



# فصل چهارم

آثار گرمایی



- آثار گرمایی محسوس: با انتقال گرما، دما نیز تغییر میکند. مثال: افزایش دمای آب در اثر حرارت
- آثار گرمایی نامحسوس: با انتقال گرما، دما نیز تغییر نمیکند. مثال: تغییر فاز، واکنش شیمیایی و اختلاط مواد

### آثار گرمایی محسوس:

در سیستمی که در آن تغییر فاز، واکنش شیمیایی و تغییر در ترکیب شیمیایی وجود ندارد، انتقال گرما باعث تغییر دمای سیستم می شود.

بر اساس قانون فاز برای یک ماده همگن با ترکیب ثابت، با مشخص بودن ۲ خاصیت شدتی حالت سیستم را می توان تعیین کرد.

$$F = N + 2 - \pi = 1 + 2 - 1 = 2$$

پس انرژی داخلی را می توان به عنوان تابعی از دما و حجم نوشت:

$$u = u(T, v)$$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \rightarrow du = C_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

در دو حالت می توان جمله دوم را حذف نمود:

۱- برای هر فرآیند حجم ثابت بدون توجه به نوع ماده؛

۲- هرگاه انرژی داخلی مستقل از حجم باشد؛ بدون توجه به نوع فرآیند. برای گاز ایده آل و ماده تراکم ناپذیر صادق است.

$$du = C_v dT \rightarrow \Delta u = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$



به همین ترتیب، آنتالپی را می‌توان به عنوان تابعی از دما و فشار نوشت:

$$h = h(T, P)$$

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \rightarrow dh = C_P dT + \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP$$

در دو حالت می‌توان جمله دوم را حذف نمود:

۱- برای هر فرآیند فشار ثابت بدون توجه به نوع ماده؛

۲- هرگاه آنتالپی مستقل از فشار باشد؛ بدون توجه به نوع فرآیند. برای گاز ایده‌آل تحقیقاً و برای گازهای واقعی در فشار پایین، جامدات و مایعات خارج از ناحیه بحرانی تقریباً صادق است.

$$dh = C_P dT \rightarrow \Delta h = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

برای فرآیند سیستم بسته فشار ثابت و برگشت پذیر مکانیکی و همچنین برای فرآیند جریان پایا که تغییرات انرژی پتانسیل و جنبشی

$$Q = \Delta h = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

و نیز کار محوری صفر باشد از قانون اول داریم:

برای محاسبه آنتالپی یا انرژی داخلی باید تابعیت دمایی ظرفیت گرمایی ویژه مشخص باشد تا بتوان انتگرال‌گیری کرد. برای این منظور معمولاً از یک رابطه تجربی استفاده می‌شود:

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

از آنجا که  $C_P/R$  بی‌بعد است، واحد  $C_P$  به واحد  $R$  بستگی خواهد داشت.



## ظرفیت گرمایی گازهای ایده‌آل

در فصل ششم نشان داده خواهد شد که ظرفیت گرمایی گاز ایده‌آل بیشتر از ظرفیت گرمایی گاز واقعی در محاسبه خواص ترمودینامیکی مانند آنتالپی و انرژی داخلی کاربرد دارد چرا که خاصیت یک گاز واقعی از مجموع اختلاف آن خاصیت با گاز ایده‌آل به علاوه خاصیت گاز ایده‌آل در آن شرایط محاسبه می‌گردد.

یک گاز واقعی وقتی که فشار به سمت صفر میل می‌کند به حالت گاز ایده‌آل درمی‌آید. حال اگر بخواهیم در شرایطی که آن گاز به یک مقدار جزئی فشار متراکم شود به صورت ایده‌آل باقی بماند، یک حالت فرضی گاز ایده‌آل برای هر گاز واقعی متصور می‌شویم. در چنین حالتی گازها دارای خواصی هستند که منعکس کننده ساختار مولکولی‌شان در حالت واقعی است. بنابراین ظرفیت گرمایی گاز ایده‌آل فرضی برای گازهای مختلف متفاوت خواهد بود که فقط تابع دما بوده و مستقل از فشار است.

$$C_p = \frac{5}{2}R, C_v = \frac{3}{2}R \quad \checkmark \text{ گاز ایده‌آل کلی: } C_p \text{ و } C_v \text{ مستقل از نوع ماده و دما}$$

$$C_p^{ig} - C_v^{ig} = R$$

$$\frac{C_p^{ig}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad \checkmark \text{ گاز ایده‌آل فرضی برای یک گاز: } C_p \text{ و } C_v \text{ هم تابع نوع ماده و هم تابع دما}$$



○ برای یک مخلوط گازی: یک مخلوط از گازهای ایده آل، خود نیز یک گاز ایده آل خواهند بود زیرا که مولکول ها هیچ تاثیری روی همدیگر ندارند، پس:

$$(C_P^{ig})_{mix} = \sum y_i (C_P^{ig})_i$$

$y_i$ : کسر مولی هر گاز خالص

○ برای مایعات و جامدات: برای مایعات و جامدات هم روابط تجربی ظرفیت گرمایی براساس دما در جداول داده می شود.

○ تاثیر فشار: برای گازها در فشارهای پایین و نیز برای مایعات و جامدات تاثیر فشار بر آنتالپی بسیار ناچیز است و اغلب از آن صرف نظر می شود.



## ظرفیت گرمایی میانگین

$$(C_P)_{mh} (T - T_0) = \int_{T_0}^T C_P dT$$

$$(C_P)_{mh} (T - T_0) = R \int_{T_0}^T [A + BT + CT^2 + DT^{-2}] dT$$

$$(C_P)_{mh} (T - T_0) = R \left[ AT_0(\tau - 1) + \frac{B}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{C}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0} \left( \frac{\tau - 1}{\tau} \right) \right] \quad \tau = \frac{T}{T_0}$$

$$(C_P)_{mh} (T - T_0) = R \left[ A + \frac{B}{2} T_0 (\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2} \right] (T - T_0) \quad \tau - 1 = \frac{T - T_0}{T_0}$$

$$\frac{(C_P)_{mh}}{R} = A + \frac{B}{2} T_0 (\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2}$$

$(C_P)_{mh}$  نشان دهنده مقدار متوسط ظرفیت گرمایی در محدوده دمایی مورد نظر برای محاسبه آنتالپی است.

✗ اگر آنتالپی در دست باشد، برای پیدا کردن دمای نهایی، باید یک دمای اولیه را حدس بزنیم و سپس مقدار  $(C_P)_{mh}$  را از رابطه

بالا حساب کنیم، سپس از رابطه زیر مقدار دما را پیدا کنیم. اگر دمای محاسبه شده با دمای حدس زده شده یکی بود که

حدسمان درست بوده در غیر اینصورت دمای محاسبه شده را به جای حدس اولیه استفاده کرده و دوباره  $(C_P)_{mh}$  و دما را محاسبه

می‌کنیم. این عمل را آنقدر تکرار می‌نمائیم تا اختلاف دمای حدس و جواب به مقدار خیلی کم برسد.

$$T = \frac{\Delta h}{(C_P)_{mh}} + T_0$$



## آثار گرمایی تغییر فاز

برای تغییر فاز یک ماده، مقداری گرما از محیط به ماده منتقل می‌شود ولی دما ثابت می‌ماند. این انرژی که به آن گرمای نهان گفته می‌شود صرف شکستن پیوندهای بین مولکولی می‌شود.

بر اساس قانون فاز برای یک تغییر فاز یک ماده خالص، تنها با مشخص بودن یک خاصیت شدتی حالت سیستم را می‌توان تعیین کرد.

$$F = N + 2 - \pi = 1 + 2 - 2 = 1$$

بنابراین گرمای نهان تغییر فاز یک ماده تابعی از دماست و به وسیله یک معادله دقیق ترمودینامیکی قابل تعیین است.

**معادله کلاپیرون (Clapeyron):**

$$\Delta h = T \Delta v \frac{dP^{sat}}{dT}$$

$\Delta h$  گرمای نهان تغییر فاز،  $\Delta v$  تغییر حجم حین تغییر فاز،  $\frac{dP^{sat}}{dT}$  نسبت تغییر فشاربخار با تغییر دما

علاوه بر معادله فوق، گرمای نهان از طریق گرماسنجی تجربی برای بسیاری از مواد در جداول ترمودینامیکی ارائه شده است. اما ممکن است گرمای نهان در دمای خاصی داده نشده باشد، لذا باید از روش‌هایی برای تخمین گرمای نهان در آن دمای خاص استفاده کرد:

**معادله ریدل (Riedel):**

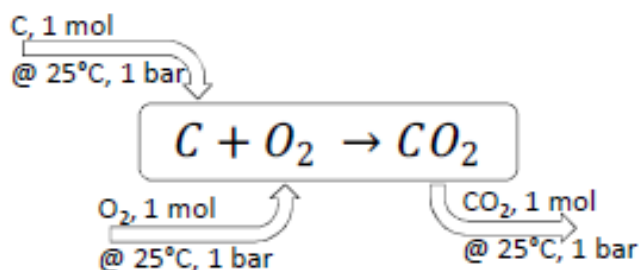
$$\frac{\Delta h_n}{RT_n} = \frac{1.092 (\ln P_C - 1.013)}{0.930 - T_{rn}}$$

$\Delta h_n$  گرمای نهان تغییر فاز،  $T_n$  دمای جوش نرمال،  $P_C$  فشار بحرانی،  $T_{rn}$  دمای نرمال کاهیده



## گرمای واکنش

**گرمای واکنش** عبارتست از گرمای حاصل از یک واکنش یا گرمای مورد نیاز برای انجام آن واکنش زمانی که مواد واکنش دهنده و محصولات در دمای یکسانی قرار داشته باشند.



$$Q = \Delta H = H_P - H_R$$

$Q$  گرمای واکنش،  $H_P$  مجموع آنتالپی محصولات،  $H_R$  مجموع آنتالپی واکنش گر ها

$$Q = \Delta H_{298}^0$$

که به صورت استاندارد به این صورت نشان می دهند:

**حالات استاندارد:**

برای گازها: حالت گاز ایده آل در فشار  $1 \text{ bar}$  و دمای  $25^\circ\text{C}$ .

برای مایعات و جامدات: مایع و یا جامد خالص در فشار  $1 \text{ bar}$  و دمای  $25^\circ\text{C}$ .

✓ فرض ایده آل بودن گازها در فشار  $1 \text{ bar}$  تا حد زیادی قابل قبول است زیرا انحراف گازها در این شرایط از گاز ایده آل زیاد نیست.

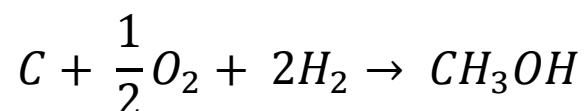
✓ گرمای واکنش برای ضرایب استوکیومتری نوشته می شود. در صورتی که ضریب استوکیومتری دو برابر شود، گرمای واکنش نیز دو برابر می شود.





## گرمای استاندارد تشکیل

از آنجا که جدول بندی داده های مربوط به گرمای واکنش استاندارد برای تعداد بی شمار واکنش ها غیر عملی است، با داشتن گرمای تشکیل هر جز واکنش می توانیم گرمای واکنش استاندارد را برای هر واکنشی محاسبه می نمائیم. واکنش تشکیل: واکنشی است که یک ماده از عناصر تشکیل دهنده اش حاصل می شود.



طبق قرارداد برای کلیه عناصر، مقدار آنتالپی برابر صفر خواهد بود.

برای هر واکنش گرمای استاندارد تشکیل به صورت مقابل بیان می شود:

$$\Delta H_f^0{}_{298} = \sum (\Delta H_f^0{}_{298})_P - \sum (\Delta H_f^0{}_{298})_R$$

در کتاب های مرجع گرمای تشکیل برخی مواد آورده شده است:

به طور مثال واکنش زیر به عنوان یک واکنش تشکیل به حساب نمی رود، زیرا اسید سولفوریک را از عناصر سازنده آن به وجود نیاورده بلکه از سایر ترکیبات حاصل نموده است.

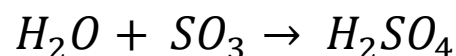
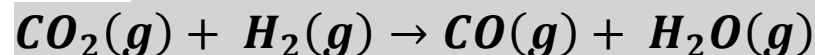


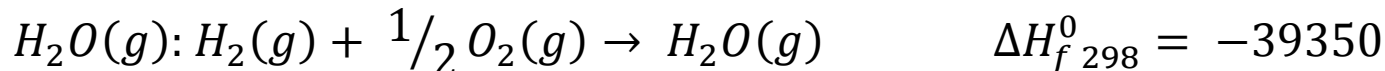
Table 1: Heats of formation for common combustion species

Substance	Composition	W (g/mol)	$\Delta_f H^o$ (kJ/mol)
water, gas	H <sub>2</sub> O(g)	18.0	-241.83
water, liquid	H <sub>2</sub> O(l)	18.0	-285.83
carbon dioxide	CO <sub>2</sub> (g)	44.0	-393.52
carbon monoxide	CO(g)	28.0	-110.53
carbon, gas	C(g)	12.0	716.67
hydrogen chloride	HCl(g)	36.5	-92.31
ammonia	NH <sub>3</sub> (g)	17.0	-45.90

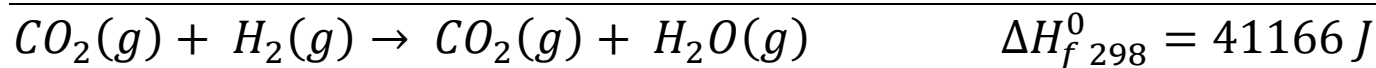
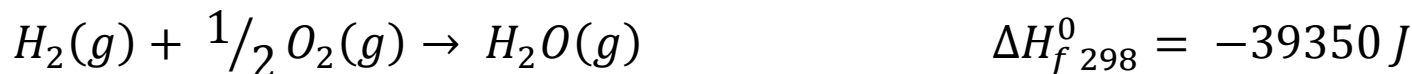
مثال ۱: گرمای واکنش شیفیت آب- گاز زیر را در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  را محاسبه نمائید:



حل: می خواهیم گرمای واکنش بالایی را محاسبه کنیم. اولین مرحله ارزیابی گرمای واکنش استاندارد تشکیل مواد موجود در واکنش است (مواد اولیه و محصولات)؛ بنابراین گرمای تشکیل استاندارد تک تک مواد را می نویسیم:



سپس این معادلات، طوری نوشته می شوند که مجموع آنها واکنش مطلوب را تولید کند. یعنی طبق فرمول زیر:

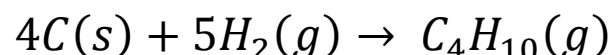


آنتالپی یک مول  $\text{CO}$  به علاوه یک مول  $\text{H}_2\text{O}$  به مقدار  $41166$  ژول بیشتر از آنتالپی یک مول  $\text{CO}_2$  و یک مول  $\text{H}_2$  می باشد.

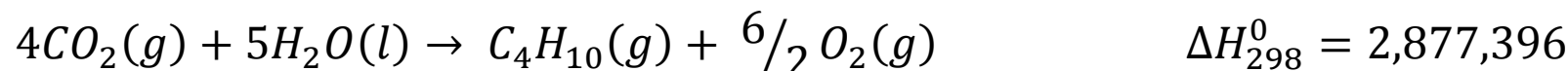
## گرمای استاندارد احتراق

فقط تعداد کمی از واکنش‌های تشکیل در واقعیت قابل انجام است؛ در نتیجه گرمای استاندارد واکنش تشکیل را باید به صورت غیرمستقیم تعیین کرد. معمول‌ترین واکنش، واکنش احتراق یا سوختن است که از ترکیب مواد با اکسیژن به وجود می‌آید. با داشتن گرمای احتراق می‌توان گرمای استاندارد تشکیل را برای مواد مختلف حساب نمود.

واکنش تشکیل نرمال بوتان را در نظر بگیرید:

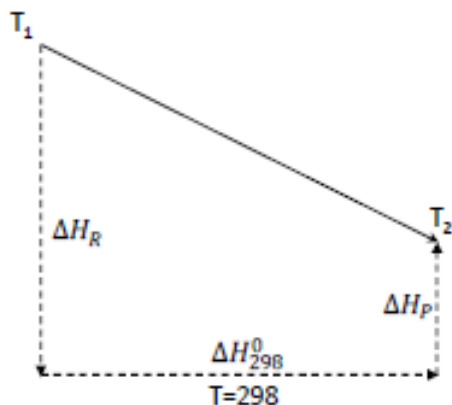


این واکنش را عملاً در آزمایشگاه نمی‌توان انجام داد، ولی این معادله از ترکیب واکنش‌های احتراق سه ماده واکنش حاصل می‌شود:





## تأثیر دما بر گرمای واکنش



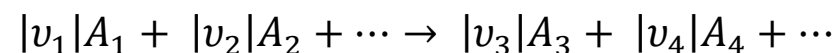
برای محاسبه گرمای واکنش برای دماهای غیر از  $25^\circ\text{C}$  یک فرآیند سه مرحله‌ای را در نظر می‌گیریم:

الف) مواد واکنش دهنده به دمای  $298\text{ K}$  رسانده می‌شوند.

ب) در دمای  $298\text{ K}$  واکنش انجام شده و واکنش دهنده‌ها به محصولات تبدیل می‌شوند.

ج) محصولات واکنش از دمای  $298\text{ K}$  به دمای نهایی رسانده می‌شوند.

برای محاسبه کردن تک تک عبارات معادله مذکور با در نظر گرفتن فرم کلی یک واکنش می‌توان نوشت:



$$\Delta H^0 = \Delta H_R + \Delta H_{298}^0 + \Delta H_P$$

$U_i$  ها ضرایب استوکیومتری هستند که

برای محصولات مثبت و برای مواد واکنش

دهنده منفی در نظر گرفته می‌شوند.

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^R |v_i| (C_P)_{m,i} [298 - T_1]$$

$$\Delta H_P = \sum_{i=1}^P |v_i| (C_P)_{m,i} [T_2 - 298]$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^P |v_i| (\Delta H_{f,298}^0)_i - \sum_{i=1}^R |v_i| (\Delta H_{f,298}^0)_i$$

پس به طور کلی داریم:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^R |v_i| (C_P)_{m,i} [298 - T_1] + \Delta H_{298}^0 + \sum_{i=1}^P |v_i| (C_P)_{m,i} [T_2 - 298]$$

مثال) گرمای آزاد شده در واکنش زیر را زمانی که  $500^\circ\text{C}$  در نظر گرفته شود محاسبه کنید؟



$$\Delta H_{298}^0 = 2 \times (\Delta H_{f298}^0)_{\text{NH}_3} - 3 \times (\Delta H_{f298}^0)_{\text{H}_2} - 1 \times (\Delta H_{f298}^0)_{\text{N}_2}$$

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \times (-46.11) - 3 \times (0) - 1 \times (0) = -92.22 \text{ kJ}$$

$$\frac{\Delta C_{p_m}}{R} = \Delta A + \Delta B \times T_{\text{ave}} + \frac{\Delta C}{3} (4T_{\text{ave}}^2 - T_1 \times T_2) + \frac{\Delta D}{T_1 \times T_2}$$

$$\Delta A = 2 \times 3.578 - 1 \times 3.28 - 3 \times 3.249 = -5.871$$

$$\Delta B = (2 \times 3.02 - 1 \times 0.593 - 3 \times 0.422) \times 10^{-3} = -4.181 \times 10^{-3}$$

$$\Delta D = (2 \times -0.186 - 1 \times 0.04 - 3 \times 0.083) \times 10^5 = -0.661 \times 10^5$$

$$\frac{\Delta C_{p_m}}{R} = -5.871 - 4.181 \times 10^{-3} \times 535.65 - \frac{-0.661 \times 10^5}{298.15 \times 773.15} = -3.9182$$

$$\Delta C_{p_m} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \times -3.9182 = -32.6 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

$$\Delta H_R + \Delta H_P = \Delta C_{p_m} (T - 298) = -32.6 \times (773 - 298) = -15.49 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \Delta H_R + \Delta H_P$$

$$\Delta H = -92.22 - 15.49 = -107.71 \text{ kJ}$$

طبق قرار داد برای کلیه عناصر مقدار  $H$  برای صفر خواهد بود.

	A	B $\times 10^3$	C $\times 10^6$	D $\times 10^{-5}$
NH3	3.578	3.02	0	-0.186
N2	3.28	0.593	0	0.04
H2	3.249	0.422	0	0.083

چون دماها یکسان است پس:

$$\Delta A = \sum v_i A_i \quad \Delta C = \sum v_i C_i$$

$$\Delta B = \sum v_i B_i \quad \Delta D = \sum v_i D_i$$

$$T_{\text{ave}} = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{298.15 + 773.15}{2} = 535.65 \text{ K}$$