط دارند.

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

این رابطه به نام رابطه آربنوس مشهور است.^۲ T دمای مطلق و R ثابت گازها و Ea انرژی فعالسازی و A ثابتی است که ارزش سرعت را به تعداد برخوردها ربط می‌دهد. و بالاخره K ثابت سرعت واکنش است. اگر رابطه فوق را بر حسب لگاریتم طبیعی (لگاریتم نپری) بیان کنیم:

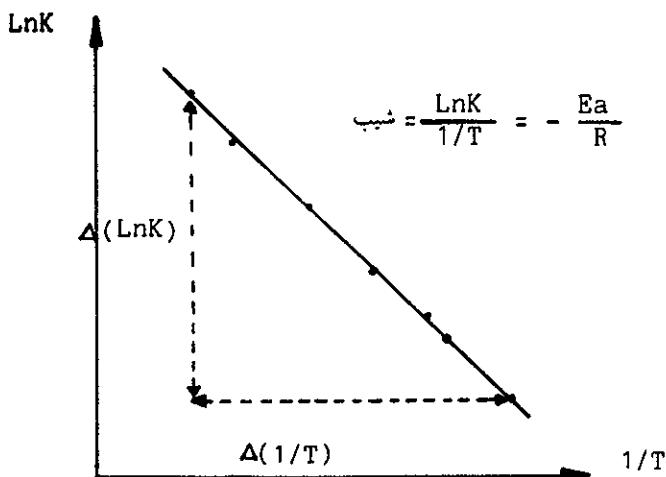
$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

رسم منحنی $\ln K$ بر حسب $\frac{1}{T}$ خط مستقیمی به دست می‌دهد که شیب آن $-\frac{E_a}{R}$ است. شکل (۱۱-۲۲).

و نیز اگر رابطه فوق را برای دو دمای مختلف T_1 و T_2 بنویسیم و آنها را بوهم تقسیم کنیم

۱. سابق براین در ساختن کبریت از مخلوط پتانسیم کلرات و فسفر استفاده می‌کردند ولی به علت سمی بودن فسفر برای کارگران، اکنون از فسفر سولفید استفاده می‌کنند.

۲. آربنوس (Arrhenius) آنچه سومین جایزه نوبل سال ۱۹۰۳



شکل (۱۱-۲۲) لگاریتم نپری ثابت سرعت بر حسب $\frac{1}{T}$ خط مستقیمی است که شیب آن $-\frac{Ea}{R}$ است.

خواهیم داشت.

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{A e^{-Ea/RT_1}}{A e^{-Ea/RT_2}}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{-(Ea/RT)(1/T_2 - 1/T_1)}$$

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

اگر ثابت سرعت برای دو دمای مختلف مشخص باشد می‌توان Ea رابطه فوق حساب نمود. و نیز اگر انرژی فعالسازی Ea و ثابت سرعت برای دمای مشخص در دست باشد ثابت سرعت را برای هر دمای دلخواهی می‌توان به دست آورد. ارزش R در این روابط بر حسب ژول بر مول بر درجه $= ۸/۳۱۴ = R$ است.

$$KT_1 = ۲/۴۱ \times ۱۰^{-۱۰}, \quad T_1 = ۲۰۰ + ۲۷۳ = ۵۷۳ \text{ K}^{\circ}$$

$$KT_2 = ۱/۱۶ \times ۱۰^{-۹}, \quad T_2 = ۴۰۰ + ۲۷۳ = ۶۷۳ \text{ K}^{\circ}$$

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

فرار داده و مقدار Ea را به نحو زیر حساب می‌کنیم

$$2/3 \log\left(\frac{2/41 \times 10^{-10}}{1/16 \times 10^{-9}}\right) = \frac{Ea}{8/314} \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{573}\right)$$

$$Ea = - \frac{8/314}{2/1 \times 10^{-9}}$$

$$Ea = ۲/۷ \times ۱۰^۰ \text{ j/mol} \rightarrow ۲۷۰ \text{ kj/mol}$$

$$K = A e^{-Ea/RT}$$

و چون

لذا مقدار A عبارت خواهد بود:

تمرین (۱۱-۱۴) در ۳۰۰ درجه سانتیگراد ثابت سرعت واکنش تبدیل سیکلوپروپان به پروپلن معادل با: $sec^{-1} = ۲/۴۱ \times ۱۰^{-۱۰}$ است: $K = ۲/۴۱ \times ۱۰^{-۱۰}$



سیکلوپروپان

پروپلن

و در ۴۰۰ درجه سانتیگراد معادل با $sec^{-1} = ۱/۱۶ \times ۱۰^{-۹}$ است $K_2 = ۱/۱۶ \times ۱۰^{-۹}$. انرژی فعالسازی واکنش و مقدار ثابت A را برای واکنش فوق حساب کنید.

حل: ابتدا دما را تبدیل به درجه مطلق می‌کنیم:

$$E_a = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{K_2}{K_1}$$

و با تبدیل لگاریتم نپزی به لگاریتم اعشاری و قرار دادن ارزشهاي K و T در رابطه خواهیم داشت:

$$E_a = A/214 \frac{(289)(233)}{44} \times 2/3 \log \frac{6/7}{0/03 \times 10^{-2}}$$

$$E_a = 88989 \text{ J/mol} \Rightarrow 89 \text{ kJ/mol}$$

برای پیدا کردن ثابت سرعت در ۳۰۵ درجه می‌نویسیم:

$$2/3 \log K_2 = 2/3 \log K_1 - \frac{E_a}{R} \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2}$$

$$2/3 \log K_2 = 2/3 \log 6/7 - \frac{88989}{A/214} \frac{(233 - 205)}{233 \times 205}$$

$$\log K_2 = +0/826 - 1/28 = -0/40$$

$$K_2 = +0/36 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

ارزش K₂ که در ۳۰۵ درجه به کمک تجربه به دست آمده است

$$+0/37 \text{ mol. ثانیه}^{-1}$$

$$A = K e^{E_a/RT} = (2/41 \times 10^{-1}) e^{\frac{2/3 \times 10^3}{A/214 \times 573}}$$

$$A = 9/9 \times 10^{-12}$$

برای تشخیص بعد A می‌توان نوشت

$$A = K (\text{sec}^{-1}) e^{\frac{E_a (\text{J.mol}^{-1})}{R (\text{J.mol}^{-1}.K^{-1}) T (K)}}$$

بنابراین بعد A مشابه K برحسب $\frac{1}{\text{ثانیه}} \text{ با sec}^{-1}$ است.

تمرین (۱۱-۱۵) برای واکنش



ثابت سرعت در ۲۹۸° درجه مطلق برابر $\frac{1}{0/3 \times 10^{-2}}$ مول. ثانیه است

و در ۳۲۳° درجه مطلق مقدار آن $\frac{1}{6/71}$ مول. ثانیه است. انرژی فعالسازی را حساب کنید. ثابت سرعت در ۳۰۵ درجه مطلق چیست؟

حل: رابطه

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

را به صورت زیر می‌توان نوشت:

۱۱-۳ کاتالیزورها Catalysts

مقدمه: در آغاز این فصل دیدیم که اغلب واکنشها با وجود داشتن ثابت تعادل بسیار بزرگ، ولی سرعت بسیار کم دارند. برای استفاده از چنین واکنشهایی بخصوص در صنعت باید وسیله‌ای پیدا کرد تا سرعت واکنش بیشتر شود.

برحسب تعریف کاتالیزور عبارتست از ماده‌ای که سرعت واکنش را زیاد می‌کند بدون آنکه خود تغییر نماید. در عمل این تعریف بسیار محدود است. در برخی از واکنش‌ها کاتالیزور بدون آنکه در واکنش مجموع ظاهر شود خود ازین می‌رود مانند هیدرولیز است در آب:



کاتالیزور این واکنش محیط قلیایی است و چون اسید حاصل از هیدرولیز با OH^- ترکیب می‌شود لذا کاتالیزور ضمن هیدرولیز مصرف می‌شود، کاتالیزورها را به دو دسته تقسیم می‌توان کرد.

کاتالیزور همگن یا یکنواخت که در طی واکنش یا از بین می‌روند مانند OH^- و یا از بین نمی‌روند و به هر صورت در واکنش مجموع ظاهر نمی‌شوند. کاتالیزور ناهمگن یا غیر یکنواخت در واکنش شرکت نمی‌کنند ولی وسیله‌ای برای فراهم کردن شرایط مناسب ترکیب مواد اولیه باهم می‌باشند.



۹ نوع از کاتالیزورهایی که در صنعت برای تسريع واکنشهای سنتزی به کار برده می‌شود. این کاتالیزورها از بالا به پایین عبارتند از: آلمین، آهن اکسید، کیالت مولیبدات، آهن اکسید، روی اکسید، نیکل اکسید، کرم و روی اکسید، روی و نیکل اکسید، مولیبدن اکسید.

الف) کاتالیزور همگن Homogeneous catalysts

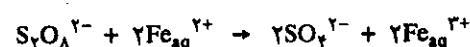
اکسایش یونهای پدیده به وسیله پراکسودی سولفات در حضور یونهای آهن (II) و (III).

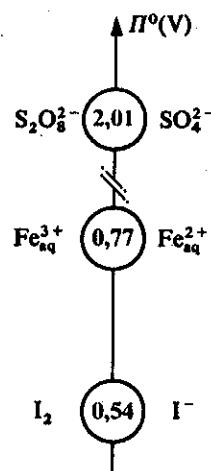


قبل از سرعت این واکنش را بدون کاتالیزور مطالعه نمودیم و دیدیم که واکنش در دماهای معمولی به آهستگی انجام می‌گیرد.

مخلوطی از محلول پتانسیم یدید و آمونیم پراکسودی سولفات تهیه کرده و بلا فاصله آنرا به سه قسمت مساوی در سه بشر وارد می‌کنیم. در اولين بشر چند قطره آهن (II) سولفات در دومی چند قطره آهن (III) سولفات اضافه می‌کنیم و در بشر سوم چیزی اضافه نکرده و آنرا به عنوان شاهد در نظر می‌گیریم.

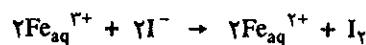
مشاهده می‌شود که رنگ قهوه‌ای ید سریعاً در دو بشر ظاهر می‌شود و حال آنکه در بشر شاهد این رنگ بعد از مدتی ظاهر خواهد شد. بنابر این سرعت واکنش در اثر وجود یونهای Fe^{3+} و یا Fe^{2+} افزایش یافته است. این نوع کاتالیزور را کاتالیزور همگن یا یکنواخت گویند. اینک چگونگی عملکرد یونهای آهن را به عنوان کاتالیزور بررسی می‌کنیم. در یک لوله آزمایش یک میلی لیتر محلول پراکسودی سولفات ریخته و در آن چند قطره آهن (II) سولفات اضافه می‌کنیم با توجه به پتانسیل نرمال داده شده در شکل (۱۱-۲۳) طبیعی است که یونهای پراکسودی سولفات یونهای آهن دو ظرفیتی را اکسید کنند:





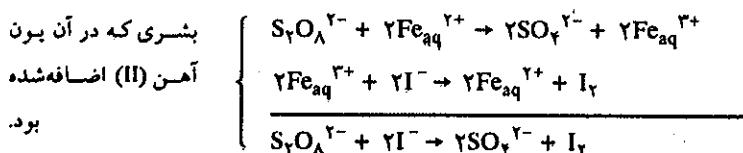
شکل (۱۱-۲۳) پتانسیل نرمال زوچهای بد، آهن و پراکسودی سولفات

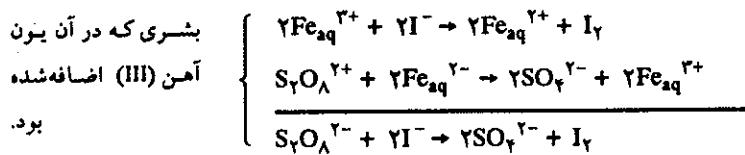
بعد از افزایش یون آهن (II) رنگ زرد غلیظ که سریعاً در لوله آزمایش ظاهر می‌شود تمودار انجام سریع واکنش فوق و به وجود آمدن یونهای آهن (III) است که با افزایش چند قطره سود یونهای Fe^{3+} به صورت هیدروکسید قهقهه‌ای رنگ رسوب می‌کنند و وجود یونهای آهن (III) را در محلول ثابت می‌کنند.
در لوله آزمایش دیگری یک میلی لیتر محلول بی‌رنگ پتابسیم یدید وارد کرده و چند قطره آهن (III) سولفات به آن اضافه می‌کنیم. سریعاً رنگ قهقهه‌ای بد در محلول که معرف واکنش:



است ظاهر می‌شود، برای اثبات وجود بد، یک میلی لیتر تتراکلرومتان (CCl_4) که بی‌رنگ و غیر محلول در آب است بر روی محلول اضافه کرده و لوله آزمایش را با چوب پنبهای مسدود کرده و شدیداً بهم می‌زنیم. مشاهده می‌شود که رنگ بتنفس در فاز آلی ظاهر می‌شود که حاصل از انحلال بد در تتراکلرومتان است. بنابراین همان‌گونه که از پتانسیل الکترود استنباط می‌شود یونهای یدید بوسیله یونهای آهن (III) اکسیده شده و بد آزاد گردیده است و این واکنش بسیار سریع می‌باشد.

به این وسیله متوجه مکانیسم کاتالیزور بر روی واکنش اکسایش ید به وسیله پراکسودی سولفات می‌شویم یونهای $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ سریعاً یونهای Fe^{3+} را اکسید می‌کنند و این یونهای اخیر سریعاً بوسیله یونهای یدید کاهیده می‌شوند. اگر واکنشهای انجام شده در هر کدام از بشرها را بنویسیم

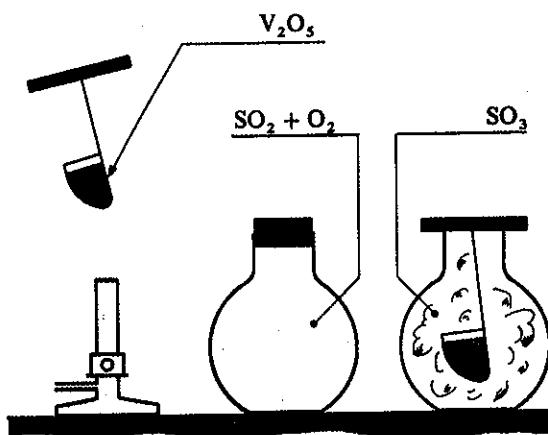




مشاهده می شود که واکنش مجموع در هر دو بشر یکی است و کاتالیزور هم ازین نمی رود ولی مکانیسم واکنش به کلی تغییر کرده است.

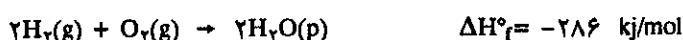
ب) کاتالیزور ناهمگن Heterogeneous Catalysts

الف) اکسایش دی اکسید گوگرد
 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$
 در بالنى مخلوطی از دو حجم گاز دی اکسید گوگرد و یک حجم گاز دی اکسیژن وارد می نماییم. هیچ واکنشی درون بالن در دماهای عادی انجام نمی گیرد نور نیز بر روی مخلوط اثری ندارد. در یک توری فلزی مقداری پنتا اکسید وانادیم (V_2O_5) قرار داده و آن را مطابق شکل (۱۱-۲۴) بوسیله چراغ گاز گرم نموده و سپس وارد بالن می کنیم. دود سفید رنگ غلیظتی فضای بالن را اشغال می کند. این دود مشکل از بلورهای میکرو سکوپی دی اکسید گوگرد (SO_3) است (SO_3 در دماهای عادی جامد است). اکسید وانادیم در این عمل ازین نرفته است زیرا اگر مجددآ آتراگرم کنیم و وارد بالنى دیگر از مخلوط دو گاز نماییم واکنش دوباره شروع خواهد شد. این نوع کاتالیزور را کاتالیزور غیر یکنواخت گویند.

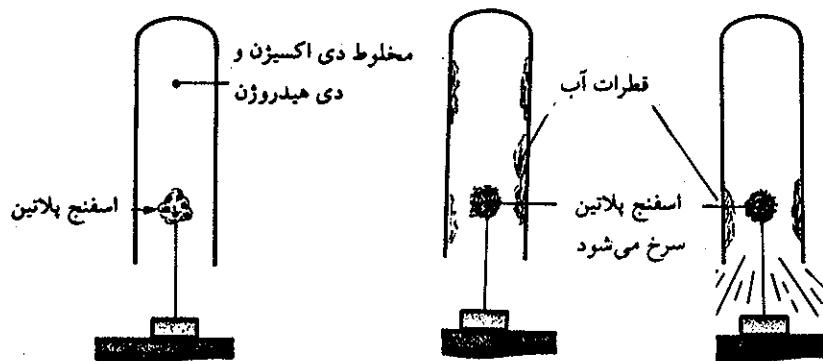


شکل (۱۱-۲۴) نمایش تأثیر کاتالیزور بر روی واکنش سنتز دی اکسید گوگرد $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

ب) واکنش دی اکسیژن بر روی دی هیدروژن و تشکیل مولکول آب



مخلوطی از دو حجم دی هیدروژن و یک حجم دی اکسیژن تهیه می کنیم. در دماهای عادی این سیستم پایدار و واکنشی در آن به وقوع نمی پیوندد. ولی اگر در همین دماهای عادی اسفنجی از پلاتین را مطابق شکل (۱۱-۲۵) وارد مخلوط کنیم، در اطراف لوله ابتدا بخارات آب تشکیل می شود و به تدریج اسفنجه پلاتینی سرخ شده و لحظه‌ای بعد صدای انفجار از لوله بر می خورد.

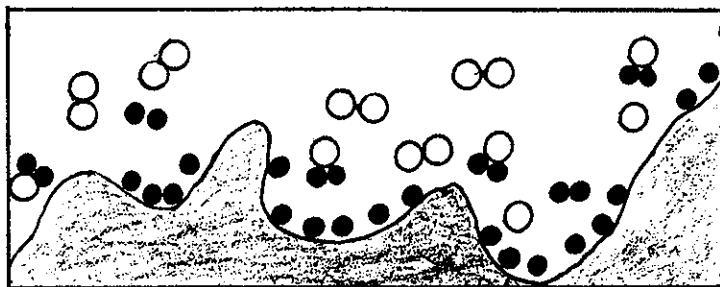


شکل (۱۱-۲۵) نمایش تأثیر کاتالیزور بر روی واکنش سنتز آب در حضور پلاتین.

بعد از این آزمایش اسفنجهای پلاتین را خارج کرده و مشاهده می‌کنیم که هیچ تغییر فیزیکی و یا شیمیایی در آن ایجاد نشده است و می‌توان بارها همین آزمایش را با آن تکرار کرد. واکنش ترکیب اکسیژن با هیدروژن یک واکنش طبیعی و گرمایزا است ولی برای شروع واکنش همانطور که قبل از آن اتفاق نداشت از این واکنش باید ابتدا این مقدار انرژی را تأمین کند. انرژی پیوند اتمهای دی هیدروژن ($H - H$) و دی اکسیژن ($O - O$) به ترتیب ۴۳۲ و ۴۹۵ کیلوژول بر مول است. در دماهای عادی انرژی جنبشی مولکولها قادر به شکستن پیوند آنها نیست لذا دوگاز به حالت پایداری موقت (Metastable) در کنار یکدیگر هم زیستی دارند. ظهور بخارات آب در جدار لوله بعد از ورود اسفنجهای پلاتین نشان می‌دهد که واکنش بین دو گاز شروع شده و چون واکنش گرمایزا است لذا پلاتین سرخ می‌شود و نتیجتاً تمام توده‌گاز به صورت واکنش انفجاری باهم ترکیب می‌شوند.

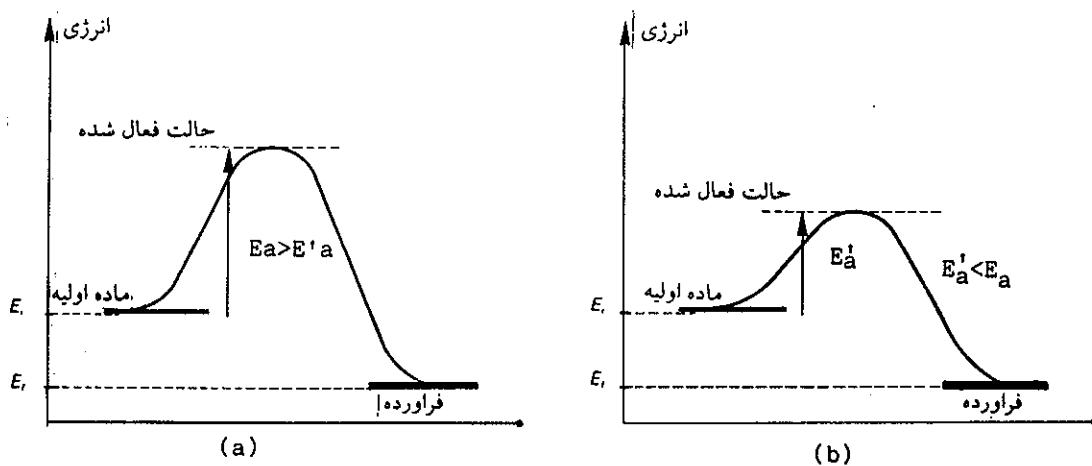
اتمهای سطحی بلورهای فلزی پلاتین جدامانده از شبکه بلورین بوده و پیوستگی آنها با شبکه ضعیف است. زیرا تعداد اتمهای مجاور آنها کمتر از اتمهای مرکزی که هر کدام ۱۲ مجاور بلافتسله دارند می‌باشد. بنابراین اتمهای واقع در سطح تمایل شدیدی به جذب مولکولهای خارجی داشته و می‌خواهند پیوند خود را با عناصر خارجی تکمیل کنند. این پدیده راجذب سطحی adsorption گویند. اتمهای پلاتین که با شکل اسفنجهای خود سطح گستردۀ تری پیدا کرده‌اند با کششی که بر روی مولکولهای دی هیدروژن وارد آورده پیوند آنها را تضعیف کرده و نهایتاً اتمهای هیدروژن آزاد به وجود می‌آورند و این اتم که فعالیت شیمیایی زیاد دارد بلافتسله با اکسیژن ترکیب می‌شود و اتم اکسیژن آزاد باقی می‌ماند که آنها بسیار فعال است و با مولکول دی هیدروژن، مولکول آب تولید می‌کند و بدین ترتیب واکنش زنجیره‌ای و گرمای حاصل از ترکیب آنها باعث شکسته شدن سایر پیوندها می‌شود و ناگهان توده‌گاز منفجر می‌شود.

یک کاتالیزور ناهمگن اتمها را در سطح خود جذب کرده واکنش مواد اولیه باهم در این ناحیه انجام می‌کنند و فراورده واکنش که تمایلی به جذب سطحی ندارد سطح را ترک کرده و مواد اولیه مجدداً جایگزین آنها می‌شوند و بدین ترتیب سرعت واکنش افزایش می‌یابد.



شکل (۱۱-۲۶) نموداری از چگونگی تشکیل مولکول آب در حضور اسفنج پلاتین.

پلاتین واکنش را کاتالیزور نموده و ارتفاع گردن فعالسازی را کوتاه کرده و برخورد بین انمهای هیدروژن را با مولکول دی اکسیژن ممکن ساخته است. در واکنش اکسایش دی اکسید گوگرد در حضور پنتا اکسید وانادیم، کاتالیزور به تنها بیان قابل به شروع واکنش نیست و باید آنرا ابتدا گرم کنیم یعنی به اندازه E_a' انرژی به سیستم بدهیم ولی این انرژی به مرتب کمتر از انرژی فعالسازی سیستم دی اکسید گوگرد و دی اکسیژن است و کاتالیزور همانطور که در شکل (۱۱-۲۷) دیده می شود ارتفاع گردن فعالسازی را کوتاه کرده است.



شکل (۱۱-۲۷) تبدیل مواد اولیه به فراورده (a) بدون کاتالیزور (b) با کاتالیزور

واکنشهای کاتالیزه شده در صنعت بسیار فراوان می باشند و کاتالیزورها نقش بسیار فعالی در صنعت دارند و تحقیقات فراوانی در این مورد می شود. در صنعت علاوه بر کاتالیزور دو عامل مهم دیگر را نیز در نظر می گیرند. فشار یا غلظت و درجه حرارت. همانطور که دیدیم فشار یا غلظت و انرژی جنبشی مولکولها احتمال برخورد را زیاد می کنند.

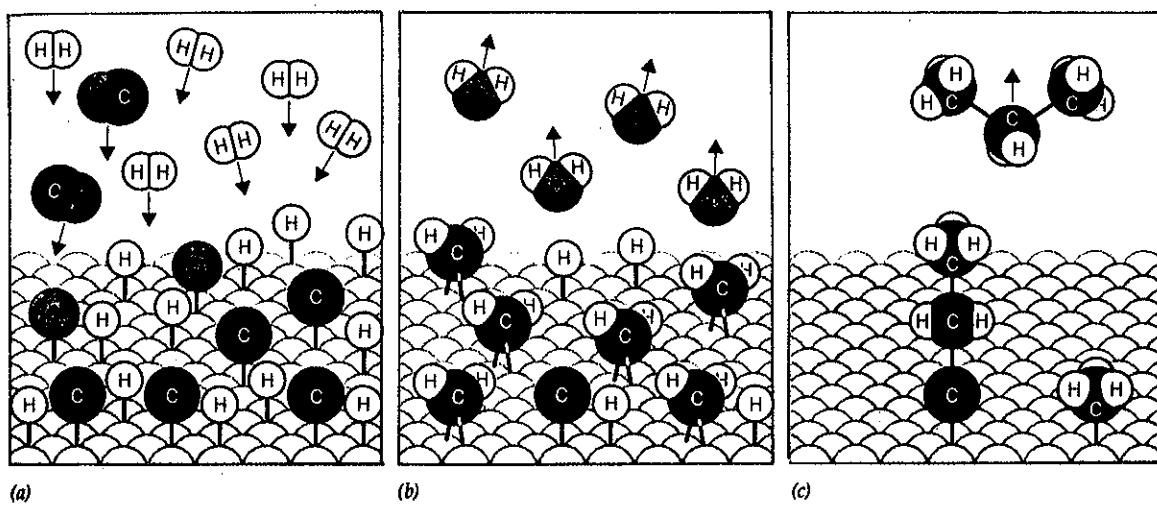
قبل اشاره شد اگر کاتالیزور مناسب برای تجزیه مولکول آب پیدا شود مسئله تأمین انرژی در کره زمین حل خواهد شد. در حال حاضر برای تهیه هیدروکربورها از مخلوط تحت

فشار H_2 و CO استفاده می‌شود. مخلوط H_2 و CO را در ۶۰۰ درجه مطلق و فشار ۲۵۰ جو در حضور کاتالیزورهایی از قبیل روی اکسید، منگنز اکسید و آلومنیم مبدل به بنیان متیل نموده و از پلیمر شدن آنها هیدروکربورهای سنتگین تر به دست می‌آورند. در شکل (۱۱-۲۸)

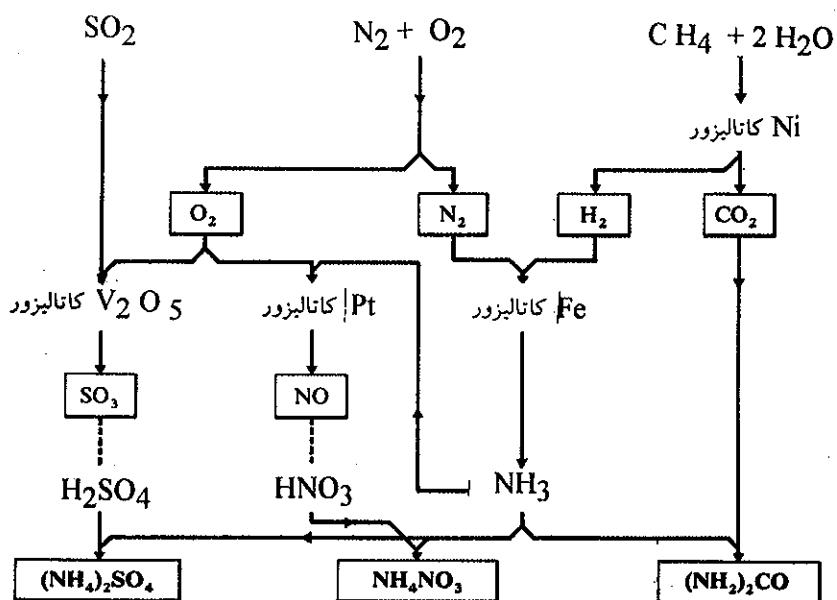


چگونگی مکانیسم واکنش

داده شده است و نیز در شکل (۱۱-۲۹) نموداری از کاتالیزورهای به کار برده شده در صنعت را داده ایم.



شکل (۱۱-۲۸) مکانیسم واکنش بین CO و H_2 در حضور کاتالیزور. در (a) مولکلهای H_2 و CO به سطح کاتالیزور چسبیده و در آنجا تغذیه شده و مبدل به H و C و O می‌شوند (b) اتمهای هیدروژن و اکسیژن با هم ترکیب شده و مولکل آب به وجود می‌آورند که از سطح کاتالیزور جدا می‌شوند. اتمهای هیدروژن و کربن به یکدیگر متصل شده و CH_2 را به وجود می‌آورند. در (C) افزایش یک اتم هیدروژن دیگر را دیگر متاب (CH₃) را به وجود آورده و نهایتاً زنجیره هیدروکربور حاصل می‌گردد.



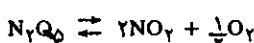
شکل ۱۱-۲۹) نموداری از کاتالیزورها و واکنشهای سنتز سولفوریک اسید، نیتریک اسید و آمونیاک و تبدیل آنها به کودهای مصنوعی آمونیم سولفات و نیترات و اوزر.

سرعت واکنش نسبت به هر کدام از مواد اولیه از درجه اول است.
 ۱) توجیه کنید که چرا در محیط تامپون واکنش مجموع از قانون واکنشهای درجه اول تعیین می‌کند.
 ۲) در ۱۸ درجه سانتیگراد و در محلول آبی مشاهده می‌شود که غلظت Cl^- که به X معرفی می‌شود بر حسب هزار مول در لیتر مقادیر زیر را دارد:

$t(\text{mn})$	۱۸۰	۳۶۰	۴۸۰	۱۲۶۰	۱۴۴۰
$\text{X}(\text{millimol.li}^{-1})$	۱/۱۵	۲/۱۰	۴/۸۸	۵/۲۱	۱/۱۰

با دانستن اینکه غلظت اولیه $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}-\text{CH}_3\text{Cl}$ معادل $a = 6/86 \times \text{millimol li}^{-1}$ است، مقدار ثابت سرعت را حساب کنید.
 ۳) در شرایط فوق زمان لازم برای اینکه ۹۰ درصد مواد اولیه مصرف شود چیست؟

تمرین (۱۱-۲۱) برای واکنش تجزیه N_2O_5 حل شده در کربن تتراکلرید (CCl_4)



در ۳۰ درجه سانتیگراد نتایج زیر حاصل می‌شود:

$[\text{N}_2\text{O}_5](\text{mol.li}^{-1})$	۰/۰۸۵	۰/۰۱۷	۰/۰۲۵۵
$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} (\text{mol.li}^{-1})$	۰/۰۲۵	۰/۰۰۵۰	۰/۰۰۷۵

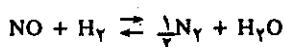
۱) درجه واکنش چیست؟

۲) ارزش ثابت سرعت چیست؟

۳) زمان نیمه واکنش $(\frac{1}{2})$ را حساب کنید.

تمرین (۱۱-۲۲) اگر در مورد تمرین (۱۱-۲۱) زمان نیمه واکنش $2/4$ ساعت باشد، بعد از $7/2$ ساعت چه مقدار از N_2O_5 تجزیه می‌شود.

تمرین (۱۱-۲۳) برای واکنش



در ۸۲۷ درجه سانتیگراد نتایج زیر حاصل می‌شود:

$[\text{NO}] (\text{mol.li}^{-1})$	5×10^{-3}	10×10^{-3}	15×10^{-3}
$[\text{H}_2] (\text{mol.li}^{-1})$	2×10^{-3}	2×10^{-3}	4×10^{-3}
$\frac{d[\text{NO}]}{dt} (\text{mol.li}^{-1}.\text{sec}^{-1})$	$2/4 \times 10^{-5}$	$2/2 \times 10^{-5}$	$4/4 \times 10^{-5}$

۱) درجه واکنش نسبت به هر کدام از مواد اولیه چیست؟

۲) ارزش ثابت سرعت چیست؟

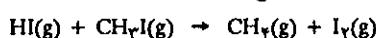
تمرین (۱۱-۲۴) جدول زیر واکنش تأثیر محلول سود سوزآور را بر اتیل استات مشخص می‌نماید.

تمرین (۱۱-۱۶) انرژی فعالسازی واکنش تفکیک HI



۱۸۲ کیلوژول بر مول است و ثابت سرعت در ۲۰۰ درجه سانتیگراد $-3 \times 10^{57} \text{ لیتر}^{-1} \text{ مول}^{-1} \text{ ثانية}^{-1}$. سرعت واکنش در ۶۰۰ درجه سانتیگراد چه مقدار می‌باشد؟

تمرین (۱۱-۱۷) انرژی فعالسازی واکنش



معادل با ۱۳۸ کیلوژول بر مول است. در ۲۰۰ درجه سانتیگراد ارزش ثابت سرعت معادل با $-2 \times 10^{32} \text{ لیتر}^{-1} \text{ مول}^{-1} \text{ ثانية}^{-1}$ است، ثابت سرعت را در ۳۰۰ درجه سانتیگراد حساب کنید.

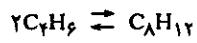
تمرین (۱۱-۱۸) واکنش $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ در فاز گازی یکنواخت انجام می‌گیرد، تغییرات فشار را در ضمن واکنش اندازه می‌گیرند. مقادیر به دست آمده نشان می‌دهد که برای یک مخلوط مساوی از دو مولکول اولیه، زمان $\frac{1}{2}$ بنا به رابطه زیر تابع فشار اولیه مخلوط است.

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{t_1}{t_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

۱) و ۲) عبارتند از زمانهای نیم واکنش بمسازه مخلوطهای مختلف الفشار اولیه که فشارهای آنها به ترتیب P_1 و P_2 می‌باشد.

نشان دهید که واکنش فوق از درجه سوم و معادله سرعت آن به صورت: $V = K[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$ می‌باشد.

تمرین (۱۱-۱۹) دی مرشدن بوتاکین در فاز گازی و حجم ثابت طبق واکنش زیر انجام می‌گیرد:



در ۳۲۶ درجه سانتیگراد تغییرات فشار مجموع را اندازه گرفته‌اند و به صورت جدول زیر داده شده است:

$t(\text{mn})$	۲/۲۵	۱۲/۱۸	۲۲/۵۵	۶۸/۰۵
$P(\text{mmHg})$	۶۳۲	۶۱۸/۵	۵۴۶/۸	۵۰.۹/۳

۱) را به معادله سرعت $\frac{1}{2} dC/dt = \frac{1}{2} PdP/dt$ مربوط نمایید. عبارتست از غلظت بوتاکین.

۲) ثابت سرعت را با فرض اینکه:

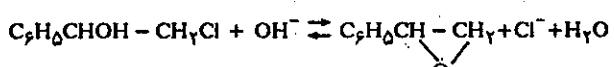
(الف) واکنش درجه اول است،

(ب) واکنش درجه دوم است.

حساب نموده و از آن درجه حقیقی واکنش را تبیجه بگیرید.

۳) زمان نیمه واکنش $(\frac{1}{2})$ را حساب کنید.

تمرین (۱۱-۲۰) واکنش زیر در محیط قلیایی انجام می‌گیرد.



می‌شوند پس از ۲۰۰ ثانیه چه مقدار از مولکولهای A وارد در عمل می‌شود؟ فرض اینکه واکنش نسبت به A

(الف) از درجه صفر (ب) از درجه یک (ج) از درجه دو باشد

تمرین (۱۱-۲۸) برای واکنش ... → A اعداد زیر در ۲۵ درجه سانتیگراد بدست آمدند:

$[A](\text{mol.li}^{-1})$	۰/۱۲۱	۰/۲۹۳	۰/۴۶۱	۰/۳۷۱	۰/۶۴۶	۰/۱۹۶	۰/۱۲۱
درجه (ثانیه)	۳۰	۲۰	۱۰	۵	۰	۰	۳۰

درجه و ثابت سرعت واکنش را

(الف) بنحو ترسیمی (ب) به کمک محاسبه مشخص کنید.

تمرین (۱۱-۲۹) تبدیل پارا هیدروژن به اورتو در ۶۵۰ درجه سانتیگراد مطالعه شده است، به ازای فشارهای مختلف اولیه زمانهای نیمه واکنش $\left(\frac{t}{2}\right)$ در جدول زیر داده شده است. به طور ترسیمی درجه این واکنش را بدست آورید.

$P_{\text{v}}(\text{mmHg})$	۵۰	۱۰۰	۲۰۰	۴۰۰
$t_{\frac{1}{2}}(\text{min})$	۱۰/۸	۷/۵	۵/۳	۲/۷

$t(\text{min})$ ۲۷۳
 $[\text{NaOH}](\text{mol.li}^{-1})$ ۰/۰۰۹۸۰ ۰/۰۰۸۶۴
 $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5](\text{mol.li}^{-1})$ ۰/۰۰۴۸۶ ۰/۰۰۳۷۰

ثابت سرعت واکنش را حساب کنید.

تمرین (۱۱-۲۰) در یک واکنش درجه دوم که در ۲۵ درجه سانتیگراد انجام می‌شود، غلظت اولیه کلیه اجزاء باهم مساوی و هریک معادل ۰/۰۰۶ مول در لیتر است. زمان نیمه واکنش $\left(\frac{t}{2}\right)$ برابر با ۳۰ ثانیه می‌باشد.

(الف) ثابت واکنش را حساب کنید.

(ب) سرعت را در لحظه شروع واکنش محاسبه نماید.

(ج) زمان لازم برای اینکه ۹۹/۹ درصد واکنش انجام شود چیست؟

تمرین (۱۱-۲۶) زمان نیمه واکنش $\left(\frac{t}{2}\right)$ برای واکنش درجه اول ۱۰۰ ثانیه می‌باشد. زمان لازم برای اینکه ۹۰ درصد واکنش انجام شود چیست؟

تمرین (۱۱-۲۷) ماده مشخص A با مولکولهای B به تعداد مساوی مخلوط شده‌اند، پس از ۱۰۰ ثانیه نصف مولکولهای A وارد در عمل