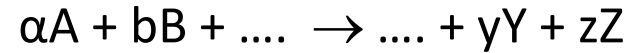


Θερμοχημεία: Ο ρόλος της θερμότητας
στις χημικές και φυσικές μεταβολές

Στοιχειομετρία και πρόοδος της αντίδρασης

Έκταση (πρόοδος) της αντίδρασης, ξ



IUPAC: Θετικά πρόσημα στα προϊόντα, αρνητική στα αντιδρώντα

$$\xi = \frac{n_i - n_0}{\nu_i} = \frac{\Delta n_{i0}}{\nu_i}$$

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad \& \quad dn_i = \nu_i d\xi$$

Έκταση της αντίδρασης σε moles, τιμές από 0 έως και 1

Μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας (1)

Επιτυγχάνεται όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα μιας ορισμένης αντίδρασης βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση τους σε συγκεκριμένη θερμοκρασία

Πρότυπη κατάσταση είναι η καθαρή, σταθερότερη μορφή σε ισορροπία σε 1bar

Γενικά η θερμοκρασία αν δεν ορίζεται, θεωρείται ίση με 298.15 K (25°C)

Η σταθερότερη μορφή του στοιχείου θεωρείται η πρότυπη κατάσταση του
(διαμάντι – γραφίτης, θείο ρομβικό – μονοκλινές)

Οι μεταβολές της ενθαλπίας μπορούν να μετρηθούν για πλήθος διεργασιών

Ορίζονται ως ΔH_m , ο δείκτης m αφορά την γραμμομοριακή ενθαλπία

Εξώθερμη αντίδραση: $\Delta H^\circ < 0$

Ενδόθερμη αντίδραση: $\Delta H^\circ > 0$

Θερμοουδέτερη αντίδραση: $\Delta H^\circ = 0$

Αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις, ενώ δεν ευνοεί τις εξώθερμες αντιδράσεις

Μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας (2)

Α' νόμος της θερμοδυναμικής

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 + \Delta(PV)$$

και σε σταθερή πίεση

$$\Delta H^0 = \Delta U^0 + P\Delta V$$

Οι μεταβολές της ενθαλπίας και της εσωτερικής ενέργειας ταυτίζονται σε μια διεργασία σε ατμοσφαιρική πίεση και όταν δεν λαμβάνει χώρα μεταβολή του όγκου

Σε ορισμένες περιπτώσεις ο όρος $P\Delta V$ είναι σημαντικός ακόμη και εάν συμμετέχουν στερεά

(γεωχημικές αντιδράσεις, αντιδράσεις σε μεγάλη πίεση, αντιδράσεις με μεταβολή του όγκου σε μετατροπή φάσης – διαφορετική κρυσταλλική δομή (πυκνότητα))

Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενθαλπίας αντίδρασης

Γνωρίζουμε ότι

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Η ενθαλπία αντίδρασης προσδιορίζεται από την διαφορά των αθροισμάτων των ενθαλπιών για προϊόντα και τα αντιδρώντα

$$\Delta_r H_m^0(T_2) = \Delta_r H_m^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{P,m}^0 dT$$

Για μικρή περιοχή θερμοκρασιών ισχύει

$$\Delta_r H_m^0(T_2) = \Delta_r H_m^0(T_1) + \Delta T \Delta_r C_{P,m}^0$$

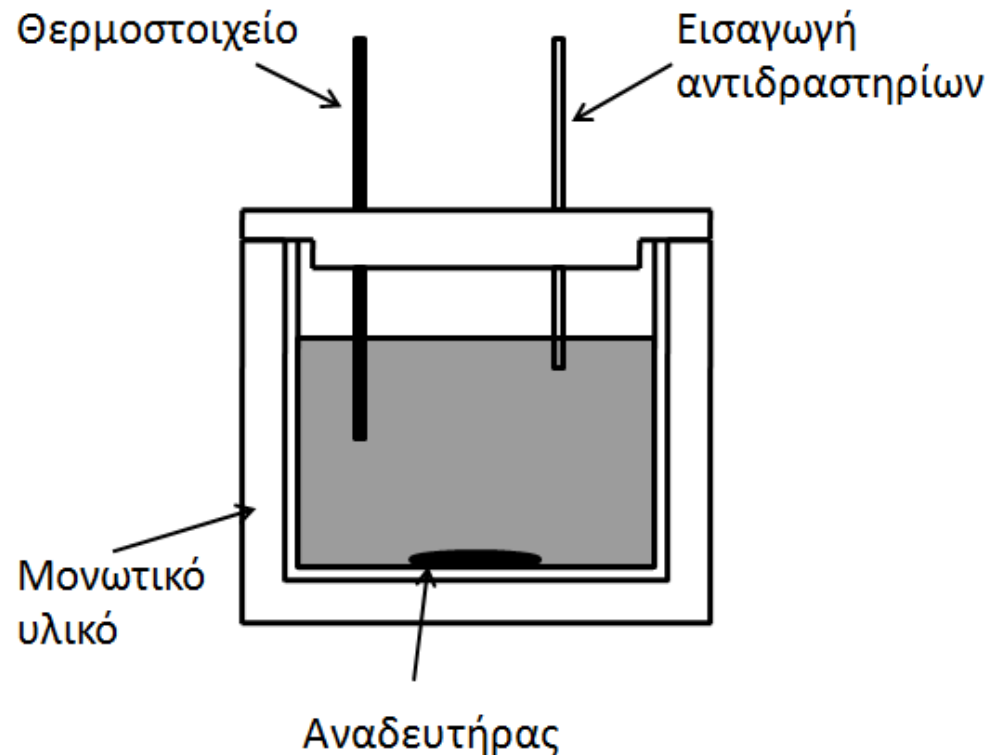
Προσδιορισμός Θερμότητας Αντίδρασης (1)

Θερμιδόμετρο (κατασκευή – χρήση)

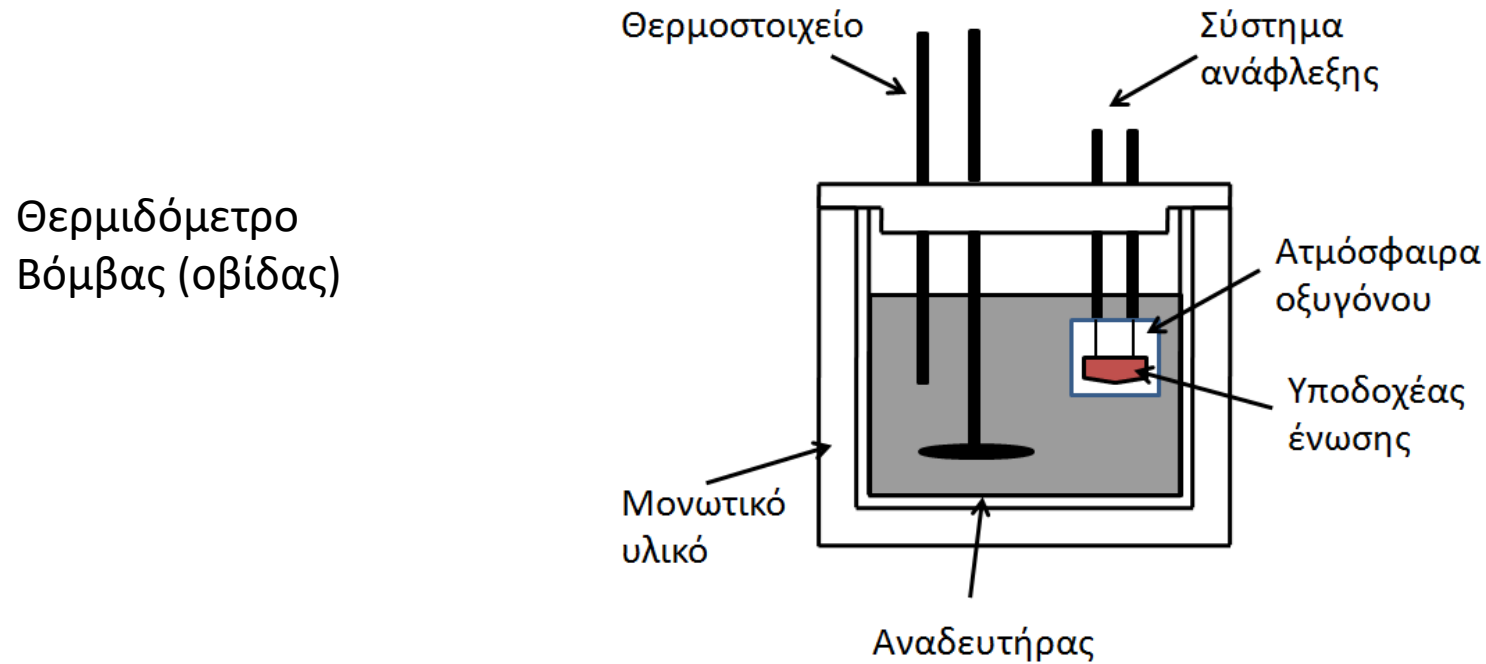
Απλό θερμιδόμετρο – Θερμιδόμετρο Βόμβας

Δοχείο DEWAR : αδιαβατικό θερμιδόμετρο

Προσδιορισμός θερμοχωρητικότητας θερμιδομέτρου (γνωστό ποσό θερμότητας με α) ηλεκτρική αντίσταση και β) γνωστή αντίδραση (διάλυση πυκνού θειϊκού οξέος)



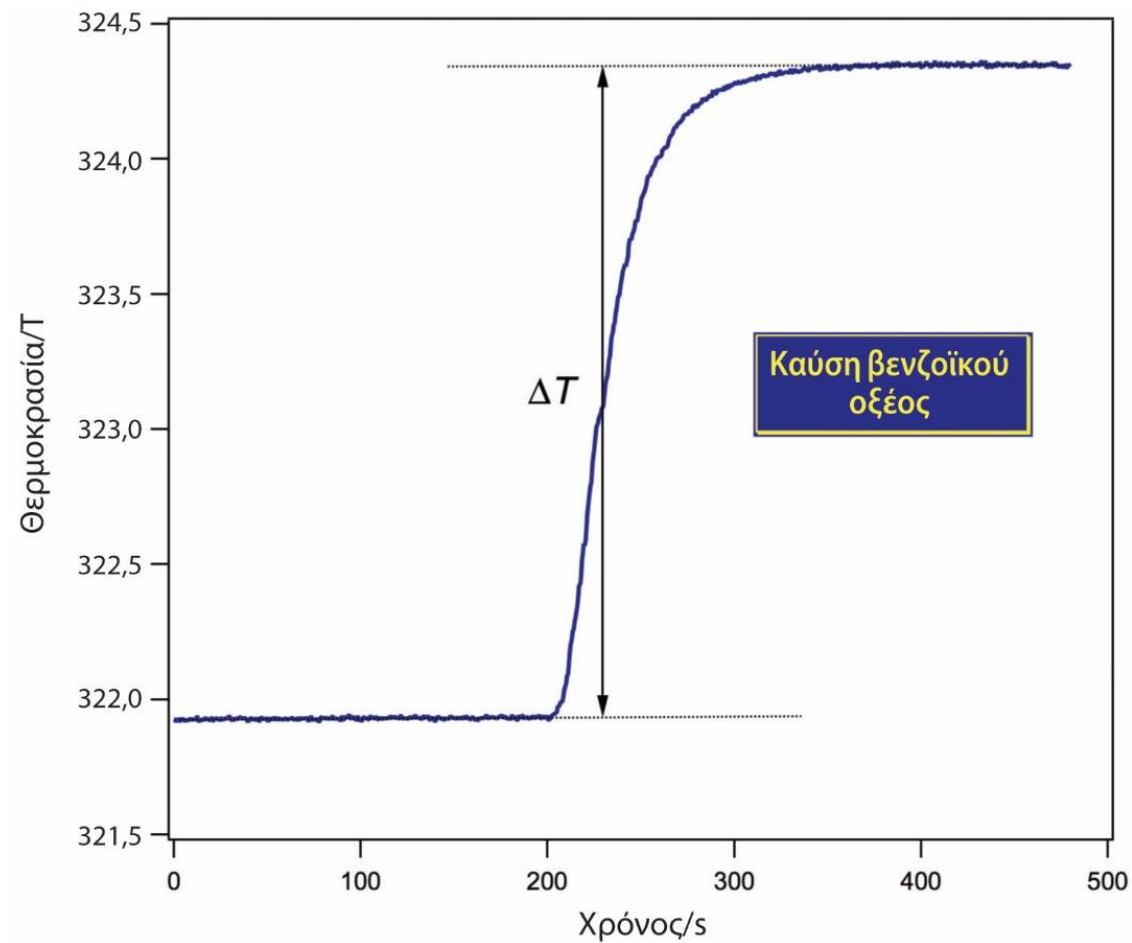
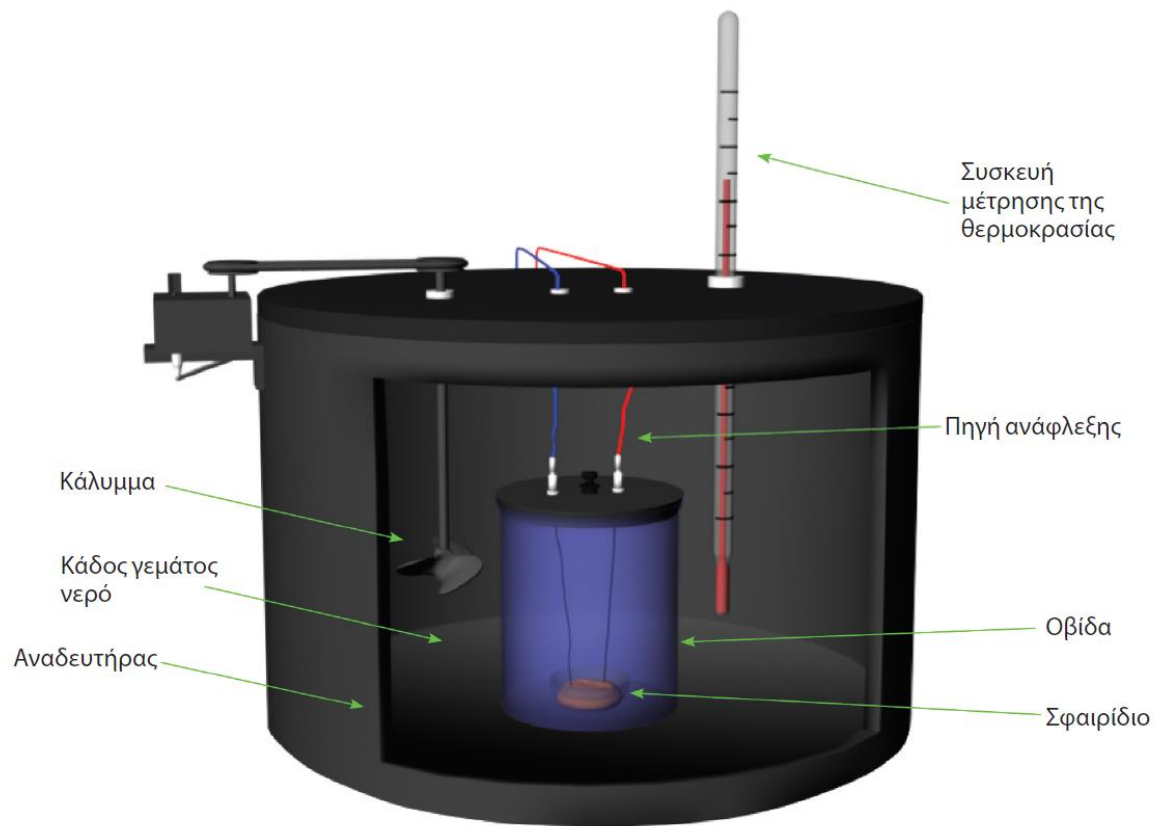
Προσδιορισμός Θερμότητας Αντίδρασης (2)



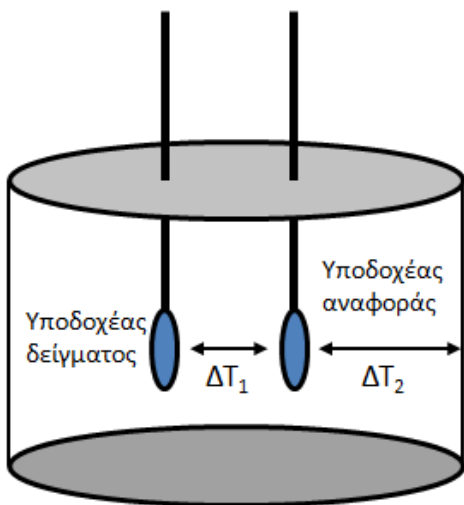
Αδιαβατικό θερμιδόμετρο σταθερού όγκου

Μέτρηση της αύξησης της θερμοκρασίας στο νερό που περιβάλλει τον θάλαμο καύσης όπου βρίσκεται η ένωση
Χρησιμοποιείται περίσσεια οξυγόνου (έως και 20 φορές) για να επιτευχθεί πλήρης καύση της ένωσης

Ποσότητα ένωσης ικανή για αύξηση της θερμοκρασίας κατά 2-3K, για να είναι σταθερή η θερμοχωρητικότητα



Προσδιορισμός Θερμότητας Αντίδρασης (3)



Isothermal Calorimetry (Ισοθερμική θερμιδομετρία)

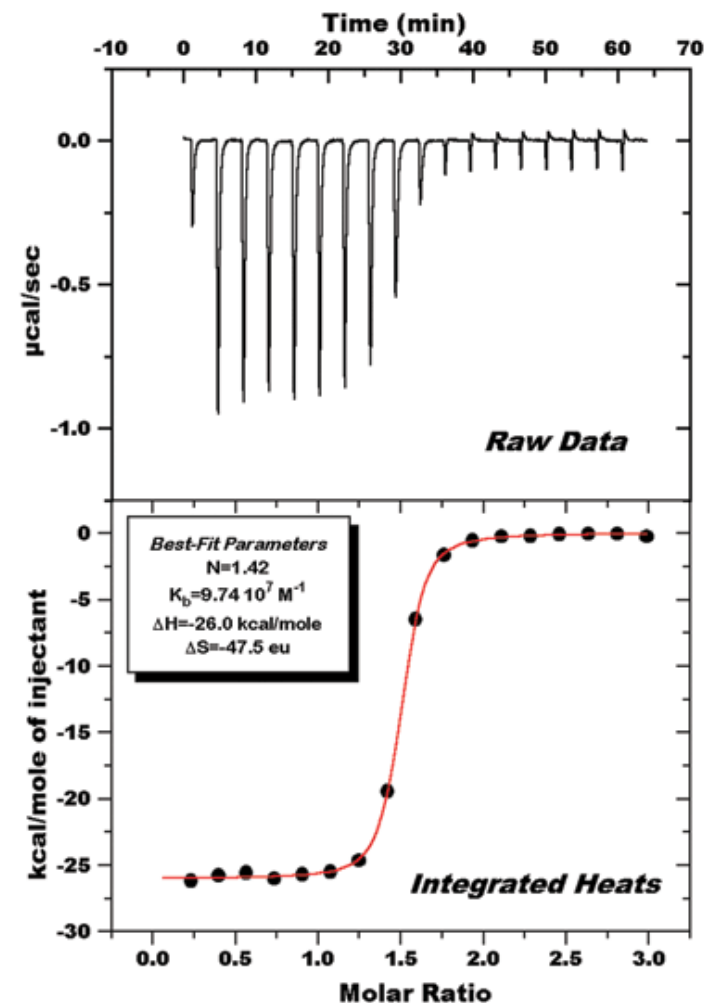
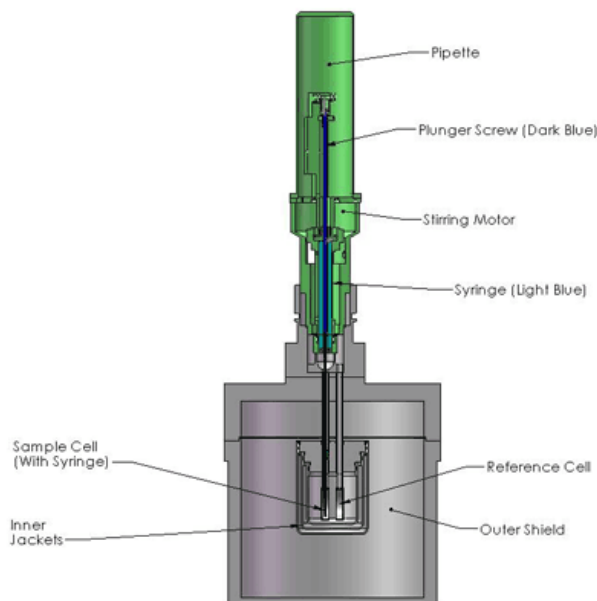
Εφαρμογή σε

1. Μικρές ποσότητες αντιδρώντων
2. Μικρά ποσά θερμότητας

Εφαρμογή του φαινομένου Peltier

Χρησιμοποιείται :

1. Χαρακτηρισμό των αλληλεπιδράσεων μικρών μορίων, πρωτεϊνών, αντισωμάτων, νουκλεϊνικών οξέων, λιπιδίων και άλλων βιομορίων.
2. Ενζυμική κινητική.
3. Προσδιορισμός της επίδρασης των αλλαγών της μοριακής δομής στους μηχανισμούς δέσμευσης.
4. Καθορισμός της βιολογικής ενεργότητας.



Προσδιορισμός Θερμότητας Αντίδρασης

Προϋποθέσεις :

- α) ταχεία
- β) πλήρης (100% - όχι χημική ισορροπία) και
- γ) ορισμένα προϊόντα

Ενθαλπία Σχηματισμού – πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (αντιδρώντα στις πρότυπες συνθήκες)

Προσοχή στην φυσική κατάσταση των ενώσεων

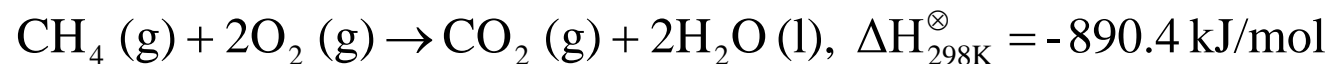
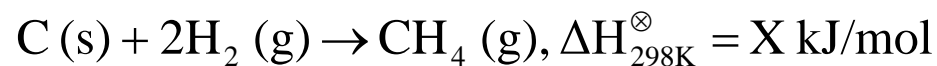
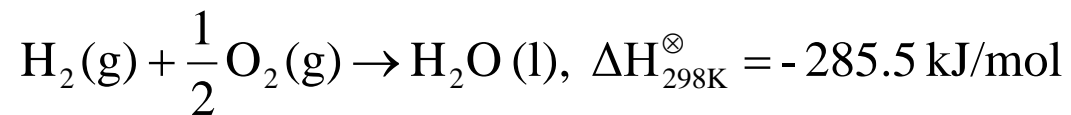
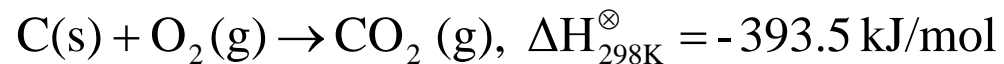
Ενθαλπία σχηματισμού

$$\Delta H_f = H_{\text{ενώσεως}} - \sum_j \nu_j H_{j(\text{στοιχείων})}$$

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού

$$\Delta H_{f, 298\text{K}}^{\otimes} = H_{298\text{K}(\text{ενώσεως})}^{\otimes}$$

Προσδιορισμός Θερμότητας Αντίδρασης (4)



Έμμεσος προσδιορισμός

$$\Delta H^{\otimes} = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^{\otimes} - \sum_j \nu_j \Delta H_{f,j}^{\otimes} \quad \text{στους } 298\text{K}$$

$$-890,4 = [(-393,5) + 2(-285,8)] - [\Delta H_{298\text{K}}^{\otimes}(\text{CH}_4(\text{g})) + 0] \rightarrow$$

$$\Delta H_{298\text{K}}^{\otimes}(\text{CH}_4(\text{g})) = -74.7 \text{ kJ/mol}$$

Πρόβλημα με S, Cl, N

Μετατροπές Φάσεων

Θέρμανση υλικού σε ορισμένη φάση

Μετατροπή φάσης: σταθερή θερμοκρασία

Λανθάνουσα θερμότητα μετατροπής

Μεταβολή της εντροπίας – διαφορετικές
διαμοριακές δυνάμεις

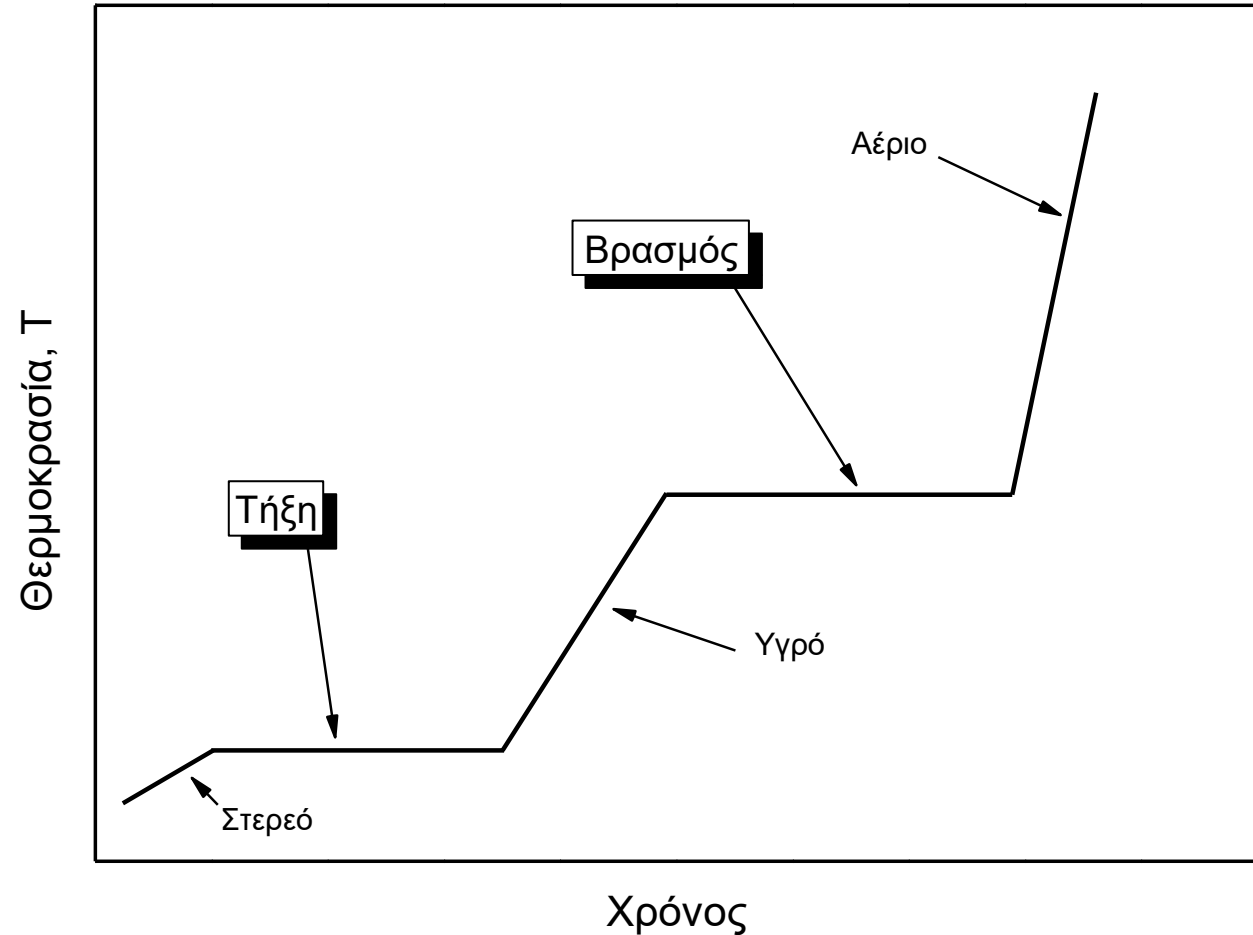
Νερό

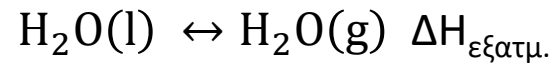
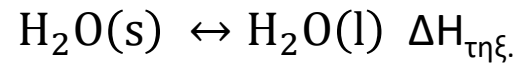
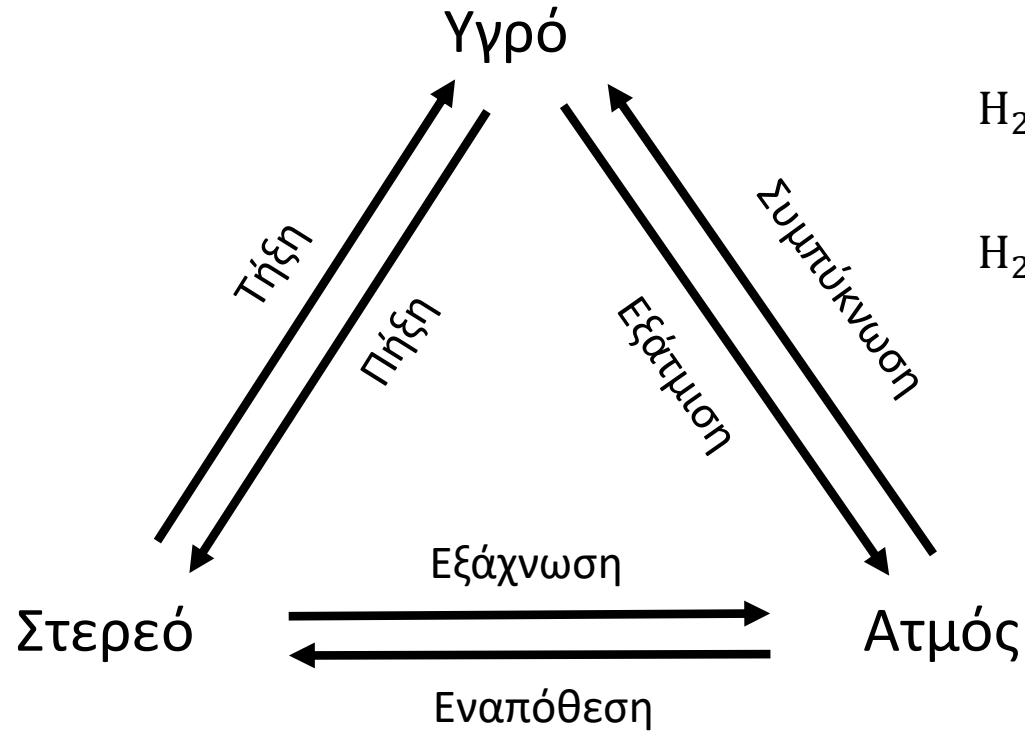
Θερμότητα τήξης: 6.01 kJ/mol (273K)

Θερμότητα εξαέρωσης: 43.98 kJ/mol (298K)

Διαφορετικός ρυθμός θέρμανση/ψύξης:
διαφορετική θερμοχωρητικότητα

Μετατροπή πρώτης τάξης





$$\Delta H_{\text{εξάχν.}} = \Delta H_{\text{τηξ.}} + \Delta H_{\text{εξατμ.}}$$

Υπολογισμός ποσού θερμότητας σε μεταβολές

A) Θέρμανση ενός σώματος από θερμοκρασία T_1 σε θερμοκρασία T_2 χωρίς αλλαγή φάσης

$$Q = c_p * m * \Delta\theta$$

c_p : θερμοχωρητικότητα του σώματος στην συγκεκριμένη φάση

m : μάζα σώματος

$\Delta\theta$: μεταβολή θερμοκρασίας

B) Ποσό θερμότητας κατά την αλλαγή φάσης

μετατροπή από φάση A (με θερμοκρασία T) σε φάση B στην ίδια θερμοκρασία

$$Q = n * \Delta H$$

n : αριθμός mol

ΔH : λανθάνουσα θερμότητα αλλαγής φάσης (kJ/mol)

Υπολογισμός εντροπίας σε μεταβολές

A) Μεταβολή εντροπίας από S_1 σε S_2 κατά την θέρμανση ενός σώματος από θερμοκρασία T_1 σε θερμοκρασία T_2 χωρίς αλλαγή φάσης

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

B) Μεταβολή εντροπίας κατά την αλλαγή φάσης

μετατροπή από φάση A (με θερμοκρασία T) σε φάση B στην ίδια θερμοκρασία

$$\Delta S_m = n \frac{\Delta H_m}{T_m}$$

n : αριθμός mol

T_m : θερμοκρασία μετατροπής φάσης

Ενέργεια Δεσμών (1)

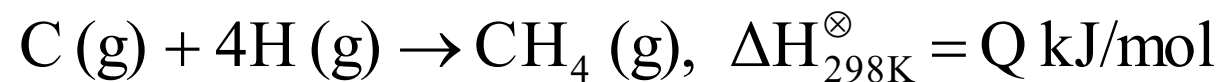
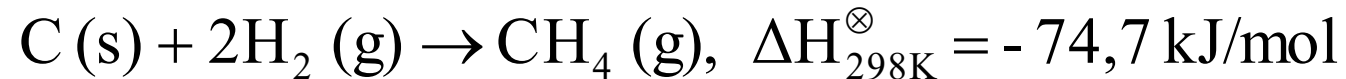
Ενθαλπία σχηματισμού CH₄ από τα συστατικά του σε μοριακή μορφή

Ενθαλπία σχηματισμού CH₄ από τα συστατικά του σε ατομική μορφή

Ενέργεια Δεσμού – ορισμός

Μέση τιμή – διαφορετική ενέργεια δεσμού ανά διάσπαση (π.χ. CH₄)

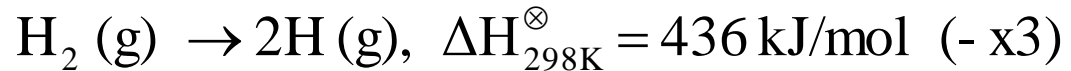
Χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό ενθαλπιών άλλων αντιδράσεων



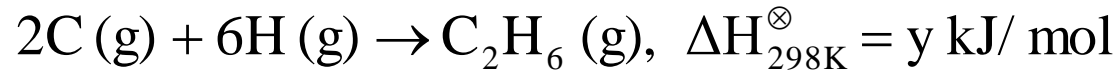
$$\Delta H_{298\text{K}}^{\otimes} = -74,7 - 718,4 - 2 * 436 = -1665,1 \text{ kJ/mol}$$

Ενέργεια Δεσμών (2)

Υπολογισμός ενέργειας σχηματισμού Αιθανίου (C₂H₆)



προκύπτει:



$$\text{όπου } y = x - 2 * 718,4 - 3 * 436$$

$$\text{όμως } y = -(\Delta\Delta_{\text{C-C}} + 6 * \Delta H_{\text{C-H}}) = -(344 + 6 * 416) = -2840 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{αποτελεσμα } x = -95,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{298\text{K}}^{\otimes} = -84,7 \text{ kJ/mol (experimental)}$$

Ενθαλπία διάλυσης (1)

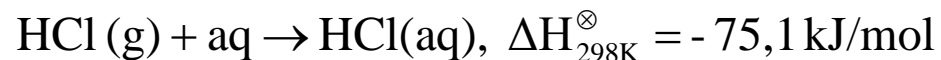
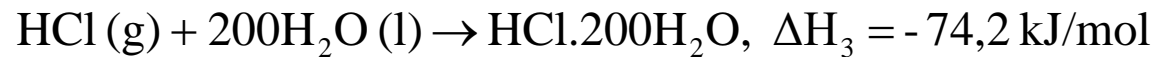
Ιδανικό διάλυμα : $\Delta H = 0$ - Πραγματικό διάλυμα : $\Delta H \neq 0$

Διάλυση: εξώθερμη ή ενδόθερμη, σε σπάνιες περιπτώσεις είναι ουδετερόθερμη (σχεδόν για το NaCl)

Ολοκληρωμένη Ενθαλπία διάλυσης (1mol – ορισμένη ποσότητα διαλύτη – P, T : σταθερά)

Ενθαλπία αραίωσης : εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος και την ποσότητα του προστιθέμενου διαλύτη

Διαφορική ενθαλπία διάλυσης : (1mol – αμελητέα μεταβολή της συγκέντρωσης)



$$(2) - (1)$$



Ενθαλπία διάλυσης (2)

Ολοκληρωμένη ενθαλπία διάλυση = $f(\text{mol διαλύτη} - \text{mol ουσίας})$ (T, P : σταθερά)

Εφαρμογή θεωρήματος Euler : $\Delta H = \Delta H(n_1, n_2)$

Διαφορικές ενθαλπίες διάλυσης : $\Delta H_1, \Delta H_2$

Υπολογισμός διαφ. ενθαλπίας διάλυσης του συστατικού 2 : γραφική παράσταση του ΔH έναντι του n_2 για σταθερό n_1

$$\Delta H = n_1 \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_1} \right]_{n_2} + n_2 \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_2} \right]_{n_1}$$
$$\Delta H_1 = \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_1} \right]_{n_2} \quad \text{και} \quad \Delta H_2 = \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_2} \right]_{n_1}$$
$$\Delta H = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2$$

Ενθαλπία σχηματισμού ιόντων

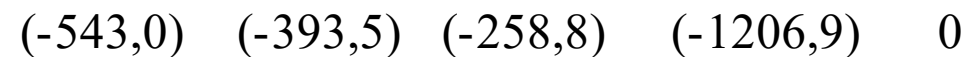
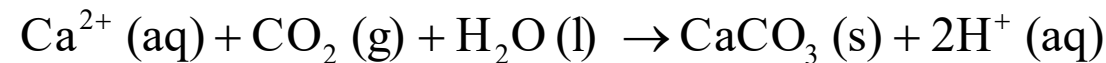
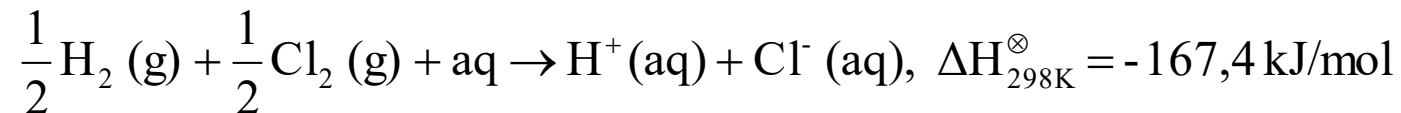
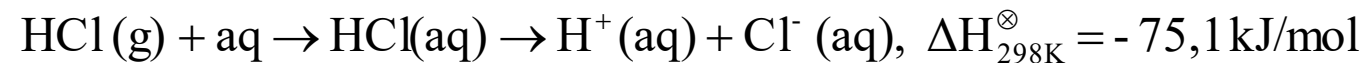
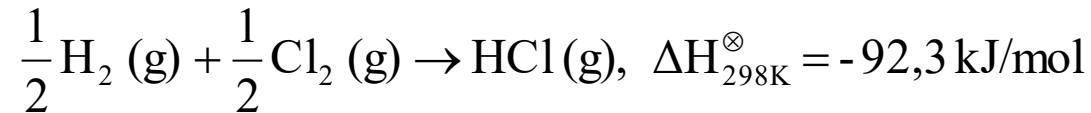
Χρήση νόμου Hess (ενθαλπία διάλυσης – ενθαλπία σχηματισμού)

Ενθαλπία σχηματισμού ζεύγος ιόντων H⁺, Cl⁻ (-167,4 kJ/mol)

Άπειρη αραίωση → μηδενική ενθαλπία αραίωσης

Ενθαλπία σχηματισμού H⁺ = 0 (αυθαίρετος ορισμός) στους 25°C

Προσδιορισμός των ενθαλπιών σχηματισμού όλων των ιόντων



$$\Delta H_{298\text{K}}^{\otimes} = [(-1206,9) + 0] - [(-543,0) + (-393,5) + (-285,8)] = 15,4 \text{ kJ/mol}$$

Θερμοχημικοί Νόμοι

Νόμος **Lavoisier – Laplace** (αρχή διατήρησης ενέργειας)

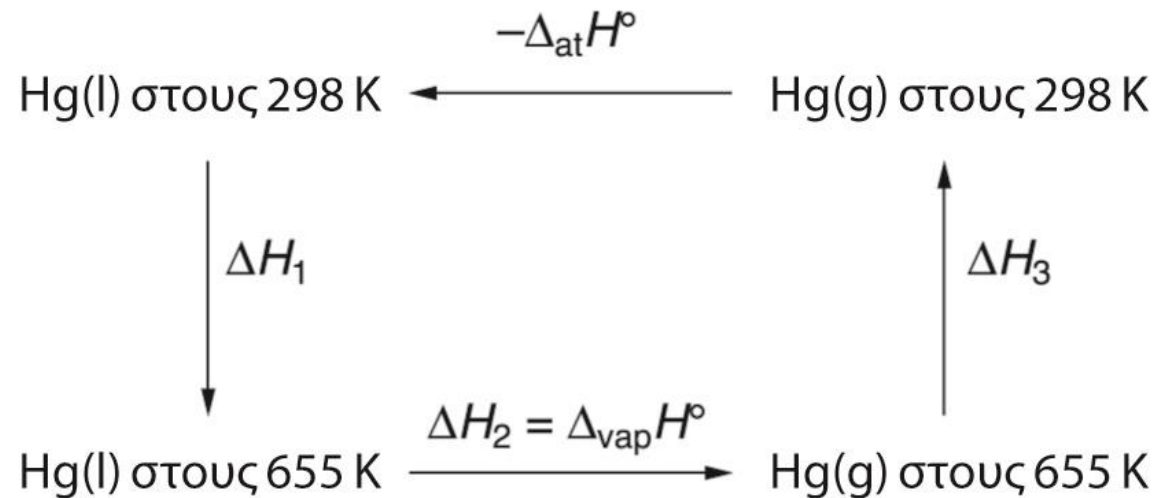
Νόμος **Hess** (αρχική – τελική κατάσταση, $q_p = \Delta H$, $q_v = \Delta U$)

Η πρότυπη ενθαλπία μιας συνολικής αντίδρασης είναι το άθροισμα των προτύπων ενθαλπιών των μεμονωμένων αντιδράσεων στις οποίες είναι δυνατόν να χωριστεί μια αντίδραση

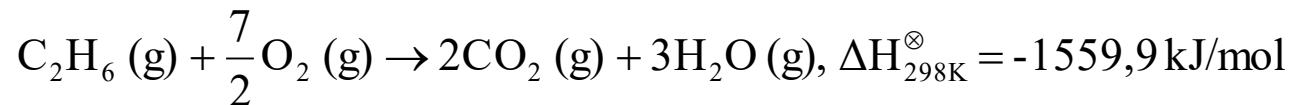
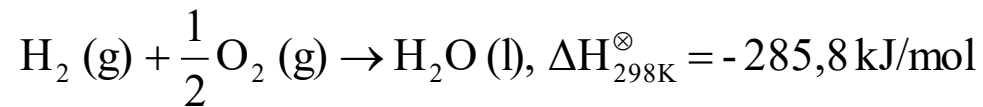
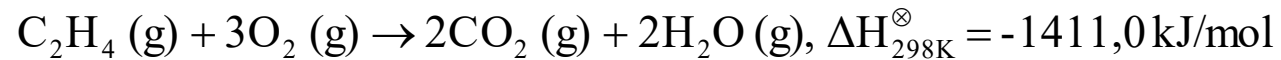
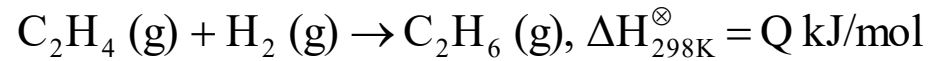
Άθροιση – Αφαίρεση χημικών αντιδράσεων

Δεν έχει σημασία ο συνδυασμός των αντιδράσεων

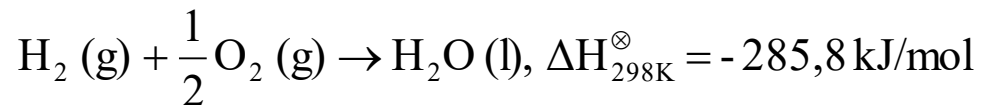
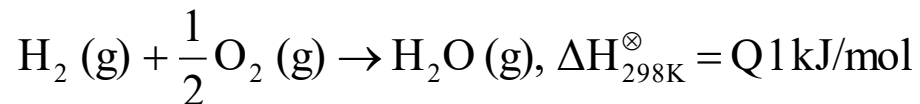
Η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση, έτσι η αντιστροφή της αντίδρασης συνεπάγεται αλλαγή του προσήμου της



Εφαρμογή των Θερμοχημικών Νόμων (1)



$$\Delta H_{298\text{K}}^{\otimes} = (-1411,0) + (-285,8) - (-1559,8) = -136,9 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298\text{K}}^{\otimes} = (-285,8) + (+44,0) = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

Προσδιορισμός της θερμότητας μετατροπής του θείου από ρομβικό σε μονοκλινές από τις αντίστοιχες θερμότητες καύσης.

Ρομβικό $\Delta H_m^0 = -296.8 \text{ kJ/mol}$

Μονοκλινές $\Delta H_m^0 = -297.1 \text{ kJ/mol}$

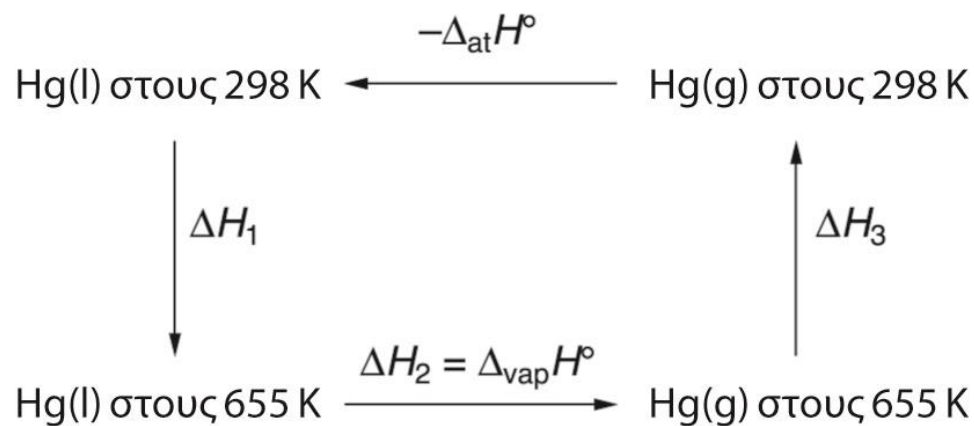
Εφαρμογή των Θερμοχημικών Νόμων (2)

Προσδιορίστε την ενθαλπία ατομοποίησης του Hg στους 298K, χρησιμοποιώντας τον νόμο του Hess.

Δίνονται $T_b = 655\text{K}$, $C_{p,m}(l) = 27.4 \text{ J}^{-1}\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(g) = 20.8 \text{ J}^{-1}\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_m^0 = 59.1 \text{ kJmol}^{-1}$

Σχεδιάζοντας έναν κύκλο του νόμου του Hess, για έναν πλήρη κύκλο η ενθαλπία είναι ίση με μηδέν

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta_{\text{ατμ}}H_m^0 = 0$$



$\Delta_{\text{ατμ}}H_m^0 < 0$: η μετατροπή του Hg(l) σε Hg(g) είναι αντίστροφη της ατομοποίησης

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta_{\text{ατμ}}H_m^0$$

$$\Delta H_1 = C_{p,m}(l)(T_b - T)$$

$$\Delta H_2 = \Delta_{\text{εξατμ}}H_m^0$$

$$\Delta H_3 = C_{p,m}(g)(T - T_b)$$

$$\Delta_{\text{ατμ}}H_m^0 = 61.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ενthalπίες αντίδρασης από τις ενthalπίες σχηματισμού

Επέκταση του νόμου Hess

Υπολογισμός της ενthalπίας κάθε αντίδρασης από γνωστές ενthalπίες σχηματισμού αντιδρώντων και προϊόντων

$$\Delta_{\sigma\chi}H^0 = \sum_{\text{προϊόντα}} \nu \Delta_{\sigma\chi}H^0 - \sum_{\text{αντιδρώντα}} \nu \Delta_{\sigma\chi}H^0$$

Ο στοιχειομετρικός συντελεστής ν ορίζεται κατά IUPAC (θετικές & αρνητικές τιμές)

$$\Delta_{\sigma\chi}H^0 = \sum_j \nu_j \Delta_{\sigma\chi}H_j^0$$

Η ενthalπία σχηματισμού κάθε στοιχείου στην πρότυπη κατάσταση και την σταθερότερη μορφή του είναι ίση με μηδέν

Υπολογισμός της ενthalπίας αντίδρασης από τις ενthalπίες καύσης

Για τους υδρογονάνθρακες και οργανικά υλικά, η ενthalπία καύσης είναι ευκολότερα προσδιορίσιμη από τις ενthalπίες σχηματισμού – ενthalπία σχηματισμού γλυκόζης (ενthalπίες σχηματισμού H_2O και CO_2 : γνωστές)

Μέγεθος ενθαλπίας αντίδρασης

Η ενθαλπία μιας αντίδρασης προσδιορίζεται από τη διαφορά ανάμεσα στις ενθαλπίες των προϊόντων και των αντιδρώντων.

Όταν ισχυροί δεσμοί αντικαθιστούν ασθενείς δεσμούς, η αντίδραση είναι εξώθερμη.

Όταν ασθενείς δεσμοί αντικαθιστούν ισχυρούς δεσμούς, η αντίδραση είναι ενδόθερμη.

Τιμή Ενθαλπίας καθορίζεται από τους δεσμούς και τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Υποθετικά βήματα για την πρόοδο της αντίδρασης

Διάσπαση δεσμών: απαιτείται ενέργεια

Κατάσταση υψηλότερης ενθαλπίας

Δημιουργία δεσμών: απελευθερώνεται ενέργεια

Τα υλικά υψηλής ενέργειας έχουν ασθενείς δεσμούς

