

در این دستگاه واکنش شیمیایی مورد نظر درون ظرف محکم فولادی با حجم ثابت به نام بمب انجام می‌شود. اگر این واکنش از نوع سوختن باشد، گاز اکسیژن را با فشار نزدیک به  $3 \text{ atm}$  در آن وارد می‌کنند.

این بمب درون یک حمام آب که پیوسته در حال به هم خوردن است، جای دارد. به مجموعه بمب و حمام آب پیرامون آن، گرماسنج بمبی می‌گویند. این مجموعه با دیواره‌های مناسبی عایق بندی شده است. دماسنج موجود در آن، تغییر دمای آب را پس از انجام واکنش نشان می‌دهد ( $\Delta T$ ). با معلوم بودن ظرفیت گرمایی (C) گرماسنج می‌توان گرمای آزاد شده از واکنش را محاسبه کرد. توجه کنید با این که نام دستگاه گرماسنج است؛ اما نمی‌تواند گرمای آزاد شده از واکنش را اندازه‌گیری کند؛ بلکه با استفاده از تغییر دما و ظرفیت گرمایی گرماسنج می‌توان گرما را محاسبه کرد.

یکی از راه‌های تعیین ظرفیت گرمایی این گرماسنج‌ها، عبور دادن یک جریان الکتریکی در زمان معینی از درون گرمکن الکتریکی است که در گرماسنج کار گذاشته می‌شود. با اندازه‌گیری افزایش دما و محاسبه کار الکتریکی انجام شده، می‌توان ظرفیت گرمایی گرماسنج را به دست آورد.

برای نمونه اگر جریان  $3/0$  آمپری از یک منبع  $12/0$  ولتی برای  $1000 \text{ s}$  به درون گرماسنج راه یابد و دمای آن به اندازه  $5/5 \text{ K}$  بالا رود، ظرفیت گرمایی گرماسنج برابر است با:

$$w = I \cdot V \cdot t = (3/0 \text{ A}) \times (12 \text{ V}) \times (1000 \text{ s}) = 36000 \text{ J}$$

$$1 \text{ C} \cdot V = 1 \text{ J} \quad \text{و} \quad (\text{کولن}) \cdot 1 \text{ A} \cdot \text{s} = 1 \text{ C}$$

این مقدار کار الکتریکی در گرماسنج به گرما تبدیل شده و باعث افزایش دمای آن شده است؛

از این رو:

$$q = C \Delta T \rightarrow C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{36 \text{ kJ}}{6/5 \text{ K}} \approx 6/5 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

در سال‌های دهه  $1860$  برتلوکه به شیمی علاقه‌مند شده بود، با ابداع و ساخت یک گرماسنج به اندازه‌گیری گرمای واکنش‌های شیمیایی پرداخت. او گرمای صدها واکنش شیمیایی را با دقت اندازه‌گیری کرد. این در حالی بود که یک شیمیدان دانمارکی به نام تامسن ( $1909 - 1826$ ) نیز به طور مستقل به اندازه‌گیری گرمای واکنش‌های شیمیایی پرداخت. جالب این که هر دو در واکنش‌های یکسان به نتایج یکسانی دست یافته بودند. برتلو آن چنان شیفته گرمای واکنش‌های شیمیایی شده بود که به تعمیم نادرستی دست زد! او گفت: گرماده بودن یک واکنش شیمیایی ملاک انجام خود به خودی آن است و هر واکنش گرماگیر، خود به خود انجام نخواهد شد!

اگر در این گرماسنج ۱/۶ g نفتالن ( $C_{10}H_8 \approx 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) به طور کامل بسوزد و افزایش دما برابر با  $10^\circ\text{K}$  باشد، آنتالپی سوختن کامل نفتالن به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$q_v = C\Delta T = 6/5 \text{ kJ K}^{-1} \times 10^\circ\text{K} = 65 \text{ kJ}$$

توجه کنید که گرمای آزاد شده باید با علامت منفی نشان داده شود. ارزش سوختن نفتالن برابر

است با:

$$-65 \text{ kJ} \div 1/6 \text{ g} = -40/29 \text{ kJ g}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{سوختن}} = 40/29 \text{ kJ g}^{-1} \times \frac{128 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \approx -5157/0 \text{ kJ/mol}$$

یک نمونه گرماسنج که برای اندازه‌گیری گرمای واکنش در فشار ثابت به کار می‌رود، گرماسنج

لیوانی است (شکل ۲۵).



شکل ۲۵- گرماسنج لیوانی

از اندازه‌گیری گرمای واکنش در گرماسنج لیوانی ( $q_p$ ) و گرماسنج بمبی ( $q_v$ ) و مقایسه آنها

درمی‌یابیم که:

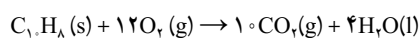
(آ) چون گرمای یک واکنش به شرایط انجام آن بستگی دارد،  $q_p$  و  $q_v$  با یکدیگر تفاوت دارند و

این تفاوت وابسته به تغییر مول‌های گازی در واکنش است.

(ب) سادگی و در دسترس بودن گرماسنج لیوانی نشان می‌دهد که اندازه‌گیری  $q_p$  (یا  $\Delta H$ ) به

مراتب آسان‌تر از  $q_v$  (یا  $\Delta E$ ) است.

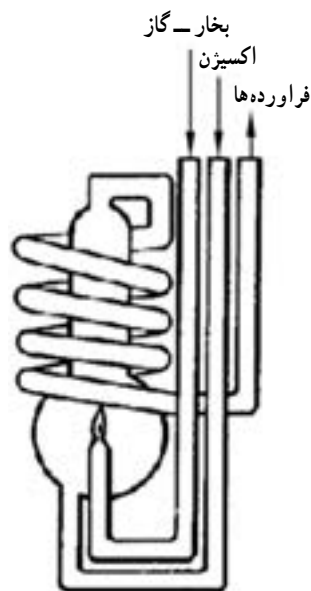
\* بر اساس معادله واکنش سوختن کامل نفتالن با فرض این که گازها رفتار ایده‌آل داشته باشند،



می‌توان سوختن  $\Delta H$  را از رابطه  $\Delta H = \Delta E + RT\Delta n(g)$  به دست آورد.

برای اندازه‌گیری گرمای واکنش‌هایی که تغییر حجم آشکاری ندارند، گرماسنج لیوانی مناسب است. این گرماسنج برای تعیین گرمای واکنش‌هایی که منجر به تولید فراورده‌های گازی می‌شود، به کار نمی‌رود.

پ) تفاوت  $q_p$  و  $q_v$  برای یک واکنش معین، تابع مسیر بودن گرما را نشان می‌دهد. گرماسنج دیگری که با استفاده از آن گرمای واکنش را در فشار ثابت به طور دقیق اندازه‌گیری می‌کنند، گرماسنج شعله‌ای آدیاباتیک (شکل ۲۶) است. قسمت اصلی این گرماسنج در یک حمام آبی است که پیوسته به هم زده می‌شود. با سوزاندن کامل مقدار معینی واکنش دهنده در محل تشکیل شعله، افزایش دما اندازه‌گیری می‌شود.



شکل ۲۶- گرماسنج شعله‌ای با فشار ثابت، شامل دستگاه بالا است که در یک حمام آب در حال به هم خوردن است. با عبور مقدار معینی ماده از درون شعله، احتراق انجام و افزایش دما اندازه‌گیری می‌شود.

پاسخ «فکر کنید» صفحه ۵۹

با استفاده از گرماسنج بمبی  $\Delta E = q_v$  و با استفاده از گرماسنج لیوانی  $\Delta H = q_p$  اندازه‌گیری

می‌شود.