



Γενική – Ανόργανη Χημεία

➤ **ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ:** Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής, Θερμότητα και Ενθαλπία αντίδρασης, 2^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής, Θερμοχημικές εξισώσεις, Μέτρηση θερμότητας αντίδρασης

Όριο Συστήματος

**Η διεπιφάνεια
(interface) που
το διαχωρίζει
από το
περιβάλλον.**

**Το υπόλοιπο σύμπαν
εκτός του συστήματος.**

Περιβάλλον

Σύστημα

**Το υποσύνολο του σύμπαντος
που επιθυμούμε να μελετήσουμε.**

- Μονωμένα (isolated) Όσα συστήματα δεν ανταλλάσσουν με το περιβάλλον ούτε ύλη ούτε ενέργεια.
- Ανοικτά (open) όσα συστήματα ανταλλάσσουν με το περιβάλλον ύλη και ενέργεια.
- Κλειστά (closed) Όσα συστήματα δεν ανταλλάσσουν ύλη με το περιβάλλον μπορούν όμως να ανταλλάξουν ενέργεια με αυτό.



Τοιχώματα συστήματος

Διαθερμικά
Επιτρέπουν τη μεταφορά
ενέργειας μέσω αυτών.

Αδιαβατικά
Δεν επιτρέπουν τη μεταφορά
ενέργειας μέσω αυτών.

- Η Θερμοδυναμική μελετά τη σχέση μεταξύ της θερμότητας και των άλλων μορφών ενέργειας, οι οποίες εμπλέκονται με οποιοδήποτε τρόπο στις φυσικές και τις χημικές διεργασίες.

Θερμοχημεία: Κλάδος της θερμοδυναμικής που μελετά τα ποσά θερμότητας που εκλύονται, ή απορροφώνται κατά τη διάρκεια χημικών αντιδράσεων.

Η θερμότητα είναι η ενέργεια η οποία εισρέει σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα ή εκρέει από αυτό λόγω διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα στο σύστημα και το περιβάλλον του. Η ροή της ενέργειας είναι από το θερμότερο στο ψυχρότερο, έως ότου οι θερμοκρασίες εξισωθούν.

- Πολλές φορές για καθαρά πρακτικούς λόγους μας ενδιαφέρει να γνωρίζουμε πόση ποσότητα θερμότητας εκλύεται κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης. Για παράδειγμα κατά τη διάρκεια της καύσης του πετρελαίου (εξώθερμη αντίδραση), μας ενδιαφέρει να γνωρίζουμε πόση θερμότητα παράγεται κι έτσι να υπολογίσουμε το κόστος καυσίμου ανά μονάδα παραγόμενης θερμικής ενέργειας.

Με τη μέτρηση και μόνο της θερμότητας ουσιών, είναι δυνατόν να προβλεφθεί:

- το αυθόρμητο ή μη μιας αντίδρασης.
- η σύσταση του μίγματος της ισορροπίας.

Για παράδειγμα για την πιο κάτω αντίδραση κατά την οποία **παράγεται ουρία**, μας ενδιαφέρει να γνωρίζουμε εάν η αντίδραση προχωρά αυθόρμητα και εάν το μίγμα ισορροπίας θα έχει αρκετό προϊόν



Ουρία σπουδαίο προϊόν της χημικής βιομηχανίας. Χρήση σε λιπάσματα, στη φαρμακοβιομηχανία σε συνθετικές ρητίνες.

Κινητική ενέργεια

Η ενέργεια που συνδέεται με ένα αντικείμενο εξαιτίας της κίνησής του:

$$E_k = 1/2mv^2$$

Δυναμική ενέργεια

Η ενέργεια την οποία ένα αντικείμενο κατέχει λόγω της θέσης του
Π.χ. Νερό στο πάνω μέρος φράγματος:

$$E_\delta = mgh$$

Εσωτερική ενέργεια U

Το σύνολο των δυναμικών και κινητικών ενεργειών των σωματιδίων τα οποία απαρτίζουν ένα σύστημα αποτελεί την εσωτερική ενέργεια U της ουσίας.

ΜΟΝΑΔΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

SI: joule, J ($\text{kg.m}^2/\text{s}^2$)

Εξαιρετικά μικρή μονάδα

Θερμίδα, cal

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Watt: μονάδα
ισχύος (μέτρο της
καταναλισκόμενης
ποσότητας
ενέργειας στη
μονάδα του
χρόνου),

Watt=Joule/sec

**1 κιλοβατώρα=3,6
εκατ. joules**

1^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής- Διατήρηση Ενέργειας

Η ενέργεια ούτε δημιουργείται ούτε καταστρέφεται, απλά μετατρέπεται από τη μια στην άλλη μορφή

$$\Delta U = q + w$$

- Η εσωτερική ενέργεια U ενός συστήματος:
 - αυξάνεται όταν προστίθεται θερμότητα στο σύστημα
 - μειώνεται όταν παράγεται έργο από το σύστημα

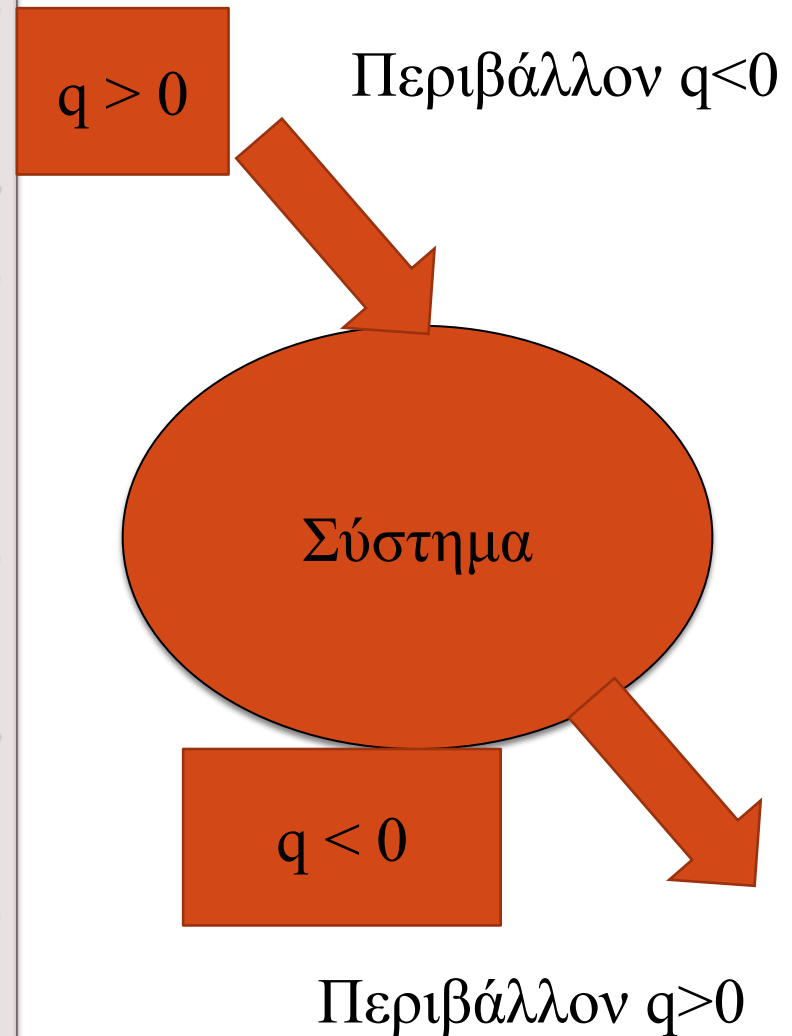
Οι μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας συστήματος εξαρτώνται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος. Είναι δηλαδή η εσωτερική ενέργεια U καταστατική συνάρτηση (q και v όχι καταστατικές μεταβλητές).

- Η εσωτερική ενέργεια U ενός συστήματος καθορίζεται πλήρως από μεταβλητές όπως η θερμοκρασία και η πίεση και εξαρτάται από:
 - Από τον αριθμό και το είδος των σωματιδίων
 - Από τη θερμοκρασία του συστήματος

Η τιμή U δεν υπολογίζεται υπολογίζεται ΔU

Κατά σύμβαση ισχύει ότι:

1. Όταν το σύστημα απορροφά θερμότητα, η θερμότητα θεωρείται θετική για το σύστημα και αρνητική για το περιβάλλον.
2. Όταν η θερμότητα εκλύεται προς το περιβάλλον, θεωρείται αρνητική για το σύστημα και θετική για το περιβάλλον.



Τύπος Αντίδρασης	Τι παρατηρούμε στο πείραμα	Τι μεταβολή συμβαίνει στο σύστημα;	Πρόσημο ΔH
Ενδόθερμη 	Ψύχεται το δοχείο της αντίδρασης. Απορροφάται ενέργεια.	Προστίθεται ενέργεια.	+
Εξώθερμη 	Θερμαίνεται το δοχείο της αντίδρασης. Εκλύεται ενέργεια.	Αφαιρείται ενέργεια.	-

Ενθαλπία $H = U + PV$

- Η ενθαλπία συστήματος η οποία ορίζεται ως το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας και του γινομένου πίεσης και όγκου είναι:
 - Καταστατική συνάρτηση: Για δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, δεδομένη ποσότητα ουσίας έχει ορισμένη ενθαλπία.
 - Εκτατική ιδιότητα: Εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας.
- Η μεταβολή της ενθαλπίας ισούται με την τελική ενθαλπία H_f μείον την αρχική ενθαλπία H_i $\Delta H = H_f - H_i$

Η μεταβολή ΔH μιας αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, αναφέρεται ως ενθαλπία της αντίδρασης.

Έστω η γενική αντίδραση:



- Σε αυτήν την αντίδραση όπου τα αντιδρώντα (A και B) και τα προϊόντα (Γ και Δ) χαρακτηρίζονται από αντίστοιχες τιμές της ενθαλπίας H_A , H_B , H_Γ και H_Δ , η ολική μεταβολή της ενθαλπίας θα ισούται με:

$$\Delta H = H_{(\text{προϊόντων})} - H_{(\text{αντιδρώντων})} = (H_\Gamma + H_\Delta) - (H_A + H_B)$$

- Η τιμή ΔH αποτελεί σημαντική πληροφορία για την ενεργειακή μελέτη της αντίδρασης.

Θερμότητα αντίδρασης

Ως θερμότητα αντίδρασης όταν αυτή λαμβάνει χώρα σε σταθερή πίεση P , ορίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης ΔH και είναι το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης.

Εξώθερμη είναι μια χημική αντίδραση ή μια φυσική μεταβολή κατά την οποία **εκλύεται θερμότητα** (ΔH αρνητικό).

Ενδόθερμη είναι μια χημική αντίδραση ή μια φυσική μεταβολή κατά την οποία **απορροφάται θερμότητα** (ΔH θετικό).

Θερμοχημική εξίσωση αντίδρασης, χαρακτηρίζεται η χημική εξίσωση της αντίδρασης (μαζί με τις ενδείξεις φάσεων), η οποία ακολουθείται από την τιμή ΔH για τις γραμμομοριακές ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

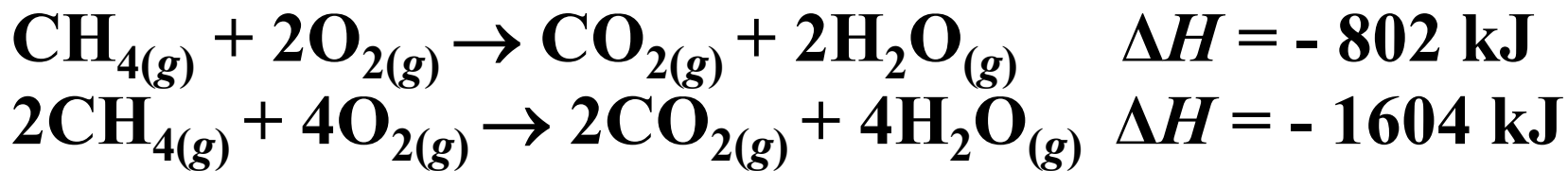
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



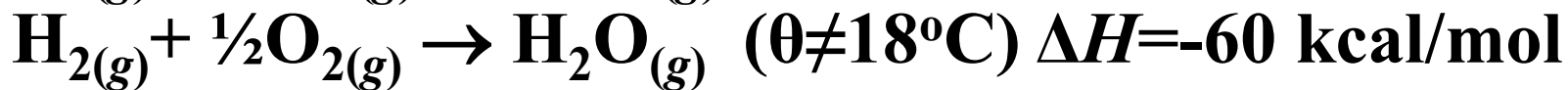
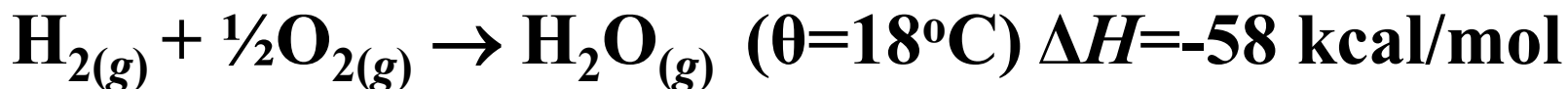
Η ενθαλπία μιας αντίδρασης και η θερμότητα έχουν διαφορετικό πρόσημο, γιατί ενώ η ΔH αναφέρεται στο σύστημα, η q αναφέρεται στο περιβάλλον

Γενικά η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) μιας αντίδρασης εξαρτάται:

- Από τους συντελεστές των σωμάτων στη χημική αντίδραση.



- Από το εάν η αντίδραση ευνοεί το σχηματισμό των προϊόντων ή των αντιδρώντων.
- Από τη θερμοκρασία.



Στον υπολογισμό της ενθαλπίας μίας αντίδρασης, αντιδρώντα και προϊόντα ανάγονται στην ίδια θερμοκρασία.

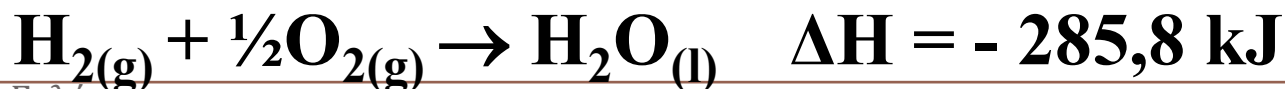
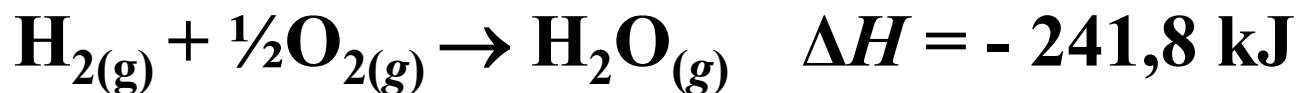
➤ Τη φύση των σωμάτων που συμμετέχουν στη αντίδραση.



➤ Τη φυσική κατάσταση των σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση.

Η κινητική ενέργεια είναι μεγαλύτερη στα αέρια, μικρότερη στα υγρά και ακόμη μικρότερη στα στερεά.

Για το λόγο αυτό στις θερμοχημικές εξισώσεις, πρέπει να δηλώνεται η φυσική κατάσταση των σωμάτων τα οποία μετέχουν σε αυτές.



Κανόνες που ισχύουν για τις θερμοχημικές εξισώσεις

- Εάν μια θερμοχημική εξίσωση πολλαπλασιαστεί επί κάποιο παράγοντα, η τιμή ΔH της καινούργιας εξίσωσης, προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό της τιμής ΔH της αρχικής εξίσωσης με τον ίδιο παράγοντα.
- Στην περίπτωση που μια θερμοχημική εξίσωση αναστραφεί, η τιμή ΔH , αλλάζει πρόσημο.

Νόμος Hess

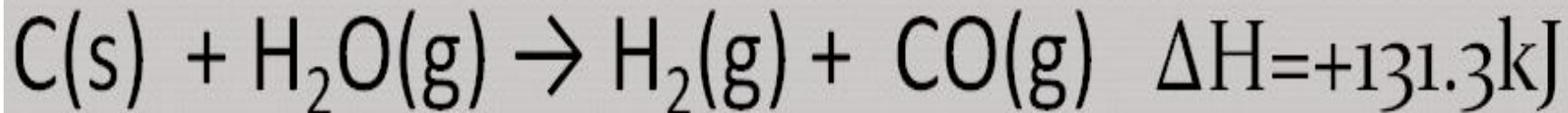
Νόμος άθροισης θερμότητων του Hess:

Για μια χημική εξίσωση η οποία είναι δυνατόν να γραφεί ως το άθροισμα δύο ή περισσότερων σταδίων, η μεταβολή ενθαλπίας της συνολικής αντίδρασης, προκύπτει αθροίζοντας τις μεταβολές ενθαλπίας των μεμονωμένων σταδίων.

Παράδειγμα



- $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO(g)} \quad \Delta H = -110.5\text{kJ}$
- $\text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \quad \Delta H = +241.8\text{kJ}$



Θερμοχωρητικότητα και ειδική θερμότητα

- Ως **θερμοχωρητικότητα C δείγματος ουσίας**, ορίζεται το ποσό θερμότητας που απαιτείται για να ανυψώσει τη θερμοκρασία αυτού, κατά ένα βαθμό Κελσίου, (ή κατά ένα κέλβιν).
- Για τη μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος από αρχική θερμοκρασία t_i σε τελική t_f , απαιτείται θερμότητα η οποία είναι ίση με:

$$q = C\Delta t, \text{ όπου } \Delta t = t_f - t_i$$

- Ως **ειδική θερμοχωρητικότητα**, ή απλά **ειδική θερμότητα**, ορίζεται το ποσό θερμότητας που απαιτείται για να ανυψώσει τη θερμοκρασία ενός γραμμαρίου ουσίας, κατά ένα βαθμό Κελσίου ή κατά ένα βαθμό κέλβιν.

$$q = s \times m \times \Delta t$$

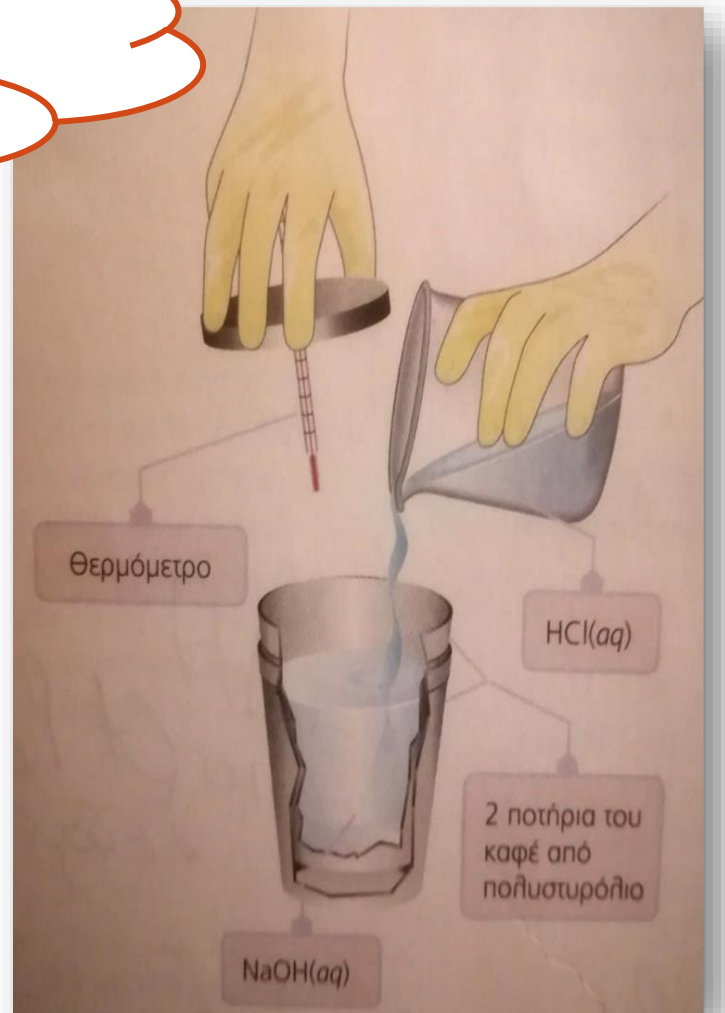
Για να βρεθεί η θερμότητα q που χρειάζεται για να ανεβάσει τη θερμοκρασία ενός δείγματος, πολλαπλασιάζουμε την ειδική θερμότητα της ουσίας s επί τη μάζα σε g , m και τη μεταβολή της θερμοκρασίας Δt .

Μέτρηση θερμότητας μιας αντίδρασης

Γίνεται σε συσκευή που
ονομάζεται
θερμιδόμετρο

Συσκευή για τη μέτρηση της θερμότητας μιας αντίδρασης, μπορεί να είναι και μια εντελώς απλή συσκευή από δυο ποτήρια του καφέ (πολυστηρολίου) το ένα μέσα στο άλλο. Προσθέτουμε τα αντιδρώντα στο εσωτερικό ποτήρι και καλύπτουμε το θερμιδόμετρο για να ελαττωθούν οι απώλειες θερμότητας από εξάτμιση και μεταφορά.

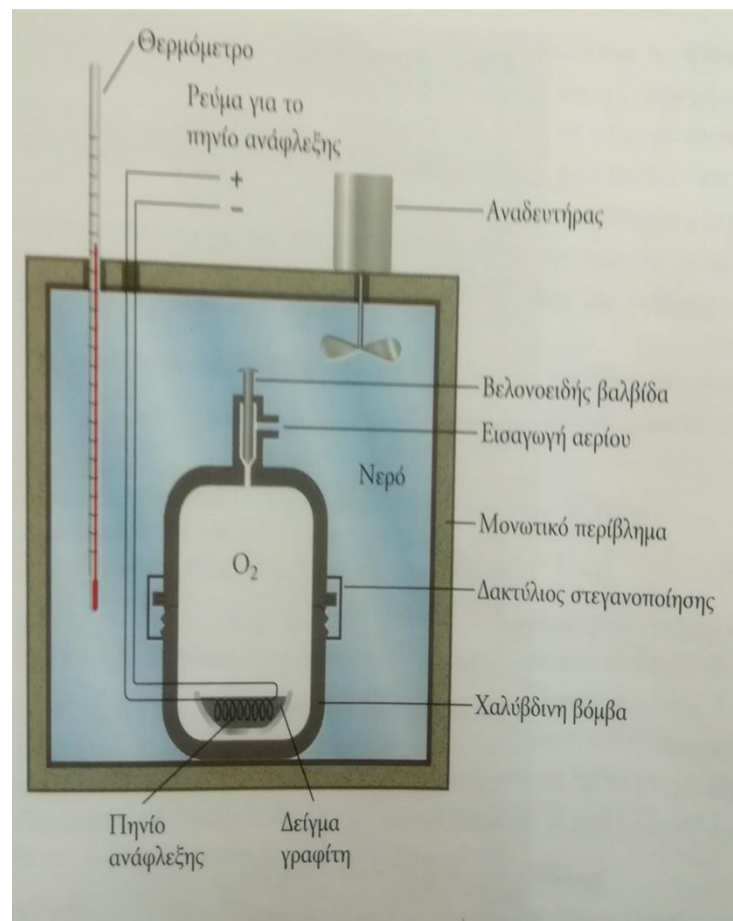
Ο προσδιορισμός της θερμότητας της αντίδρασης, γίνεται παρατηρώντας την άνοδο ή την πτώση της θερμοκρασίας.



Εικόνα από: Σύγχρονη Γενική Χημεία Αρχές και Εφαρμογές Ebbing Gammon, Μετάφραση: Νικόλαος Δ. Κλούρας Καθηγητής Τμήματος Χημείας Π.Π.

Θερμιδόμετρο βόμβας

- Η θερμότητα αντίδρασης η οποία περιλαμβάνει αέρια, (π.χ. θερμότητα καύσης γραφίτη), μπορεί να προσδιοριστεί σε ερμητικά κλειστό δοχείο το οποίο ονομάζεται βόμβα.
- Η αντίδραση ξεκινά με ηλεκτρικά προκαλούμενη ανάφλεξη, μέσω του πηνίου που διέρχεται από το δείγμα γραφίτη.



Εικόνα από: Σύγχρονη Γενική Χημεία Αρχές και Εφαρμογές Ebbing Gammon, Μετάφραση: Νικόλαος Δ. Κλούρας Καθηγητής Τμήματος Χημείας Π.Π.

Σύστημα που η θερμοκρασία είναι 25 °C και η πίεση 1atm (Για διαλύματα η C = 1 M) χαρακτηρίζεται ΠΡΟΤΥΠΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ
ΠΡΟΤΥΠΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑ (ΔH°) Η μεταβολή ενθαλπίας σε τέτοιες συνθήκες

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (ΔH°_f)

Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά τον σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπη κατάσταση:



ΟΧΙ η



Η ΔH°_f των στοιχείων στη σταθερότερη μορφή τους, είναι μηδέν (0).

Substance	Formula	ΔH° _f (kJ/mol)	Substance	Formula	ΔH° _f (kJ/mol)
Acetylene	C ₂ H ₂ (g)	226.7	Hydrogen chloride	HCl(g)	-92.30
Ammonia	NH ₃ (g)	-46.19	Hydrogen fluoride	HF(g)	-268.60
Benzene	C ₆ H ₆ (l)	49.0	Hydrogen iodide	HI(g)	25.9
Calcium carbonate	CaCO ₃ (s)	-1207.1	Methane	CH ₄ (g)	-74.80
Calcium oxide	CaO(s)	-635.5	Methanol	CH ₃ OH(l)	-238.6
Carbon dioxide	CO ₂ (g)	-393.5	Propane	C ₃ H ₈ (g)	-103.85
Carbon monoxide	CO(g)	-110.5	Silver chloride	AgCl(s)	-127.0
Diamond	C(s)	1.88	Sodium bicarbonate	NaHCO ₃ (s)	-947.7
Ethane	C ₂ H ₆ (g)	-84.68	Sodium carbonate	Na ₂ CO ₃ (s) 1	- 130.9
Ethanol	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	Sodium chloride	NaCl(s)	-410.9
Ethylene	C ₂ H ₄ (g)	52.30	Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-2221
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1273	Water	H ₂ O(l)	-285.8
Hydrogen bromide	HBr(g)	-36.23	Water vapor	H ₂ O(g)	-241.8

Πρότυπη ενθαλπία καύσης (ΔH^0_c) στοιχείου ή ένωσης

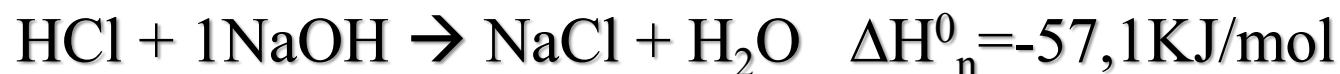
Λέγεται η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας σε πρότυπη κατάσταση.



Οι αντιδράσεις καύσης είναι πάντα εξώθερμες

Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης (ΔH^0_n)

Λέγεται η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη εξουδετέρωση 1 mol H^+ ενός οξέος από μία βάση ή 1 mol OH^- μίας βάσης από ένα οξύ, σε αραιό υδατικό διάλυμα, σε πρότυπη κατάσταση



Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης είναι εξώθερμες άρα $\Delta H^0_n < 0$

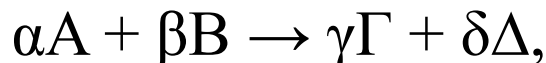
Η ΔH^0_n για την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση, είναι περίπου σταθερή και ανεξάρτητη από το είδος του οξέος και της βάσης.

Η ΔH^0_n για την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση, ή και αντίστροφα είναι μικρότερη κατά απόλυτη τιμή από τη ΔH^0_n για την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση.

Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης (ΔH_R^0)

Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης (ΔH_R^0) ονομάζεται η μεταβολή της ενθαλπίας μίας αντίδρασης σε πρότυπη κατάσταση.

Έστω η αντίδραση:



$$\Delta H_R^0 = [\gamma \Delta H_f^0(\Gamma) + \delta \Delta H_f^0(\Delta)] - [\alpha \Delta H_f^0(A) + \beta \Delta H_f^0(B)]$$

Δηλαδή γενικά ισχύει:

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0(\text{προϊόντων}) - \Delta H_f^0(\text{αντιδρώντων})$$

2^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής- Εντροπία S

Σε αυθόρμητη διεργασία η συνολική εντροπία συστήματος και περιβάλλοντος αυξάνει (αυξάνει η αταξία) $\Delta S > q/T$

- Η εντροπία (S) είναι το μέτρο της τάξης ή της αταξίας ενός συστήματος.
- Μεγαλύτερη αταξία, σημαίνει μεγαλύτερη εντροπία.
- Η φύση τείνει σε καταστάσεις μεγαλύτερης εντροπίας.

$$S_{\text{solid}} < S_{\text{liquid}} < S_{\text{gas}}$$
$$dH = TdS + VdP$$

- Η πρότυπη εντροπία S° ενός σώματος είναι η εντροπία σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm

3^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής-

- Μια τέλεια κρυσταλλική ουσία σε θερμοκρασία 0 K έχει εντροπία ίση με το μηδέν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Σύγχρονη Γενική Χημεία Αρχές και Εφαρμογές Ebbing Gammon, Μετάφραση: Νικόλαος Δ. Κλούρας Καθηγητής Τμήματος Χημείας Π.Π. Εκδόσεις Τραυλός
- Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας G. NELSON EBY, Μετάφραση Νίκος Λυδάκης Σημαντήρης, Δέσποινα Πεντάρη, 2011, Εκδόσεις Κωσταράκη

Ιστολόγια

- <http://chemlab.truman.edu/parr-1451-solution-calorimeter>
- <http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/>