

Materiali plotësues për garat në KIMI
për shkollat e mesme
në organizim të BKTM¹ (CXTM)
Material për **kategorinë II**

Termokimia

Termokimia është pjesë e kimisë fizike, e cila merret me hulumtimin e efekteve të nxehtësisë, të cilat i shoqërojnë reaksionet kimike dhe proceset. Ajo në pjesën dërmuese bazohet në ligjet të cilët janë pasojë e parimit të parë të termodinamikës. Si rezultat i kësaj, termokimia mund të konsiderohet si degë e termodinamikës. Nocionet sistem dhe rrethinë janë prej nocioneve kryesore në termodinamikë. Për shembull, ena reaksionale dhe përmbajtja e saj formojnë një **sistem**, ndërsa reaksionet kimike sjellin këmbim të energjisë mes sistemit dhe **rrethinës** (duke konsideruar si rrethinë gjithçka përpos sistemit për të cilin bëhet fjalë).

Efektet e nxehtësisë që paraqiten gjatë një procesi ose gjatë një reaksioni kimik, shqyrtohen nga aspekti i sistemit që është prej interesi. Kështu, nëse si rezultati i procesit sistemi jep nxehtësi, d.m.th kur prej tij largohet energji në formë të nxehtësisë, atëherë themi se procesi është **egzoterm**, ndërsa ndryshimi i sasisë së nxehtësisë do të ketë vlerë negative. Në anën tjetër, nëse sistemi absorbon nxehtësi nga rrethi, atëherë procesi quhet **endoterm**. Në këtë rast sistemit i shtohet energji në formë të nxehtësisë, prandaj ndryshimi i sasisë së nxehtësisë do të ketë vlerë pozitive. Konventa (marrëveshja) është e njëjtë kur bëhet fjalë edhe për punën, kur ajo kryhet mbi sistemin (vlerë pozitive), si dhe kur sistemi kryen punë mbi rrethinën (vlerë negative).

Gjatë dhënies dhe pranimit të nxehtësisë nga ana e sistemit, gjithmonë vlen ligji për konservimin e energjisë.

Gjendje standarde

Në kimi është e rëndësishme të bëhet diferencim mes gjendjes standarde me një anë dhe kushteve standarde në anën tjetër. **Gjendja standarde** ka të bëjë me gjendjen referente të substancave, e cila merret sipas marrëveshjes. Kjo gjendje merret për krahasim gjatë një ndryshimi të caktuar, i cili është shkaktuar si rezultat i ndryshimit të kushteve. Që të shmangen konfuzionet që mund të paraqiten gjatë zgjedhjes së gjendjes standarde, në kimi respektohen rekomandimet që janë dhënë nga IUPAC (**I**nternational **U**nion for **P**ure and **A**ppplied Chemistry – Unioni ndërkombëtar për kiminë e pastër dhe të zbatuar). Kështu, sipas IUPAC-ut, gjendja standarde definohet si gjendje e substancës së pastër në presion standard ($p = p^\circ = 100\,000\text{ Pa} = 1\text{ bar}$)². Për definimin e gjendjes standarde IUPAC-u nuk rekomandon një temperaturë të caktuar. Zakonisht, parametrat termodinamik për substancat jepen në temperaturë prej 25 °C (298.15 K), e më rrallë në 0 °C (273.15 K), gjë që është e theksuar në tabelat ose në vet simbolin e gjendjes standarde, si për shembull:

$$\Delta_f H_{298\text{ K}}^\circ(\text{AlCl}_3) = -705,63\text{ kJ/mol}$$

¹ Bashkimi i Kimistëve dhe Teknologëve të Maqedonisë; Сојуз на Хемичари и Технолози на Македонија

² Deri në vitin 1982 IUPAC-u e ka rekomanduar vlerën prej 101 325 Pa, ose 1 atm., për presion standard. Mëpas, për presion standard ka filluar të rekomandoj vlerën prej $1,00000 \cdot 10^5\text{ Pa}$, ose 1,00000 bar.

Për shënimin e vlerave standarde të parametrave fizik përdoret simboli „ θ “³ ose më thjeshtë vetëm „ θ “, si shkallë e shënuar menjëherë afër simbolit për madhësinë fizike.

Kushtet standarde i referohen gjendjes së definuar nëpërmes vlerave standarde të temperaturës dhe presionit. Sipas rekomandimeve të IUPAC-ut këto vlera janë 0 °C (273.15 K) dhe 10⁵ Pa (1 bar).

Poashtu ekzistojnë edhe të ashtuquajtura **kushte standarde ambientale** të cilat janë definuar nëpërmes vlerave të temperaturës dhe presionit të cilat janë 25 °C (298.15 K) dhe 1.00000·10⁵ Pa (1.00000 bar), përkatësisht, e janë të definuar përsëri nga ana e IUPAC-ut.

Shpesh herë në literaturë mund të shihen matje dhe kalkulime të cilat janë bërë me anë të kushteve të ashtuquajtura **kushte normale**. Këto kushte janë definuar nga ana e NIST (National Institute of Standards and Technology – Instituti nacional për standarde dhe teknologji) dhe sipas këtij Instituti vlerat e temperaturës dhe presionit janë 20 °C (293.15 K) dhe 101 325 Pa (1 atm).

	<i>p</i>	<i>T</i>
1 Gjendja standarde	1.00000 bar	
2 Kushte standarde	1.00000 bar	0 °C (273.15 K)
3 Kushte standarde ambientale	1.00000 bar	25 °C (298.15 K)
4 Kushte normale	101 325 Pa (1 atm)	20 °C (293.15 K)

Në problemet dhe detyrat e dhëna, do të shqyrtohen raste të cilat kanë të bëjnë me **gjendjen standarde** të substancave në temperaturën e dhënë (në shumtën e rasteve 298.15 K), ashtuqë gjatë punës do të zbatohen vetëm rekomandimet e dhëna prej IUPAC-ut.

Kapaciteti termik

Në qoftë se dy trupa (të shënuar si A dhe B), të cilët janë të përbërë nga materiali i njëjtë, nxehen deri në temperatura të ndryshme T_A dhe T_B , dhe vendosen ashtuqë të kenë kontakt mes tyre nëpërmes murit diatermik⁴ (Figura 1), e pastaj izolohen prej rrethinës me adaibatik⁵, pas një kohe të caktuar temperatura e tyre do të barazohet. Kështu, temperatura e baraspeshës (që do të jetë edhe vlera përfundimtare) që do ta kenë të dy trupat, do të ketë në faktë një vlerë në mes dy temperaturave të tyre fillestare. Nëse masat e të dy trupave shënohen me $m(A)$ dhe $m(B)$, atëherë temperatura e baraspeshës do mund të kalkulohet sipas ekuacionit të Tejllor-it (Brook Taylor, 1685–1731):

$$T = \frac{m(A) T(A) + m(B) T(B)}{m(A) + m(B)},$$

prej ku rrjedh:

$$m(A) [T - T(A)] = m(B) [T(B) - T]$$

³ Ky simbol quhet Plimsol (Plimsoll).

⁴ Muri diatermik mundëson vetëm këmbimin e energjisë në formë të nxehtësisë, por jo edhe të substancës.

⁵ Nuk lejon as këmbimin e energjisë, e as të substancës.

ose me një rigrupim:

$$m(B) [T - T(B)] = - m(A) [T - T(A)]$$

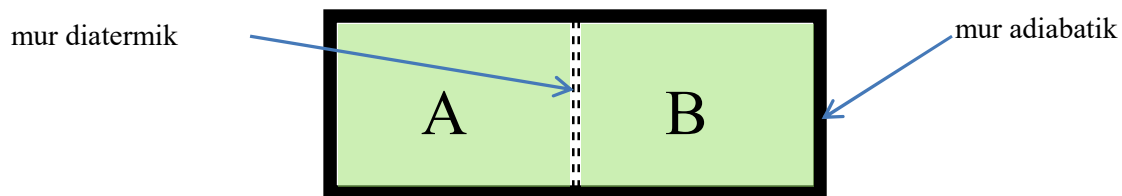


Figura 1. Trupat „A“ dhe „B“ (me temperatura T_A dhe T_B , përkatësisht) të vendosur në kontakt nëpërmes murit diametrik dhe të izoluar nga rrethina me murin adiabatik.

Ky ekuacion vlen vetëm nëse dy trupat janë të përbërë nga **materiali i njëjtë**. Në qoftë se ato janë të përbërë prej materialeve të ndryshëm atëherë ekuacioni duhet të modifikohet ngase ka nevojë të involvohet madhësi fizike e cila do ta pasqyrojë (karakterizojë) vetinë e materialit të akumulojë nxehtësi, ose aftësinë e tij të deponojë energji në formë të nxehtësisë:

$$m(B) c_s(B) [T - T(B)] = - m(A) c_s(A) [T - T(A)]$$

Kjo madhësi fizike është quajtur **kapaciteti termik specifik**. Kështu, në ekuacionin e fundit prodhimi mes diferencës së temperaturës, masës së sistemit dhe kapacitetit termik specifik, e jep nxehtësinë e këmbyer që është pranuar nga sistemi me temperaturë fillestare më të ulët dhe është e liruar nga sistemi me temperaturë fillestare më të lartë. Sasia e nxehtësisë së këmbyer shënohet me „ q “ dhe në këtë rast e ka vlerën:

$$q(A) = m(A) c_s(A) [T - T(A)] \quad \text{dhe} \quad q(B) = m(B) c_s(B) [T - T(B)],$$

meqë $T > T(A)$ dhe $T < T(B)$, rrjedh se $q(A) > 0$ dhe $q(B) < 0$, kështuqë sasia e nxehtësisë që është pranuar nga ana e trupit A konsiderohet si vlerë pozitive, ndërsa sasia e nxehtësisë që është liruar nga ana e trupit B ka vlerë negative.

Në ekuacionet që janë dhënë më lartë, prodhimi i masës dhe kapacitetit termik specifik mund të zëvendësohet me vlerë tjetër e cila paraqet kapacitetin termik të trupit të caktuar dhe shënohet me „ C “:

$$C = c_s m$$

kështuqë, e shënuar në formë të përgjithshme për një trup të caktuar:

$$q = m c_s (T_2 - T_1) = C \Delta T$$

Prej këtu mund të konkludohet se sasia e nxehtësisë q do matet me xhul (J), ndërsa njësitë përkatëse për kapacitetin termik dhe kapacitetin termik specifik do të jenë:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] \quad \text{dhe} \quad c_s = \frac{C}{m} \left[\frac{\text{J/K}}{\text{kg}} = \frac{\text{J}}{\text{K kg}} \right]$$

Kapaciteti termik pasqyron sasinë e nxehtësisë që nevojitet për rritjen e temperaturës së sistemit për një kelvin. Duhet të mbahet në mend se ndryshimet e temperaturës për një kelvin dhe për një gradë celsiusi janë identike. Prandaj, si pasojë, madhësitë fizike në mënyrë alternative mund të shprehen edhe nëpërmes njësive të shkallës së Celsiusit.

Përveç kapacitetit termik dhe kapacitetit termik specifik, poashtu mund të definohet edhe **kapaciteti termik molar**:

$$C_m = \frac{C}{n} \left[\frac{\text{J K}^{-1}}{\text{mol}} = \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right]$$

Përcaktimi i kapacitetit termik zakonisht bëhet në një prej dy mënyrave: nën presion konstant ose nën vëllim konstant. Si rezultat i kësaj, edhe madhësitë modifikohen dhe definohen ndryshe ashtuqë quhen: kapacitet termik në presion konstant, C_p dhe kapacitet termik në vëllim konstant, C_V , përkatësisht. Për matjen e kapacitetit termik nën presion konstant përdoren enë speciale të quajtur kalorimetra, ndërsa për përcaktimin e kapacitetit termik nën vëllim konstant përdoren enë të quajtur bomba kalorimetrike. Në bazë të madhësive C_V dhe C_p , mund të nxirren edhe madhësitë përkatëse:

- Kapaciteti termik molar nën presion konstant:

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$$

- Kapaciteti termik molar nën vëllim konstant:

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

- Kapaciteti termik specifik nën presion konstant:

$$c_{p,s} = \frac{C_p}{m}$$

- Kapaciteti termik specifik nën vëllim konstant:

$$c_{V,s} = \frac{C_V}{m}$$

Vërejtje:

1. Nëse nuk është ndryshe e theksuar në detyrë, atëherë konsiderohet se procesi zhvillohet nën shtypje konstante, në fakt në kushte të zakonshme laboratorike. Gjatë zhvillimit të proceseve, presioni mbetet i pandryshuar dhe në këtë rast ai është i barabartë me atë të laboratorit ku zhvillohet eksperimenti. Kështu për shembull, kur bëhet fjalë për kapacitetin termik specifik, do të nënkuptohet se bëhet fjalë për kapacitetin termik specifik nën presion konstant.
2. Mandej, do të konsiderohet se kapacitetet termike janë konstante dhe nuk janë funksione prej temperaturës, që në rastet dërmuese në intervalet e temperaturave të dhëna edhe është saktë (në intervale të vogla të ndryshimeve të temperaturës, si dhe për temperatura të cilat nuk janë shumë të larta).

3. Simboli i cili do të përdoret për temperaturën e shkallës së Celsiusit do të jetë „t“, ndërsa për temperaturën absolute (termodinamike) do të përdoret T .

Shembulli 1:

Të kalkulohet sa është sasia e nxehtësisë që nevojitet për të nxehur 10 g ujë prej 20 °C deri në 80 °C, nëse dihet se kapaciteti termik specifik i ujit është 4.184 J/(g °C).

Zgjedhja:

$$m = 100 \text{ g}$$

$$t_1 = 20 \text{ °C}$$

$$t_2 = 80 \text{ °C}$$

$$c_s(\text{H}_2\text{O}) = 4.184 \text{ J/(g °C)}$$

$$q = ?$$

Me kombinimin e ekuacioneve që ishin dhënë më lartë:

$$C = c_s \cdot m ; C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta t},$$

mund të nxirret shprehja për kalkulimin e sasisë së nxehtësisë:

$$\frac{q}{\Delta t} = c_s \cdot m$$

$$q = c_s \cdot m \cdot \Delta t$$

$$q = c_s \cdot m \cdot (t_2 - t_1)$$

Me zëvendësimin e vlerave numerike fitohet:

$$q = 4.184 \text{ J/(g °C)} \cdot 100 \text{ g} \cdot (80 \text{ °C} - 20 \text{ °C})$$

$$q = 25\,104 \text{ J} = 25.104 \text{ kJ}$$

Do të thotë, për nxehjen e 100 g ujë prej 20 °C deri në 80 °C, nevojiten 24.1 kJ nxehtësi.

Shembulli 2:

Sa është kapaciteti termik specifik i benzenit, nëse me nxehje të 10.3 g të benzenit prej 23 °C deri në 30 °C harxhohen 120.4 J nxehtësi? Poashtu të kalkulohet edhe kapaciteti termik molar i benzenit.

Zgjedhja:

$$m = 10.3 \text{ g}$$

$$t_1 = 23 \text{ °C}$$

$$t_2 = 30 \text{ °C}$$

$$q = 120.4 \text{ J}$$

$$c_s = ?$$

$$C_m = ?$$

$$c_s = \frac{C}{m}, \quad C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta t}$$

$$c_s = \frac{q}{m \Delta t} = \frac{q}{m \cdot (t_2 - t_1)}$$

$$c_s = \frac{120,4 \text{ J}}{10,3 \text{ g} \cdot (30^\circ\text{C} - 23^\circ\text{C})}$$

$$c_s = 1.67 \text{ J}/(\text{g } ^\circ\text{C})$$

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{q}{\Delta t \cdot \frac{m}{M}} = \frac{q M}{\Delta t m}$$

$$C_m = \frac{120,4 \text{ J} \cdot 78 \text{ g mol}^{-1}}{7^\circ\text{C} \cdot 10,3 \text{ g}}$$

$$C_m = 130.25 \text{ J}/(\text{mol } ^\circ\text{C})$$

Pra, kapaciteti termik specifik i benzenit është $1.67 \text{ J}/(\text{g } ^\circ\text{C})$, ndërsa kapaciteti termik molar është $130.25 \text{ J}/(\text{mol } ^\circ\text{C})$.

Shembulli 3:

Në banjot vajore, parafina mund të përdoret si medium efikas për nxehje. Deri në çfarë temperature do të nxehet vaji i parafinës nëse përçohen 70 kJ nxehtësi, nëse temperatura e laboratorit (e me atë edhe temperatura e vajt) është 19.6°C , ndërsa kapaciteti termik specifik i parafinës është $2.13 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. Në banjor vajore para nxehjes janë futur 1.5 L prej vajt të parafinës i cili ka dendësi prej $800 \text{ kg}/\text{m}^3$.

Zgjedhja:

$$q = 70 \text{ kJ}$$

$$t_1 = 19.6^\circ\text{C}$$

$$c_s = 2.13 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K}) = 2.13 \text{ kJ}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$$

$$V = 1.5 \text{ L} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\rho = 800 \text{ kg}/\text{m}^3$$

$$t_2 = ?$$

$$c_s = \frac{C}{m}, \quad C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta t}$$

$$c_s = \frac{q}{m \Delta t}$$

$$c_s = \frac{q}{\rho \cdot V \cdot (t_2 - t_1)}$$

$$t_2 - t_1 = \frac{q}{\rho \cdot V \cdot c_s}$$

$$t_2 = t_1 + \frac{q}{\rho \cdot V \cdot c_s}$$

Me zëvendësimin e vlerave numerike në shprehjen e fundit, fitohet:

$$t_2 = 19,6 \text{ }^\circ\text{C} + \frac{70 \text{ kJ}}{800 \text{ kg/m}^3 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 2,13 \text{ kJ/(kg }^\circ\text{C)}}$$

$$t_2 = 47 \text{ }^\circ\text{C}$$

Që do të thosë se me dhënien e 70 kJ nxehtësi, temperatura e vajit do rritet deri në 47 °C.

Energjia e mbrendshme dhe entalpia

Pjesa e energjisë së përgjithshme të sistemit, e cila nuk është as energjia kinetike e as potenciale e sistemit në tërësi, quhet **energji e brendshme**. Energjia e brendshme ka të bëjë me lëvizjen e njësive ndërtuese të materialit si dhe bashkëveprimet ndërmjet tyre. Kështu, në këtë energji marrin pjesë energjitë kinetike të translacioneve, rotacioneve dhe vibracioneve të molekulave në një fluid, energjitë kinetike dhe potenciale të oscilimeve të atomeve në suaza të molekulave ose grupeve atomike, energjitë kinetike të lëvizjes së grimcave ndërtuese në suaza të atomeve, energjitë potenciale të bashkëveprimeve etj. Prej këtu mund të kuptohet (përpos në raste të veçanta, sikur në rastin e modelit të gazit ideal) se nuk është e mundur të përcaktohet vlera e energjisë së brendshme. Ajo që në fakt përcaktohet është ndryshimi i energjisë së brendshme gjatë ndryshimeve të kushteve nën të cilëve gjendet sistemi i caktuar. Energjia e brendshme shënohet me shkronjën latine „ U^s “ dhe sikur edhe llojet tjera të energjisë, njësinë matëse e ka xhul (J).

Në rast të sistemit të ashtuquajtur **sistem hidrostatik** (sistem ku e vetmja punë që mund të kryhet është puna në llogari të ndryshimit të vëllimit), ndryshimi i energjisë së brendshme mund të shënohet si shuma e sasisë së nxehtësisë dhe punës së kryer (për konventën e përdorimit të parashenjave që është sqaruar më lartë):

$$\Delta U = q + \Delta W$$

Puna e kryer mund të shënohet me shprehjen:

$$\Delta W = -p\Delta V$$

ashtuqë rrjedh:

$$\Delta U = q - p\Delta V$$

Për proceset që zhvillohen nën vëllim konstant, vlerat fillestare dhe përfundimtare të vëllimit janë të barabarta, që donë të thotë se ndryshimi i vëllimit është 0, ose $\Delta V = 0$, ashtuqë ndryshimi i energjisë së brendshme (bëhet fjalë pra për sistem hidrostatik), thjeshtë mund të shënohet:

$$\Delta U = q, \text{ kur } V = \text{const.}$$

Ose në mënyrë më kompakte:

$$\Delta U = q_V$$

Nëse ky ekuacion tani zëvendësohet në ekuacionin e kapacitetit termik nën vëllim konstant, do të fitohet ekuacioni i ri:

$$C_V = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q_V}{\Delta T}$$

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Për proceset që zhvillohen në presion konstant, në shprehjen e energjisë së brendshme madhësia p "do të futet" nën simbolin Δ si rezultat i vlerës konstante të presionit, ashtuqë do të fitohet:

$$\Delta U = q - \Delta(pV)$$

$$\Delta U + \Delta(pV) = q, \text{ kur } p = \text{const.}$$

$$\Delta(U + pV) = q, \text{ kur } p = \text{const.}$$

Vlera brenda kllapave $U + pV$ nën shenjën Δ është **entalpia** e sistemit dhe shënohet me H :

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = q, \text{ kur } p = \text{const.}$$

ose në mënyrë më kompakte:

$$\Delta H = q_p$$

Në bazë të kësaj, shprehja e kapacitetit termik nën presion konstant, do të marrë formën:

$$C_p = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q_p}{\Delta T}$$

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Entalpia është madhësi aditive, ashtuqë mund të shënohet shprehja:

$$H = \sum_i H_i$$

që me fjalë tjera donë të thotë se entalpia e sistemit është shuma e entalpiave të pjesëve të veçanta që e përbëjnë sistemin.

Duke e ditur se madhësitë molare fitohen kur madhësia përkatëse pjesëtohet me sasinë e substancës, atëherë për entalpinë molare mund të shënohet:

$$H_{m,i} = H_i/n_i, \text{ ashtuqë: } H_i = H_{m,i} n_i$$

$$H = \sum_i H_{m,i} \cdot n_i$$

dhe

$$\Delta H = \sum_i H_{m,i} \cdot \Delta n_i$$

Në qoftë se ndryshimi i sasisë së substancës shprehet nëpërmes arritjes së reaksionit: $\Delta \xi = \Delta n_i / \nu_i$, kështuqë $\Delta n_i = \Delta \xi \nu_i$, ku ν_i janë koeficientet stekiometrike përkatësisht, atëherë:

$$\Delta H = \sum_i H_{m,i} \cdot \Delta \xi \cdot \nu_i$$

$\Delta \xi$ është madhësi konstante për një reaksion të caktuar, kështuqë mund të "dalë" para simbolit për mbledhje (sigma), ashtuqë:

$$\Delta H = \Delta \xi \sum_i H_{m,i} \cdot \nu_i$$

$$\frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \sum_i H_{m,i} \cdot \nu_i$$

Madhësia:

$$\frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \Delta_r H$$

quhet entalpi reaksionale dhe mund të shprehet si:

$$\Delta_r H = \sum_i H_{m,i} \cdot \nu_i$$

Në rast kur punohet nën presion standard ($p = p^\circ = 1.00000 \text{ bar}$), entalpia reaksionale quhet entalpi reaksionale standarde dhe shënohet:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta \xi}$$

Sipas marrëveshjes, vlera e entalpisë molare standarde ΔH_m° për substancat e thjeshta në gjendjen e tyre standarde nën presion standard është e barabartë me zero në cilëndo vlerë të temperaturës. Kështu në rastin kur entalpia standarde molare e substancave të thjeshta është zero, entalpia standarde molare e komponimeve gjatë formimit të tyre bëhet e barabartë me entalpinë standarde të formimit vetëm në rast kur koeficienti stekiometrik i produktit është i barabartë me një.

Kështu për shembull, gjatë formimit të ujit prej hidrogjenit dhe oksigjenit sipas barazimit kimik:



shprehja për përcaktimin e entalpisë reaksionale standarde mund të shënohet si:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_{m,i}^\circ$$

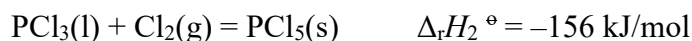
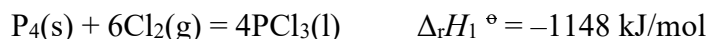
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ = \Delta H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_m^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2}\Delta H_m^\circ(\text{O}_2)$$

si rezultat i kësaj: $\Delta H_m^\circ(\text{H}_2) = 0$ dhe $\Delta H_m^\circ(\text{O}_2) = 0$, dhe prej këtu rrjedh:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_m^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

Shembulli 1:

Të kalkulohet entalpia standarde e formimit të PCl_5 , në bazë të barazimeve termodinamike të dhëna më poshtë:



$$\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_5) = ?$$

$$\Delta_r H_1^\circ = 4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_3) - 6 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{P}_4)$$

$$\Delta_r H_1^\circ = 4 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_3)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_3) = \Delta_r H_1^\circ / 4$$

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_5) - \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_3)$$

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_5) - \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_3)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_5) = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_3)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_5) = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_1^\circ / 4$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_5) = -156 \text{ kJ/mol} + \frac{-1148 \text{ kJ/mol}}{4}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{PCl}_5) = -443 \text{ kJ/mol}$$

Pra, entalpia standarde e formimit të klorurit të fosforit(V) është -443 kJ/mol .

Kapaciteti termik nën presioni konstant dhe kapaciteti termik nën vëllim konstant

Kapaciteti termik nën presion konstant dhe kapaciteti termik nën vëllim konstant të substancat e ngurta dhe të lëngjet kanë vlera të cilat shumë pak dallojnë si rezultat i ndryshimit të temperaturës, vëllimi i tyre zakonisht pason ndryshime të papërfillshme. Në dallim prej tyre, të gazrat ekziston varshmëri e dukshme nga temperatura dhe nga vëllimi. Si rezultat i kësaj, ka dallim edhe të kapacitetet termike të matura nën presion apo nën vëllim konstant, pra në mes C_p dhe C_V . Për të përlllogaritur diferencën mes C_p dhe C_V , të gazrat ideale, merren si pikënisje shprehjet të cilat ishin definuar më lartë për kapacitetet përkatëse:

$$C_p = \Delta H/\Delta T \text{ dhe } C_V = \Delta U/\Delta T.$$

Kështu nëse vendoset diferenca:

$$C_p - C_V = \frac{\Delta H}{\Delta T} - \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

dhe nëse zëvendësohet në vend të ΔH , shprehja $\Delta U + p \Delta V$

$$C_p - C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{p \Delta V}{\Delta T} - \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

atëherë fitohet:

$$C_p - C_V = \frac{p \Delta V}{\Delta T}$$

Pastaj, shënohet ekuacioni për gjendjen e gazit ideal (pra, Ekuacioni i Klapejronit) nën presion konstant:

$$p \Delta V = nR \Delta T$$

prej ku fitohet:

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{n R}{p}, \quad \text{nën } p = \text{const.}$$

Nëse kjo shprehje zëvendësohet te ekuacioni i fundit për diferencën mes kapaciteteve, atëherë:

$$C_p - C_V = p \cdot \frac{n R}{p}$$

$$C_p - C_V = n R$$

Poashtu, nëse ky ekuacion pjesëtohet me vlerën e sasisë së substancës, në vend të kapaciteteve termike nën presion dhe vëllim konstant, do të figurojnë kapacitetet termike molare nën presion dhe vëllim konstant:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

Prej ku mund të shihet se $C_{p,m} > C_{V,m}$.

Ligji i Hesit

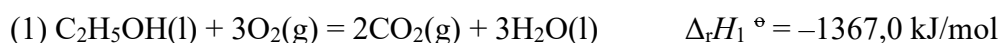
Jo çdo komponim mund të përfitohet me anë të reaksionit direkt prej elementeve përbërëse. Në disa raste, përkaj mundësisë së përfitimit në atë mënyrë, megjithatë ekzistojnë pengesa që të përcaktohen dhe të kalkuloohen vlerat e efekteve termike në mënyrë eksperimentale. Në këto raste, përdoret përcaktimi i vlerave të $\Delta_r H^\ominus$ ose për ΔH , në mënyrë indirekte. Kjo mundësi për përcaktimin në mënyrë indirekte bazohet në aplikimin e ligjit të Hes-it (German Ivanoviç Hes, 1802-1850), i cili është i formuluar me definicionin:

„Gjatë kalimit të sistemit prej një gjendje në gjendje tjetër, sasia e nxehtësisë së liruuar apo e absorbuar nuk është e varur nga rruga e reaksionit. Ajo do të jetë e barabartë pa marrë parasysh a do të zhvillohet reaksioni në një hap apo në më tepër hapa“

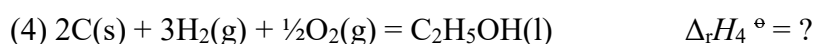
Sipas ligjit të Hes-it, me barazimet kimike mund të manipulohet në të njëjtën mënyrë sikur me barazimet algjebrike. Ata (ose më saktë koeficientët stekiometrik të reaktanteve dhe produkteve) mund të mblidhen, zbriten, shumëzohen dhe pjesëtohen mes vete, dhe krejt me qëllim që të përfundohet deri te barazimin që e përfaqëson barazimin e reaksionit të formimit të substancës së kërkuar. Gjatë kësaj, të gjithë operacionet që janë kryer mbi barazimet kimike duhet njëkohësisht të kryhen edhe mbi entalpitë reaksionale standarde.

Shembulli 1:

Në bazë të barazimeve termodinamike të dhëna:



të kalkulohet entalpia reaksionale standarde për reaksionin që është dhënë me barazimin:

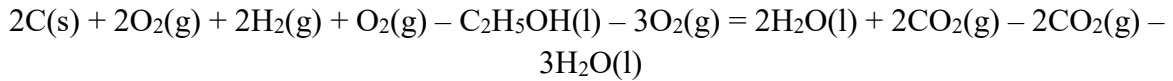


Zgjedhja:

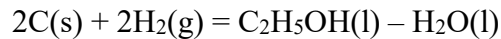
Qasja e zgjedhjes së detyrave prej këtij tipi, mund të jetë e ndryshme, por rezultati që do të fitohet duhet patjetër të jetë identik. Një prej mënyrave është të përcaktohet njëherë në fillim se cilat substanca janë reaktante dhe cilat produkte për reaksionin përfundimtar, kështuqë sipas asaj mund të përcaktohen barazimet nismëtare, me kombinimin e të cilëve mund të fitohet barazimi përfundimtar. Në detyrën konkrete, prej barazimit të reaksionit nën numrin 4, qartë mund të shihet se reaktante janë karboni, oksigjeni dhe hidrogjeni, të cilët ekzistojnë edhe në barazimet 2 dhe 3. Meqë koeficienti stekiometrik para karbonit në barazimin 4 është 2 atëherë do ishte mirë që barazimi 2 të shumëzohet me 2 para se t'i shtohet barazimit 1. Si rezultat i kësaj, etanoli paraqitet si produkt në barazimin e katërt, ndërsa është reaktant te barazimi i parë, kështuqë do ishte mirë që kjo (e para) të zbritet prej dy barazimeve tjera. Në këtë mënyrë mundësohet që etanoli të fitojë parashenjë negative, dhe me ndryshimin e anës të kalojë me parashenjë pozitive dhe me atë të kalojë prej reaktant në produkt. Sipas kësaj, kjo është ajo që duhet të bëhet me këto barazime:

$$2 \cdot (2) + (3) - (1)$$

ose

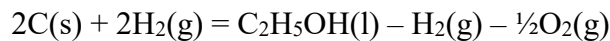


Mbasi të zbatohen operacionet matematikore të mbledhjes, zbritjes dhe shumëzimit të koeficienteve stekimometrike përkatëse, fitohet:

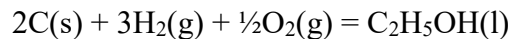


Si rezultat i barazimit të fundit nuk duhet të fitohet ujë por duhet të paraqitet $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$, kështuqë barazimi i tretë pjesëtohet me dy dhe i shtohet barazimit që është fituar paraprakisht:

$$2 \cdot (2) + (3) - (1) + (3)/2$$



Kështu pra në fund fitohet:



dhe kjo është ajo që në fakt edhe kërkohet. Donë të thotë se entalpia standarde reaksionale për këtë reaksion mund të fitohet me zbatimin e operacioneve të njëjta [në këtë mënyrë $2 \cdot (2) + (3) - (1) + (3)/2$]:

$$\Delta_r H_4^\circ = 2 \cdot \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ - \Delta_r H_1^\circ + (\Delta_r H_3^\circ)/2$$

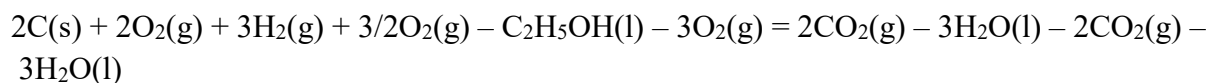
Me zëvendësimin e vlerave numerike fitohet:

$$\Delta_r H_4^\circ = 2 \cdot (-393.5 \text{ kJ/mol}) - 571.7 \text{ kJ/mol} + 1367.0 \text{ kJ/mol} - (571.7 \text{ kJ/mol})/2$$

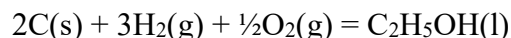
$$\Delta_r H_4^\circ = -277.6 \text{ kJ/mol}$$

Detyra mund të zgjidhet (të konceptohet) ashtuqë në të njëjtën kohë do të kujdeset edhe për identifikimin e reaktanteve dhe produkteve dhe për koeficientet e tyre stekimometrike. Prandaj, përpos që duhet të mblidhen barazimet 2 dhe 3, ato duhet edhe të shumëzohen me 2 (për shkakë të koeficient 2 para karbonit) dhe me 3/2 (për shkakë të koeficientit stekimometrik para hidrogjenit), për shkak se karboni dhe hidrogjeni paraqiten vetëm në barazimet 2 dhe 3 dhe prejardhja e tyre në barazimin përfundimtar është i mundshëm vetëm përmes këtyre dy barazimeve. Kështu, në këtë mënyrë do të fitohet:

$$2 \cdot (2) + 3/2 \cdot (3) - (1)$$



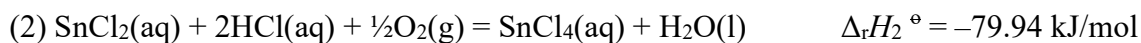
që çon drejt deri në zgjidhjen:



Nëse vepohet në këtë mënyrë edhe me entalpitë reaksionale, atëherë për entalpinë reaksionale standarde do të fitohet i njëjti rezultat!

Shembulli 2:

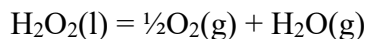
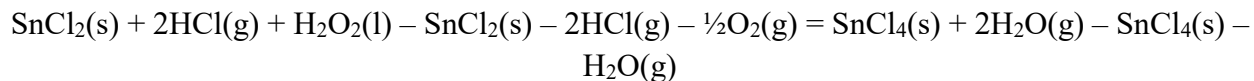
Të caktohet entalpia reaksionale standarde për reaksionin e zbërthimit të peroksidit të hidrogjenit në bazë të barazimeve termodinamike:

**Zgjedhja:**

Fillimisht duhet të vendoset barazimi i cili duhet të fitohet. Reaksioni i zbërthimit të peroksidit të hidrogjenit mund të pasqyrohet me anë të këtij barazimi kimik:



Është e qartë se më thjeshtë është nëse prej barazimit të parë zbritet barazimi i dytë. Në këtë mënyrë peroksidi i hidrogjenit do të mbetet si reaktant:



$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ$$

$$\Delta_r H_3^\circ = -94.00 \text{ kJ/mol} - (-79.94 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta_r H_3^\circ = -14.06 \text{ kJ/mol}$$

Përkthim dhe përshtatje prej gjuhës maqedone në gjuhën shqipe

Doc.dr.sc. Ahmed Jashari dhe Doc.dr.sc. Arianit Reka