



احتراق

ایروین گلسمن ریچارد ا. یتر نیک ج. گلوماگ

ترجمه

دکتر عباس خوشحال وحید محمدی نورالدین وند

سرور مزرعه

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه ملی، که یک واجب دینی است.^۱

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه مطالعه هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

۱. پیام مقام معظم رهبری به مناسبت آغاز هفته کتاب ۷۲/۱۰/۴

سوره‌ای که بر آن فرستاده عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «إِقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار ۱

مقدمه ۱

فصل اول. ترمودینامیک شیمیایی و دمای شعله ۱

۱-۱ مقدمه ۱

۱-۲ گرمای واکنش و گرمای تشکیل ۱

۱-۳ انرژی آزاد و ثابت تعادل ۱۱

۱-۴ محاسبات دمای شعله ۲۰

۱-۴-۱ تحلیل و بررسی ۲۰

۱-۴-۲ ملاحظات عملی ۲۷

۵-۱ ترمودینامیک احتراق مادون صوت و مافوق صوت ۳۹

۵-۱-۱ مقایسه ها ۳۹

۵-۱-۲ ملاحظات فشار ساکن ۴۰

مسائل فصل اول ۴۴

مراجع فصل اول ۵۰

فصل دوم. سینتیک شیمیایی ۵۳

۲-۱ مقدمه ۵۳

۲-۲ سرعت واکنش ها و وابستگی آن ها به دما ۵۳

۲-۲-۱ رابطه سرعت آرنیوس ۵۵

۲-۲-۲ نظریه های حالت گذار و حالت ترکیب مجدد (بازسازی) ۵۹

۲-۳ واکنش های وابسته به هم ۶۴

۴-۲ واکنش‌های زنجیره‌ای	۶۵
۵-۲ واکنش‌های شبه درجه اول و محدوده منحرف شدن	۷۰
۶-۲ فرض تعادل جزئی	۷۳
۷-۲ تأثیر فشار در تبدیل کسری	۷۵
۸-۲ سینتیک شیمیایی مکانیسم‌های واکنش گسترده	۷۵
۸-۲-۱ روش بررسی حساسیت	۷۷
۸-۲-۲ تحلیل سرعت تولید	۷۹
۸-۲-۳ سیستم‌های واکنش‌دهنده شیمیایی و حرارتی جفت شده	۸۰
۸-۲-۴ ساده کردن مکانیسم	۸۲
مسائل فصل دوم	۸۳
مراجع فصل دوم	۸۷
فصل سوم. انفجار ضربه‌ای	۹۱
۱-۳ مقدمه	۹۱
۱-۳-۱ شعله‌های پیش‌آمیخته و نفوذی	۹۱
۱-۳-۲ انفجار، اشتعال و انفجار ضربه‌ای	۹۲
۱-۳-۳ آغاز انفجار ضربه‌ای	۹۳
۲-۳ پدیده انفجار ضربه‌ای	۹۵
۳-۳ روابط هوگونیوت و نظریه هیدرودینامیکی انفجار ضربه‌ای	۹۷
۱-۳-۳-۱ رسم نمودار هوگونیوت و یگانگی نقطه (C-J)	۹۸
۲-۳-۳-۲ تعیین سرعت صوت در گازهای سوخته برای شرایط بالاتر از نقطه C-J	۱۰۹
۱-۲-۳-۳-۱ تغییرات آنتروپی در امتداد منحنی هوگونیوت	۱۰۹
۲-۳-۳-۳ حالت تقعر منحنی هوگونیوت	۱۱۱
۳-۲-۳-۳ سرعت گاز سوخته	۱۱۳
۳-۳-۳ محاسبه سرعت انفجار ضربه‌ای	۱۱۶
۴-۳ مقایسه محاسبات سرعت انفجار ضربه‌ای با نتایج عملی	۱۲۰
۵-۳ ساختار ZND امواج انفجار ضربه‌ای	۱۲۹
۶-۳ ساختار جبهه انفجار ضربه‌ای سلولی و دیگر پارامترهای پدیده انفجار ضربه‌ای	۱۳۳
۱-۶-۳ جبهه انفجار ضربه‌ای سلولی	۱۳۳
۲-۶-۳ پارامترهای دینامیکی انفجار ضربه‌ای	۱۳۸
۳-۶-۳ محدوده انفجار ضربه‌ای	۱۴۰
۷-۳ انفجارهای ضربه در محیط غیرگازی	۱۴۴
مسائل فصل سوم	۱۴۵
مراجع فصل سوم	۱۴۷
فصل چهارم. شعله‌های نفوذی	۱۴۹
۱-۴ مقدمه	۱۴۹

۱۵۰	۲-۴ جت‌های سوخت گازی
۱۵۰	۱-۲-۴ پیدایش
۱۵۵	۲-۲-۴ ساختار
۱۵۸	۳-۲-۴ ملاحظات نظری
۱۶۳	۴-۲-۴ روش برک-شومان
۱۷۲	۵-۲-۴ قانون بقای اسکالری و کسر مخلوط
۱۷۴	۶-۲-۴ جت‌های سوختی متلاطم
۱۷۶	۳-۴ سوزاندن فازهای کندانسه
۱۷۸	۱-۳-۴ ملاحظات کلی سوختن جرمی و ضریب تبخیر
۱۸۳	۲-۳-۴ قطره‌های سوخت در محیط‌های ساکن
۱۸۶	۱-۲-۳-۴ انتقال جرم و حرارت بدون واکنش شیمیایی (تبخیر): عدد انتقال B
۱۹۴	۲-۲-۳-۴ انتقال گرما و جرم بر اثر واکنش شیمیایی (نرخ سوختن قطره)
۲۰۸	۳-۲-۳-۴ تصحیح عبارت سرعت سوختن جرم
۲۱۴	۴-۴ سوختن ابرهای قطره
۲۱۵	۵-۴ سوختن در محیط‌های جابه‌جایی
۲۱۵	۱-۵-۴ حالت لایه ساکن
۲۱۸	۲-۵-۴ سطح با احتراق طولی
۲۲۱	۳-۵-۴ حالت قطره جاری
۲۲۳	۴-۵-۴ سرعت سوختن پلاستیک‌ها: آثار تشعشع و فرض B کوچک
۲۲۶	مسائل فصل چهارم
۲۲۹	مراجع فصل چهارم

۲۳۱	پیوست‌ها
۲۳۱	پیوست الف. داده‌های ترموشیمیایی و ضرایب معادله بقا
۳۳۵	پیوست ب. دماهای شعله آدیاباتیک هیدروکربن‌ها
۳۳۸	پیوست پ. ثوابت ویژه سرعت واکنش
۳۶۶	پیوست ت. انرژی شکسته شدن پیوند هیدروکربن‌ها
۳۷۵	پیوست ث. محدوده‌های قابل اشتعال در هوا
۳۸۳	پیوست ج. سرعت‌های شعله لایه‌ای
۳۸۹	پیوست چ. داده‌های دمای اشتعال خودبخودی
۴۰۵	پیوست ح. حداقل انرژی جرقه اشتعال و فواصل خاموش شدن
۴۰۷	پیوست خ. برنامه‌های مورد استفاده برای سینتیک احتراق

پیشگفتار

کتاب پیش رو جلد اول از دو جلد کتاب احتراق است که فصل‌بندی آن براساس ضوابط دانشگاه پیام نور و با هدف در اختیار قرار دادن آن برای دانشجویان مهندسی شیمی و نفت ترجمه و تدوین شده است؛ در این جلد سعی بر این بوده تا مفاهیم و عبارات به صورت شفاف، ساده و روان بیان شوند تا مطالعه‌کنندگان و دانشجویان گرامی با مشکلی در پی بردن به مفاهیم آن مواجه نشوند. با این وجود، در جهت رفع نواقص احتمالی و بهبود هرچه بیشتر کتاب، در انتظار راهنمایی‌ها و پیشنهادهای ارزشمند خوانندگان گرامی هستیم.

در پایان این کتاب را به تمامی اساتید و معلمینی که از آن‌ها آموخته‌ایم، به تمامی مهندسین و متخصصینی که دست‌اندرکار صنایع نفت و گاز کشور هستند و به کلیه دانشجویان رشته‌های مهندسی شیمی و نفت و علاقه‌مندان به صنایع نفت و گاز تقدیم می‌کنیم.

مترجمین

مقدمه

در ویرایش پنجم کتاب احتراق، رویکرد کلی جهت استطاعت دانشجویان و طرز کار حرفه‌ای با اصول اولیه فیزیکی و شیمیایی احتراق نسبت به ویرایش قبلی کتاب تغییری نکرده است. همچنین بر روشن ساختن مفاهیم به روشی ماهرانه و براساس بینش فیزیکی جهت درک آن‌ها تأکید شده است. امید است ویرایش حاضر برای تحریک خواننده به تفکر، آموختن و قدرت یافتن در راستای استفاده از مواد و تقویت درک آیندگان، تحقیقات علمی و رشد و توسعه تلاش‌ها دنبال شود.

ویرایش پنجم کتاب حاضر مشابه ویرایش چهارم است. با این حال، ویرایش فعلی حاوی بخش‌های جدید و دیگر اضافات بوده، و بسیاری از پیوست‌هایی که هسته اصلاحات مهم‌اند خلاصه شده‌اند. بخش‌های جدید این ویرایش شامل بخش‌هایی در سینتیک واکنش‌ها و شیمی دما پایین سوخت‌های زیستی، احتراق کاتالیزوری، احتراق نانو مواد، حلقه شیمیایی، و مفهوم کسر مخلوط است. مراجع و مسائل اضافه شده در انتهای فصل‌ها ارائه شده‌اند. علاوه بر این، تغییر و تبدیلات مهمی در سراسر متن به منظور درک بهتر برخی مؤلفه‌های احتراق، درج شده‌اند. این موارد جدید و سایر اضافات مهم در فهرست محتویات جداول فهرست شده‌اند.

Irvin Glassman

Richard A. Yetter

Nick G. Glumac

فصل اول

ترمودینامیک شیمیایی و دمای شعله

۱-۱ مقدمه

تبادل دمایی و ترکیب محصول، پارامترهای ضروری در ارزیابی سیستم‌های احتراق (سوختن) هستند. اگر تمام گرما صرفاً جهت افزایش دمای محصول استفاده شود، این دما، دمای شعله آدیاباتیک خوانده می‌شود. به دلیل اهمیت دما و ترکیب گاز در ملاحظات احتراق بهتر است به بررسی جنبه‌های ویژه در مورد ترمودینامیک شیمیایی که با این موضوعات مقابله می‌کند، بپردازیم.

۱-۲ گرمای واکنش و گرمای تشکیل

همه واکنش‌های شیمیایی همراه با یک جذب یا انرژی هستند، که معمولاً آن را به صورت گرما نشان می‌دهند. ممکن است برای تعیین این مقدار گرما و دما و ترکیب محصول از اصول خاصی استفاده شود. داده‌های اسپکتروسکوپی و محاسبات آماری اجازه تعیین یک انرژی داخلی برای ماده را می‌دهند. آشکار است، انرژی داخلی ماده وابسته به دما، فشار و حالت ماده بوده و مستقل از مسیری است که پایداری در آن به دست می‌آید. به این ترتیب، تغییر در انرژی داخلی ΔE یک سیستم در نتیجه هرگونه تغییر فیزیکی یا شیمیایی واکنش تنها به حالت ابتدایی و انتهایی سیستم بستگی دارد، و بدون در نظر گرفتن اینکه آیا انرژی به عنوان گرما یا کار ظاهر خواهد شد، کل انرژی درونی یکسان خواهد بود.

اگر پیشرفت واکنش جاری با تغییرات ناچیز در انرژی جنبشی (سینتیک) و انرژی پتانسیل بوده و شامل هیچ نوع کاری فراتر از آنچه برای جریان است، نباشد، گرمای اضافه شده به صورت زیر برابر افزایش آنتالپی سیستم خواهد بود.

$$Q = \Delta H$$

در اینجا، Q گرمای اضافه شده و H نیز آنتالپی خوانده می‌شود. برای پیشرفت یک واکنش غیرجاری در فشار ثابت، گرمای اضافه شده برابر همان افزایش آنتالپی است.

$$Q_p = \Delta H$$

و اگر گرما آزاد شود:

$$Q_p = -\Delta H$$

بیشتر محاسبات ترموشیمیایی برای سیستم‌های ترمودینامیکی بسته هستند، و استوکیومتری بهترین معرفی‌کننده برای شرایط مقادیر مولی است. در برخورد با مشکلات جریان تراکم‌پذیر، کار با سیستم ترمودینامیکی باز که در آن مقادیر جرمی به کار برده می‌شوند، ضروری به نظر می‌رسد. به طور کلی، در این متن نمادهای بزرگ برای مقادیر مولی و نمادهای کوچک برای مقادیر جرمی استفاده می‌شوند.

یکی از مهم‌ترین حقایق ترمودینامیکی برای شناخت یک واکنش شیمیایی معین، تغییر در انرژی یا حرارت محتوای وابسته به واکنش در برخی دماهای مشخص شده است، که در آن هر یک از واکنش‌دهنده‌ها یا فراورده‌ها در حالت استاندارد مناسب قرار دارند. این تغییر به عنوان آنتالپی واکنش یا گرمای واکنش در دمای مشخص شناخته شده است.

حالت استاندارد به این معنی است، که برای هر وضعیتی، یک حالت مرجع وجود دارد. حالت مرجع استاندارد ترمودینامیکی برای گازها در حالت گاز ایده‌آل در فشار محیطی و هر دمایی است. حالت گازهای ایده‌آل در مورد مولکول‌های جدا از هم که هیچ گونه فعل و انفعالی ندارند و تابع معادله حالت گاز خاص باشند، به کار برده می‌شود. حالت مرجع استاندارد برای مایعات خالص و جامدات در دمای داده شده، حالت واقعی مواد در فشار یک اتمسفر است. همان گونه که در فصل ۹ بحث می‌شود، شناخت این تعریف از مشخصات حالت مرجع استاندارد هنگامی که در مورد احتراق حرارت بالا که شامل ترکیب محصول و کسر مولی قابل توجه فاز چگال مانند اکسید فلز باشد، بسیار مهم است.

نماد ترمودینامیکی که خواص مواد را در حالت استاندارد ارائه می‌دهد در دمای داده شده نوشته می‌شود، برای مثال: E_T° ، H_T° و غیره. بالانویس ° حالت استاندارد و پایین‌نویس T ، دما را مشخص می‌کند. محاسبات مکانیک آماری در واقع نشان می‌دهد،

که تعیین $E_T - E_0$ محتوای انرژی براساس دما است و به محتوای انرژی در $^{\circ}K$ اشاره دارد. برای یک مول در حالت گاز ایده‌آل داریم:

$$PV = RT \quad (1-1)$$

$$H^{\circ} = E^{\circ} + (PV)^{\circ} = E^{\circ} + RT \quad (2-1)$$

که در $^{\circ}K$ می‌شود:

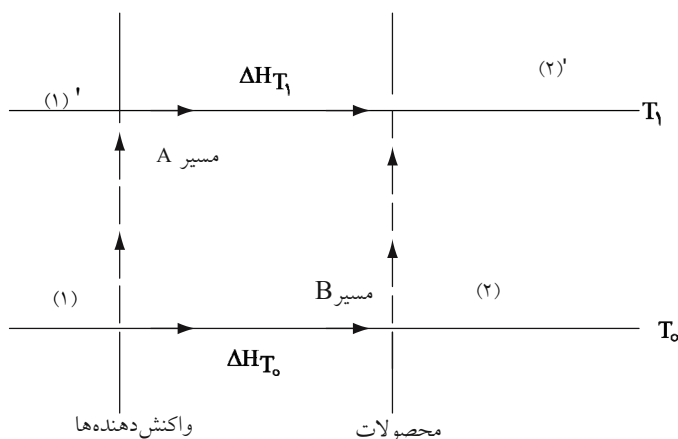
$$H_0^{\circ} = E_0^{\circ} \quad (3-1)$$

بنابراین، محتوای حرارتی در هر دمایی به گرما یا انرژی که در $^{\circ}K$ شناخته شده است، نسبت داده می‌شود:

$$(H^{\circ} - H_0^{\circ}) = (E^{\circ} - E_0^{\circ}) + RT = (E^{\circ} - E_0^{\circ}) + PV \quad (4-1)$$

$(E^{\circ} - E_0^{\circ})$ که از داده‌های اسپکتروسکوپی تعیین می‌شود، در واقع، انرژی داخلی (چرخشی، ارتعاشی، الکترونیکی) و خارجی (انتقالی) درجه آزادی مولکول است. آنتالپی $(H^{\circ} - H_0^{\circ})$ تنها زمانی مطرح است که با گروهی از مولکول‌ها به‌عنوان مثال: یک مول، سروکار داریم؛ بنابراین، این توانایی گروهی از مولکول‌های دارای انرژی درونی برای انجام کار PV است، به این معنا که یک مولکول تنها می‌تواند دارای انرژی درونی باشد، اما نمی‌تواند دارای آنتالپی باشد. همان‌گونه که ذکر شد، استفاده از نمادهای کوچک دلالت بر مقدار جرمی دارد. چون حرارت شعله برای سیستم ترمودینامیکی بسته جرم ثابت محاسبه می‌شود و بقای مولی ضروری نیست، کار براساس مولار بسیار راحت‌تر است. در انتشار شعله یا جریان‌های واکنشی نازل، جرم تا عبور از مرز سیستم حفاظت می‌شود: بنابراین، وقتی این سیستم در نظر گرفته شود، براساس هر واحد جرمی از خواص شیمیایی حرارتی برای یک راه‌حل مناسب استفاده می‌شود.

از تعریف گرمای واکنش، Q_p وابسته به T است، که در آن آنتالپی واکنش و محصولات ارزیابی شده‌اند. گرمای واکنش در دمای T_0 می‌تواند به گرمای واکنش در دمای T_1 ربط داده شود. پیکربندی واکنش که در شکل ۱-۱ نمایش داده شده را در نظر بگیرید.



شکل ۱-۱. انرژی واکنش در دماهای پایه متفاوت

براساس قانون اول ترمودینامیک، تغییر در انرژی مواد واکنش دهنده در دمای T_0 به فراورده‌ها در دمای T_1 توسط هر یک از دو مسیر A یا B باید یکسان باشد. مسیر حرکت A از مواد واکنش دهنده در دمای T_0 به دمای T_1 و واکنش در T_1 اتفاق می‌افتد. در مسیر B واکنش در T_0 اتفاق می‌افتد و مسیر محصولات از T_0 به T_1 است. این انرژی یکسان بیان می‌کند، که گرمای واکنش در هر دو دمای متفاوت به صورت زیر نوشته می‌شود.

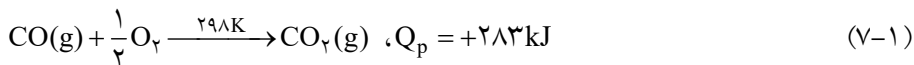
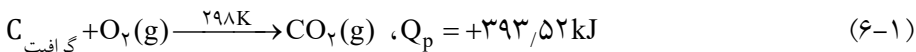
$$\left\{ \sum_j n_j [(H_{T_1}^\circ - H^\circ) - (H_{T_0}^\circ - H^\circ)]_j \right\} + \Delta H_{T_1} \quad (5-1)$$

$$= \left\{ \sum_{i \text{ محصول}} n_j [(H_{T_1}^\circ - H^\circ) - (H_{T_0}^\circ - H^\circ)]_i \right\} + \Delta H_{T_0}$$

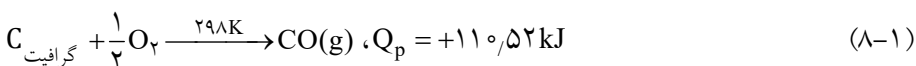
n نمایانگر تعداد مول‌ها برای فراورده‌ها با نماد i و مواد واکنش دهنده با نماد j است. هرگونه تغییرات فاز در بردارنده شرایط ظرفیت گرمایی است، پس با دانستن تغییرات انرژی ظرفیت در دماهای مختلف برای محصولات و واکنش دهنده‌ها این امکان به وجود می‌آید که گرمای واکنش در یک دما از گرمای واکنش در یک دمای واکنش دیگر محاسبه شود.

اگر گرمای واکنش در یک دمای داده شده برای دو واکنش مجزا محاسبه شده باشد، محاسبه گرمای واکنش سوم در همان دما با عبارت جبری ساده امکان‌پذیر

می‌شود. این عبارت قانون مجموع گرما خوانده می‌شود. برای مثال، واکنش (۶-۱) و (۷-۱) در یک کالریومتر در فشار ثابت به راحتی می‌تواند انجام شود.



از تفاضل این دو واکنش خواهیم داشت:



از آنجایی که مقداری از کربن نه تنها به CO بلکه به CO₂ نیز تبدیل می‌شود، تعیین افزایش گرمای واکنش به وسیله کالریومتر مشکل است (معادله ۸-۱).

البته ضروری نیست، لیست وسیعی از گرماهای واکنش برای مشخص کردن افزایش یا کاهش گرما در هر واکنش امکان پذیر شیمیایی داشته باشیم. روش راحت تر و منطقی تر این است، که لیستی از گرمای تشکیل مواد شیمیایی داشته باشیم. گرمای استاندارد تشکیل عبارت است از آنتالپی یک ماده در حالت استاندارد که به حالت استاندارد عناصر آن در همان دما بازمی‌گردد. از این تعریف واضح است، که گرمای تشکیل عناصر در حالت استاندارد خود، صفر است.

مقدار گرمای تشکیل یک ماده داده شده با توجه به عناصرش احتمالاً از گرمای یک واکنش تعیین می‌شود. لذا از واکنش کالریمتریک تبدیل (سوختن) کربن به CO₂ (معادله ۶-۱) برای گرمای تشکیل CO₂ در ۲۹۸K می‌توان نوشت:

$$(\Delta H_f^\circ)_{298, CO_2} = 393/25 \text{ kJ / mol}$$

نماد بالانویس ° برای گرمای تشکیل ΔH_f بیانگر حالت استاندارد است. همچنین عدد زیرنویس نیز بیانگر دمای پایه یا مرجع است. از مثال فوق، برای قانون مجموع گرما، گرمای تشکیل CO به شکل معادله (۸-۱) چنین آشکار است:

$$(\Delta H_f^\circ)_{298, CO} = -110/52 \text{ kJ / mol}$$

آشکار است، که با انتخاب صحیح تعداد واکنش‌هایی که باید با کالریومتر سنجیده شوند، با تعداد موادی که گرمای تشکیل آن‌ها مشخص شده است، یکسان خواهد بود.

یک نتیجه منطقی از بحث پیشین این است، که گرماهای تشکیل مواد شامل هر واکنش خاص، می‌تواند به‌صورت مستقیم از گرمای واکنش یا گرمای آزاد شده در دمای مرجع T_0 (عموماً دمای 298 K) به شرح زیر تعیین شود:

$$\Delta H_{T_0} = \sum_i n_i (\Delta H_f^\circ)_{T_0,i} - \sum_j n_j (\Delta H_f^\circ)_{T_0,j} = -Q_p \quad (9-1)$$

جداول وسیعی از گرماهای استاندارد تشکیل در دسترس هستند، اما همگی آن‌ها در یک دمای مرجع نیستند. مناسب‌ترین جداول گردآوری شده، جداول جنف (JANAF) [۱] و ان.بی.اس (NBS) [۲] هستند، که هر دو در دمای 298 K که همان دمای مرجع است قرار دارند. جداول جنف در پیوست «الف» ارائه شده‌است، در جدول ۱-۱ نیز گرمای تشکیل برخی مواد ارائه شده‌است. این جداول فقط بخش کوچکی از جنف را ارائه می‌دهند که به‌طور معمول در احتراق و برای کمک به حل مسائل این کتاب استفاده می‌شوند. قابل به ذکر است، گرچه این کتاب به‌طور کامل در حالت مرجع یعنی 298 K بسط داده شده، اما در جداول جنف ΔH برای تمام دماها ارائه شده است.

هنگامی که محصولات در دمای T_p متفاوت با دمای مرجع T_0 باشند، و واکنش‌دهنده‌ها در دمای T' متفاوت با دمای مرجع وارد سیستم واکنش شوند، گرمای واکنش به شکل زیر خواهد بود:

$$\Delta H = \sum_i n_i [\{ (H_{T_p}^\circ - H^\circ) - (H_{T_0}^\circ - H^\circ) \} + (\Delta H_f^\circ)_{T_0}]_i \quad (10-1)$$

$$- \sum_j n_j [\{ (H_{T'_0}^\circ - H^\circ) - (H_{T_0}^\circ - H^\circ) \} + (\Delta H_f^\circ)_{T_0}]_j = -Q_p \text{ (آزادشده)}$$

واکنش‌دهنده‌ها در اغلب سیستم‌ها در دمای استاندارد مرجع (298 K) وارد می‌شوند. از این رو، عبارت آنتالپی داخل براکت برای واکنش‌دهنده‌ها نادیده گرفته می‌شود (صفر می‌شود). در جدول‌بندی جداول جنف برای راحتی به جای $(H_{T_0}^\circ - H^\circ)$ از $(H_{T_0}^\circ - H_{298}^\circ)$ استفاده شده است. متأسفانه این نوع جدول‌بندی برای سیستم‌های سوخت‌های برودتی و اکسیدکننده، همانند آنچه در موشک‌ها استفاده می‌شود، قابل استفاده نیست، چرا که واکنش‌دهنده‌ها در دماهای کمتر از دمای مرجع وارد سیستم می‌شوند. در واقع، سوخت و اکسیدکننده منحصراً می‌توانند در دمایی مختلف وارد

سیستم شوند؛ بنابراین، عبارت جمع در معادله (۱-۱۰) با در نظر گرفتن تغییرات T' برای ماده Z به راحتی قابل محاسبه است.

مقادیر گرماهای تشکیل ارائه شده در جدول ۱-۱ براساس بزرگترین مقدار گرمای تشکیل مثبت مولی و آن‌ها که کمترین مقدار را دارند، منظم شده هستند. درحقیقت، این جدول شبیه نمودار انرژی پتانسیل است. چنانچه گونه‌ای از بالای نمودار با گونه‌ای از پایین آن واکنش دهد گرما آزاد خواهد شد، و سیستم موجود گرماده خواهد بود. حتی یک گونه که گرمای تشکیل منفی دارد، می‌تواند با محصولات گرمای تشکیل منفی تری نسبت به آن دارند، واکنش داده و گرما آزاد کند. از آنجایی که بعضی سوخت‌ها گرماهای تشکیل منفی دارند و محصولات زیادی با گرمای تشکیل منفی ایجاد می‌کنند، گرمای آزاد شده در این موارد می‌تواند بزرگ باشد. معادله (۱-۹) این نتایج را به خوبی نشان می‌دهد. درواقع، اولین جمع جبری در معادله (۱-۹) بسیار بزرگ‌تر از جمع جبری دوم است؛ بنابراین، ترکیب شیمیایی گونه‌های واکنشی یا سوخت است که گرما آزاد شده را به طور قابل ملاحظه تعیین می‌کند. گرمای تشکیل مولی سوخت، در بخش ۱-۴-۲ توضیح داده خواهد شد. می‌توان با گرمای تشکیل که بر مبنای یک واحد جرمی ارائه شده است، گرمای آزاد شده نسبی و دمای شعله یک سوخت را بدون نیاز به جزئیات محاسبات که در این فصل و پیوست «خ» آمده است، ارزیابی کرد.

جدول ۱-۱. گرمای تشکیل جرمی و مولی مواد در ۲۹۸K

نام شیمیایی	نام	حالت	Δh_f° (kJ/g)	ΔH_f° (kJ/mol)
C	کربن	بخار	۵۹/۷۲	۷۱۶/۶۷
N	نیتروژن اتمی	گاز	۳۳/۷۶	۴۷۲/۶۸
O	اکسیژن اتمی	گاز	۱۵/۵۷	۲۴۹/۱۷
C_2H_2	استیلن	گاز	۸/۷۲	۲۲۶/۷۲
H	هیدروژن اتمی	گاز	۲۱۸/۰۰	۲۱۸/۰۰
O_3	اوزون	گاز	۲/۹۷	۱۴۲/۶۷
NO	نیتریک اکسید	گاز	۳/۰۱	۹۰/۲۹
C_6H_6	بنزن	گاز	۱/۰۶	۸۲/۹۶
C_6H_6	بنزن	مایع	۰/۶۳	۴۹/۰۶
C_2H_4	اتیلن	گاز	۱/۸۷	۵۲/۳۸
N_2H_4	هیدرازین	مایع	۱/۵۸	۵۰/۶۳

نام شیمیایی	نام	حالت	Δh_f° (kJ/g)	ΔH_f° (kJ/mol)
OH	هیدروکسیل	گاز	۲/۲۹	۳۸/۹۹
O _۲	اکسیژن	گاز	۰	۰
N _۲	نیتروژن	گاز	۰	۰
H _۲	هیدروژن	گاز	۰	۰
C	کربن	جامد	۰	۰
NH _۳	آمونیاک	گاز	-۲/۷۰	-۴۵/۹۰
C _۲ H _۲ O	اتیلن اکسید	گاز	-۰/۸۶	-۵۱/۰۸
CH _۴	متان	گاز	-۴/۶۸	-۷۴/۸۷
C _۲ H _۶	اتان	گاز	-۲/۸۳	-۸۴/۸۱
CO	کربن مونوکسید	گاز	-۳/۹۵	-۱۱۰/۵۳
C _۲ H _۶	پوتان	گاز	-۲/۱۵	-۱۲۴/۹۰
CH _۳ OH	متانول	گاز	-۶/۳۰	-۲۰۱/۵۴
CH _۳ OH	متانول	مایع	-۷/۴۷	-۲۳۹/۰۰
H _۲ O	آب	گاز	-۱۳/۴۴	-۲۴۱/۸۳
C _۸ H _{۱۸}	اکتان	مایع	-۰/۴۶	-۲۵۰/۳۱
H _۲ O	آب	مایع	-۱۵/۸۴	-۲۸۵/۱۰
SO _۲	گوگرد دی اکسید	گاز	-۴/۶۴	-۲۹۶/۸۴
C _{۱۲} H _{۱۶}	دودکان	مایع	-۲/۱۷	-۳۴۷/۷۷
CO _۲	کربن دی اکسید	گاز	-۸/۹۴	-۳۹۳/۵۲
SO _۳	گوگردتری اکسید	گاز	-۴/۹۵	-۳۹۷/۷۷

در احتراق، یک رادیکال، اتم یا مولکولی است که الکترون‌های لایه ظرفیتش جفت نباشند (یا الکترون آزاد در قشر خارجی داشته باشد). از آنجا که رادیکال‌ها دارای یک یا تعداد بیشتری پیوند کووالانسی طولانی هستند، بسیار فعال‌اند (بسیار ناپایدارند). رادیکال‌های ذکر شده در جدول ۱-۱ هنگامی که به شکل عناصر مربوطه در یک واکنش شیمیایی نوشته می‌شوند، گرمای آزاده شده‌ای معادل گرمای تشکیل رادیکال خواهند داشت. آشکار است، که این انرژی منتشر شده نیز انرژی پیوند عنصر تشکیل شده است. به بیان دیگر، گرمای واکنش یک واکنش تجزیه‌ای برای عناصر دو اتمی که در حالت استاندارد هستند، همسان با گرمای تشکیل عنصری تک اتمی است، هنگامی که یک مول تک اتمی تشکیل می‌شود. غیر رادیکال‌هایی مانند: استیلن، بنزن و هیدرازین می‌توانند به عناصر تشکیل‌دهنده خود و یا به نوع دیگری با گرماهای تشکیل منفی تجزیه شوند و گرما آزاد کنند. در نتیجه، این سوخت‌ها می‌توانند در موشک‌های

تکسوختی به‌طور قابل ملاحظه‌ای مورد استفاده قرار گیرند. درواقع، همین موضوع برای هیدروژن پراکسید صادق خواهد بود. با این حال، آنچه درخور توجه است، این است که اگرچه اتیلن اکسید دارای گرمای تشکیل منفی است، اما می‌توان از آن به‌عنوان پیشران واقعی موشک استفاده کرد؛ زیرا در اثر تجزیه به مونوکسید کربن و متان تبدیل می‌شود [۳]. سینتیک واکنش شیمیایی انحصاری بنزن که گرمای تشکیل مثبت دارد، نمی‌تواند به‌عنوان پیشران مورد استفاده قرار گیرد؛ زیرا میزان انرژی‌ای که آزاد می‌کند، برای تداوم فعالیت تجزیه در حجم محفظه واکنشی همچون محفظه احتراق موشک کافی نیست. بینش و مهارت اصولی برای درک این نکته در بخش ۲-۲-۱ فصل ۲ ارائه خواهد شد. درواقع، فرایند تفکیک برای پیشران‌های استیلن و اتیلن اکسید الزاماً با افزودن اکسیژن و ایجاد جرقه شروع می‌شود، تا تفکیک پایدار داشته باشد. هیدرازین و هیدروژن پراکسید می‌توانند با یک کاتالیز و در یک محفظه احتراق با حجم نسبتاً کوچک محترق و پایدار شوند (به‌صورت پایدار تفکیک شوند). هیدرازین به‌صورت گسترده برای کنترل سیستم‌ها، فشرده‌سازی خروجی پشت موشک‌ها، و همانند یک سوخت پیشران استفاده می‌شود. لازم به ذکر است؛ در برنامه تعادل ترمودینامیکی [۴] گوردون و مک براید که در پیوست «خ» مطرح شده است، نتایج واقعی به‌دست آمده به واسطه شرایط سینتیک واکنش که زمان اقامت کوتاهی داخل محفظه‌های موشک دارد، ممکن است واقعی نباشد. به‌عنوان مثال: برای هیدرازین، علاوه بر هیدروژن و نیتروژن، آمونیاک نیز یک محصول است [۵]. روی هم‌رفته گرمای آزاد شده بسیار بزرگ‌تر از عناصر آن است؛ زیرا آمونیاکی که در فرایند تفکیک حاصل می‌شود، دارای گرمای تشکیل منفی نسبتاً بزرگی است و قبل از خروج از محفظه منجمد می‌شود.

با توجه به معادله (۱-۱۰) هنگامی که همه گرمای آزاد شده صرف بالابردن دمای محصولات گازی شود، ΔH و Q_p صفر می‌شوند. در این مورد، دمای محصولات T_p دمای شعله آدیاباتیک خوانده می‌شود و معادله (۱-۱۰) به‌صورت زیر نمایان می‌شود:

$$\sum_i n_i [(H_{T_p}^\circ - H^\circ) - (H_{T_e}^\circ - H^\circ)] + (\Delta H_f^\circ)_{T_e} = 0 \quad (1-11)$$

$$= \sum_{i \text{ واکنش دهنده}} n_i [(H_{T_e}^\circ - H^\circ) - (H_{T_e}^\circ - H^\circ)] + \Delta H_f^\circ = 0$$