گرمای نهان ذوب و گرمای ویژه آب

لیانکزی ما و فنگ‌لی
ترجمه: حسین محمدی
دبیر فیزیک استان مرکزی، شهرستان ساوه[1]

چکیده

انرژی‌های درونی آب و یخ صفر درجهٔ سلسیوس با توجه به درجهٔ آزادی مولکول‌ها بررسی و گرمای نهان ذوب آب محاسبه شده است که سازگاری خوبی با مقدار واقعی دارد. با همین روش، گرمای نهان ذوب آمونیاک و متانول نیز محاسبه شده‌اند. نتایج سازگاری قابل قبولی با مقادیر واقعی دارند. این راه‌حل ساده می‌تواند گرمای ویژهٔ آب، محلول آمونیاک و متانول را در اختیار بگذارد. این نتایج نیز سازگاری خوبی با داده‌های شناخته شده دارند.

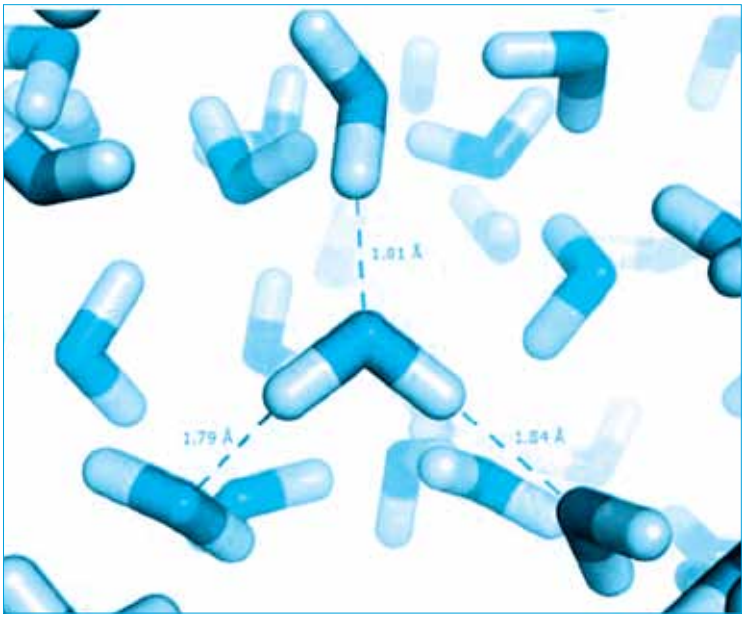
کلیدواژه‌ها: درجه آزادی، گرمای نهان، گرمای ویژه، آب، یخ

مقدمه

آب پانزده نوع جامد بلوری شناخته شده دارد که همهٔ آن‌ها یخ نامیده می‌شوند اما در این مقاله منظورمان از یخ، حالتی است که آب در فشار یک اتمسفر تا زیر دمای $0^{\circ}C$ سرد شده و به یخ تبدیل شده است. در دمای $0^{\circ}C$ و فشار یک اتمسفر چگالی آب $0/9998\ g/cm^3$ و چگالی یخ برابر $0/9162\ g/cm^3$ است[1]. در اینجا این پرسش مطرح می‌شود که کدام‌یک از آب $0^{\circ}C$ و یخ $0^{\circ}C$ انرژی درونی بالاتری دارد. چون دمای مشابهی دارند، مولکول‌هایشان نیز باید دارای انرژی جنبشی مشابه باشند. بنابراین به نظر می‌رسد که ما باید انرژی‌های پتانسیل بین مولکول‌ها را مقایسه کنیم. برای پرسش مطرح شده، دو پاسخ وجود دارد: ۱) آب دارای انرژی درونی بیشتری است؛ زیرا گرمای نهان ذوب آن $L_F = 33/5\times10^4\ J/kg$ است [2]. یعنی برای تبدیل یک کیلوگرم یخ $0^{\circ}C$ به آب $0^{\circ}C$ به $33/5\times10^4$ ژول گرما نیاز داریم (می‌توانیم کار انجام شده هنگام انبساط حجم که تقریباً $9J$ است را در نظر نگیریم). ۲) یخ دارای انرژی درونی بیشتری است؛ چون چگالی آن کمتر است، بنابراین، فاصله بین مولکول‌ها بیشتر است که نتیجه‌اش انرژی پتانسیل بیشتر است. البته جواب دوم با عقل سلیم سازگار نیست اما چگونه می‌توان این تناقض را توضیح داد؟

درجهٔ آزادی حرکت مولکول‌ها

می‌دانیم که مهم‌ترین تفاوت انرژی درونی آب و یخ $0^{\circ}C$ ناشی از تغییر درجهٔ آزادی مولکول‌هاست. اجازه بدهید تا گرمای نهان ذوب آب را با توجه به قضیهٔ همپاری[2] برآورد کنیم. مولکول یخ فقط می‌تواند ارتعاش کند؛ بنابراین، تنها ۳ درجه آزادی دارد. در حالی‌که مولکول آب علاوه بر این می‌تواند در فضا حرکت کند (حرکت انتقالی) و بچرخد؛ پس، ۶ درجه



شکل ۱. مولکول‌های آب ــ خط‌چین‌های متصل به مولکول مرکز شکل، پیوندهای هیدروژنی را نشان می‌دهند.

آزادی بیشتر دارد. بنابراین، یک مول آب $0^{\circ}C$ باید $3RT$ انرژی بیشتر از یک مول یخ $0^{\circ}C$ داشته باشد. برای یک کیلوگرم آب این اختلاف انرژی برابر است با:

$$\frac{1}{18\times10^{-3}}(3\times8/31\times273)=37/8\times10^{4}\ J/kg$$

که سازگاری خوبی با مقدار گرمای نهان ذوب واقعی $L_F=33/5\times10^{4}$ J/kg دارد. اختلاف $4/3\times10^{4}$ J/kg را می‌توان ناشی از تغییر انرژی پتانسیل میان مولکول‌ها دانست.

در واقع وقتی آب به یخ تبدیل می‌شود، پیوندهای هیدروژنی میان مولکول‌های آب تشکیل می‌شوند که مولکول‌های آب را با تأثیر کمتر و فضای بزرگ‌تر میان مولکولی مرتب می‌کنند. در شکل ۱ مولکول‌های آب و پیوندهای هیدروژنی بین آن‌ها نشان داده شده است. از این‌رو ممکن است گفته شود که برهم‌کنش میان مولکول‌های آب از جاذبه الکتروستاتیکی میان مولکولی کاتوره‌ای به جاذبهٔ دوقطبی ـ دوقطبی وان در والس ثابت که خیلی قوی‌تر است، تغییر کرده است.

بر این اساس، گرمای ویژه آب باید $9R$ باشد که $3R$ سهم ارتعاش اتم‌ها در مولکول آب، $3R$ سهم ارتعاش مولکول‌ها و $3R$ سهم چرخش و انتقال است که برابر $9R=74/79$ J/mol.K می‌شود که به مقدار واقعی $75/35$ J/mol.K نزدیک است (۲).

می‌توانیم همین روش را برای محلول آمونیاک و متانول که ساختار مولکولی مشابه آب دارند به‌کار ببریم. برای آمونیاک، گرمای نهان ذوب واقعی برابر $L_F=5/643\times10^{3}$ J/mol و نقطهٔ ذوب آن ۱۹۵K است [۳]. بنابراین، گرمای نهان ذوبش برابر است با $4/87\times10^{3}$ J/mol $=3\times8/31\times195=3RT$. خطای این عدد در مقایسه با مقدار واقعی آن تقریباً ۱۵ درصد است. اگر برای محاسبه گرمای ویژه محلول آمونیاک رابطهٔ $9R$ را که برابر با $74/79$ J/mol.K است به‌کار ببریم، سازگاری خوبی با مقدار واقعی $76/84$ J/mol.K به‌دست می‌آید.

برای متانول، گرمای نهان ذوب واقعی در دمای ۱۷۶K برابر $L_F=3/215\times10^{3}$ J/mol است و بنابراین، گرمای نهان ذوبش با توجه به رابطه برابر است با $3RT=4/388\times10^{3}$ J/mol که در مقایسه با مقدار واقعی‌اش حدود ۳۱ درصد خطا دارد. با مقایسهٔ $9R$ با گرمای ویژه واقعی متانول مایع که برابر $81/08$ J/mol.K است [۴]، متوجه می‌شویم که مقدار $74/79$ J/mol.K تقریباً برابر با آن است.

نتیجه‌گیری

فکر می‌کنیم تغییر درجهٔ آزادی نقش مهمی در تغییر حالت دارد و بیشتر گرمای لازم برای ذوب، صرف برانگیختن درجه‌های آزادی بیشتر می‌شود.

پی‌نوشت

۱. دبیر فیزیک اداره کل آموزش‌وپرورش استان مرکزی، شهرستان ساوه، منطقهٔ نوبران ـ فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد فیزیک اتمی و مولکولی از دانشگاه علم و صنعت ایران

2. equipartition theorem

منبع

Lat. Am. J. Phys. Educ. Vol. 2, No. 3, Sept. 2008 http://www.journal.lapen.org.mx

مراجع

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Ice, Characteristics, looked up on 6/07/08.
2. Walker, J., Physics, 3rd edition, Chap. 17, (Benjamin-Cummings Publishing Company, USA, 2007).
3. http://www.engineeringtoolbox.com/ammoniad_971.html; looked up on 6/07/08 and private communication with Dr. P. T. Eubank, Department of Chemical Engineering, Texas A&M university, College Station, TX 77843-3122.
4. http://www.biodiesel.org/pdf_files/Methanol_Handling_Guide.pdf; looked up on 6/07/08. Also, private Communication with Dr. P. T. Eubank.