

85.11.24

P(4)

حالت استاندارد را تعریف می‌کنیم. (رواقت برای  $\Delta H$  یک مبدأ قرار می‌دهیم. زیرا مقدار

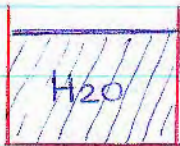
مطلق را نمی‌توان محاسبه کرد.

اگر نقطه‌ای شروع تغییر فرایند، حالت استاندارد باشد،  $\Delta H = H$

مثال:  $H_2O : 25^\circ C \rightarrow 100^\circ C \quad \Delta H = H(100^\circ C)$

$H_2O : 35^\circ C \rightarrow 100^\circ C \quad \Delta H \neq H(100^\circ C)$

در مثال اول، محتوای انرژی آب را از  $25^\circ C$  به  $100^\circ C$  رسانده ایم.



$q$ ، هم‌ارز  $\Delta H$  است ولی با هم مساوی نیستند. زیرا مقداری

از  $q$  صرف گرم کردن ظرف و هوا شده است.

در مورد تبخیر مایع:  $H_2O(l) \xrightarrow{T=100^\circ C} H_2O(v)$

در این جا استحاله فیزی داریم. (در دمای ثابت) یا برای تغییر فاز آهن مثلاً  $Fe \alpha \rightarrow Fe \gamma$

نیاز به افزایش محتوای انرژی است.

در ضمن انحلال نیز تغییر انتالپی ایجاد می‌کند. انحلال نمک در آب گرم‌تر است پس نمک در آب

سرد بیشتر حل می‌شود تا در آب گرم.  $NaCl(s) \rightarrow NaCl(aq) + Q$

نکات مهم:

(1) انتالپی تابع حالت است. (2) انتالپی متغیری است جبروی. (کمیت مقاری)

(3) از مورد دوم نتیجه می شود که واحد آن  $\frac{kJ}{mol}$  است.

(4) علامت  $\Delta H$ :  $\Delta H > 0$ : نواگیر  $\Delta H < 0$ : گرمازا  $\Delta H = 0$

(5) انتالپی کمیتی است جمع پذیر. (Hess law)

(6) در صورتیکه استخاله غازی نداشته باشیم،  $\Delta H$  تابعی از دماست:  $\Delta H = f(T)$

این تابعیت چگونه است؟ مثلاً یک مورد آن صحتوری بوردش است. برای روشن شدن

تابعیت آن کمیت های زیر را تعریف می کنیم:

$$C = \frac{\delta q}{T} \rightarrow \text{ظرفیت گرمایی}$$

C تابعیت  $\Delta H$  با T را نشان می دهد:

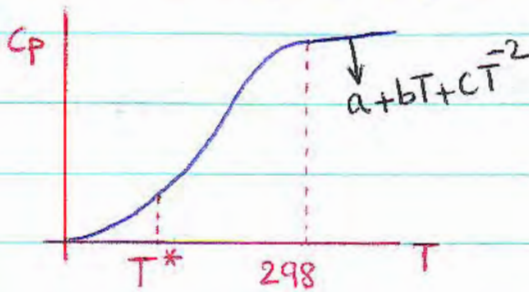
$$\left\{ \begin{array}{l} C_p = \frac{dH}{dT} \quad (\text{هم فشار}) \\ C_v = \frac{dE}{dT} \quad (\text{هم حجم}) \end{array} \right. \text{ یا مشخص کردن مسیر فرایند:}$$

$$\rightarrow dH = C_p dT \rightarrow \int dH = \int C_p dT$$



نتیجه 1. مساحت زیر نمودار  $C_p - T$  برابر است با  $\Delta H$ .

نتیجه 2.  $C_p$  تابعی از دماست.  $(C_p = f(T))$  این تابعیت چگونه است؟



$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

$a, b, c$  : ثابت تجربی

اگر  $a = b = c = 0$  باشد،  $C_p$  عددی است ثابت. هم چنین در  $T = 0^\circ K$ ،  $C_p = 0$  است.

در نزدیکی صفر کلوین، رابطه‌ی فوق درست نیست و جمله‌ی  $aT^3$  ایجاد می‌شود.

به شرط عدم تغییر فاز، ثابت فوق در محدوده‌های دمایی مختلف، متفاوت هستند. در نتیجه

$C_p$  در محدوده‌های دمایی تعریف می‌شود. انترال  $\int_{T_1}^{T_2} C_p dT = H_2 - H_1$ ، معین است.

$$\rightarrow H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \Delta H$$

(زیرا  $C_p = 0$ )  $\rightarrow H_1 = 0$  : اگر  $T_1 = 0^\circ K$

$$C_p = \text{const.} \rightarrow \Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$



اگر  $H_1$  را در دمای  $T_1$  داشته باشیم، می‌توانیم  $H_2$  را

بدست آوریم مگر آنکه نخواهیم  $\Delta H$  را حساب کنیم.

اگر  $T_1 = 0^\circ\text{K}$  باشد،  $H_1$  صفر خواهد شد و بدین ترتیب، مبدأ صفر مطلق است. اما این کار

مشکل دارد: در نزدیکی  $T = 0^\circ\text{K}$ ، رابطه  $C_p$  را نداریم. مثلاً در  $T = 10^\circ\text{K}$ ،  $C_p = aT^3$  است.

بعبارت دیگر باید چندین محدوده در نظر گرفت و برای هر محدوده نیز  $C_p$  مورد نظر را تعریف کرد.

در نتیجه نیاز به یک مبدأ مناسب داریم. بنا بر این حالت استاندارد را تعریف می‌کنیم. هم چنین مواد

دارای آلوتروپ‌های مختلفی هستند و در نتیجه حالت استاندارد برایشان فرق می‌کند. اما حالت

استاندارد را بطور تعریف می‌کنیم: پایدارترین حالت ماده در دمای مشخص و فشار یک جو یا

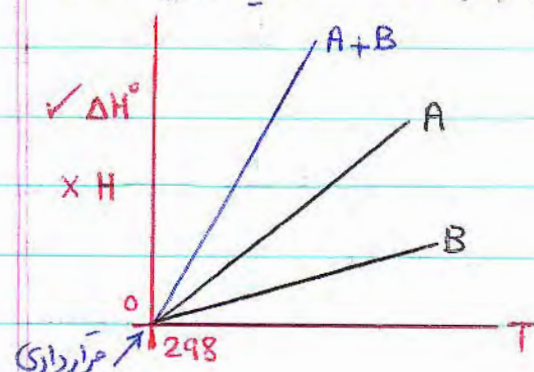
1 atm. (فشار ثابت است به  $C_p$  داریم)

همه مواد در هر دمای دارای آنتالپی می‌باشند. (گرما، حرارت) برای مواد یا اجزای حاصل

آنتالپی را در  $T_1 = 298^\circ\text{K}$  و فشار 1 atm، صفر در نظر می‌گیریم. (بطور قراردادی) تا آنتالپی در

دماهای دیگر، بصورت نسبی درست آید. اگر ماده حاصل نباشد، آنتالپی آن صفر نیست. زیرا خودش

از چند جزء حاصل تشکیل شده است و یک گرمایی آزاد یا جذب شده است. و این گرما یا  $\Delta H$  را



می‌توان درست آورد. فرض:  $C_p$  ثابت است.

اگر گازهای A و B با هم واکنش ندهند، برای

A+B، جمع نمودارهای A و B را داریم.