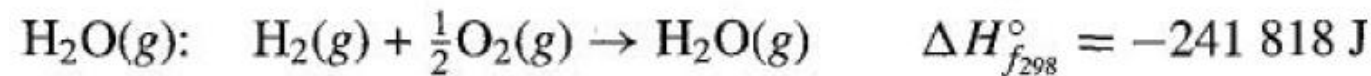
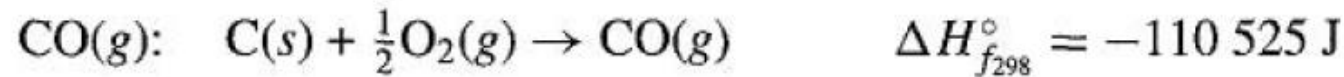
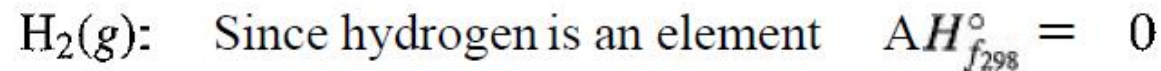
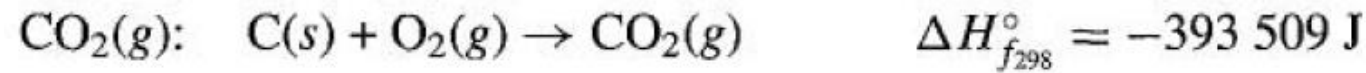


به نام خدا

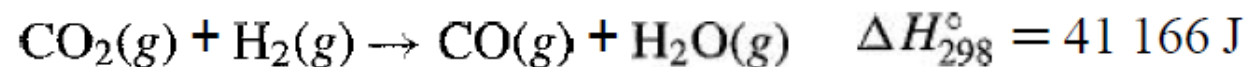
ترمودینامیک مهندسی شیمی

جلسه هجدهم

واکنش معکوس جابجایی آب-گاز (reverse water gas shift or RWGS) را در نظر بگیرید. $\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$

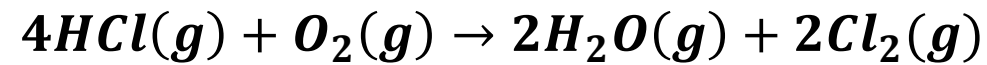


* اگر واکنشی بصورت معکوس نوشته شود گرمای استاندارد تشکیل با علامت مخالف نوشته خواهد شد.



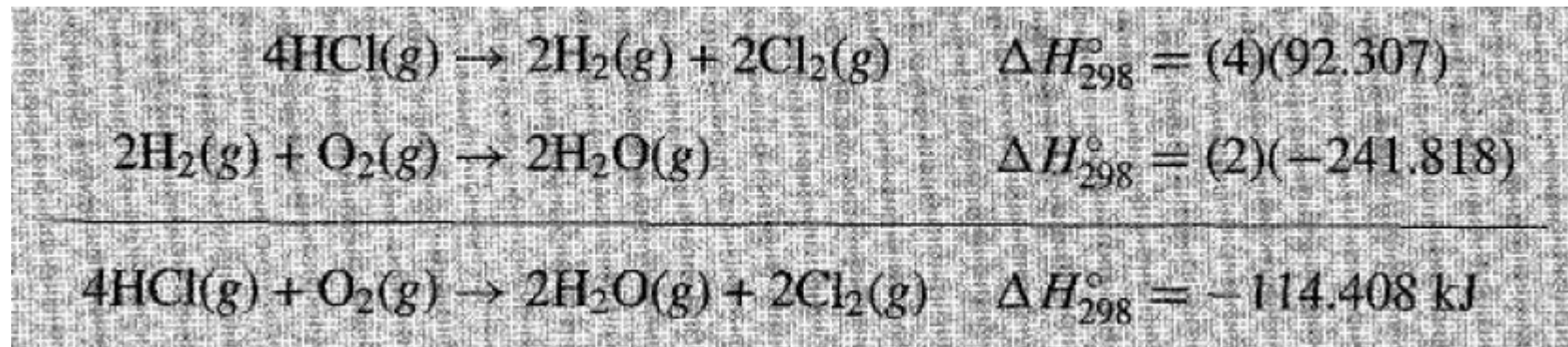
* در خواندن گرمای تشکیل از جدول، به حالت ماده توجه شود.

مثال: گرمای واکنش استاندارد را برای واکنش زیر در 25 °C محاسبه کنید:



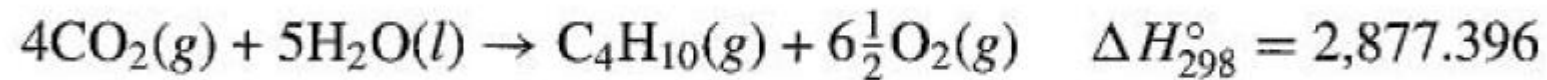
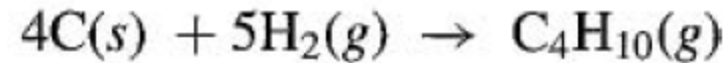
حل) گرمای تشکیل HCl و H₂O را از جدول می‌خوانیم:

$$HCl(g): -92307 J \quad H_2O(g): -241.818 J$$



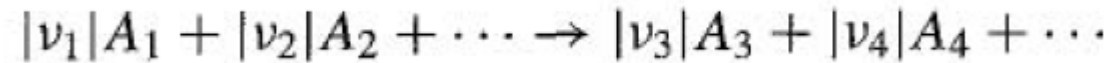
گرمای احتراق استاندارد:

واکنش احتراق واکنشی بین یک عنصر یا ترکیب و اکسیژن برای تشکیل محصولات احتراق است.

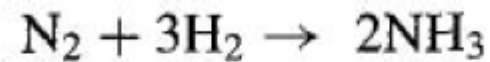


وابستگی ΔH° به دما:

واکنش شیمیایی زیر را در نظر بگیرید که در آن A_i فرمول‌های شیمیایی و ν_i ضرایب استوکیومتری می‌باشند.



طبق قرارداد علامت ν_i برای مواد واکنش‌دهنده با علامت منفی و برای محصولات با علامت مثبت در نظر گرفته می‌شود.



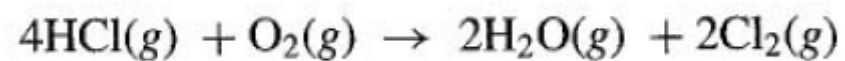
اعداد استوکیومتری $\nu_{\text{N}_2} = -1 \quad \nu_{\text{H}_2} = -3 \quad \nu_{\text{NH}_3} = 2$

گرمای واکنش استاندارد:

$$\Delta H^\circ \equiv \sum_i \nu_i H_i^\circ$$


H_i° : آنتالپی جزء i در حالت استاندارد

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{fi}^\circ \quad \longrightarrow \quad \Delta H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{fi}^\circ$$



$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_{f\text{H}_2\text{O}}^\circ - 4\Delta H_{f\text{HCl}}^\circ$$

جدول آنتالپی تشکیل استاندارد


$$\Delta H_{298}^\circ = (2)(-241\,818) - (4)(-92\,307) = -114\,408 \text{ J or } 114.408 \text{ kJ}$$

مجموع گیری برای تمام محصولات و واکنش دهنده ها

برای جزء i $dH_i^\circ = C_{P_i}^\circ dT$ $\longrightarrow \sum v_i dH_i^\circ = \sum v_i C_{P_i}^\circ dT$

$\longrightarrow \sum_i d(v_i H_i^\circ) = d \underbrace{\sum_i v_i H_i^\circ}_{\text{گرمای واکنش استاندارد}} = \sum_i v_i C_{P_i}^\circ dT$ و $\Delta C_P^\circ \equiv \sum_i v_i C_{P_i}^\circ$ $\longrightarrow \boxed{d \Delta H^\circ = \Delta C_P^\circ dT}$

گرمای واکنش استاندارد

انتگرال گیری

$\longrightarrow \Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \underbrace{\frac{\Delta C_P^\circ}{R}}_{(*)} dT$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT = (\Delta A) T_0 (\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right)$$

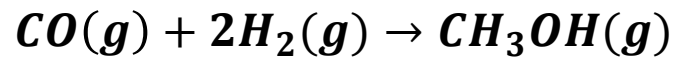
$$\Delta A \equiv \sum_i \nu_i A_i \quad \Delta B \equiv \sum_i \nu_i B_i \quad \Delta C \equiv \sum_i \nu_i C_i \quad \Delta D \equiv \sum_i \nu_i D_i$$

از قبل داشتیم

$$\frac{\langle \Delta C_P^\circ \rangle_H}{R} = \Delta A + \frac{\Delta B}{2} T_0 (\tau + 1) + \frac{\Delta C}{3} T_0^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{\Delta D}{\tau T_0^2}$$

$$(*) \quad \longrightarrow \quad \Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \langle \Delta C_P^\circ \rangle_H (T - T_0)$$

مثال ۴-۶: گرمای واکنش استاندارد تولید متانول در $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ را محاسبه کنید.



داده‌های گرمای تشکیل اجزا را از جدول ج-۴ میخوانیم.

$$\Delta H^{\circ}_O = \Delta H^{\circ}_{298} = -200.660 - (-110.525) = -90.135 \text{ kJ mol}^{-1}$$

پارامترهای معادله ظرفیت گرمایی را از جدول ج-۱ میخوانیم

| i | ν_i | A | $10^3 B$ | $10^6 C$ | $10^{-5} D$ |
|------------------------|---------|-------|----------|----------|-------------|
| CH_3OH | 1 | 2.211 | 12.216 | -3.450 | 0.000 |
| CO | -1 | 3.376 | 0.557 | 0.000 | -0.031 |
| H_2 | -2 | 3.249 | 0.422 | 0.000 | 0.083 |

$$\Delta A = (1)(2.211) + (-1)(3.376) + (-2)(3.249) = -7.663$$

$$\Delta B = 10.815 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -3.450 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = -0.135 \times 10^5$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^{\circ}}{R} dT = (\Delta A)T_0(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2}T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3}T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad \begin{matrix} T=1073.15 \text{ K} \\ \underline{\underline{-1615.5 \text{ K}}} \end{matrix}$$



$$\Delta H^{\circ} = -90.135 + 8.314[(-1615.5)/(10^3)] = -103.566 \text{ kJ}$$