



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

Φυσικοχημεία 2 – Εργαστηριακές Ασκήσεις

Άσκηση 8: Θερμοχημεία – Προσδιορισμός θερμότητας αντιδράσεως

Βασιλική Χαβρεδάκη

Τμήμα Χημείας

| | |
|---|----|
| 1. Θεωρία | 3 |
| 2. Μετρήσεις | 7 |
| 2.1 Προσδιορισμός θερμοχωρητικότητας θερμοδομέτρου | 7 |
| 2.2 Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση..... | 8 |
| 2.3 Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετέρωσης ασθενούς οξέος (ή βάσεως) από ισχυρή βάση (ή οξύ)..... | 8 |
| 3. Επεξεργασία Μετρήσεων..... | 8 |
| 3.1 Προσδιορισμός θερμοχωρητικότητας θερμοδομέτρου | 8 |
| 3.2 Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση..... | 9 |
| 3.3 Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση..... | 10 |

1. 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 θερμοδομετρικές 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:

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

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 θερμοδομετρίας και χρησιμοποιούνται στην μέτρηση της θερμότητας στις διάφορες μεταβολές.

Από τον ορισμό της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερά πίεση C_p :

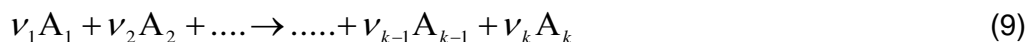
$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

και από την σχέση (3) έχουμε:

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

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

Στην αντίδραση



όπου ν_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 ξ 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 κατά μία απειροστή διεργασία.

Η ξ 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 σταθερή 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** ΔH_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 ΔH_r είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πρόοδο της αντιδράσεως κατά 1 mol ($\xi^+ = 1 \text{ mol}$). Σύμφωνα με τον ορισμό της (δηλ. υπό $P, T = \text{σταθ}$) 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 ΔH_r (ή της ανηγμένης ανά mol 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°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 τη θερμότητα εξατμίσεως ενός mol H_2O στους 25°C . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο συμβολισμός $h_{25^\circ \text{C}}$ 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°C , δηλ.:

$$\Delta H_{25^\circ \text{C}} = H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \left[H_{\text{H}_2(\text{g})} - H_{\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})} \right]$$

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 γ' 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 ΔH_f ή h_f . 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.

$$h_{f(298.15)}^0 = 0$$

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.

$$h_r^0 = \sum h_{f(\text{προϊόντα})}^0 - \sum h_{f(\text{αντιδρώντα})}^0 \quad (19)$$

Συνεπώς σύμφωνα με την εξίσωση (16), 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.

$$h_r^0 = \sum \nu_i h_i^0 \quad (20)$$

Θερμότητα εξουδετερώσεως

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

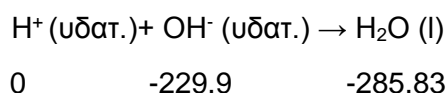
$$q = mc_p \Delta T$$

όπου $C_p = mc_p$, 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 διασπόμενου 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 υδρογονοιδόντων με τα υδροξυλιόντα για τον σχηματισμό του H_2O .



Παράδειγμα:

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



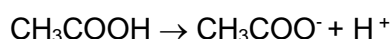
όπου οι τιμές κάτω από την αντίδραση είναι οι κανονικές ενθαλπίες σχηματισμού των στοιχείων και των χημικών ενώσεων στους $25^\circ C$ εκφρασμένες σε kJ/mol , η ενθαλπία αντιδράσεως είναι:

$$h_r^0 = (-285.83 - (0 - 229.9)) kJ/mol = -55.93 kJ/mol = -13.36 kcal/mol$$

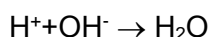
(όπου $1 cal = 4.184 J$).

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_3COOH δίσταται κατά την εξίσωση:



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



Συνεπώς,

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

2. Μετρήσεις

2.1 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 εμβαπτιζόμενα 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_1) και μετρείται ακριβώς. Παράλληλα σε ποτήρι ζέσεως θερμαίνονται 300 mL ύδατος σε θερμοκρασία $50^\circ C$ περίπου. Από αυτό λαμβάνονται με κύλινδρο 250 mL και φέρονται σε ποτήρι ζέσεως. Ζυγίζονται και καταγράφεται ακριβώς η θερμοκρασία του ύδατος (T_2) 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).

2.2 Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετέρωσης ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση

Εντός ποτηρίου ζέσεως φέρονται με σιφώνιο 400 mL διαλύματος NaOH 0.25 M. Ζυγίζονται και ρίπτονται εντός του θερμιδομέτρου (δοχείο Dewar). Λαμβάνεται το απόβαρο του ποτηριού ζέσεως και υπολογίζεται το βάρος της βάσεως. Στο διάλυμα βυθίζεται επίσης μηχανικός αναδευτήρας. Θέτουμε 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.

2.3 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).

3. Επεξεργασία Μετρήσεων

3.1 Προσδιορισμός θερμοχωρητικότητας θερμιδομέτρου

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

$$q_1 + q_2 + q_\theta = 0 \quad (21)$$

όπου q_1 η θερμότητα που απορροφά το ψυχρό ύδωρ, q_2 η θερμότητα που αποδίδει το θερμό ύδωρ, και q_θ 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:

$$q_1 = m_1 c_p (T_f - T_1) = m_1 c_p \Delta T_1 \quad (22)$$

$$q_2 = m_2 c_p (T_f - T_2) = m_2 c_p \Delta T_2 \quad (23)$$

$$q_\theta = C_\theta (T_f - T_1) = C_\theta \Delta T_1 \quad (24)$$

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_θ η μέση θερμοχωρητικότητα του θερμιδομέτρου. Η εξίσωση (21) βάσει των (22), (23), (24) 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_θ , έχουμε:

$$C_\theta = -m_2 c_p \frac{T_f - T_2}{T_f - T_1} - m_1 c_p = -\left(m_2 \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} + m_1 \right) c_p \quad (25)$$

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 (25).

Σημείωση: Η ειδική θερμοχωρητικότητα του ύδατος λαμβάνεται ίση προς 1 cal/g K

3.2 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:

$$q = \Delta H = [m_1 c_p + m_2 c_p](T_f - T_1) + C_\theta (T_f - T_1) \quad (26)$$

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:

$$m_1 c_p (T_0 - T_1) + m_2 c_p (T_0 - T_2) + C_\theta (T_0 - T_1) = 0$$

από την οποία έχουμε:

$$T_0 = \frac{(m_1 c + C_\theta) T_1 + m_2 c T_2}{m_1 c + C_\theta + m_2 c} \quad (27)$$

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

$$q = m_1 c_p (T_f - T_0) + m_2 c_p (T_f - T_0) + C_\theta (T_f - T_0) \quad (28)$$

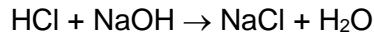
Η διαφορική ενθαλπία αντιδράσεως h_r υπολογίζεται από την επίλυση της εξίσωσης (18), δηλ:

$$h_r = \Delta H_r / \Delta \xi \quad (29)$$

όπου η μεταβολή του βαθμού προόδου $\Delta \xi$ δίνεται, σύμφωνα με την εξίσωση (10), από την σχέση:

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

Δεδομένου ότι η αντίδραση:



προχωρεί πλήρως προς τα προϊόντα, έχουμε:

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

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

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

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

- ενώ για το H₂O και το NaCl έχουμε:

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

Επομένως: $h_r = \Delta H_r / \Delta\xi = \Delta H_r / 0.1$

Επεξεργασία μετρήσεων

1. Αναγράψτε την αρχική θερμοκρασία του οξέος και της βάσεως κατά την αρχική θερμική ισορροπία.
2. Αναγράψτε σε πίνακα τις τιμές που ελήφθησαν κατά την αντίδραση εξουδετερώσεως.
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 (26) και την ενθαλπία της αντιδράσεως (που αποτελεί την ενθαλπία σχηματισμού ΔH_f του H₂O) σύμφωνα με την(29). 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 1 cal/g K.

3.3 Προσδιορισμός θερμότητας εξουδετερώσεως ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται όπως στην περίπτωση εξουδετερώσεως ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση και υπολογίζεται η ενθαλπία της αντιδράσεως ΔH_r . Ακολούθως υπολογίζεται η ενθαλπία ιοντισμού ΔH_{iov} από την σχέση:

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

(ΔH_f : ενθαλπία σχηματισμού του H₂O που υπολογίσθηκε στο προηγούμενο πείραμα).

Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Βασιλική Χαβρεδάκη, 2015.

Βασιλική Χαβρεδάκη. «Φυσικοχημεία 2 – Εργαστηριακές Ασκήσεις. Θερμοχημεία – Προσδιορισμός θερμότητας αντιδράσεως». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM107>

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Διατήρηση Σημειωμάτων

- Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:
- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

