

# Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής

# Θερμοδυναμική (1)

Κύκλος CARNOT (1824)

Απόδοση θερμικών μηχανών – Εισαγωγή γενικών εννοιών

Αντιστρεπτή μεταβολή : μηχανική κίνηση χωρίς τριβές

Clapeyron : συνεχιστής του Carnot

Ορισμός Ενέργειας (Helmholtz, Mayer, Joule), Α' Νόμος Θερμοδυναμικής – Εντροπίας (Clausius), Β' Νόμος Θερμοδυναμικής

Χημική Θερμοδυναμική:

Απόδοση χημικής αντίδρασης

Μέγιστη τάση ηλεκτρικής στήλης

Μεταβολή τάσης ατμών με την θερμοκρασία

## Θερμοδυναμική (2)

Δεν γίνονται προσεγγίσεις – πολύ ακριβή αποτελέσματα

Δεν βασίζονται σε πρότυπα

Δεν μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για την δομή της ύλης

Είναι μακροσκοπική επιστήμη

Αντίστροφες πορείες θερμοδυναμικής και ευκλείδιας γεωμετρίας

Θερμοδυναμικοί Νόμοι → περισσότερο αφηρημένες έννοιες

(Επαγωγική / Απαγωγική Μέθοδος)

Πειραματικές παρατηρήσεις → Αξιώματα / Νόμοι

Συμφωνία πειραμάτων και θεωρητικών συμπερασμάτων

Μελέτη καταστάσεων ισορροπίας

Θερμοδυναμική των μη-αντιστρεπτών μεταβολών

# Σύσταση θερμοδυναμικών συστημάτων

## **Ορισμός Συστήματος** (ποσότητα, ιδιότητες, περιέκτης)

Διάκριση από το περιβάλλον

Εφαρμογή σε πολύπλοκα συστήματα

Εντοπισμός μόνο σε θερμικές ιδιότητες

## **Ορισμός απλού Συστήματος**

Μακροσκοπικά Ομογενή – Ισότροπα – Ηλεκτρικά αφόρτιστα – Χημικά  
Αδρανή – Αμελητέα επιφανειακά φαινόμενα – Εκτός πεδίων

## **Αξίωμα Καταστάσεων Ισορροπίας**

Περιγραφή από ομάδα μεταβλητών :  $U, V, n_1, n_2, \dots, n_r$

Ορισμός εσωτερικής ενέργειας (ενεργειακό περιεχόμενο – ανταλλαγή)

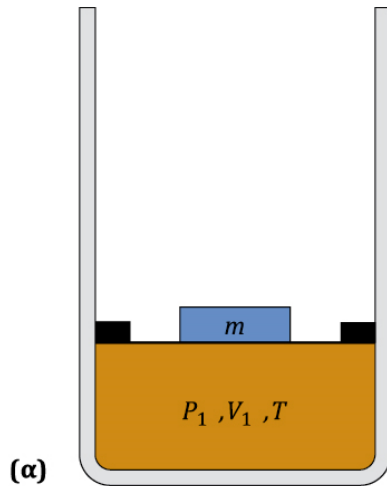
# Έργο και Θερμότητα (1)

Κλασσική μηχανική: γινόμενο της δύναμης επί την απόσταση

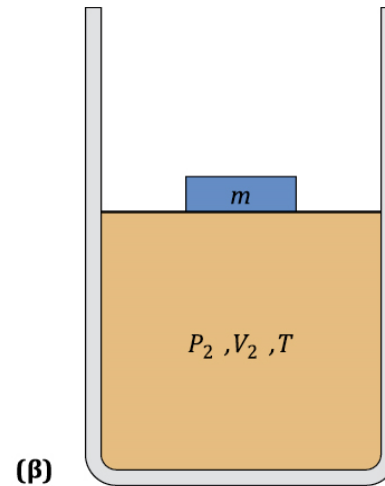
Θερμοδυναμική: ευρύ φάσμα διεργασιών

| Διάφοροι τύποι έργου |             |   |
|----------------------|-------------|---|
| Τύπος έργου          | Έκφραση     | Σημασία Συμβόλων  |
| Μηχανικό έργο        | $f dx$      | $f$ : δύναμη, $dx$ : απόσταση που διήνυσε                             |
| Επιφανειακό έργο     | $\gamma dA$ | $\gamma$ : επιφανειακή τάση, $dA$ : μεταβολή του εμβαδού επιφανείας   |
| Ηλεκτρικό έργο       | $E dQ$      | $E$ : διαφορά δυναμικού, $dQ$ : ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται      |
| Έργο βαρύτητας       | $mg dh$     | $m$ : μάζα, $g$ : επιτάχυνση της βαρύτητας, $dh$ : μεταβολή του ύψους |
| Έργο εκτόνωσης       | $P dV$      | $P$ : πίεση, $dV$ : μεταβολή του όγκου                                |

## Έργο και Θερμότητα (2)



Αρχική κατάσταση



Τελική κατάσταση

Ισόθερμη εκτόνωση αερίου

Αβαρές έμβολο – απουσία ατμοσφαιρικής πίεσης

Ανύψωση σώματος μάζας  $m$

Εκτελούμενο έργο,  $w = -\text{δύναμη} \times \text{απόσταση} = -\text{μάζα} \times \text{επιτάχυνση} \times \text{απόσταση}$

$$= -mg(h_2 - h_1) = -mg\Delta h$$

## Έργο και Θερμότητα (3)

Αρνητικό πρόσημο: σε μια διεργασία εκτόνωσης  $h_2 > h_1$  και το έργο είναι αρνητικό

Ακολουθεί την σύμβαση στην οποία ένα σύστημα εκτελεί έργο στο περιβάλλον μειώνοντας έτσι την ενέργεια του

Στην συμπίεση όπου  $h_2 < h_1$  το έργο εκτελείται στο σύστημα και το έργο είναι θετικό διότι αυξάνεται η ενέργεια του συστήματος

Η εξωτερική αντιτιθέμενη δύναμη ισούται με

$$P_{ex} = \frac{mg}{A}$$

$$w = -P_{ex}A\Delta h = -P_{ex}(V_2 - V_1) = -P_{ex}\Delta V$$

A: εμβαδό εμβόλου &  $A\Delta h$ : μεταβολή του όγκου

Ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες το έργο που εκτελείται μεταβάλλεται σημαντικά

## Έργο και Θερμότητα (4)

Όταν το αέριο εκτονώνεται στο κενό τότε:  $w = - P_{ex} \Delta V = 0$  επειδή  $P_{ex} = 0$

Όταν εκτονώνεται σε σταθερή εξωτερική πίεση (ορισμένη μάζα στο έμβολο) τότε

$$w \neq 0 \text{ διότι } P_{ex} \neq 0$$

Επίσης η εσωτερική πίεση πρέπει να είναι μεγαλύτερη της εξωτερικής

Κατά την εκτόνωση η εσωτερική πίεση μειώνεται και όταν ολοκληρωθεί η εκτόνωση τότε η εσωτερική πίεση είναι ίση με την εξωτερική πίεση

Σε περίπτωση σταδιακής εκτόνωσης (πολλά μικρά βάρη που αφαιρούνται διαδοχικά), το συνολικό έργο κατά την εκτόνωση από  $V_1$  σε  $V_2$  είναι

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$

$P_{ex}$ : μη-σταθερή - σε κάθε χρονική στιγμή η εσωτερική πίεση είναι απειροελάχιστα μεγαλύτερη της εξωτερικής πίεσης



## Έργο και Θερμότητα (5)

Ισχύει:  $P_{in} - P_{ex} = dP$ , οπότε

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} (P_{in} - dP) dV$$

Το γινόμενο  $dP \cdot dV$  είναι γινόμενο δύο απειροστών ποσοτήτων και  $dP \cdot dV = 0$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{in} dV$$

Για ένα ιδανικό αέριο:  $P_{in} = \frac{nRT}{V}$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Όπου σε σταθερή θερμοκρασία  $P_1 V_1 = P_2 V_2$

Μέγιστο ποσό έργου εκτόνωσης από  $V_1$  σε  $V_2$

Επειδή το έργο κατά την εκτόνωση εκτελείται ενάντια σε εξωτερική πίεση μπορούμε να το μεγιστοποιήσουμε ρυθμίζοντας την εξωτερική πίεση σε κάθε στάδιο να είναι απειροελάχιστα μικρότερη της εσωτερικής

## Έργο και Θερμότητα (6)

Σε αυτές τις συνθήκες η εκτόνωση είναι *αντιστρεπτή διεργασία*

Ο όρος 'αντιστρεπτή' δηλώνει ότι εάν αυξήσουμε την εξωτερική πίεση κατά  $dP$  τότε η εκτόνωση σταματά, ενώ νέα αύξηση της οδηγεί σε συμπίεση

Συνεπώς το σύστημα βρίσκεται απειροελάχιστα κοντά στην ισορροπία

Στην αντιστρεπτή διεργασία απαιτείται άπειρος χρόνος για να ολοκληρωθεί γιαυτό και δεν συμβαίνει πραγματικά

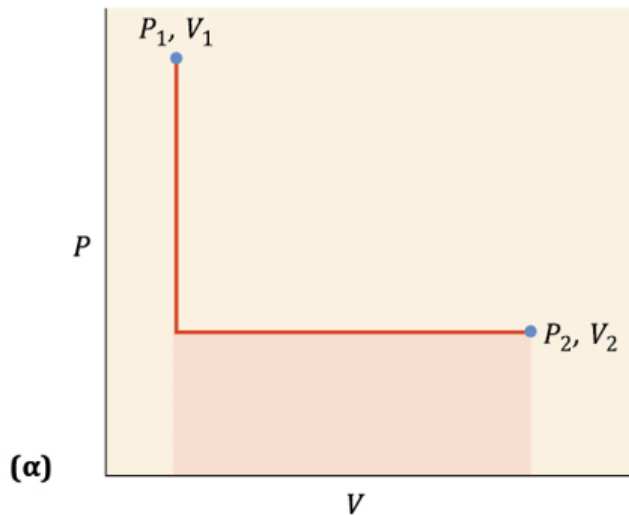
Οι πραγματικές διεργασίες είναι πάντα μη-αντιστρεπτές

Η αντιστρεπτή διεργασία μας παρέχει μόνο τον υπολογισμό του μέγιστου έργου

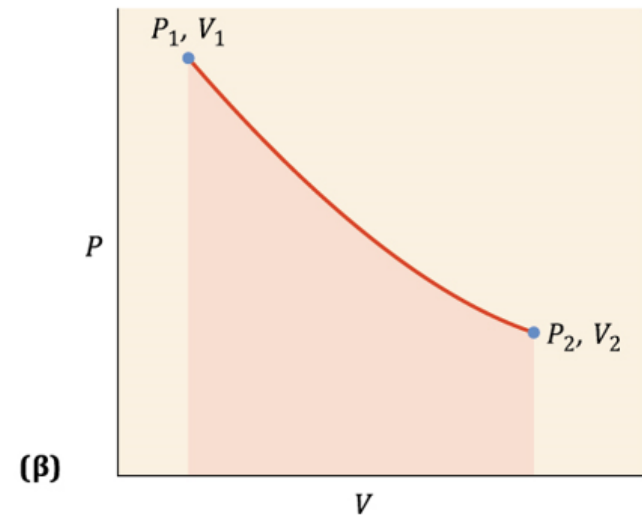
Είναι σημαντική για να εκτιμήσουμε την απόδοση χημικών και βιολογικών διεργασιών

# Έργο και Θερμότητα (7)

Σε μη-αντιστρεπτή διεργασία το έργο δίνεται από το γινόμενο  $P(V_2 - V_1)$  και ισούται με το εμβαδό κάτω από την καμπύλη



Μη-αντιστρεπτή



Αντιστρεπτή

Ισόθερμη εκτόνωση αερίου από  $P_1, V_1$  σε  $P_2, V_2$

Στην αντιστρεπτή διεργασία επειδή η εξωτερική πίεση δεν είναι σταθερή, το εμβαδό είναι σημαντικά μεγαλύτερο

# Έργο και Θερμότητα (8)

Έργο: τρόπος μεταφοράς ενέργειας

Το ποσό του έργου εξαρτάται από τον τρόπο της εκτόνωσης παρότι και στις δύο περιπτώσεις η αρχική και η τελική κατάσταση είναι ίδιες

(διαδρομή: αντιστρεπτή & μη-αντιστρεπτή)

Το έργο δεν είναι καταστατική συνάρτηση

**Καταστατική συνάρτηση:** εξαρτάται από την αρχική και την τελική κατάσταση και είναι ανεξάρτητη του τρόπου μεταβολής

Μεταβολή του όγκου: άπειροι τρόποι

Πίεση, θερμοκρασία, Όγκος: καταστατικές συναρτήσεις

# Θερμότητα

Θερμότητα: η ενέργεια που μεταφέρεται ανάμεσα σε δύο σώματα που έχουν διαφορετικές θερμοκρασίες

Θερμότητα μεταφέρεται από το θερμότερο στο ψυχρότερο σώμα λόγω διαφοράς θερμοκρασίας

Όταν τα σώματα αποκτήσουν την ίδια θερμοκρασία σταματά και η μεταφορά θερμότητας

Δεν είναι ιδιότητα του συστήματος και δεν είναι καταστατική συνάρτηση

Εξαρτάται από τον τρόπο μεταβολής (διαδρομή)

Η θερμότητα που μεταφέρεται δίνεται από την

$$q = ms\Delta T$$

όπου  $s$  είναι η ειδική θερμότητα του υλικού

*ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ: το έργο και η θερμότητα ΔΕΝ είναι καταστατικές συναρτήσεις, είναι μέτρα της μεταφερόμενης ενέργειας και οι μεταβολές των εξαρτώνται από την διαδρομή*

# Α' Νόμος της Θερμοδυναμικής (1)

Η ενέργεια μπορεί να μετατραπεί από την μια μορφή σε άλλη μορφή, δεν μπορεί να δημιουργηθεί και δεν μπορεί να καταστραφεί

Η συνολική ενέργεια του σύμπαντος είναι σταθερή ή ότι η ενέργεια διατηρείται

$$E_{\text{συμπ}} = E_{\text{συστ}} + E_{\text{περιβ}}$$

Για μια ορισμένη διεργασία:

$$\Delta E_{\text{συμπ}} = \Delta E_{\text{συστ}} + \Delta E_{\text{περιβ}} = 0 \rightarrow$$

$$\Delta E_{\text{συστ}} = -\Delta E_{\text{περιβ}}$$

Εάν σε ένα σύστημα συμβαίνει μια ορισμένη ενεργειακή μεταβολή, τότε στο περιβάλλον συμβαίνει μια ίση σε μέγεθος αλλά αντίθετη ενεργειακή μεταβολή

Εσωτερική ενέργεια: καταστατική συνάρτηση, εξαρτάται μόνο από τις θερμοδυναμικές παραμέτρους της κατάστασης (T, P, σύσταση)

Σε ένα σύστημα η ολική ενέργεια είναι ίση με το άθροισμα

Κινητική ενέργεια + Δυναμική ενέργεια + Εσωτερική ενέργεια

## Α' Νόμος της Θερμοδυναμικής (2)

Εσωτερική ενέργεια:

μεταφορική,

περιστροφική,

δονητική,

ηλεκτρονιακή,

πυρηνική ενέργεια και

διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Σε ακίνητο σύστημα απουσία εξωτερικών πεδίων η ολική ενέργεια είναι ίση με την εσωτερική ενέργεια

Δεν μπορούμε με κανέναν τρόπο να υπολογίσουμε ποσοτικά την εσωτερική ενέργεια

*Μόνο μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας μπορούν να μετρηθούν*

$$\Delta U = U_{\text{τελ}} - U_{\text{αρχ}}$$

## A' Νόμος της Θερμοδυναμικής (3)

Έκφραση του A' νόμου της θερμοδυναμικής:

$$\Delta U = q + w$$

q : προσφερόμενο από το σύστημα

$$dU = \delta w + \delta q$$

(d : τέλειο διαφορικό – δ : μερικό διαφορικό)

d : καθορισμένος τρόπος μεταβολής – ανεξάρτητος της διαδρομής

δ : μη-καθορισμένος τρόπος μεταβολής – εξαρτάται από την διαδρομή

Το τέλειο διαφορικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εσωτερική ενέργεια η οποία είναι καταστατική συνάρτηση, ενώ τα q και w είναι μερικά (μη-τέλεια) διαφορικά



# Μέτρηση της εσωτερικής ενέργειας

Αδιαβατικά / Αδιαπέραστα τοιχώματα

$$U_A \rightarrow U_B$$

Προσφερόμενο έργο :  $W = \Delta U = U_B - U_A$

+ : προσφερόμενο έργο συστήματος

- : παραγόμενο έργο συστήματος

Εάν  $U_A = 0$  τότε  $U_B = W$  (μόνο μηχανικό έργο)

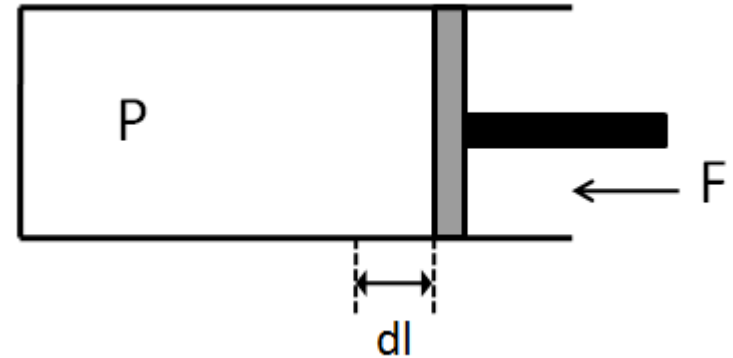
Πίεση εμβόλου,  $P \rightarrow F = P * A$

Εφαρμογή ελάχιστα μεγαλύτερης δύναμης

1. Συμπίεση  $dV < 0 \rightarrow \delta w > 0$

2. Διαστολή  $dV > 0 \rightarrow \delta w < 0$

Κατάσταση ισορροπίας : πολύ αργή μεταβολή –  
διαδοχικές ψευδο-στατικές καταστάσεις ισορροπίας  
(αντιστρεπτές μεταβολές)



$$\delta w = - P * A * dl$$

$$dV = A * dl$$

$$\Rightarrow \delta w = - P * dV$$

$$\Rightarrow W = \int_{V_A}^{V_B} - P * dV$$

# Ποσοτικός ορισμός της θερμότητας (1)

Μη-αδιαβατικά τοιχώματα

Αδιαπέραστα από την ύλη

$$\Delta U = w + q \text{ (έργο + θερμότητα)}$$

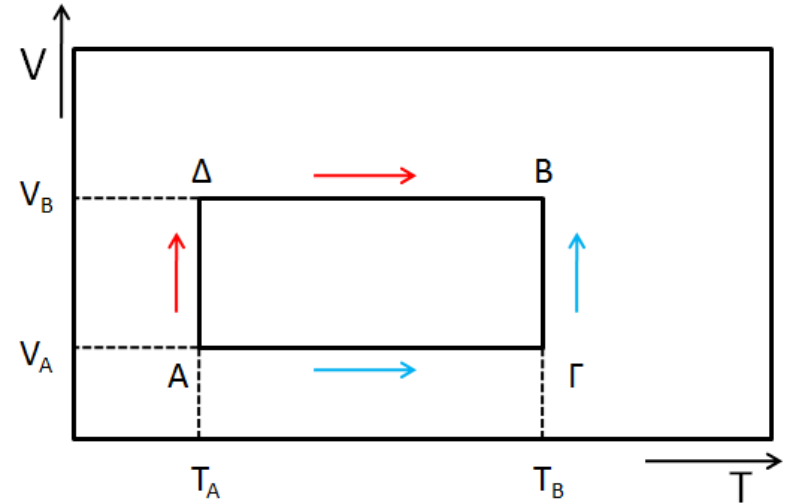
$q$  : προσφερόμενο από το σύστημα

$$dU = \delta w + \delta q$$

( $d$  : τέλειο διαφορικό –  $\delta$  : μερικό διαφορικό)

$d$  : καθορισμένος τρόπος μεταβολής

$\delta$  : μη-καθορισμένος τρόπος μεταβολής



Αντιστρεπτές Συνθήκες:

$$dU = \delta q - P^* dV$$

Το έργο είναι συνάρτηση του τρόπου μεταβολής;

α)  $A \rightarrow \Gamma \rightarrow B$  και β)  $A \rightarrow \Delta \rightarrow B$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = \int_{V_A}^{V_B} - \frac{nRT}{V} dV$$

## Ποσοτικός ορισμός της θερμότητας (2)

$$T_A \neq T_B \rightarrow W_1 \neq W_2$$

Ανάλογα και για την θερμότητα

$$q = \Delta U - w \rightarrow \delta q = dU - \delta w$$

$$\rightarrow \delta q = dU + P^* dV$$

Έργο : Μηχανική

$\Delta U$  : από την αδιαβατική μεταβολή με αφαίρεση υπολογίζεται η θερμότητα

Αδυναμία διάκρισης των  $w$  και  $q$  στο γενικό σύνολο της ενέργειας

Π.χ. δεξαμενή νερού που δέχεται νερό από διάφορες πηγές (ελεγχόμενες και μη)

$$A \rightarrow \Gamma \rightarrow B$$

$$A\Gamma : V = V_A \Rightarrow dV = 0$$

$$W_1 = \int_{V_A}^{V_B} -nRT_B \frac{dV}{V} = -nRT_B \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$A \rightarrow \Delta \rightarrow B$$

$$A\Delta : T = T_A \text{ και } V_A \rightarrow V_B$$

$$\Delta B : V = V_B \Rightarrow dV = 0$$

$$W_2 = \int_{V_A}^{V_B} -nRT_A \frac{dV}{V} = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

# Συμβάσεις πρόσημου για το Έργο και την Θερμότητα

| Διεργασία  | Πρόσημο |
|--|---------|
| Έργο εκτελούμενο από το σύστημα στο περιβάλλον                             | -       |
| Έργο εκτελούμενο στο σύστημα από το περιβάλλον                             | +       |
| Θερμότητα προσφερόμενη από το περιβάλλον στο σύστημα (ενδόθερμη διεργασία) | +       |
| Θερμότητα προσφερόμενη από το σύστημα στο περιβάλλον (εξώθερμη διεργασία)  | -       |

# Αδιαβατικό θερμιδόμετρο οβίδας – σταθερού όγκου

Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμότητας καύσης οργανικών ενώσεων

Αδιαβατικά τοιχώματα στο εξωτερικό δοχείο

Χρησιμοποιείται περίσσεια οξυγόνου

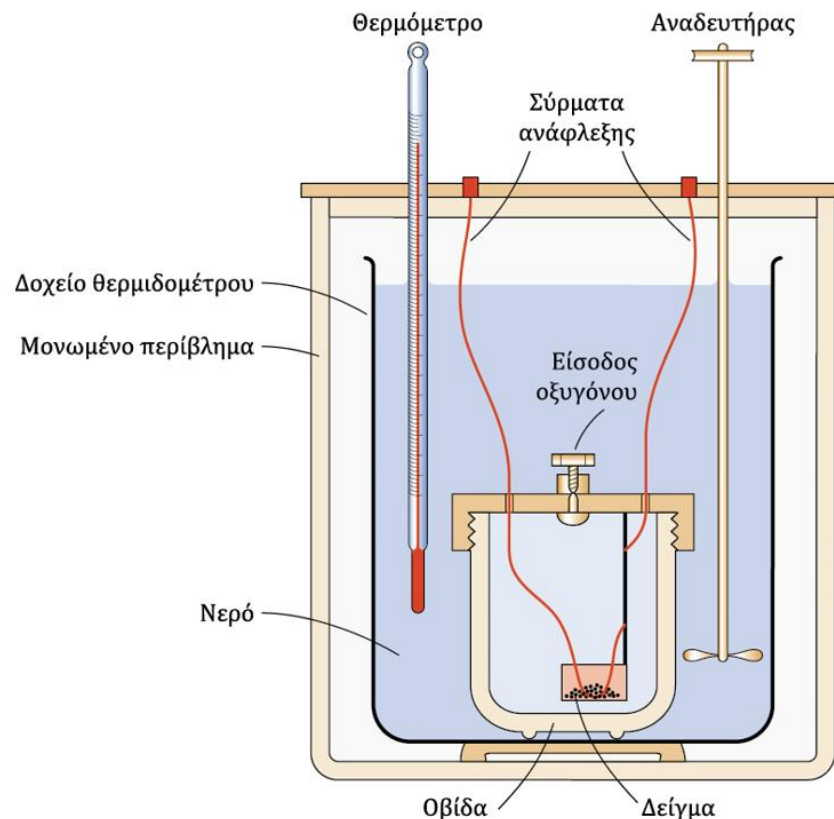
Καταγράφεται η άνοδος της θερμοκρασίας του νερού στο δοχείο του θερμιδομέτρου

Ισχύει ότι (μεταβολή ενέργειας λόγω καύσης)

$$\Delta U = q_v + w = q_v - P\Delta V = q_v$$

Άρα  $\Delta U = q_v$  διότι ο όγκος είναι σταθερός

Παρότι το  $q_v$  δεν είναι καταστατική συνάρτηση σε αυτήν την περίπτωση ακολουθεί συγκεκριμένη διαδρομή και λαμβάνει καθορισμένη τιμή



# Ενθαλπία (1)

Οι περισσότερες φυσικές και χημικές διεργασίες γίνονται σε συνθήκες σταθερής πίεσης παρά σταθερού όγκου

$$\Delta U = q + w = q_p - P\Delta V$$

$$U_2 - U_1 = q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Το  $q_p$  δεν είναι καταστατική συνάρτηση τα  $U$ ,  $P$  και  $V$  είναι καταστατικές συναρτήσεις

Ορισμός Ενθαλπίας:  $H = U + PV$  (μονάδες ενέργειας)

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

Σε σταθερή πίεση

$$\Delta H = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = q_p$$

Λόγω περιορισμού της μεταβολής το  $q_p$  εξισώνεται με την μεταβολή της καταστατικής συνάρτησης,  $H$

## Ενθαλπία (2)

Η μεταβολή της ενθαλπίας από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2 δίνεται από:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P + \Delta P \cdot \Delta V$$

Εφαρμόζεται όταν δεν είναι σταθερά P και V

Ο τελευταίος όρος δεν είναι αμελητέος

Για μια απειροστή μεταβολή ο τελευταίος όρος είναι αμελητέος

Εάν η πίεση που ασκείται στο σύστημα είναι η πίεση του περιβάλλοντος τότε

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

και για απειροστή μεταβολή όταν η εσωτερική πίεση είναι ίση με την εξωτερική

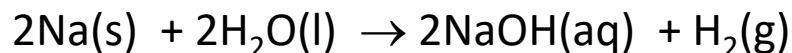
$$dH = dU + PdV$$

## Σχέση $\Delta U$ και $\Delta H$ (1)

Υπάρχει διαφορά ανάμεσα  $\Delta U$  και  $\Delta H$ ?

Είναι μεταβολές ενέργειας με διαφορετικές τιμές επειδή διαφέρουν οι συνθήκες

Για την αντίδραση:



Σε σταθερή πίεση:  $q_v = \Delta H = -367,5 \text{ kJ}$

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας δίνεται από την

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

Αγνοώντας την πολύ μικρή μεταβολή όγκου του διαλύματος στους  $25^\circ\text{C}$ , για  $1 \text{ mol H}_2$  ο όρος  $-P\Delta V = -2.5 \text{ kJ}$  και έτσι

$$\Delta U = -370.0 \text{ kJ}$$

Συνεπώς  $\Delta H < \Delta U$ : ένα μέρος της εσωτερικής ενέργειας που απελευθερώνεται χρησιμοποιείται για την εκτόνωση του αερίου (ώθηση του αέρα προς τα πίσω)

Η διαφορά ανάμεσα  $\Delta U$  και  $\Delta H$  στις αντιδράσεις που περιλαμβάνουν αέρια είναι ίση με  $\Delta(PV)$  ή  $\Delta(nRT) = RT\Delta n$  (σε σταθερή θερμοκρασία)

$$\Delta n = n_{\text{προϊόντων}} - n_{\text{αντιδρώντων}}$$



## Σχέση $\Delta U$ και $\Delta H$ (2)

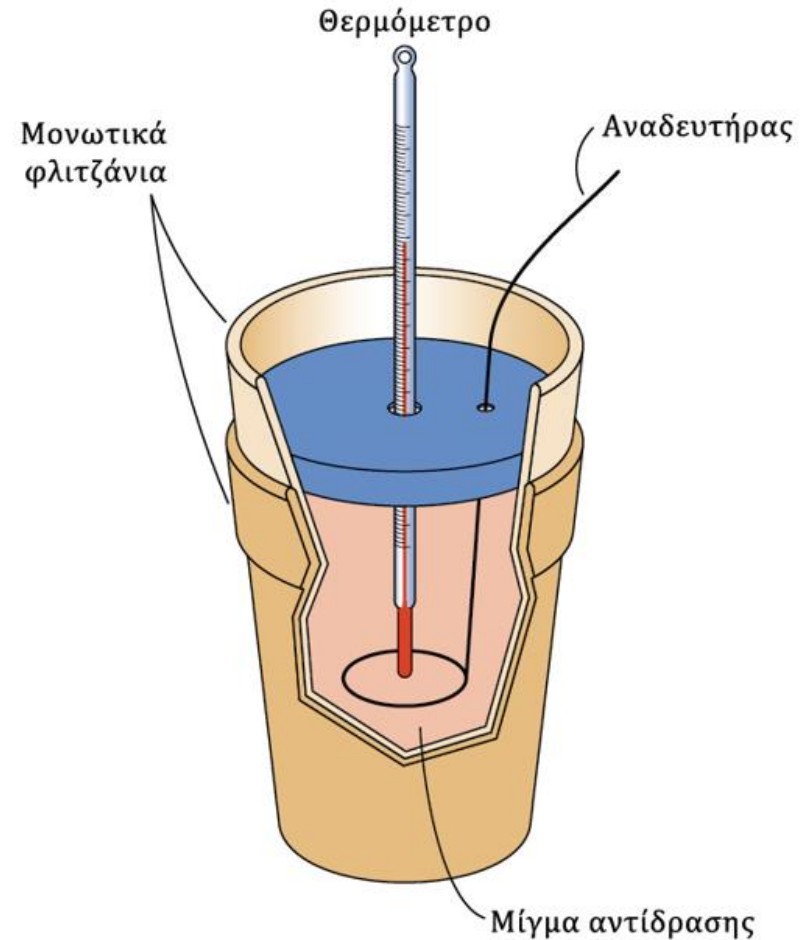
Για χημικές αντιδράσεις σε στερεά και υγρά  
ο όρος  $\Delta V$  είναι πολύ μικρός και έτσι  $\Delta U = \Delta H$

Το ίδιο ισχύει και σε όσες αντιδράσεις ο  
όρος  $\Delta n = 0$

Θερμιδόμετρο σταθερής πίεσης

Αντιδράσεις εξουδετέρωσης οξέος - βάσεως

Το ποσό θερμότητας που προσδιορίζεται  
είναι ίσο με την μεταβολή της ενθαλπίας  
( $\Delta H = q_V$ )



# Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού (1)

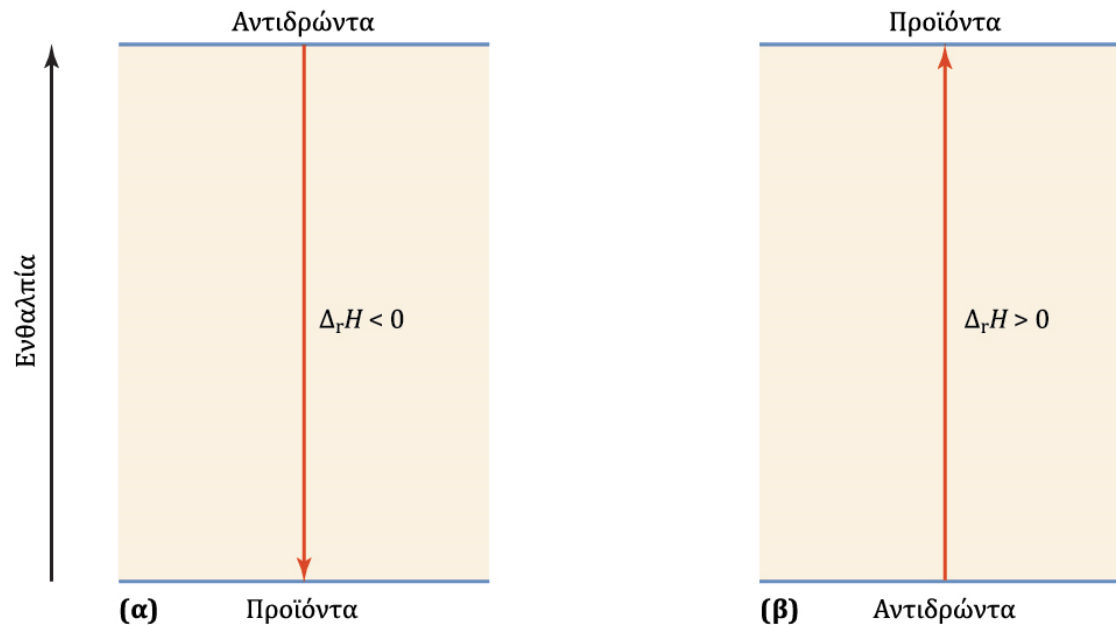
Οι χημικές αντιδράσεις σχεδόν πάντα συνοδεύονται από μεταβολές ενέργειας

**Ενθαλπία αντίδρασης:** θερμότητα που παράγεται ή απορροφάτε κατά τον μετασχηματισμό των αντιδρώντων που βρίσκονται στη ίδια θερμοκρασία και πίεση σε προϊόντα στη ίδια θερμοκρασία και πίεση

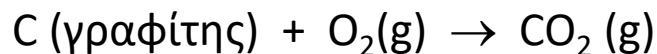
Σε διεργασία σταθερής πίεσης:  $q_p = \Delta_r H$  (r: αντίδραση)

Εξώθερμη αντίδραση:  $\Delta_r H < 0$

Ενδόθερμη αντίδραση:  $\Delta_r H > 0$



## Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού (2)



1 mol γραφίτη καίγεται με περίσσεια οξυγόνου σε πίεση 1bar στους 298K και σχηματίζει 1 mol CO<sub>2</sub> και παράγει 393.5 kJ

Η μεταβολή της ενθαλπίας ονομάζεται πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης  $\Delta_r H^0$

1 mol αντίδρασης: όταν ο κατάλληλος αριθμός mol των ενώσεων της αντίδρασης στα αριστερά μετατρέπεται στα προϊόντα στα δεξιά

$$\Delta_r H^0 = -393.5 \text{ kJ}$$

(αντιδρώντα και προϊόντα στην πρότυπη κατάσταση)

Ορισμός πρότυπης κατάστασης:

A) για καθαρό στερεό ή υγρό είναι η κατάσταση σε πίεση 1bar και ορισμένη θερμοκρασία

B) για καθαρό αέριο είναι η κατάσταση που αναφέρεται σε ιδανικό αέριο σε πίεση 1bar στην θερμοκρασία που μας ενδιαφέρει

## Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού (3)

Πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας σε χημική αντίδραση:

Συνολική ενθαλπία προϊόντων – Συνολική ενθαλπία αντιδρώντων

$$\Delta_r H^\circ = \sum \bar{H}^\circ(\text{προϊόντα}) - \sum \bar{H}^\circ(\text{αντιδρώντα})$$

$\bar{H}^\circ$  : πρότυπη γραμμομοριακή ενθαλπία,  $\nu$ : στοιχειομετρικός συντελεστής

Για την αντίδραση:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta_r H^\circ = c\bar{H}^\circ(C) + d\bar{H}^\circ(D) - a\bar{H}^\circ(A) - b\bar{H}^\circ(B)$$

Δεν υπάρχει τρόπος να προσδιορίσουμε την απόλυτη τιμή της γραμμομοριακής ενθαλπίας μιας ένωσης

Μόνο σχετικές τιμές – ως προς μια αυθαίρετη κατάσταση αναφοράς

Το σημείο αναφοράς για όλες τις εκφράσεις της ενθαλπίας είναι η πρότυπη γραμμομοριακή ενθαλπία σχηματισμού ( $\Delta_f \bar{H}^\circ$ )

*Ορίζεται ως η μεταβολή της ενθαλπίας όταν 1 mol της ένωσης σχηματίζεται από τα στοιχεία του σε πίεση 1bar στους 298K*

## Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού (4)

Για την αντίδραση:  $\alpha A + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta_r H^\circ = c\Delta_r \bar{H}^\circ(C) + d\Delta_r \bar{H}^\circ(D) - \alpha\Delta_r \bar{H}^\circ(A) - b\Delta_r \bar{H}^\circ(B)$$

Γενικά:

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu \Delta_r \bar{H}^\circ(\text{προϊόντα}) - \sum \nu \Delta_r \bar{H}^\circ(\text{αντιδρώντα})$$

Για την καύση του γραφίτη:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r \bar{H}^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_r \bar{H}^\circ(\text{γραφ}) - \Delta_r \bar{H}^\circ(\text{O}_2)$$

Αυθαίρετα ορίζουμε:  $\Delta_r \bar{H}^\circ(\text{O}_2) = 0$  &  $\Delta_r \bar{H}^\circ(\text{γραφ}) = 0$  στους 298K στην πιο σταθερή αλλοτροπική μορφή τους

Έτσι  $\Delta_r H^\circ = \Delta_r \bar{H}^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Η πρότυπη γραμμομοριακή ενθαλπία σχηματισμού του  $\text{CO}_2$  είναι ίση με την ενθαλπία καύσης

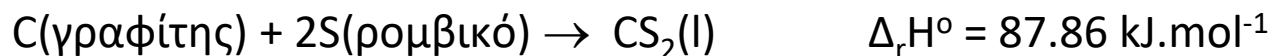
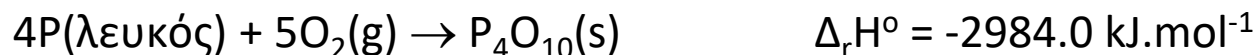
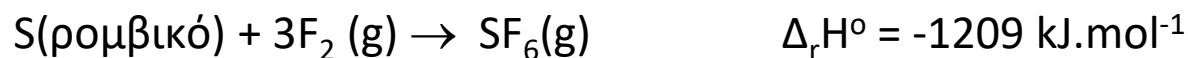
Μόνο σχετικές τιμές ως προς μια αυθαίρετη τιμή αναφοράς μπορούν να δοθούν

Ενδιαφέρουν μόνο οι μεταβολές της ενθαλπίας,  $\Delta H$

Οι τιμές  $\Delta_r \bar{H}^\circ$  προσδιορίζονται είτε με άμεσο είτε με έμμεσο τρόπο

## Άμεση μέθοδος για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας σχηματισμού

Είναι αποτελεσματική για ενώσεις που μπορούν να σχηματισθούν εύκολα από τα στοιχεία τους, όπως  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  και  $\text{CS}_2$



Τα S(ρομβικό) και P(λευκός) είναι οι αντίστοιχες πιο σταθερές μορφές του θείου και του φωσφόρου σε πίεση 1bar στους 298 K, άρα οι τιμές του  $\Delta_r \bar{H}^\circ = 0$

Συνεπώς η πρότυπη ενθαλπία ( $\Delta_r \bar{H}^\circ$ ) των παραπάνω αντιδράσεων ισούται με το  $\Delta_r \bar{H}^\circ$  του αντίστοιχου προϊόντος

## Έμμεση μέθοδος για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας σχηματισμού (1)

Οι περισσότερες ενώσεις ΔΕΝ μπορούν να συντεθούν απευθείας από τα στοιχεία τους

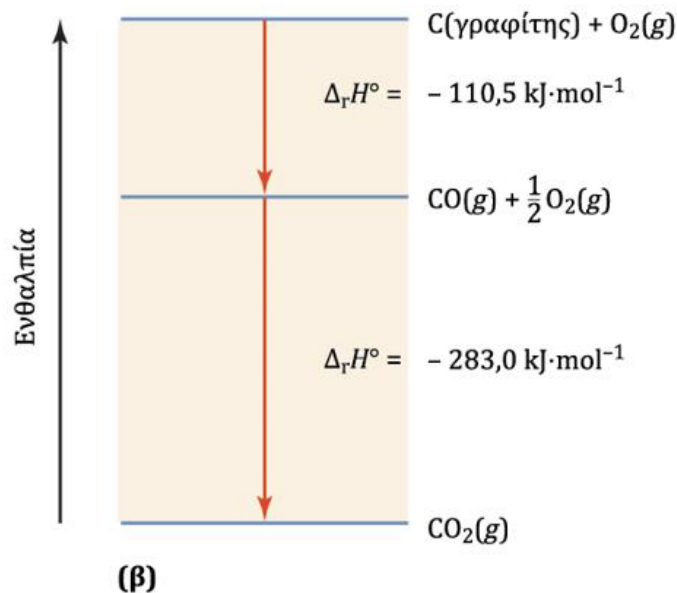
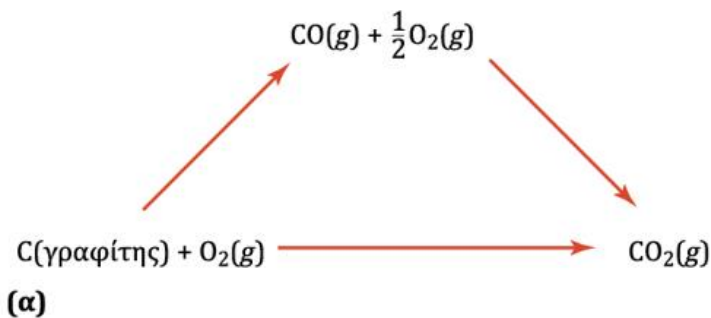
Σε ορισμένες περιπτώσεις οι αντιδράσεις είναι πολύ αργές και σε άλλες υπάρχουν περισσότερα από ένα προϊόντα (σύνθεση μεθανίου από άνθρακα και υδρογόνο)

Οι τιμές του  $\Delta_r \bar{H}^\circ$  μπορούν να προσδιορισθούν έμμεσα με τον νόμο του Hess

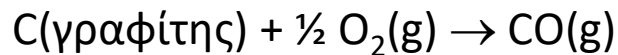
**Νόμος Hess:** όταν τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα η μεταβολή της ενθαλπίας είναι η ίδια είτε η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο είτε σε σειρά σταδίων

(η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση ανεξάρτητη της διαδρομής)

## Έμμεση μέθοδος για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας σχηματισμού (2)



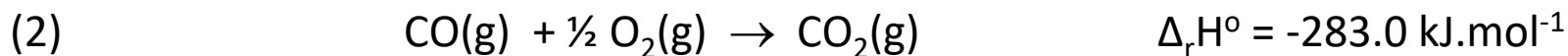
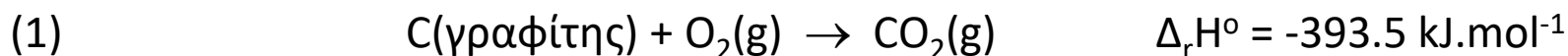
Εάν εφαρμόσουμε τον νόμο του Hess για να βρούμε την  $\Delta_r \bar{H}^\circ$  του CO



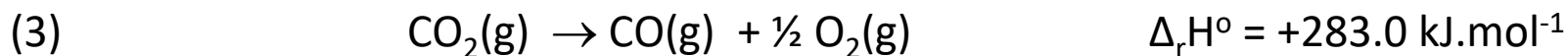
Δεν μπορεί να σχηματισθεί αποκλειστικά CO αλλά θα σχηματισθεί και ποσότητα του  $CO_2$



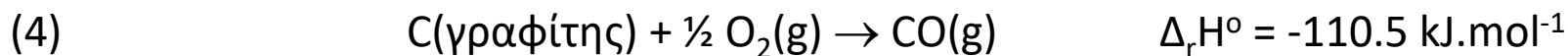
## Έμμεση μέθοδος για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας σχηματισμού (3)



Αντιστρέφουμε την εξίσωση (2)



Εκτελούμε την πράξη (1) + (3) και λαμβάνουμε

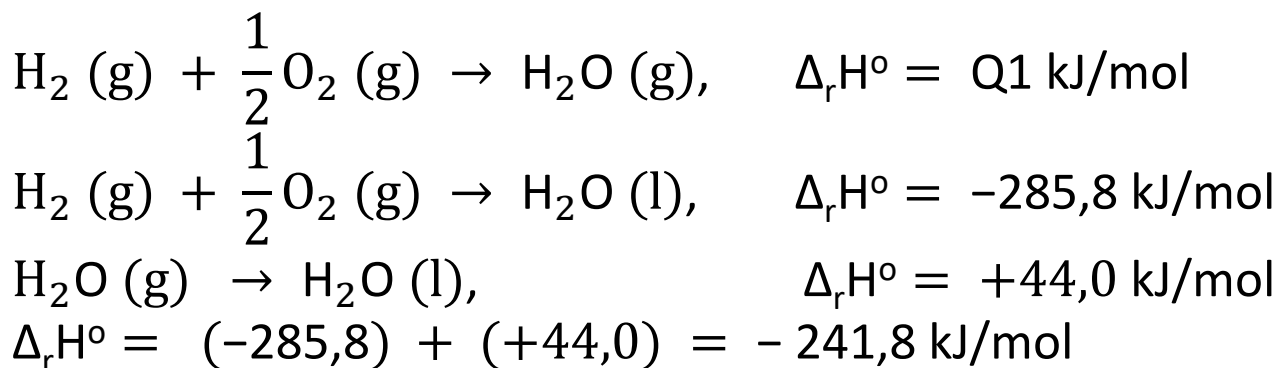
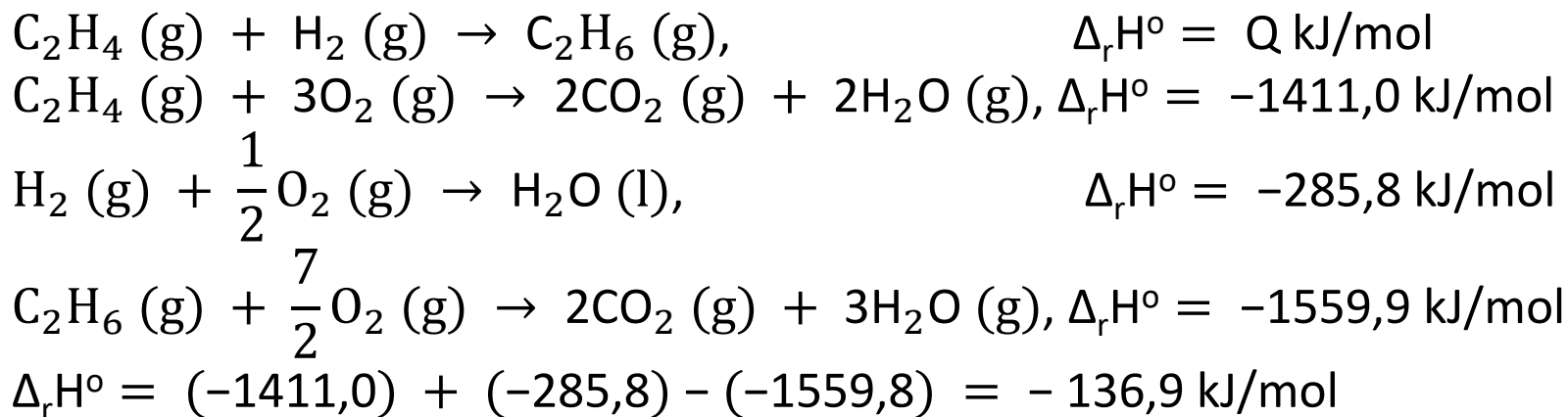


Επίσης μπορούμε να πολλαπλασιάσουμε τους συντελεστές και στα δύο μέρη της αντίδρασης

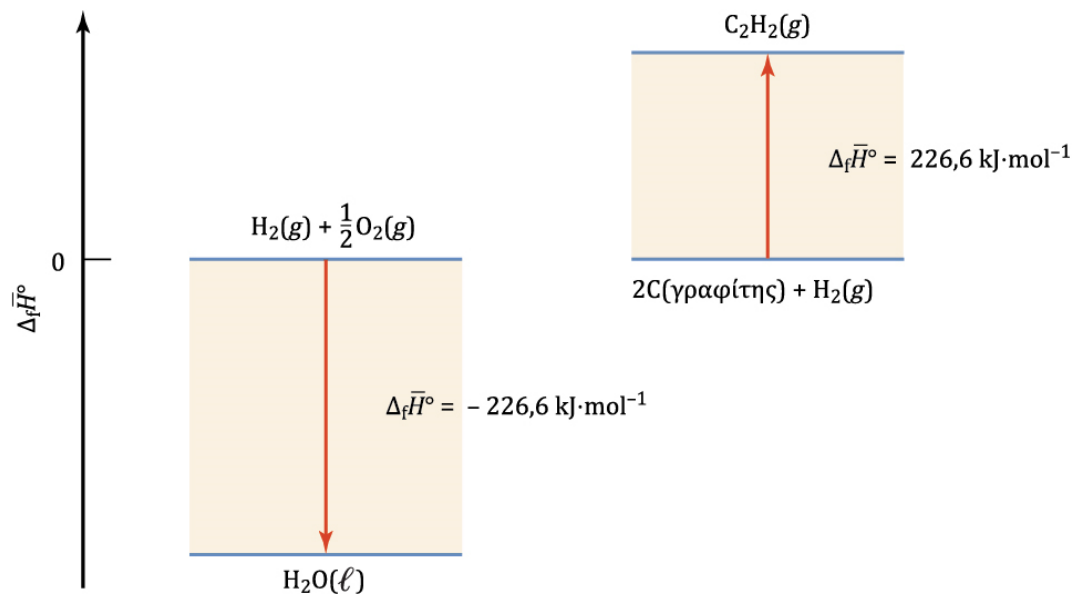
ΜΗΝ ξεχάσετε να πολλαπλασιάσετε και το αντίστοιχο ποσό θερμότητας

ΠΡΟΣΟΧΗ στην φυσική κατάσταση των ενώσεων (π.χ. νερό) και των στοιχείων

Έμμεση μέθοδος για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας  
σχηματισμού (4)



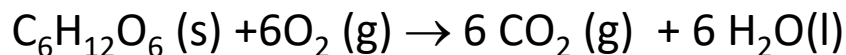
## Έμμεση μέθοδος για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας σχηματισμού (5)



Οι ενώσεις που έχουν τιμές ενθαλπίας μικρότερες από τα στοιχεία που τις αποτελούν (αρνητικές τιμές) είναι σταθερότερες από αυτές που έχουν θετικές τιμές. Αυτό ισχύει διότι στις πρώτες πρέπει να προστεθεί ενέργεια για να διασπαστούν, ενώ αυτές που έχουν θετικές τιμές διασπώνται με απελευθέρωση ενέργειας.

# Υπολογισμός της ενθαλπίας στον μεταβολισμό

Η γενική συνολική εξίσωση για την διάσπαση της γλυκόζης σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O είναι



Ποια είναι η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης στους 298 K?

$$\Delta_r H^\circ = [6 \Delta_r \bar{H}^\circ(CO_2) + 6 \Delta_r \bar{H}^\circ(H_2O)] - [6 \Delta_r \bar{H}^\circ(C_6H_{12}O_6) + 6 \Delta_r \bar{H}^\circ(O_2)]$$

Λαμβάνοντας τις τιμές των  $\Delta_r H^\circ$  από Πίνακα, έχουμε

$$\Delta_r H^\circ = [6 (-393,5kJ \cdot mol^{-1}) + 6 (-285.8kJ \cdot mol^{-1})] - [6 (-1274.5kJ \cdot mol^{-1}) + 6 (0)] = -2801.3 kJ \cdot mol^{-1}$$

Ονομάζεται και *Ενθαλπία Καύσης* - το ίδιο ποσό θερμότητας παράγεται είτε καεί 1mol γλυκόζης στον αέρα, είτε αποδομηθεί με την μεταβολική διεργασία

*Η μεταβολική διεργασία είναι εξαιρετικά πολύπλοκη*

# Εξάρτηση της Ενθαλπίας Αντίδρασης από την Θερμοκρασία (1)

Γνωρίζοντας την ενθαλπία αντίδρασης σε ορισμένη θερμοκρασία  $T_1$  μπορούμε να προσδιορίσουμε την αντίστοιχη τιμή της σε θερμοκρασία  $T_2$ ?

Η μεταβολή της ενθαλπίας για μια αντίδραση σε ορισμένη θερμοκρασία:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma H(\text{προϊόντα}) - \Sigma H(\text{αντιδρώντα})$$

Για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας αντίδρασης με την θερμοκρασία παραγωγίζουμε την εξίσωση ως προς την θερμοκρασία:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\theta \Delta_r H}{\theta T} \right)_P &= \left( \frac{\theta \Sigma H(\text{προϊόντα})}{\theta T} \right)_P - \left( \frac{\theta \Sigma H(\text{αντιδρώντα})}{\theta T} \right)_P \\ &= \Sigma C_p(\text{προϊόντα}) - \Sigma C_p(\text{αντιδρώντα}) = \Delta C_p \end{aligned}$$

$$\text{Επειδή } \left( \frac{\theta H}{\theta T} \right)_P = C_p$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση:

$$\int_1^2 d\Delta_r H = \Delta_r H_2 - \Delta_r H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

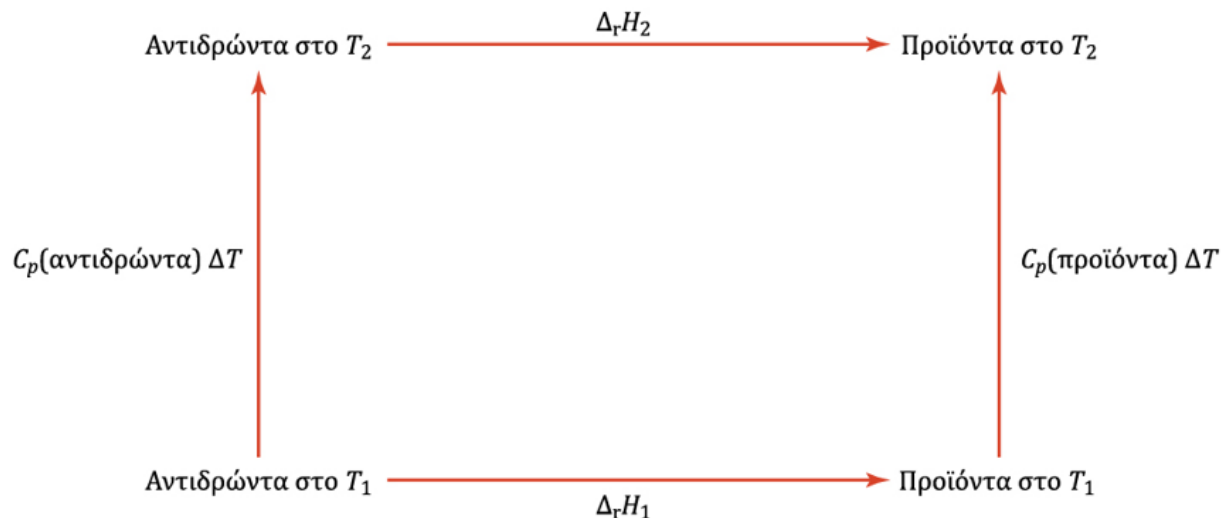
## Εξάρτηση της Ενθαλπίας Αντίδρασης από την Θερμοκρασία (2)

Τα μεγέθη  $\Delta_r H_1$  και  $\Delta_r H_2$  είναι οι ενθαλπίες της αντίδρασης σε  $T_1$  και  $T_2$  αντίστοιχα

$\Delta C_p$ : διαφορά των θερμοχωρητικοτήτων ανάμεσα στα προϊόντα και τα αντιδρώντα

Νόμος Kirchhoff: η διαφορά ανάμεσα στις ενθαλπίες αντίδρασης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες είναι ίση με την διαφορά των ενθαλπιών θέρμανσης προϊόντων και αντιδρώντων από  $T_1$  σε  $T_2$

Θεωρούμε ότι οι τιμές  $C_p$  είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, διαφορετικά πρέπει να συμπεριληφθεί στην ολοκλήρωση η εξάρτηση τους από την θερμοκρασία



# Ενέργειες Δεσμών & Ενθαλπίες Δεσμών (1)

Χημικές αντιδράσεις: διάσπαση και δημιουργία χημικών δεσμών

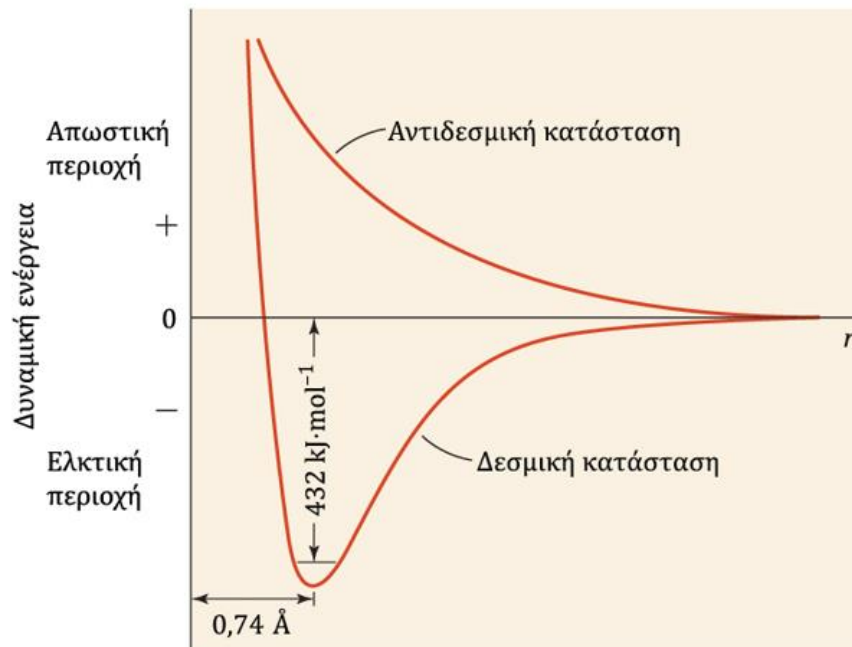
Ενέργεια δεσμού: ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει ο δεσμός μεταξύ δύο ατόμων

Διάσπαση 1mol H<sub>2</sub> (298K – 1 bar)



Αντιστοιχεί στην ενέργεια του δεσμού H-H η τιμή 436.4 kJ.mol<sup>-1</sup>?

Μέτρηση της ενθαλπίας δεσμού και όχι της ενέργειας δεσμού



Καμπύλη δυναμικής ενέργειας για το μόριο του H<sub>2</sub>

## Ενέργειες Δεσμών & Ενθαλπίες Δεσμών (2)

Ελκτικές & απωστικές δυνάμεις

Μεταβολή των ελκτικών και των απωστικών δυνάμεων με την απόσταση

Ελκτικές δυνάμεις > Απωστικές δυνάμεις → Μείωση της Δυναμικής ενέργειας

Μέγιστο ελκτικής δύναμης: σχηματισμός μορίου υδρογόνου

Περαιτέρω μείωση της απόστασης των ατόμων → αύξηση των απωστικών δυνάμεων και αύξηση της δυναμικής ενέργειας

Δεσμική κατάσταση

Απόσταση ισορροπίας

Δονητικές κινήσεις κοντά στο απόλυτο μηδέν

Χαμηλότερη δονητική ενέργεια =  $\frac{1}{2} h\nu$ ,  $\nu$ : θεμελιώδης συχνότητα δόνησης του  $H_2$

Ενέργεια Μηδενικού Σημείου

Ακίνητα άτομα: αντιστοιχεί στο χαμηλότερο σημείο της καμπύλης

Λόγω δόνησης: αντιστοιχεί στην οριζόντια γραμμή, τα άκρα της οποίας καθορίζουν τα ακραία μήκη δεσμού κατά την δόνηση



## Ενέργειες Δεσμών & Ενθαλπίες Δεσμών (3)

Ενέργεια Δεσμού: είναι η κάθετη απόσταση από την ενέργεια του χαμηλότερου δονητικού επιπέδου έως την κατάσταση αναφοράς μηδενικής δυναμικής ενέργειας  
Η μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta EN$  πρέπει να ταυτίζεται με την ενέργεια δεσμού του  $H_2$  για δύο λόγους:

A) κατά την διάσπαση ο αριθμός mol του αερίου διπλασιάζεται και εκτελείται έργο εκτόνωσης του αερίου στο περιβάλλον

Η μεταβολή της ενθαλπίας δεν είναι ίση με την μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας αλλά ισχύει

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

B) τα μόρια του υδρογόνου πριν την διάσπαση έχουν δονητική, περιστροφική και μεταφορική ενέργεια, ενώ τα άτομα του υδρογόνου έχουν μόνο μεταφορική ενέργεια

Η συνολική κινητική ενέργεια των αντιδρώντων διαφέρει από την αντίστοιχη των προϊόντων

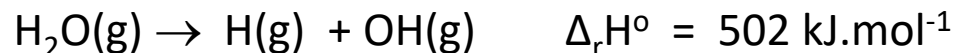
Οι κινητικές ενέργειες δεν συνδέονται με την ενέργεια δεσμού, όμως η διαφορά τους συμπεριλαμβάνεται στη τιμή της  $\Delta_r H^\circ$

# Ενθαλπία Δεσμού & Ενθαλπία Διάσπασης Δεσμού (1)

Για διατομικά μόρια (όπου υπάρχει ένας δεσμός ανά άτομο και η μεταβολή της ενθαλπίας μπορεί να αποδοθεί σε αυτόν):



Διάσπαση διαδοχικών ίδιων δεσμών:



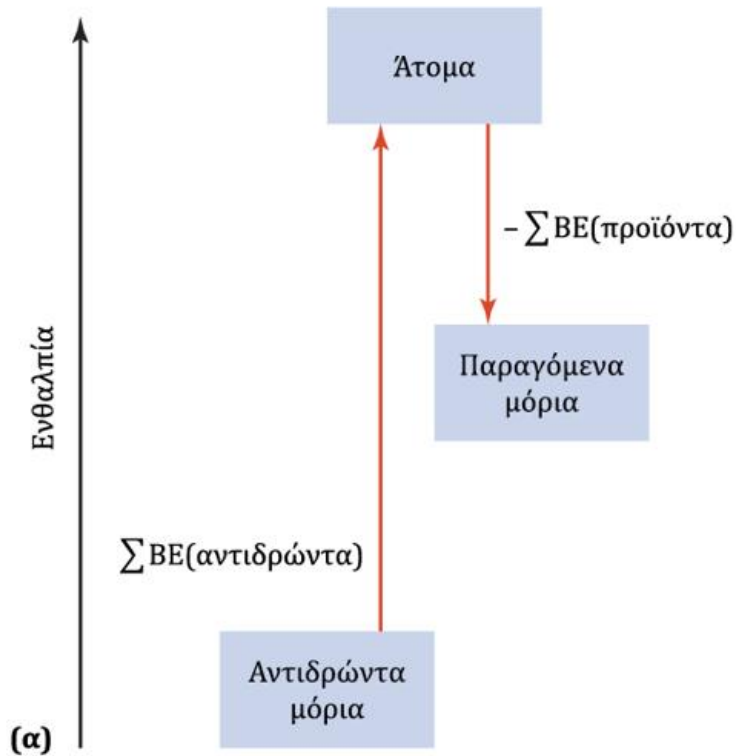
Και στις δύο αντιδράσεις διασπάται ο ίδιος δεσμός αλλά το 1<sup>ο</sup> στάδιο είναι πιο ενδόθερμο από το 2<sup>ο</sup> στάδιο, λόγω μεταβολής του χημικού περιβάλλοντος

Στα πολυατομικά μόρια, ισχύει η μέση ενθαλπία δεσμού (μέση τιμή)

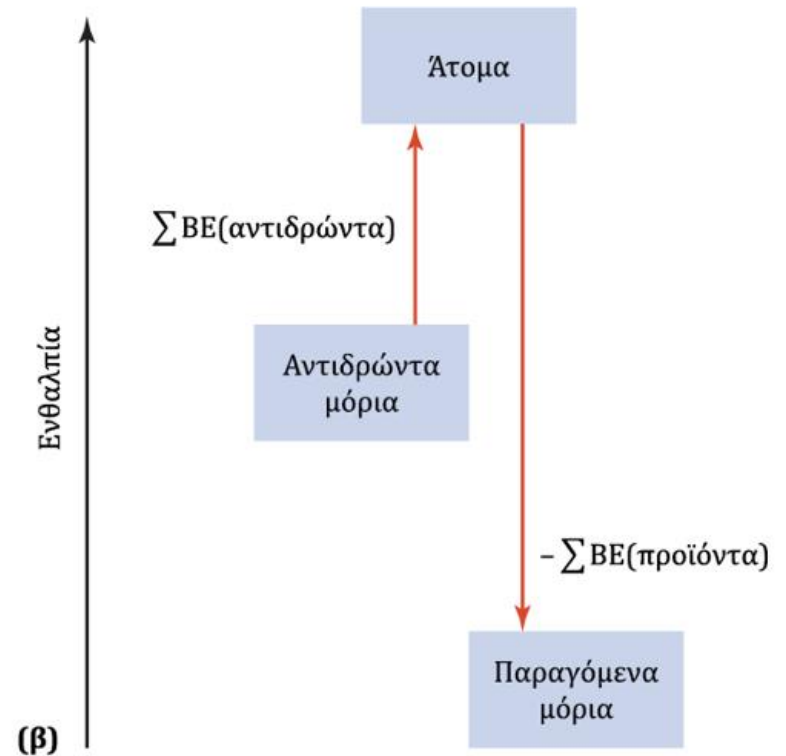
Ενθαλπία διάσπασης δεσμού: μια τιμή μετρημένη με ακρίβεια

Τριπλός Δεσμός > Διπλός Δεσμός > Απλός Δεσμός

# Ενθαλπία Δεσμού & Ενθαλπία Διάσπασης Δεσμού (2)



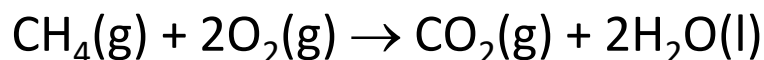
Ενδόθερμη Αντίδραση



Εξώθερμη Αντίδραση

# Υπολογισμός ενθαλπίας καύσης από ενθαλπίες δεσμών σε Πίνακες (1)

Υπολογισμός ενθαλπίας καύσης του μεθανίου



στους 298 K και πίεση ίση με 1 bar

Σύγκριση αποτελέσματος με αυτό που προσδιορίζετε από τις ενθαλπίες σχηματισμού αντιδρώντων και προϊόντων

Αρχικά προσδιορίζουμε τον τύπο και τον αριθμό δεσμών που σπάνε και τον τύπο και τον αριθμό δεσμών που σχηματίζονται

| Τύπος δεσμών που σπάνε | Αριθμός δεσμών που σπάνε | Ενθαλπία Δεσμού $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Μεταβολή ενθαλπίας $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|------------------------|--------------------------|---|--|
| C-H                    | 4                        | 414   | 1656   |
| O=O                    | 1                        | 498.8   | 997.6  |

## Υπολογισμός ενθαλπίας καύσης από ενθαλπίες δεσμών σε Πίνακες (2)

| Τύπος δεσμών που σχηματίζονται | Αριθμός δεσμών που σχηματίζονται | Ενθαλπία Δεσμού $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Μεταβολή ενθαλπίας $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|--------------------------------|----------------------------------|---|--|
| C=O                            | 2                                | 799   | 1598   |
| O-H                            | 4                                | 460   | 1840   |

$$\Delta_r H^\circ = [(1656 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 997.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (1598 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 1840 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})] \\ = -784.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Μπορούμε να υπολογίσουμε την μεταβολή της ενθαλπίας από δεδομένα των ενώσεων από Πίνακες

$$\Delta_r H^\circ = [\Delta_r H^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_r H^\circ(\text{CH}_4) + 2 \Delta_r H^\circ(\text{O}_2)] \\ = [-393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 2(-241.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})] - [(-74.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 2(0)] = -802.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Οι τιμές που προσδιορίστηκαν είναι σε πολύ καλή συμφωνία

Όσο περισσότερο εξώθερμη ή ενδόθερμη είναι μια αντίδραση τόσο καλύτερη είναι η συμφωνία

Εάν η πραγματική τιμή της  $\Delta_r H^\circ$  είναι μία μικρή θετική ή αρνητική τιμή, τότε η υπολογιζόμενη τιμή από τις ενθαλπίες δεσμού είναι αναξιόπιστη