

## ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ

**Έννοιες που πρέπει να γνωρίζετε:**

Α' θερμοδυναμικός νόμος, ενθαλπία, θερμοχωρητικότητα

### Θέμα ασκήσεως

- i. Προσδιορισμός θερμοχωρητικότητας θερμιδομέτρου
- ii. Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετερώσεως ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση
- iii. Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετερώσεως ασθενούς οξέος (ή βάσης) από ισχυρή βάση (ή οξύ) και θερμότητας ιοντισμού ασθενούς ηλεκτρολύτη

### Θεωρία

Η θερμοχημεία ασχολείται με τις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις (ως αποτέλεσμα της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε θερμότητα) ή τις φυσικοχημικές μεταβολές (μεταβολές φάσεων, διάλυση κ.α.) και τον υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων από θερμιδομετρικές μετρήσεις όπως της μεταβολής της ενθαλπίας αντιδράσεως.

Σε μια απειροστή μεταβολή που πραγματοποιείται σε υδροστατικό σύστημα, ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος γράφεται:

$$dU = dq - PdV \quad (1)$$

όπου  $dq$  και  $PdV$  η θερμότητα και το έργο αντίστοιχα που ανταλλάσσονται σε μια «οιονεί» στατική διεργασία.

Η εισαγωγή της έννοιας της ενθαλπίας  $H$  στην σχέση (1) δίνει την:

$$dH = dq + VdP \quad (2)$$

Εάν κατά την διάρκεια της διεργασίας, η πίεση διατηρείται σταθερή, έχουμε:

$$dH = dq \quad (3)$$

δηλ. μόνον σε ισοβαρείς διεργασίες, η μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος ισούται με την απορροφούμενη από το σύστημα θερμότητα.

Στις οιονεί στατικές διεργασίες όπου εκτός από το παραγόμενο υπό του συστήματος έργο  $PdV$  υπεισέρχεται και επιπρόσθετο έργο  $w^*$  (π.χ. προσφέρεται ηλεκτρικό έργο), η εξίσωση (1) γράφεται :

$$dU = dq - PdV - dw^* \quad (4)$$

από την οποία προκύπτει η σχέση:

$$dH = dq - dw^* \quad (5)$$

Εάν η διεργασία διεξάγεται όχι μόνον ισοβαρώς αλλά και αδιαβατικά, η εξίσωση (5) γράφεται:

$$dH = dw^* \quad (6)$$

Οι εξισώσεις (3) και (6) αποτελούν την βάση της θερμιδομετρίας και χρησιμοποιούνται στην μέτρηση της θερμότητας στις διάφορες μεταβολές.

Από τον ορισμό της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερά πίεση  $C_p$ :

$$C_p = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

και από την σχέση (3) έχουμε:

$$dH = C_p dT \quad (8)$$

που χρησιμοποιείται στα πειράματα της θερμιδομετρίας για τον προσδιορισμό της μεταβολής της ενθαλπίας φυσικοχημικής μεταβολής.

Στην αντίδραση

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \dots + \nu_{k-1} A_{k-1} + \nu_k A_k \quad (9)$$

όπου  $\nu_i$  στοιχειομετρικός αριθμός που δείχνει τον αριθμό των γραμμομορίων χημικού είδους  $A_i$  που συμμετέχει στην αντίδραση, *συμβατικά ορίζεται το πρόσημο των στοιχειομετρικών συντελεστών των αντιδρώντων ως αρνητικό και των προϊόντων ως θετικό.*

Η **μεταβλητή προόδου της αντιδράσεως**  $\xi$  ορίζεται από την σχέση:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (10)$$

όπου  $dn_i$  η αύξηση (ή ελάττωση) του αριθμού των γραμμομορίων του χημικού είδους  $A_i$  κατά μία απειροστή διεργασία.

Η  $\xi$  είναι **εκτατική** ιδιότητα που έχει διαστάσεις ποσού ουσίας και η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ  $0 < \xi < \min \left( \frac{n_i^0}{|\nu_i|} \right)$ , όπου ο δείκτης  $i$  διατρέχει μόνο τα αντιδρώντα.

Όπως προκύπτει από την (10), ο αριθμός των γραμμομορίων των αντιδρώντων χημικών ειδών σε χρόνο  $t$  δίνεται από την σχέση:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta \xi \quad (11)$$

όπου  $n_i^0$  ο αριθμός γραμμομορίων σε χρόνο  $t = 0$ .

Εάν η ενθαλπία εκφρασθεί από την συνάρτηση  $H = H(P, T, \xi)$ , έχουμε:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi \quad (12)$$

Η εξίσωση αυτή υπό σταθερά πίεση και θερμοκρασία γράφεται:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = h_r d\xi \quad (13)$$

όπου η μερική παράγωγος

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = h_r \quad (14)$$

ονομάζεται **διαφορική ενθαλπία αντιδράσεως**  $h_r$  και είναι εντατική ιδιότητα. Όμως,

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \left( \frac{\partial n_i}{\partial \xi} \right)_{T, P, n_j} = \sum_i h_i \nu_i \quad (15)$$

όπου  $h_i$  η **μερική γραμμομοριακή ενθαλπία** των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση σύμφωνα με την σχέση ορισμού:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = h_i \quad (16)$$

Από τις εξισώσεις (14), (15) έχουμε :

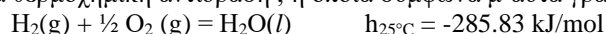
$$h_r = \sum h_i \nu_i \quad (17)$$

Εάν η αντίδραση προχωρήσει κατά  $\Delta \xi = 1$  γραμμομόριο (που συμβολίζεται ως  $\Delta \xi = \xi^+ = 1 \text{ mol}$ ), τότε η διαφορά της ενθαλπίας μεταξύ δύο καταστάσεων υπό την αυτήν πίεση και θερμοκρασία, ονομάζεται **ολοκληρωτική ενθαλπία αντιδράσεως**  $\Delta H_r$  ορίζεται από την εξίσωση:

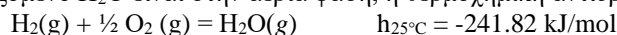
$$\Delta H_r = \int \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \int h_r d\xi = h_r \xi^+ \quad (18)$$

δηλ. η  $\Delta H_r$  είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πρόοδο της αντιδράσεως κατά 1 mol ( $\xi^+ = 1$  mol). Σύμφωνα με τον ορισμό της (δηλ. υπό P,T = σταθ.) έχουμε:  $\Delta H_r = q$  και για τον λόγο αυτό η ολοκληρωτική ενθαλπία αντιδράσεως ονομάζεται θερμότητα αντιδράσεως.

Η θερμότητα η οποία εκλύεται σε μια αντίδραση εξαρτάται όχι μόνον από τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση (πίεση και θερμοκρασία) αλλά και από τις ποσότητες των αντιδρώντων σωμάτων και την κατάσταση στην οποία ευρίσκονται τα αντιδρώντα σώματα. Οι μεταβολές στην πίεση ελάχιστα επιδρούν στην τιμή της  $\Delta H_r$  (ή της ανηγμένης ανά mol,  $h_r$ ) εν αντιθέσει προς την θερμοκρασία η οποία ως εκ τούτου θα πρέπει να αναγράφεται ως δείκτης στον συμβολισμό της  $\Delta H_r$  (ή  $h_r$ ). Η θερμοκρασία όμως επηρεάζει και την κατάσταση υπό την οποία τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα συμμετέχουν στην αντίδραση. Κατά την αντίδραση για παράδειγμα  $H_2$  και  $O_2$  προς σχηματισμό ύδατος στους  $25^\circ C$ , τα μεν  $H_2$  και  $O_2$  ευρίσκονται στην αέρια φάση (g), ενώ το  $H_2O$  στην υγρή(l). Οι πληροφορίες αυτές αναφέρονται σε μια θερμοχημική αντίδραση, η οποία σύμφωνα μ'αυτά γράφεται:



Εάν το σχηματιζόμενο  $H_2O$  είναι στην αέρια φάση, η θερμοχημική αντίδραση γράφεται:



όπου η διαφορά των 44.01 kJ/mol αφορά την θερμότητα εξατμίσεως ενός mol  $H_2O$  στους  $25^\circ C$ . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο συμβολισμός  $h_{25^\circ C}$  αφορά στην διαφορά της ενθαλπίας 1 mol υγρού ύδατος και του αθροίσματος των ενθαλπιών 1 mol αερίου  $H_2$  και  $\frac{1}{2}$  mol αερίου  $O_2$  στους  $25^\circ C$ , δηλ.:

$$\Delta H_{25^\circ C} = H_{H_2O(l)} - [H_{H_2(g)} - H_{\frac{1}{2} O_2(g)}]$$

όπου η αρνητική τιμή υποδηλώνει ότι κατά τον σχηματισμό του ύδατος από τα στοιχεία του εκλύεται θερμότητα.

Η **ενθαλπία σχηματισμού ενώσεως  $h_f$**  αφορά την αντίδραση σχηματισμού 1 mol της ενώσεως από τα στοιχεία της και γι' αυτό αναφέρεται ως γραμμομοριακή ενθαλπία σχηματισμού. Δεδομένου ότι η ενθαλπία σχηματισμού  $h_f$  εξαρτάται από την πίεση και την θερμοκρασία  $h_f(P,T)$  και οι συνθήκες των αντιδρώντων συστατικών και των προϊόντων της αντιδράσεως είναι πολλές φορές διαφορετικές είναι απαραίτητο να ληφθούν κάποιες καταστάσεις αναφοράς ως προς τις οποίες θα συγκρίνονται οι ενθαλπίες των χημικών ενώσεων ή στοιχείων και οι οποίες ονομάζονται **κανονικές καταστάσεις**.

Η κανονική κατάσταση στοιχείου ή χημικής ενώσεως:

i) αντιστοιχεί σε πίεση 1 bar (=100 kPa) για στερεά, υγρά και αέρια. Τα αέρια στην πίεση αυτή θα πρέπει να συμπεριφέρονται ιδανικά. Η θερμοκρασία (298.15 K ή άλλη) αναφέρεται ως δείκτης στην  $\Delta H_f$  ή  $h_f$ . Η ενθαλπία μιας χημικής ενώσεως στην κανονική της κατάσταση (που συμβολίζεται  $h_f^\circ$ ) είναι συνεπώς συνάρτηση της θερμοκρασίας και μόνον,  $h_f^\circ = h_f^\circ(T)$ .

ii) Κάθε στοιχείο στην σταθερότερη μορφή που εμφανίζει υπό πίεση 1 bar έχει γραμμομοριακή ενθαλπία μηδέν και ονομάζεται **κανονική γραμμομοριακή ενθαλπία του στοιχείου**, δηλ.  $h_f^\circ(298.15) = 0$

Οι περισσότερες κανονικές γραμμομοριακές ενθαλπίες των στοιχείων ή ενώσεων αναφέρονται στους 298.15 K, όμως αυτό δεν είναι απαραίτητο και η κατάσταση αναφοράς μπορεί να επιλεγεί και σε άλλη θερμοκρασία.

Η ενθαλπία αντιδράσεως είναι η μεταβολή του αθροίσματος των ενθαλπιών σχηματισμού των προϊόντων από αυτό των αντιδρώντων.

$$h_r^\circ = \sum h_f^\circ(\text{προϊόντα}) - \sum h_f^\circ(\text{αντιδρώντα}) \quad (19)$$

Συνεπώς σύμφωνα με την εξίσωση (16), η κανονική ενθαλπία αντιδράσεως  $h_r^\circ$  είναι το άθροισμα των γινομένων των στοιχειομετρικών συντελεστών επί τις κανονικές ενθαλπίες σχηματισμού των στοιχείων ή των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση, δηλ.

$$h_r^\circ = \sum \nu_i h_i^\circ \quad (20)$$

### Θερμότητα εξουδετερώσεως

Η θερμότητα κατά την αντίδραση εξουδετερώσεως διαλύματος οξέος από βάση προσδιορίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (8):

$$q = m c_p \Delta T$$

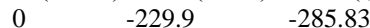
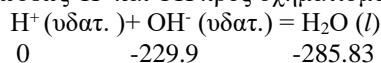
όπου  $C_p = m c_p$ , δηλ. από την μεταβολή της θερμοκρασίας που επέρχεται κατά την αντίδραση και την θερμοχωρητικότητα του όλου συστήματος, εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται ισοβαρώς. Η θερμότητα αυτή εκλύεται κατά την αντίδραση των υδρογονοιδόντων με τα υδροξυλιόντα προς σχηματισμό του ελάχιστα διστάμενου ύδατος. Αποτελεί δηλ. την θερμότητα σχηματισμού του ύδατος. Η ενθαλπία εξουδετερώσεως ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση που δίστανται πλήρως στα διαλύματα τους είναι

ανεξάρτητη από τον τύπο του οξέος ή της βάσεως διότι απλά οφείλεται στην αντίδραση των υδρογονοϊόντων με τα υδροξυλιόντα για τον σχηματισμό του H<sub>2</sub>O.



*Παράδειγμα :*

Στην αντίδραση εξουδετερώσεως H<sup>+</sup> και OH<sup>-</sup> προς σχηματισμό ύδατος,



όπου οι τιμές κάτω από την αντίδραση είναι οι κανονικές ενθαλπίες σχηματισμού των στοιχείων και των χημικών ενώσεων στους 25°C εκφρασμένες σε kJ/mol, η ενθαλπία αντιδράσεως είναι:

$$h_r^\circ = (-285.83 - (0 - 229.9)) \text{ kJ/mol} = -55.93 \text{ kJ/mol} = -13.36 \text{ kcal/mol}$$

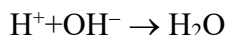
(όπου 1 cal = 4.184 J).

Στην ιδιαίτερη αυτή περίπτωση η ενθαλπία αντιδράσεως αποτελεί **την ενθαλπία εξουδετερώσεως**.

Αντίθετα κατά την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος ή βάσεως παρατηρούνται αποκλίσεις από την τιμή αυτή που οφείλονται στην πρόσθετη θερμική συνεισφορά για την διάσταση των μορίων του οξέος ή της βάσεως. Στην περίπτωση αυτή το ασθενές οξύ π.χ. CH<sub>3</sub>COOH δίσταται κατά την εξίσωση:



(που χαρακτηρίζεται από την ενθαλπία ιοντισμού  $h_{\text{ion}}$ ) και ακολουθεί η αντίδραση εξουδετερώσεως:



Συνεπώς,

$$h_{\text{ion}} = h_r - h_f$$

## Πείραμα

### *Προσδιορισμός θερμοχωρητικότητας θερμιδομέτρου*

Ο προσδιορισμός της θερμοχωρητικότητας του θερμιδομέτρου στηρίζεται στην ανταλλαγή θερμότητας κατά την ανάμειξη δύο ποσοτήτων ύδατος διαφορετικής θερμοκρασίας. Το ποσόν της θερμότητας που αποδίδει το θερμό ύδωρ, απορροφάται από το ψυχρό ύδωρ, το θερμιδόμετρο και τα άλλα εμπλεκόμενα εξαρτήματα (αναδευτήρας, θερμόμετρο κ.α.). Από την μεταβολή της θερμοκρασίας, την μάζα των δύο ποσοτήτων ύδατος και την ειδική θερμοχωρητικότητα του ύδατος προσδιορίζεται η θερμοχωρητικότητα του θερμιδομέτρου.

Το θερμιδόμετρο (δοχείο Dewar) πλένεται και στεγνώνεται. Εντός του δοχείου Dewar φέρονται 250 mL ύδατος θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η λήψη γίνεται με κύλινδρο των 250 mL και φέρονται σε ποτήρι ζέσεως το οποίο ζυγίζεται πριν και μετά την ρίψη του ύδατος προς εύρεση της μάζας του. Στο ύδωρ του δοχείου Dewar βυθίζονται ο αναδευτήρας και το θερμόμετρο. Αναμένεται να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία του ύδατος (T<sub>1</sub>) και μετρείται ακριβώς. Παράλληλα σε ποτήρι ζέσεως θερμαίνονται 300 mL ύδατος σε θερμοκρασία 50°C περίπου. Από αυτό λαμβάνονται με κύλινδρο 250 mL και φέρονται σε ποτήρι ζέσεως. Ζυγίζονται και καταγράφεται ακριβώς η θερμοκρασία του ύδατος (T<sub>2</sub>) με το θερμόμετρο του θερμιδομέτρου, το οποίο επανατοποθετείται στο θερμιδόμετρο. Ταχύτατα το θερμό ύδωρ ρίπτεται εντός του θερμιδομέτρου υπό συνεχή ανάδευση και καταγραφή της θερμοκρασίας του έως ότου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή ή ο ρυθμός μεταβολής της είναι σταθερός.

Για ακριβέστερα αποτελέσματα το πείραμα επαναλαμβάνεται. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην εύρεση της θερμοχωρητικότητας του θερμιδομέτρου χρησιμοποιείται συνολικά ο ίδιος όγκος ύδατος προς αυτόν των διαλυμάτων που θα χρησιμοποιηθούν στο πείραμα εξουδετερώσεως (βλ. οδηγίες πειράματος εξουδετερώσεως).

### **Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση**

Εντός ποτηρίου ζέσεως φέρονται με σιφόνιο 400 mL διαλύματος NaOH 0.25 M. Ζυγίζονται και ρίπτονται εντός του θερμιδομέτρου (δοχείο Dewar). Λαμβάνεται το απόβαρο του ποτηρίου ζέσεως και υπολογίζεται το βάρος της βάσεως. Στο διάλυμα βυθίζεται επίσης μηχανικός αναδευτήρας. Θέτομε σε λειτουργία τον αναδευτήρα και αφήνεται το σύστημα να έλθει σε θερμική ισορροπία (περίπου 10 min). Παράλληλα φέρονται σε ποτήρι ζέσεως 100 mL οξέος 1 M, ζυγίζονται και λαμβάνεται η θερμοκρασία τους με το θερμόμετρο του θερμιδομέτρου που ακολούθως εκπλύνεται, στεγνώνεται και τοποθετείται στο θερμιδόμετρο. Τίθεται σε λειτουργία το χρονόμετρο και μετρείται η θερμοκρασία του διαλύματος ανά 30 s. Μετά από πάροδο 3 min περίπου ρίπτεται το διάλυμα του οξέος σ' αυτό της βάσεως υπό την συνεχή και χωρίς διακοπή λήψη των μετρήσεων χρόνου- θερμοκρασίας, έως ότου η θερμοκρασία μένει σταθερή ή ο ρυθμός μεταβολής της είναι σταθερός.

### **Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετέρωσης ασθενούς οξέος (ή βάσεως) από ισχυρή βάση (ή οξύ)**

Ακολουθείται η ίδια πορεία που αναφέρεται στην προηγούμενη περίπτωση (εξουδετέρωση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση).

### **Αποτελέσματα-Υπολογισμοί**

#### **Προσδιορισμός θερμοχωρητικότητας θερμιδομέτρου**

Εφόσον η ανάμιξη θερμού και ψυχρού ύδατος πραγματοποιείται σε αδιαβατικό θερμιδόμετρο βάσει του α' θερμοδυναμικού νόμου έχουμε:

$$q_1 + q_2 + q_{\theta} = 0 \quad (1)$$

όπου  $q_1$  η θερμότητα που απορροφά το ψυχρό ύδωρ,  $q_2$  η θερμότητα που αποδίδει το θερμό ύδωρ, και  $q_{\theta}$  η θερμότητα που απορροφά το θερμιδόμετρο και τα άλλα εξαρτήματα που έρχονται σε επαφή με το ύδωρ κατά την ανάμιξη. Δεδομένου ότι το πείραμα γίνεται ισοβαρώς έχουμε:

$$q_1 = m_1 c_p (T_f - T_1) = m_1 c_p \Delta T_1 \quad (2)$$

$$q_2 = m_2 c_p (T_f - T_2) = m_2 c_p \Delta T_2 \quad (3)$$

$$q_{\theta} = C_{\theta} (T_f - T_1) = C_{\theta} \Delta T_1 \quad (4)$$

όπου  $m_1$ ,  $m_2$ , η μάζα του ψυχρού και θερμού ύδατος αντίστοιχα,  $T_1$ ,  $T_2$ , η αρχική θερμοκρασία του ψυχρού και θερμού ύδατος αντίστοιχα,  $T_f$  η τελική θερμοκρασία,  $c_p$ , η ειδική θερμοχωρητικότητα του ύδατος και  $C_{\theta}$  η μέση θερμοχωρητικότητα του θερμιδομέτρου. Η εξίσωση (1) βάσει των (2), (3), (4) γράφεται:

$$m_1 c_p (T_f - T_1) + m_2 c_p (T_f - T_2) + C_{\theta} (T_f - T_1) = 0$$

και λύνοντας ως προς  $C_{\theta}$ , έχουμε:

$$C_{\theta} = -m_2 c_p \frac{T_f - T_2}{T_f - T_1} - m_1 c_p = -\left( m_2 \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} + m_1 \right) c_p \quad (5)$$

#### **Επεξεργασία μετρήσεων**

1. Σημειώνετε τις αρχικές θερμοκρασίες  $T_1$  και  $T_2$  του ψυχρού και θερμού ύδατος και τις μάζες  $m_1$ ,  $m_2$  αντίστοιχα.

2. Αναγράφετε σε πίνακα τις μετρήσεις που ελήφθησαν κατά την προσθήκη του θερμού ύδατος στο ψυχρό και παραστήσετε γραφικά την  $T = f(t)$ . Προσδιορίζετε την τελική θερμοκρασία  $T_f$  που αντιστοιχεί στον χρόνο ανάμιξης των δύο ποσοτήτων ύδατος στην προέκταση της ευθείας που ορίζουν οι μετά την ανάμιξη τιμές της θερμοκρασίας. Εάν η θερμοκρασία μετά την ανάμιξη λαμβάνει αμέσως σταθερές τιμές δεν απαιτείται γραφική παράσταση.

3. Υπολογίζετε την θερμοχωρητικότητα του θερμιδομέτρου από την εξίσωση(5).  
 Σημείωση: Η ειδική θερμοχωρητικότητα του ύδατος λαμβάνεται ίση προς  $c_p = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{K}$

### Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση

Το ποσόν της θερμότητας που εκλύεται κατά την αντίδραση εξουδετέρωσης (q) αφενός απορροφάται από το θερμιδόμετρο αφετέρου από το ίδιο το διάλυμα του οξέος και της βάσεως. Εάν τα διαλύματα πριν την ανάμιξη έχουν την ίδια θερμοκρασία  $T_1$ , η θερμότητα αντιδράσεως είναι:

$$q = \Delta H = [m_1c_p + m_2c_p] (T_f - T_1) + C_\theta (T_f - T_1) \quad (6)$$

όπου  $m_1$ ,  $m_2$ , η μάζα της βάσεως και του οξέος αντίστοιχα, ενώ  $c_p$  είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα που θεωρείται ότι έχει την ίδια τιμή για το οξύ και την βάση στα αραιά διαλύματα. Εάν οι θερμοκρασίες του οξέος και της βάσεως είναι διαφορετικές (π.χ.  $T_1 > T_2$ ) δεχόμεθα ότι κατά την ανάμιξη το θερμότερο αντιδραστήριο αποδίδει ποσόν θερμότητας στο ψυχρότερο και στο θερμιδόμετρο και εν συνεχεία αντιδρούν. Συνεπώς η θερμοκρασία που έχουν η βάση, το οξύ και το θερμιδόμετρο κατά την έναρξη της αντιδράσεως  $T_0$  βρίσκεται από την σχέση:

$$m_1c_p(T_0 - T_1) + m_2c_p(T_0 - T_2) + C_\theta(T_0 - T_1) = 0$$

από την οποία έχουμε:

$$T_0 = \frac{(m_1c + C_\theta)T_1 + m_2cT_2}{m_1c + C_\theta + m_2c} \quad (7)$$

Εάν  $T_f$  είναι η τελική θερμοκρασία του συστήματος (μετά την αντίδραση), η θερμότητα που εκλύεται δίνεται από την εξίσωση:

$$q = m_1c_p(T_f - T_0) + m_2c_p(T_f - T_0) + C_\theta(T_f - T_0) \quad (8)$$

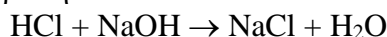
Η διαφορική ενθαλπία αντιδράσεως  $h_r$  υπολογίζεται από την σχέση:

$$h_r = \Delta H_r / \Delta \zeta \quad (\text{εκφράζεται σε J/mol ή cal/mol}) \quad (9)$$

όπου η μεταβολή του βαθμού προόδου  $\Delta \zeta$  δίνεται, όπως είδαμε παραπάνω, από την σχέση:

$$\Delta \zeta = (n_1 - n_1^0) / \nu_1$$

Δεδομένου ότι η αντίδραση:



προχωρεί πλήρως προς τα προϊόντα, έχουμε:

για το διάλυμα NaOH (400 mL, συγκεντρώσεως 0.25 M)

$$\nu_1 = -1, n_1 = 0, n_1^0 = 400 \times 0.25 / 1000 = 0.1 \text{ άρα } \Delta \zeta = 0.1 \text{ mol,}$$

για το διάλυμα HCl (100 mL, συγκεντρώσεως 1 M)

$$\nu_2 = -1, n_2 = 0, n_2^0 = 100 \times 1.0 / 1000 = 0.1 \text{ άρα } \Delta \zeta = 0.1 \text{ mol,}$$

ενώ για το H<sub>2</sub>O και το NaCl έχουμε:

$$\nu_3 = \nu_4 = 1, n_3 = n_4 = 0.1, n_3^0 = n_4^0 = 0 \text{ άρα } \Delta \zeta = 0.1 \text{ mol.}$$

Επομένως:  $h_r = \Delta H_r / \Delta \zeta = \Delta H_r / 0.1 \text{ mol}$

### Επεξεργασία μετρήσεων

1. Αναγράφετε την αρχική θερμοκρασία του οξέος και της βάσεως κατά την αρχική θερμική ισορροπία.
2. Αναγράφετε σε πίνακα τις τιμές που ελήφθησαν κατά την αντίδραση εξουδετέρωσης.
3. Παριστάνετε γραφικά την  $T = f(t)$  και προσδιορίσετε την μεταβολή της θερμοκρασίας.
4. Υπολογίζετε την εκλυόμενη κατά την αντίδραση θερμότητα σύμφωνα με την εξίσωση (6) και την ενθαλπία της αντιδράσεως (που αποτελεί την ενθαλπία σχηματισμού  $h_f$  του H<sub>2</sub>O) σύμφωνα με την (9). Συγκρίνετε το αποτέλεσμα μ' αυτό της βιβλιογραφίας.

Σημείωση: Η ειδική θερμοχωρητικότητα του οξέος και της βάσεως στα αραιά διαλύματα λαμβάνεται ίση με αυτήν του ύδατος  $c_p = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{K}$ .

### **Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετερώσεως ασθενούς οξέος (ή βάσης) από ισχυρή βάση (ή οξύ)**

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται όπως στην περίπτωση εξουδετερώσεως ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση και υπολογίζεται η ενθαλπία της αντιδράσεως  $\Delta H_f$  και η αντίστοιχη  $h_f$ .

Τέλος υπολογίζεται η ενθαλπία ιοντισμού  $h_{\text{ιον}}$  από την σχέση:

$$h_{\text{ιον}} = h_f(\text{ασθενούς}) - h_f(\text{ισχυρού})$$

(Σημείωση: Η  $h_f(\text{ισχυρού})$  που υπολογίσθηκε στο προηγούμενο πείραμα συμπίπτει με την ενθαλπία σχηματισμού  $h_f$  του  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### **Παρατηρήσεις**

1. Έννοιες που πρέπει να γνωρίσετε:

- Ανοικτό, κλειστό και απομονωμένο σύστημα / Υδροστατικό σύστημα
- Αντιστρεπτή, μη αντιστρεπτή, ψευδοστατική διεργασία
- Ισόχωρη, Ισοβαρής διεργασία
- Ενδόθερμη, εξώθερμη διεργασία / Αυθόρμητη διεργασία
- 0ος, 1ος, 2ος θερμοδυναμικός
- Εσωτερική Ενέργεια, Έργο, Εντροπία, Θερμότητα, Θερμοκρασία
- Θερμοδυναμική Ισορροπία
- Θερμοχωρητικότητα, Ειδική θερμοχωρητικότητα, Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα
- Εντατικές, Εκτατικές ιδιότητες

2. Εργαστηριακές Σημειώσεις:

<http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/notes/1-9.pdf>