

" ΘΕΡΜΟΤΗΣ ΕΞΟΥΛΕ ΤΕΡΩΣΕΩΣ "

Ἡ θερμοχημεία ἀποτελεῖ κλάδον τῆς φυσικοχημείας καὶ ἀναφέρεται εἰς τὰς θερμικὰς μεταβολὰς, αἱ ὁποῖαι συνοδεύουν τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις καὶ φυσικοὺς μετασχηματισμοὺς.

Ἐφ' ὅσον αἱ διάφοροι οὐσίαι χαρακτηρίζονται ἀπὸ διάφορον ποσὸν ἐνεργείας ἢ ὀλικὴ ἐνέργεια τῶν προϊόντων μιᾶς χημικῆς ἀντιδράσεως θὰ εἶναι διάφορος τῆς ὀλικῆς ἐνεργείας τῶν ἀντιδρώντων καὶ συνεπῶς ἡ μεταβολὴ θὰ συνοδεύεται ἀπὸ ἀπορρόφησιν ἢ ἀπελευθέρωσιν ἐνεργείας ὑπὸ μορφήν θερμότητος.

Ἐφ' ὅσον ἐκλύεται κατὰ τὴν ἀντίδρασιν θερμότης ὀμιλῶμεν περὶ ἐξωθέρμου ἀντιδράσεως, ἐάν δέ ἀπορροφᾶται αὕτη, ἡ ἀντίδρασις εἶναι ἐνδόθερμος.

Ἐάν ἡ ἀντίδρασις συνοδεύεται ὑπὸ μεταβολῆς ὄγκου τότε ἡ θερμικὴ μεταβολὴ θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ ἐάν ἡ ἀντίδρασις γίνεται ὑπὸ σταθερῶν πίεσιν ἢ ὄχι. Συνεπῶς πρέπει νὰ καθορισθοῦν αἱ συνθήκαι διεξαγωγῆς τῆς ἀντιδράσεως ἵνα ἡ ἐναλλασσομένη θερμότης ἔχει καθορισμένην τιμὴν ἀνεξάρτητον τῆς πορείας τῆς ἀντιδράσεως.

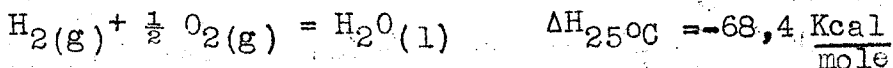
Ἡ σχέσηις μεταξύ θερμότητος ἀντιδράσεως ὑπὸ σταθερῶν πίεσιν ( $\Delta H$ ) καὶ σταθερὸν ὄγκον ( $\Delta E$ ) παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως  $\Delta E = \Delta H - P\Delta V$  ἔνθα  $\Delta 1$  εἶναι ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου ὅταν ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται ὑπὸ σταθερῶν πίεσιν.

Εἰς τὴν περίπτωσιν στερεῶν ἢ ὑγρῶν ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου εἶναι ἀμελητέα ὥστε τὸ  $P\Delta V$  νὰ δύναται νὰ παραμεληθῆ. Συνεπῶς τὸ  $\Delta H$  καὶ  $\Delta E$  δύνανται νὰ ληφθοῦν ὡς ἴσα ἐντὸς τῶν ὁρίων τῶν πειραματικῶν σφαλμάτων.

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἀερίων ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου εἶναι μεγάλη καὶ ἡ σχέσηις (1) δύναται νὰ γραφῆ  $\Delta E = \Delta H - P\Delta V = \Delta H - \Delta nRT$  ἔνθα  $\Delta n$  εἶναι ἡ μεταβολὴ τῶν γραμμομορίων τῶν ἀερίων εἰς τὴν ἀντίδρασιν.

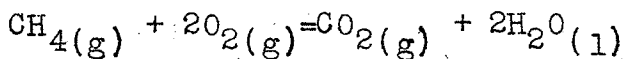
Τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος ὅπερ ἐκλύεται εἰς μίαν χημικὴν ἀντίδρασιν ἢ φυσικὸν μετασχηματισμὸν θὰ ἐξαρτηθῆ ἐκτὸς τῶν συνθηκῶν (ἥτοι ἐάν διεξάγεται ὑπὸ σταθερῶν πίεσιν ἢ ὄγκον) καὶ ἀπὸ τὰς ποσότητας τῶν οὐσιῶν

πρός τας όποιας είναι ανάλογον, από τήν φυσικήν των κατάστασιν, τήν θερμοκρασίαν και πίεσιν. Αι θερμοχημικά έξιωσεις αναγράφονται κατά τοιοϋτον τρόπον ώστε αντί γραμμαρίων νά υπεισέρχονται γραμμομόρια, νά δηλοϋται ή θερμοκρασία αντιδράσεως ως και ή φυσική των κατάστασις, π.χ.



Τά σύμβολα g, l αναφέρονται εις τήν άέριον και υγράν κατάστασιν ενώ εις τήν τιμήν του ΔΗ σημειοϋται ή θερμοκρασία αντιδράσεως. Εις τήν περίπτωσιν στερεών έμφανιζομένων υπό άλλοτροπικώς μορφάς δέον νά δηλοϋται ή μορφή ύφ'ήν λαμβάνει μέρος εις τήν αντίδρασιν.

Ως θερμοτότητα σχηματισμοϋ θεωροϋμε τήν μεταβολήν του ΔΗ όταν ένα mole οϋσίας σχηματίζεται εκ των στοιχείων του υπό τήν προϋπόθεσιν ότι ταϋτα εύρίσκονται εις τήν κανονικήν κατάστασιν ήτοι εις τήν σταθεράν των μορφών υπό συνήθεις συνθήκας πίεσεως ( 1 atm) και θερμοκρασίας. Η θερμοτότης σχηματισμοϋ των ενώσεων εις μιαν αντίδρασιν συνδέεται μετά τής θερμοτότητος αντιδράσεως, συμβατικώς δέ θεωρείται ότι τό Η όλων των στοιχείων εις τήν κανονικήν κατάστασιν είναι μηδέν, π.χ.



$$\Delta\text{H} : \quad -17,9 \quad 0 \quad -94,0 \quad -2 \times 68,3$$

Άρα τό ΔΗ τής αντιδράσεως είναι :

$$\Delta\text{H} = [ -94,0 + (-2 \times 68,3) ] - [ (-17,9 + 0) ] = -212,7 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}}$$

Βεβαίως δύναται νά υπολογισθῆ και τό αντίθετον.

Ο υπολογισμός τής θερμοτότητος αντιδράσεως και σχηματισμοϋ βασίζονται επί του πρώτου θερμοδυναμικοϋ αξιώματος. Συμφώνως προς τας παρατηρήσεις του Lavoisier και του Laplace ή θερμοτότης διάσπάσεως μιās ενώσεως είναι αριθμητικώς ίση, άλλ' αντιθέτου σημείου, μέ τήν θερμοτότητα σχηματισμοϋ αύτης. Τοϋτο αναμένεται άλλωστε εκ του πρώτου θερμοδυναμικοϋ αξιώματος διότι έν έναντία περίπτωσηει θα έχωμεν δημιουργίαν ή καταστροφήν ένεργείας.

Ὡς ἐκ τούτου αἱ θερμοχημικαὶ ἐξισώσεις δύνανται νὰ ἀναστραφοῦν.

Ἐξ ἄλλου ἡ θερμοκὴ μεταβολὴ εἰς μίαν ἀντίδρασιν εἶναι ἢ αὐτὴ εἴτε γίνεται ἀπ' εὐθείας, εἴτε γίνεται εἰς ἐνδιάμεσα στάδια (νόμος Hess). Συνεπὴ τούτου εἶναι δυνατόν αἱ θερμοχημικαὶ ἐξισώσεις νὰ προστεθοῦν, ἀφαιρεθοῦν, πολλαπλασιασθοῦν ἢ διαιρεθοῦν. ὥστε νὰ δύναται νὰ ὑπολογισθοῦν αἱ θερμοότητες ἀντιδράσεως ὅταν αὗται δέν εἶναι ἀπ' εὐθείας προσδιορίσιμοι (θερμοχημικὸς κύκλος).

Ἡ θερμοκὴ μεταβολὴ ἢ συνοδεύουσα μίαν χημικὴν ἢ φυσικὴν διεργασίαν ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ ἡ μεταξὺ τῶν σχέσις ἐξάγεται ἐκ τοῦ πρώτου θερμοδυναμικοῦ ἀξιώματος.

Θεωρήσωμεν μετατροπὴν  $A \rightarrow B$  ἔνθα  $A$  ἡ ἀρχικὴ καὶ  $B$  ἡ τελικὴ κατάστασις καὶ ἄς ὑποθέσωμεν ὅτι ἐκ τῆς ἀρχικῆς θερμοκρασίας  $T_1$  φθάνωμεν εἰς τὴν τελικὴν θερμοκρασίαν  $T_2$ . Πρὸς ὑπολογισμόν τῆς θερμοότητος ἀντιδράσεως δύο μέθοδοι εἶναι δυναταί. Πάντως κατὰ τὸν νόμον τοῦ Hess ἡ ὀλικὴ μεταβολὴ θά εἶναι ἡ ἴδια εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις.

1) Ἐστω ὅτι ἡ μεταβολὴ πραγματοποιεῖται ὑπὸ σταθερᾶν θερμοκρασίαν  $T_1$  καὶ σταθερᾶν πίεσιν. Συνεπῶς  $\Delta H_1 = (H_B - H_A)_1$ . Ἀνυψώνομεν τὴν θερμοκρασίαν τῆς τελικῆς καταστάσεως  $B$  ἀπὸ  $T_1$  εἰς  $T_2$  ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ). Ἐάν  $(C_p)_B$  εἶναι ἡ μοριακὴ θερμοότης τοῦ  $B$  τότε ἡ ὀλικὴ θερμοκὴ μεταβολὴ εἶναι  $\Delta H = \Delta H_1 + (C_p)_B \Delta T$

2) Ἄν ἀντιθέτως ὑψώσωμεν τὴν θερμοκρασίαν τοῦ  $A$  ἀπὸ  $T_1$  εἰς  $T_2$  θά ἔχωμεν ἀπορρόφησιν θερμοότητος  $(C_p)_A \Delta T$  ἔνθα  $(C_p)_A$  ἡ μοριακὴ θερμοότης τοῦ  $A$ . Εἶτα ἡ ἀντίδρασις διεξάγεται ὑπὸ σταθερᾶν θερμοκρασίαν  $T_2$  καὶ συνεπῶς θά ἔχωμεν  $\Delta H_2 = (H_B - H_A)_2$ . Ἄρα ἡ ὀλικὴ μεταβολὴ εἶναι  $\Delta H = \Delta H_2 + (C_p)_A \Delta T$ . Ἐφ' ὅσον κατὰ τὸ πρῶτον θερμοδυναμικὸν ἀξίωμα αἱ δύο μετατροπαὶ εἶναι αἱ ἴδιαι θά ἔχωμεν

$$\Delta H_1 + (C_p)_B \Delta T = \Delta H_2 + (C_p)_A \Delta T \quad \eta$$

$$\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{\Delta T} = (C_p)_B - (C_p)_A = \Delta C_p \quad (3)$$

ήτοι  $\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right) = \Delta C_p$ . (4) εξίσωσις Kirchhoff

ή εξίσωσις (4) συσχετίζει τήν μεταβολήν τής θερμότητος αντιδράσεως μετ' τής θερμοκρασίας μετ' τήν μεταβολήν μοριακή θερμότητος ήτις συνοδεύει τήν αντίδρασιν.

Ομοίως διά αντίδρασιν υπό σταθερόν όγκον έχομεν :

$$\left(\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T}\right)_v = \Delta C_v \quad (5)$$

Συνεπώς ή ακρίβεια τών προσδιορισμών εξαρτάται έκ τής ακριβείας μεθ' ής προσδιορίζονται αι είδικαι θερμότητες.

Αι είδικαι θερμότητες μετβάλλονται μετ' τήν θερμοκρασίαν. Η μεταβολή αυτή γενικώς εκφράζεται διά τών έμπειρικών τύπων  $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$

ή  $C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$  ένθα  $a, b, c, d, a', b', c'$  είναι  $\frac{\text{cal}}{\text{mol grad}}$

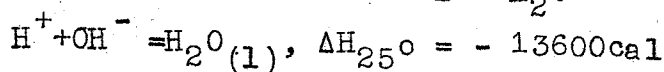
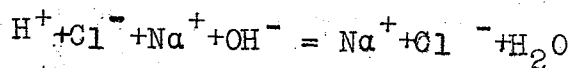
έμπειρικάί σταθεραί. Συνεπώς ή σχέσις (4) δι' ολοκληρώσεως μεταξύ τών θερμοκρασιών  $T_1, T_2$  γίνεται  $\Delta H_2 - \Delta H_1 =$

$$= \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT -$$

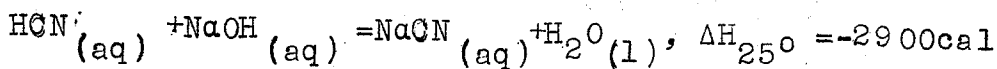
### ΘΕΡΜΟΤΗΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΕΩΣ

Συμφώνως πρός τήν θεωρίαν τής ηλεκτρολυτικής διαστάσεως διαλύματ όξέων βάσεων και άλάτων ύφίστανται ίονισμόν είς μεγαλύτερον ή μικρότερον βαθμόν. Είς τήν περίπτωσιν του πλήρους ίονισμού τό φαινόμενον τής έξουδετερώσεως συνίσταται είς τήν αντίδρασιν τών ύδρογονιόντων και ύδροξυλιόντων πρός σχηματισμόν του (πρακτικώς) μή ίονιζομένου ύδατος. Τοúτο δύναται νά θεωρηθή άληθές είς τήν περίπτωσιν ίσχυρών βάσεων και όξέων είς σχετικώς άραιά διαλύματα. Κατά ταύτα, ή θερμότης

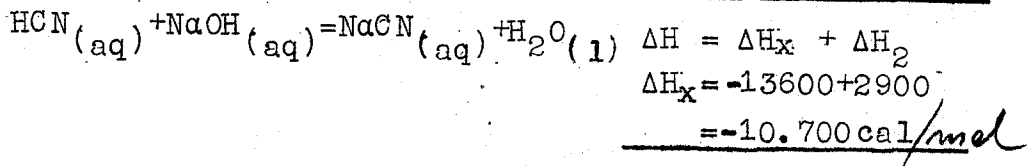
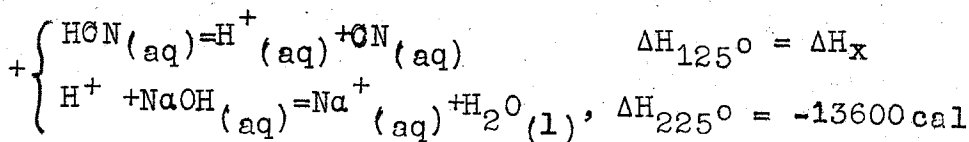
έξουδετερώσεως κατά mole σχηματιζομένου  $H_2O$  θα είναι η ίδια ανεξαρτήτως της φύσεως αυτών π.χ. κατά την έξουδετέρωσιν  $NaOH$  υπό  $HCl$  έχουμε



Είς την περίπτωσιν ασθενών οξέων και βάσεων, ἔνθα ὁ ἰονισμὸς δέν εἶναι πλήρης, ἡ θερμότης ἐξουδετερώσεως εἶναι τὸ ἀλγεβρικὸν ἄθροισμα τῆς θερμότητος ἀντιδράσεως  $H^+ + OH^- = H_2O$  καὶ τῆς θερμότητος ἐξιονισμοῦ τοῦ ἀσθενοῦς ὀξεὸς ἢ βάσεως. Συνεπῶς κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τὸ ποσοῦν τῆς θερμότητος θὰ εἶναι διάφορον εἰς τὰς διαφόρους περιπτώσεις π.χ. εἰς τὴν περίπτωσιν ἐξουδετερώσεως  $NaOH$  διὰ  $HCN$  τὸ ποσοῦν τῆς θερμότητος συνίσταται ἀπὸ τὴν θερμότητα ἐξιονισμοῦ τοῦ  $HCN$  καὶ ἀπὸ τὴν θερμότητα ἐξουδετερώσεως τῶν ὑδρογονιόντων, ἥτοι ἡ ὀλικὴ ἀντίδρασις



συνίσταται ἀπὸ δύο ἀντιδράσεις



ἔνθα  $\Delta H_x$  ἡ θερμότης ἐξιονισμοῦ τοῦ ὀξεὸς.

Εἰς τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν καὶ τὰ δύο ἀντιδρώντα εἶναι ἀσθενῆ λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν ἡ θερμότης ἐξιονισμοῦ ἀμφοτέρων.

#### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Εἰσάγονται ἐντὸς τοῦ δοχείου Dewar 200cc  $NaOH$  0,25N καὶ ἡ ἐξουδετέρωσις γίνεται μὲ 200cc  $HCl$  συγκεντρῶ-

σεως ὀλίγον ἀνωτέρας τῶν 0,25N (τό δοχεῖον Dewar χρησι-  
μοποιεῖται ὡς θερμοδόμετρον). Αἱ συνγεντώσεις ἐκλέ-  
γοῦνται οὕτω διά νά εἶναι πλήρης ἡ ἐξουδετέρωσις.

Μετά τό πείραμα τό διάλυμα δοκιμάζεται διά στα-  
γόνος φαινολοφθαλεΐνης. Ἐάν τοῦτο ἐμφανίζει ἀλκαλικήν  
ἀντίδρασιν τό φαινόμενον εἶναι ἄνευ ἀξίας καί ἐπαναλαμ-  
βάνεται.

Ρυθμίζεται τό θερμομέτρον καί ὁ ἀναδευτήρ εἰς τό  
δοχεῖον οὕτως ὥστε νά μήν ὑπάρχη κίνδυνος θραύσεως τοῦ  
θερμομέτρου. Ἡ ἐνδείξις τοῦ θερμομέτρου πρέπει νά εἶ-  
ναι εἰς τήν ἀρχήν τῆς κλίμακος πρὶν γίνεῖ ἡ ἐξουδετέ-  
ρωσις οὕτως ὥστε νά μήν ἐξέλθῃ τῆς κλίμακος κατά τήν  
διάρκειαν τοῦ πειράματος. Ἐάν τοῦτο δέν συμβαίη γί-  
νεται ρύθμισις τοῦ θερμομέτρου.

Τά δύο διάχύματα φέρονται εἰς τήν αὐτήν θερμοκρα-  
σίαν καί εἰς τήν περίπτωσιν μικρᾶς διαφορᾶς τούτων λαμ-  
βάνεται ὁ μέσος ὄρος. Τό διάλυμα πῦ ὀξεῖος ρίπτεται  
εἰς τό δοχεῖον, τό ὁποῖον περιέχει τήν βάσιν.

Τό μίγμα ἀναδεύεται σταθερῶς λαμβάνεται ἡ θερμο-  
κρασία ἀνά 30sec ἐπί μερικά λεπτά, ἕως ὅτου ἡ πᾶσις τῆς  
θερμοκρασίας καταστή ὁμοιόμορφος. Ἀρχικῶς ἡ θερμο-  
κρασία ἀνέρχεται ταχέως, κατόπιν βραδέως καί τέλος ἀρ-  
χίζει νά πίπτῃ. Ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται ἀνω-  
τῆς θερμοκρασίας τοῦ περιβάλλοντος ἡ παρατηρουμένη με-  
γίστη θερμοκρασία εἶναι λόγω ἀκτινοβολίας, μικροτέρα  
τῆς πραγματικῆς μεγίστης. Πρὸς τοῦτο λαμβάνονται ἐνδεί-  
ξεις πρὸ καί μετά τήν μίξιν (βλ. ἄσκησιν 13) καί λαμ-  
βάνεται ἡ καμπύλη θερμοκρ.-χρόνος.

Ἡ ἐκλυομένη κατά τήν ἀντίδρασιν θερμότης, ὡς γνω-  
στόν, δίδεται ἀπό τήν σχέσιν

$$q = [K_0 + K_0'] \Delta t \quad (1)$$

ὅπου  $K_0$  ἡ θερμοχωρητικότητα τοῦ διαλύματος  
 $K_0'$  " " " " δοχείου =  $7,5 \frac{\text{cal}}{\text{grad}}$   
 $\Delta t$  ἡ παρατηρηθεῖσα μεταβολή τῆς θερμοκρασίας

Ἡ θερμοχωρητικότητα τοῦ διαλύματος δίδεται ἀπό  
πίνακες εἰδικῆς θερμότητος καί πυκνότητος.

Τό προκύπτον διάλυμα ἁλατος εἶναι 0,125N

Ἐκ τῆς σχέσεως (1) ὑπολογίζεται ἡ μεταβολή τῆς θερμότητος καί ἐξ αὐτῆς ἡ θερμότης ἐξουδετερώσεως.

Δ Υ Ν Α Μ Ι Κ Α   Α Π Ο Σ Υ Ν Θ Ε Σ Ε Ω Σ

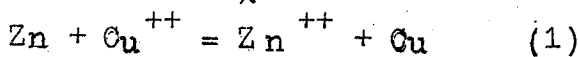
Ὡς γνωστόν εἰς τὰ γαλβάνικὰ στοιχεῖα ἡ ἀπόδοσις ἠλεκτρικῆς ἐνεργείας εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ἐλαττώσεως τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας, ἥτις συνοδεύει τὴν ἀθόρμητον ἀντίδρασιν ἐντὸς τοῦ στοιχείου.

ὑπό ἀντιστρεπτῶς συνθήκας τὸ ἐπιτυγνανόμενον ἠλεκτρικὸν ἔργον εἶναι ἀκριβῶς ἴσον μέτῃ ἐλάττωσιν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας.

Θεωρήσωμεν τὸ στοιχεῖον  $Zn | ZnSO_4(aq) / CuSO_4(aq) | Cu^+$

ἔνθα ὁ  $Zn$  ἀποτελεῖ τὸν ἀρνητικὸν πόλον καί ὁ  $Cu$  τὸν θετικὸν πόλον.

Ἡ ἀντίδρασις τοῦ στοιχείου εἶναι



καί τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου εἶναι πρὸς  $V = 1,10V$

Ἐάν ἐπιθέσωμεν μίαν ἐξωτερικὴν τάσιν ἴσην πρὸς τὴν τοῦ στοιχείου δέν θά γίνῃ καμμία ἀντίδρασις. Ἴνα ἀντιστρέψῃ τὴν ἀντίδρασιν ἥτοι, νά διαλύεται  $Cu$  καί νά ὑποτίθεται  $Zn$  θά πρέπει νά ἐπιθέσωμεν δυναμικὸν ὀλίγον μεγαλύτερον τῆς ΗΕΔ τοῦ στοιχείου, ὅτε τὸ ρεῦμα θά ρεῖ ἀντιθέτως πρὸς τὴν διεύθυνσιν τοῦ ρεύματος τῆς ἀθόρμητου ἀντιδράσεως τοῦ στοιχείου.

Τοιαῦτα στοιχεῖα συμπεριφέρονται ἀντιστρεπτῶς διά λείαν μικρᾶς ἐντάσεως ρεύματος - τὸ παραγόμενον ὑπὸ τᾶς αὐτᾶς συνθήκας εἶναι τὸ μέγιστον ἔργον.

Θερμοδυναμικῶς ἡ ἐλαχίστη ἠλεκτρικὴ ἐνέργεια ἡ ἀπαιτούμενη διὰ τὴν μὴ ἀθόρμητον ἀντίδρασιν θά εἶναι ἴση πρὸς τὴν αὔξησιν τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας, ἥτις συνοδεύει τὸ μὴ ἀθόρμητον φαινόμενον ὅσον διεξάγεται ἀντιστρεπτῶς.

Ἐάν οἱ ὅροι τῆς ἀντιστρεπτότητος δέν ἐκπληροῦνται τότε ἀπαιτεῖται μία ἐπί πλέον ἐνέργεια. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὴν ἠλεκτρόλυσιν θά πρέπει τὸ ἐφαρμοζόμε-