

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ

Εισαγωγή

Η θερμοχημεία ασχολείται με τις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις ως αποτέλεσμα της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε θερμότητα ή φυσικοχημικές μεταβολές (μεταβολές φάσεων, διάλυση κ.α.). Πολλές ουσιαστικής σημασίας μεταβολές θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μπορούν να υπολογισθούν από θερμιδομετρικές μετρήσεις όπως η μεταβολή της ενθαλπίας (άμεσος προσδιορισμός), της εντροπίας, ελεύθερης ενθαλπίας (ή ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs) σε μία φυσικοχημική διεργασία. Ο υπολογισμός της ενεργειακής μεταβολής κατά την σύνθεση μιας χημικής ενώσεως από τα συστατικά της η οποία παραπέρα μπορεί να δώσει στοιχεία για την χημική συμπεριφορά της ουσίας και ιδιαίτερα την σταθερότητα της

Ενθαλπία και θερμοχωρητικότητα

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

$$dU = dq + dw \quad (1)$$

όπου dq και dw τα απειροστά ποσά θερμότητας και έργου που υπεισέρχονται στην διεργασία αυτή και τα οποία υπενθυμίζεται δεν είναι τέλεια διαφορικά, γεγονός που υποδηλώνει ότι εξαρτώνται από την διαδρομή που ακολουθεί το σύστημα κατά την διεργασία και δεν εξαρτώνται από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος. Στην περίπτωση οιονεί στατικών διεργασιών σε υδροστατικό σύστημα το έργο, που συμβολίζεται w_s , δίνεται από την εξίσωση :

$$dw_s = -PdV \quad (2)$$

οπότε η εξίσωση (1) γράφεται :

$$dU = dq - PdV \quad (3)$$

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

$$dU = dq + dw_s + dw^* \quad (4)$$

Η εισαγωγή της έννοιας της ενθαλπίας H , πού ορίζεται από την εξίσωση :

$$H = U + PV \quad (5)$$

στην σχέση (3) δίνει την :

$$dH = dq + VdP \quad (6)$$

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

$$dH = dq \quad (7)$$

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

Μία πολλή σημαντική σχέση προκύπτει από τις εξισώσεις (2), (4), (6) :

$$dH = dq + dw^* \quad (8)$$

Εάν η διεργασία διεξάγεται όχι μόνον ισοβαρώς αλλά και αδιαβατικά, η εξίσωση

(8) γράφεται :

$$dH = dw^* \quad (9)$$

Οι εξισώσεις (7) και (9) αποτελούν την βάση της θερμιδομετρίας και χρησιμοποιούνται στην μέτρηση της θερμότητας στις διάφορες μεταβολές.

Σε κλειστό ομοιογενές και σταθερής συνθέσεως σύστημα θερμοκρασίας Τ που υπόκειται σε απειροστή οινεί στατική διεργασία κατά την οποία ανταλλάσσεται ποσόν θερμότητας dq , η θερμοχωρητικότητα του συστήματος C_z ορίζεται από την εξίσωση:

$$C_z = (dq/dT)_z \quad (10)$$

όπου z θερμοδυναμική ιδιότητα του συστήματος.

Η θερμοχωρητικότητα, όπως φαίνεται από την εξίσωση (10), είναι εκτατική ιδιότητα και συνεπώς εξαρτάται από την μάζα m και τον αριθμό των γραμμομορίων n του συστήματος (και έχει μονάδες J/K ή $kcal/K$).

Οι εξισώσεις :

$$c_z = (C_z/m) \quad (11)$$

$$c_z = (C_z/n) \quad (12)$$

ορίζουν την ειδική και την γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα αντίστοιχα που είναι εντατικές ιδιότητες του συστήματος.

Στα υδροστατικά συστήματα χρησιμοποιούνται : η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο C_V ,

$$C_V = (dq/dT)_V \quad (13)$$

και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερά πίεση C_P ,

$$C_P = dq/dT_P \quad (14)$$

Για τις συνθήκες ισχύος των εξισώσεων (13) και (14), έχομε αντίστοιχα:

$$C_V = (dU/dT)_V \quad (15)$$

$$C_P = (dH/dT)_P \quad (16)$$

Οι θερμοχωρητικότητες C_V και C_P προσδιορίζονται από τις σχέσεις (15) και (16) με σχετικά απλές πειραματικές διατάξεις ή αντιστρόφως εφόσον είναι γνωστές οι θερμοχωρητικότητες υπολογίζονται οι ενεργειακές μεταβολές, π.χ

$$dU = C_V dT \quad \text{και} \quad dH = C_P dT. \quad (16')$$

εφόσον τα πειράματα πραγματοποιούνται υπό σταθερό όγκο ή πίεση αντίστοιχα.

Ενθαλπία αντιδράσεως

Εστω η αντίδραση :

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots = \dots + v_{k-1} A_{k-1} + v_k A_k \quad (17)$$

όπου v_i στοιχειομετρικός αριθμός που δείχνει τον αριθμό των γραμμομορίων χημικού είδους A_i που συμμετέχει στην αντίδραση. Συμβατικά ορίζεται το πρόσημο των στοιχειομετρικών συντελεστών ως αρνητικό και των προϊόντων ως θετικό.

Η μεταβλητή προόδου της αντιδράσεως ξ ορίζεται από την σχέση :

$$d\xi = dn_i / v_i \quad (18)$$

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

Η ξ είναι εκτατική ιδιότητα που έχει διαστάσεις ποσού ουσίας και η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ $0 < \xi < n_i^0/v_i$.

Όπως προκύπτει από την (18), ο αριθμός των γραμμομορίων των αντιδρώντων χημικών ειδών σε χρόνο t δίνεται από την σχέση

$$n_i = n_i^0 + v_i \Delta \xi \quad (19)$$

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

Βάσει της εξισώσεως (18), οι θεμελιώδεις διαφορικές εξισώσεις των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων S, U, H, F, G σε σύστημα που πραγματοποιείται χημική αντίδραση γράφονται :

$$dS = 1/TdU + P/TdV - 1/T \sum v_i \mu_i d\xi \quad (20)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum v_i \mu_i d\xi \quad (21)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum v_i \mu_i d\xi \quad (22)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum v_i \mu_i d\xi \quad (23)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum v_i \mu_i d\xi \quad (24)$$

Υπό συνθήκες σταθερότητας των μεγεθών που εκφράζουν την θεμελιώδη εξίσωση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων S, U, H, F, G δηλ. σταθερότητα των (U, V) , (S, V) , (S, P) , (T, V) , (T, P) αντίστοιχα, θα πρέπει στην κατάσταση ισορροπίας να ισχύει για τις παραπάνω εξισώσεις αντίστοιχα:

$$dS = 0, \quad dU = 0, \quad dH = 0, \quad dF = 0, \quad dG = 0 \quad (25)$$

Συνεπώς από όλες τις εξισώσεις (20) έως (24) στις καταστάσεις ισορροπίας έχομε :

$$\sum v_i \mu_i d\xi = 0 \quad (26)$$

και δεδομένου ότι $d\xi = 0$, έχομε:

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (27)$$

Οι συναρτήσεις U, H, F, G χαρακτηρίζονται από ελάχιστον και στις αυθόρμητες διεργασίες ισχύει:

$$\sum v_i \mu_i d\xi < 0 \quad (28)$$

και δεδομένου ότι σε αντιδράσεις που οδεύουν προς τα δεξιά έχομε $d\xi > 0$, θα πρέπει:

$$\sum v_i \mu_i < 0 \quad (29)$$

Από τις εξισώσεις (20) έως (25) προκύπτει ότι οι μερικές παράγωγοι των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ως προς την μεταβλητή προόδου υπό σταθερές τις μεταβλητές της αντίστοιχης θεμελιώδους συναρτήσεως ισούται προς το άθροισμα $\sum v_i \mu_i$ δηλ.

$$-T(\partial S/\partial \xi)_{U,V} = (\partial U/\partial \xi)_{S,V} = (\partial H/\partial \xi)_{S,P} = (\partial F/\partial \xi)_{T,V} = (\partial G/\partial \xi)_{T,P} = \sum v_i \mu_i \quad (30)$$

Στις πειραματικές συνθήκες που πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις, η πλέον εύχρηστη θεμελιώδης θερμοδυναμική συνάρτηση είναι η $G = G(P,T,\xi)$ δεδομένου ότι η πίεση και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερές. Συνεπώς από την εξίσωση (24) έχουμε:

$$(\partial G/\partial \xi)_{P,T} = \sum v_i \mu_i = g_r \quad (31)$$

Η παράγωγος $(\partial G/\partial \xi)_{P,T}$ αποτελεί την **διαφορική ελεύθερη ενθαλπία αντιδράσεως** g_r που είναι προφανώς εντατική ιδιότητα.

Εάν και τα υπόλοιπα θερμοδυναμικά εκτατικά μεγέθη εκφρασθούν συναρτήσει των $[P,T,\xi]$ λαμβάνονται οι αντίστοιχες **διαφορικές ιδιότητες αντιδράσεως**, π.χ.

$$(\partial S/\partial \xi)_{P,T} = s_r \quad (\partial H/\partial \xi)_{P,T} = h_r \quad (\partial V/\partial \xi)_{P,T} = v_r \quad (32)$$

οι οποίες είναι επίσης εντατικές ιδιότητες.

Από τις αντίστοιχες διαφορικές εξισώσεις των S, U, V υπό σταθερά P, T έχουμε:

$$dS = (\partial S/\partial \xi)_{P,T} d\xi = s_r d\xi = \sum (\partial S/\partial n_i)_{P,T,nj} dn_i = \sum s_i dn_i \quad (33\alpha)$$

$$dH = (\partial H/\partial \xi)_{P,T} d\xi = h_r d\xi = \sum (\partial H/\partial n_i)_{P,T,nj} dn_i = \sum h_i dn_i \quad (33\beta)$$

$$dV = (\partial V/\partial \xi)_{P,T} d\xi = v_r d\xi = \sum (\partial V/\partial n_i)_{P,T,nj} dn_i = \sum v_i dn_i \quad (33\gamma)$$

όπου s_i, h_i, v_i οι **μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες** των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση σύμφωνα με τις σχέσεις ορισμού:

$$(\partial S/\partial n_i)_{P,T,nj} = s_i \quad (\partial H/\partial n_i)_{P,T,nj} = h_i \quad (\partial V/\partial n_i)_{P,T,nj} = v_i \quad (34)$$

Από τις εξισώσεις (33) έχουμε:

$$s_r = \sum s_i v_i \quad h_r = \sum h_i v_i \quad v_r = \sum v_i v_i \quad (35)$$

Ανάλογες εξισώσεις ισχύουν και για τα άλλα θερμοδυναμικά μεγέθη.

Η ολοκληρωτική ιδιότητα αντιδράσεως ΔZ_r ορίζεται από την εξίσωση :

$$\Delta Z_r = \int (\partial Z/\partial \xi)_{P,T} d\xi = \int z_r d\xi \quad (36)$$

δηλ. η z_r είναι η μεταβολή της ιδιότητας z κατά την πρόοδο της αντιδράσεως κατά 1 mol ($\Delta \xi = \xi^+ - \xi^- = 1 \text{ mol}$).

Σύμφωνα με αυτά η ολοκληρωτική ενθαλπία αντιδράσεως ΔH_r αποτελεί την θερμότητα που εκλύεται σε μία αντίδραση και δίνεται από την σχέση :

$$\Delta H_r = \int (\partial H/\partial \xi)_{P,T} d\xi = \int h_r d\xi = h_r \xi^+ \quad (37)$$

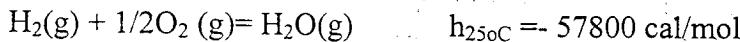
και έχει μονάδες ενέργειας (π.χ. J ή cal) ενώ η διαφορική ενθαλπία αντιδράσεως h_r αποτελεί την μεταβολή της ενθαλπίας μεταξύ προιόντων και αντιδρώντων όταν ο βαθμός προόδου της αντιδράσεως είναι μονάδα ή κατά τον σχηματισμό 1 mol ουσίας και έχει μονάδες J/mol ή cal/mol.

Θερμοχημικές αντιδράσεις

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 ΔH_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 ΔH_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(1). 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 10520 cal αφορά την θερμότητα εξατμίσεως ενός mol H_2O στους $25^\circ C$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο συμβολισμός h_{250C} αφορά στην διαφορά της ενθαλπίας 1mol υγρού ύδατος και του αθροίσματος των ενθαλπιών 1 mol αερίου H_2 και 0,5 mol αερίου O_2 στους $25^\circ C$, δηλ.:

$$\Delta H_{250C} = H_{H_2O(l)} - H_{[H_2(g) + 1/2 O_2(g)]} \quad (38)$$

όπου η αρνητική τιμή υποδηλώνει ότι κατά τον σχηματισμό του ύδατος από τα στοιχεία του εκλύεται θερμότητα. Πολλές φορές δεν γίνεται διάκριση μεταξύ της ολοκληρωτικής και της διαφορικής ενθαλπίας αντιδράσεως οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις ονομάζονται εν συντομίᾳ «ενθαλπία αντιδράσεως» ή «θερμότητα αντιδράσεως» (του όρου αναφερόμενου συνήθως στην διαφορική ενθαλπία αντιδράσεως) αλλά στην περίπτωση αυτή αναγνωρίζονται από τις μονάδες.

Κανονική ενθαλπία (θερμότητα) σχηματισμού χημικής ενώσεως

Η ενθαλπία σχηματισμού ενώσεως h_f (πολλές φορές αναφέρεται ως γραμμομοριακή ενθαλπία σχηματισμού) αφορά την αντίδραση σχηματισμού 1 mol της ενώσεως από τα στοιχεία της. Η ενθαλπία σχηματισμού h_f εξαρτάται από την πίεση και την θερμοκρασία σύμφωνα με την συνάρτηση $h_f(P,T)$, συνθήκες οι οποίες καθορίζουν την αρχική κατάσταση των αντιδρώντων συστατικών και την τελική των προϊόντων της αντιδράσεως. Οι τιμές των P,T στις αντιδράσεις είναι πολλές φορές διαφορετικές μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης εκτός εάν πραγματοποιούνται ισοθέρμως (σε θερμοστάτη) και υπό την ατμοσφαιρική πίεση. Είναι απαραίτητο λοιπόν να ληφθούν κάποιες καταστάσεις αναφοράς ως προς τις οποίες θα συγκρίνονται οι ενθαλπίες των χημικών ενώσεων ή στοιχείων και οι οποίες ονομάζονται **κανονικές καταστάσεις**.

Οι κανονικές καταστάσεις στοιχείου ή χημικής ενώσεως επιλέγονται :

- (i) να αντιστοιχούν σε πίεση 1 bar (=1 kPa) όσον αφορά στερεά και υγρά ενώ τα αέρια στην πίεση αυτή θα πρέπει να συμπεριφέρονται ιδανικά. Η αναφορά της θερμοκρασίας (298.15 ή άλλης) ως δείκτη στην ΔH_r ή h_r είναι επιβεβλημένη όχι

όμως και της πιέσεως δεδομένου ότι η εξάρτηση από την θερμοκρασία είναι σημαντική ενώ η εξάρτηση από την πίεση είναι μικρή και αναφέρεται μόνον σε περιορισμένες περιπτώσεις. Η ενθαλπία μιας χημικής ενώσεως στην κανονική της κατάσταση (που συμβολίζεται h_f^0) είναι συνεπώς συνάρτηση της θερμοκρασίας και μόνον, $h_f^0 = h_f^0(T)$.

(ii) Κάθε στοιχείο στην σταθερότερη μορφή που εμφανίζει υπό πίεση 1 bar έχει γραμμομοριακή ενθαλπία μηδέν και ονομάζεται **κανονική γραμμομοριακή ενθαλπία του στοιχείου**, δηλ.

$$h_f^0(298.15) = 0 \quad (39)$$

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 σε άλλη θερμοκρασία.

Οι υπολογισμοί διευκολύνονται εάν θεωρηθεί ότι οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται στα εξής τρία υποθετικά στάδια:

(i) Τα καθαρά συστατικά υπό τις αρχικές σταθερές καταστάσεις ισορροπίας τους αναμιγνύονται στις συνθήκες της αντιδράσεως (ii) Πραγματοποίηση της αντιδράσεως (iii) Τα προϊόντα απομακρύνονται από την αντίδραση και φέρονται στις σταθερές καταστάσεις τους.

Συνεπώς κατόπιν συμβάσεως : (i) οι ενθαλπίες των στοιχείων **στην κανονική τους κατάσταση** είναι μηδέν (ii) η μεταβολή της ενθαλπίας όταν 1 mole χημικής ενώσεως προκύπτει από τα στοιχεία του ονομάζεται **κανονική (γραμμομοριακή) ενθαλπία σχηματισμού** h_f^0 , εφόσον τα αντιδρώντα συστατικά και τα προϊόντα της αντιδράσεως είναι στην κανονική τους κατάσταση.

Υπολογισμός ενθαλπίας αντιδράσεως

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

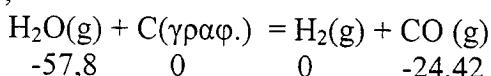
$$h_r^0 = \sum h_f^0(\text{προιόντα}) - \sum h_f^0(\text{αντιδρώντα}) \quad (40)$$

Συνεπώς η κανονική ενθαλπία αντιδράσεως h_r^0 είναι το άθροισμα των γινομένων των στοιχειομετρικών συντελεστών επί τις κανονικές ενθαλπίες σχηματισμού των στοιχείων ή των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση, δηλ.

$$h_r^0 = \sum v_i h_i^0 \quad (41)$$

Παράδειγμα 1:

Στην αντίδραση,



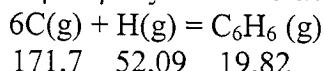
όπου οι τιμές κάτω από την αντίδραση είναι οι κανονικές ενθαλπίες των στοιχείων και των χημικών ενώσεων στους 25 °C, η ενθαλπία αντιδράσεως είναι:

$$h_r^0 = [-24,42 - (-57,8)] \text{ kcal} = 31,38 \text{ kcal/mol}$$

Το παραπάνω αποτέλεσμα αναφέρεται στους 25 °C και δείχνει ότι στην θερμοκρασία αυτή η αντίδραση είναι ενδόθερμη (η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται στους 600°C με την διοχέτευση θερμών υδρατμών υπεράνω γραφίτη).

Παράδειγμα 2:

Στην αντίδραση σχηματισμού βενζολίου από άτομα άνθρακα και υδρογόνου,

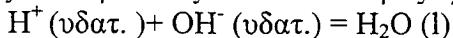


όπου οι τιμές κάτω από την αντίδραση είναι οι κανονικές ενθαλπίες των στοιχείων και των χημικών ενώσεων στους 25 °C. Συνεπώς η ενθαλπία αντιδράσεως σύμφωνα με την εξίσωση (41), είναι:

$$h_r^0 = (19,82 - 6 * 171,7 - 6 * 52,09) \text{ kcal} = -1322,92 \text{ kcal/mol}$$

Παράδειγμα 3:

Στην αντίδραση εξουδετερώσεως H^+ και OH^- προς σχηματισμό ύδατος,



$$0 \quad -54,96 \quad -68,32$$

όπου οι τιμές κάτω από την αντίδραση είναι οι κανονικές ενθαλπίες των στοιχείων και των χημικών ενώσεων στους $25^\circ C$, η ενθαλπία αντιδράσεως είναι:

$$h_r^\circ = (-68,32 + 54,96) \text{ kcal} = -13,36 \text{ kcal/mol}$$

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

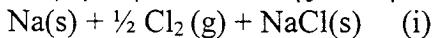
Στα τρία προηγούμενα παραδείγματα, οι υπολογισθείσες ενθαλπίες είναι διαφορικές ενθαλπίες αντιδράσεως και αναφέρονται στην πρόοδο των αντιδράσεων κατά 1 mol.

Νόμος των σταθερών αθροισμάτων θερμότητας του Hess

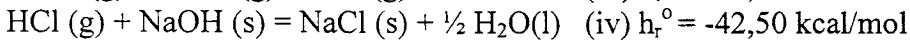
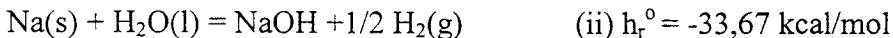
Η ενθαλπία ως συνάρτηση της καταστάσεως συστήματος είναι ανεξάρτητη της διαδρομής που το σύστημα ακολουθεί για να οδηγηθεί από δεδομένη αρχική σε τελική κατάσταση. Το ίδιο ισχύει και για την ενθαλπία αντιδράσεως η οποία έχει την ίδια τιμή ανεξάρτητα του τρόπου και των ενδιάμεσων σταδίων που οδηγούμεθα από τα αντιδρώντα στα προιόντα της αντιδράσεως. Η διαπίστωση αυτή εκφράστηκε από τον νόμο του Hess και απορρέει από τον α' θερμοδυναμικό νόμο. Σύμφωνα με τον νόμο του Hess η ενθαλπία μιας αντιδράσεως υπολογίζεται από το αλγεβρικό άθροισμα των ενθαλπιών αντιδράσεως των επί μέρους χημικών αντιδράσεων από τις οποίες μπορεί να προκύψει η υπό μελέτη αντίδραση διά προσθέσεως ή αφαιρέσεως των αντιδρώντων και προιόντων όλων των αντιδράσεων.

Παράδειγμα 1.

Να υπολογισθεί η διαφορική ενθαλπία της αντιδράσεως:



Η αντίδραση αυτή θα μπορούσε να προκύψει από το άθροισμα των ακολούθων αντιδράσεων:



Το άθροισμα των αντιδράσεων (ii), (iii), (iv), παρέχει την (i) της οποίας η διαφορική ενθαλπία αντιδράσεως είναι το άθροισμα των τιμών των h_r° , δηλ.

$$h_r^\circ (\text{i}) = (-33,67) + (-22,06) + (-42,50) = -98,23 \text{ kcal/mol}$$

Παράδειγμα 2.

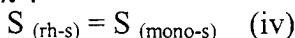
Να υπολογισθεί η διαφορική ενθαλπία της αντιδράσεως μετατροπής του μονοκλινούς θείου σε ρομβικό, όταν είναι γνωστές οι αντιδράσεις καύσεως



Αντιστρέφοντας την εξίσωση (i) έχομε:



Προσθέτοντας τις (ii) και (iii) έχομε:



$$\text{όπου } h_r^\circ (\text{iv}) = h_r^\circ (\text{ii}) + h_r^\circ (\text{iii}) = 0,090 \text{ kcal/mol}$$

Η h_r° (iv) εκφράζει την ενθαλπία μετατροπής μιάς αλλοτροπικής μορφής σε άλλη, αντίδραση πολύ αργή που ο άμεσος υπολογισμός της δεν είναι εφικτός.

Η συμβολή του νόμου του Hess στην μελέτη των θερμοχημικών αντιδράσεων είναι σημαντική ιδιαίτερα στον υπολογισμό της ενθαλπίας αντιδράσεων που δεν είναι δυνατόν να μελετηθούν απ' ευθείας ή είναι πολύ βραδείες.

Εξάρτηση της ενθαλπίας αντιδράσεων από την θερμοκρασία . Εξίσωση Kirchhoff

Η ενθαλπία αντιδράσεως είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης αλλά, όπως αναφέρθηκε επηρεάζεται κυρίως από την θερμοκρασία. Εάν παραγωγίσομε την εξίσωση (35β) ως προς την θερμοκρασία έχομε:

$$(\partial h_r / \partial T)_P = \sum v_i (\partial h_i / \partial T)_P \quad (42)$$

η οποία βάσει της (16) γράφεται:

$$(\partial h_r / \partial T)_P = \sum v_i C_{iP} = \Delta C_{iP} \quad (43)$$

όπου C_{iP} η μερική γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του συστατικού i υπό σταθερή πίεση.

Η σχέση αυτή ονομάζεται **εξίσωση Kirchhoff** και επιτρέπει τον υπολογισμό της ενθαλπίας αντιδράσεως σε οποιαδήποτε θερμοκρασία όταν είναι γνωστή η τιμή της σε μία μόνον θερμοκρασία με ολοκλήρωση της εξισώσεως (43). Δεδομένου όμως ότι η θερμοχωρητικότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία θα πρέπει να γνωρίζουμε την συνάρτηση $c_p = f(T)$, εκτός εάν πρόκειται για μικρή περιοχή θερμοκρασιών όπου η εξάρτηση είναι αμελητέα.

Παράδειγμα.

Να υπολογισθεί στους 1000 °C η θερμότητα της αντιδράσεως,



εάν $c_p(H_2) = a_1 + b_1T + c_1T^2$ όπου $a_1 = 6.9469$ $b_1 = -0.199 * 10^{-3}$ $c_1 = 4,808 * 10^{-7}$
 $c_p(Cl_2) = a_2 + b_2T + c_2T^2$ όπου $a_2 = 7,575$ $b_2 = 2,424 * 10^{-3}$ $c_2 = -9,650 * 10^{-7}$
 $c_p(HCl) = a_3 + b_3T + c_3T^2$ όπου $a_3 = 6.732$ $b_3 = -0.432 * 10^{-7}$ $c_3 = 3,697 * 10^{-7}$
(με τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων a,b,c οι θερμοχωρητικότητες εκφράζονται σε cal/mol K).

Από την σχέση :

$$\int_1^{1000} dh_r = \int_1^{1000} \Delta C_{iP} dT$$

Αλλά $\Delta C_{iP} = c_p(HCl) - c_p(H_2) - c_p(Cl_2) = A + BT + CT^2$
όπου $A = a_1 + a_2 + a_3$, $B = b_1 + b_2 + b_3$, $C = c_1 + c_2 + c_3$

$$\int_1^{1000} dh_r = \int_1^{1000} A dT + \int_1^{1000} BT dT + \int_1^{1000} CT^2 dT$$

και δι' ολοκληρώσεως και αντικαταστάσεως των τιμών έχομε, $h_r = -22,685 \text{ kcal/mol}$.

Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετερώσεως

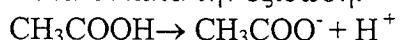
Η θερμότητα κατά την αντίδραση εξουδετερώσεως διαλύματος οξέος από βάση προσδιορίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (16'):

$$q = mc_p \Delta T$$

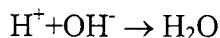
(όπου $C_p = mc_p$), από την μεταβολή της θερμοκρασίας που επέρχεται κατά την αντίδραση και την θερμοχωρητικότητα του όλου συστήματος, εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται ισοβαρώς. Η θερμότητα αυτή εκλύεται κατά την αντίδραση των υδρογονοιόντων με τα υδροξυλιόντα προς σχηματισμό του ελάχιστα διϋστάμενου ύδατος. Αποτελεί δηλ. την θερμότητα σχηματισμού του ύδατος. Η ενθαλπία εξουδετερώσεως ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση που διϊστανται πλήρως στα διαλύματα τους είναι ανεξάρτητη από τον τύπο του οξέος ή της βάσεως διότι απλά οφείλεται στην αντίδραση των υδρογονοιόντων με τα υδροξυλιόντα για τον σχηματισμό του H_2O



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_3COOH δίσταται κατά την εξίσωση:



(που χαρακτηρίζεται από την ενθαλπία ιοντισμού ΔH_{ion}) και ακολουθεί η αντίδραση εξουδετερώσεως:



Συνεπώς,

$$\Delta H_{ion} = \Delta H_r - \Delta H_f$$

Βιβλιογραφία

1. «Χημική Θερμοδυναμική» Θ.Ν.Γιαννακόπουλος (1974)
2. “Chemical Thermodynamics” I.Klotz,R.Rosenberg, 4th Edition
(Benjamin/Cummings Publ.Co.Inc. 1986)