



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ II

Ενότητα 6: Θερμοδυναμικές συναρτήσεις χημικών  
αντιδράσεων

Σογομών Μπογοσιάν

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

# Σκοποί ενότητας

- Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η παρουσίαση των πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού των ενώσεων.



# Περιεχόμενα ενότητας

- Αντιδράσεις σχηματισμού χημικών ενώσεων από στοιχεία
- Πρότυπες θερμοδυναμικές συναρτήσεις ( $G$ ,  $H$ ,  $S$ ) σχηματισμού χημικών ενώσεων
- Θερμοδυναμικές συναρτήσεις χημικών αντιδράσεων από πρότυπες θερμοδυναμικές συναρτήσεις σχηματισμού
- Νόμος Hess



# Ενδεικτική βιβλιογραφία

## ***Χημική Θερμοδυναμική***

Σ. Μπογοσιάν

Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008.



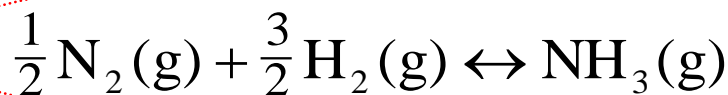
6

Θερμοδυναμικές συναρτήσεις  
χημικών αντιδράσεων

# Ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία σχηματισμού από στοιχεία

## Πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού

Κάθε χημική ένωση μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζεται από αντίδραση των στοιχείων που την αποτελούν.



σχηματισμός 1 mole

Η  $\Delta G^0$  εδώ θα συμβολίζεται  $\Delta_f G^0$

και θα λέγεται **πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού**

Αναφέρεται:

- στην «πρότυπη πίεση» 1 atm για καθένα από τα αντιδρώντα και προϊόντα
- στη φυσιολογική φυσική κατάσταση των στοιχείων και των ενώσεων (στερεά, υγρή ή αέρια) στους 25°C και 1 atm

# Άσκηση

Η σύσταση της αέριας φάσης στην **ισορροπία** για την αντίδραση  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}$  στους 1873 K και συνολική πίεση  $p=1$  atm βρέθηκε: 77.63%  $\text{N}_2$ , 20.59%  $\text{O}_2$  και 0.79%  $\text{NO}$ , ενώ η ενθαλπία της  $\Delta_f H_{1873} = 21600 \text{ cal mol}^{-1}$ . Θεωρώντας τις θερμοχωρητικότητες των τριών διατομικών αερίων ίσες μεταξύ τους, υπολογίστε τη  $\Delta_f G^0_{298}$ .

Λύση: από τη σύσταση της αέριας φάσης βρίσκουμε

$$K_p = \frac{0.0079}{(0.7763)^{1/2}(0.2059)^{1/2}} = 1.98 \times 10^{-2} \quad \text{στους 1873 K}$$

Εφόσον οι θερμοχωρητικότητες είναι ίσες:  $\sum \nu_i c_{p_i} = 0$

και 
$$R \ln K_p = C - \frac{21600}{T}$$

Λύνοντας ως προς  $C$ :  $C = 3.7$

$$\Delta_f G^0_{298} = -3.7 \times 298.15 + 21600 = 20500 \text{ cal mol}^{-1}$$

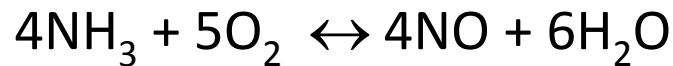
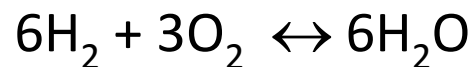
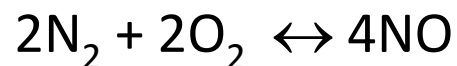
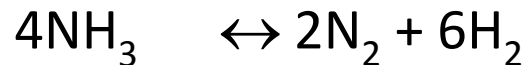
# Προσθετικότητα πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού – Νόμος Hess - 1

Θεωρούμε τώρα μια πύο σύνθετη αντίδραση:



Η τιμή της  $\Delta G_T^0$  είναι ανεξάρτητη από το εάν γίνεται σε 1 ή περισσότερα στάδια

Αναλύουμε με βάση τις αντιδράσεις σχηματισμού



άρα, η  $\Delta G^0$  για τη συνολική διεργασία είναι:

$$\Delta G_T^0 = -4 \Delta_f G_T^0 (\text{NH}_3) + 4 \Delta_f G_T^0 (\text{NO}) + 6 \Delta_f G_T^0 (\text{H}_2\text{O}),$$



# Προσθετικότητα πρότυπων θερμοδυναμικών συναρτήσεων σχηματισμού – Νόμος Hess - 2

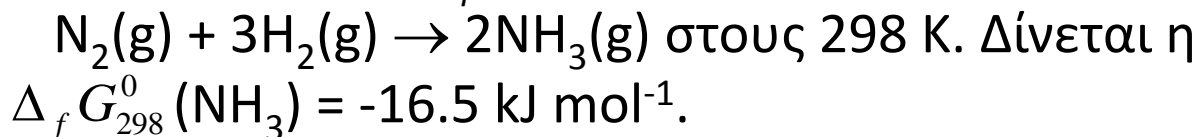
αρα τα  $\Delta G_T^0$  και  $K_p$  υπολογίζονται από τις πρότυπες ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των ενώσεων

για τη  $\Delta H_T^0$  : Νόμος του Hess

$$\Delta H_T^0 = \sum \nu_i (\Delta_f H_T^0)_i$$

# Άσκηση

Υπολογίστε την  $K_p$  για την αντίδραση:



Λύση: Για την αντίδρασή μας έχουμε:

$$\Delta G_{298}^0 = 2\Delta_f G_{298}^0(\text{NH}_3) - \Delta_f G_{298}^0(\text{N}_2) - 3\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2)$$

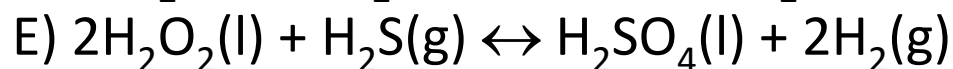
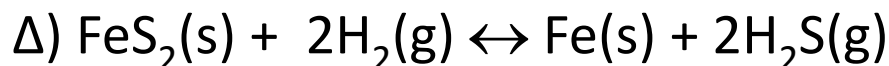
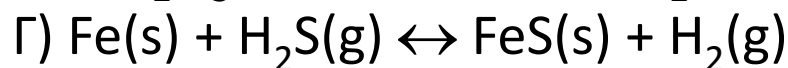
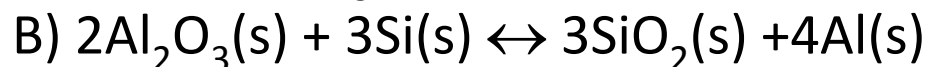
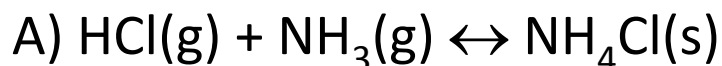
στην αντίδραση παράγονται  
2 moles  $\text{NH}_3$

$$\Delta G_{298}^0 = -2 \times 16.5 \text{ kJ mol}^{-1} - 0 - 3 \times 0 = -33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \ln K_p \Rightarrow \ln K_p = 13.3 \Rightarrow K_p = 6.03 \times 10^5$$

# Άσκηση

Για ποιές από τις παρακάτω αντιδράσεις η  $K_p$  έχει τιμή μικρότερη της μονάδας στους 298 K;



	$\Delta_f G_{298}^0$ kJ mol <sup>-1</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1582.3
$\text{HCl(g)}$	-95.30
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	-120.35
$\text{FeS(s)}$	-100.4
$\text{FeS}_2(\text{s})$	-166.9
$\text{NH}_3(\text{g})$	-16.45
$\text{NH}_4\text{Cl(s)}$	-202.87
$\text{SiO}_2(\text{s})$	-856.64
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-690.00
$\text{H}_2\text{S(g)}$	-33.56

Λύση:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$$

$$K_p < 1 \text{ \acute{o}ταν } \Delta G_T^0 > 0$$

$$\text{A) } \Delta G_{298}^0 / (\text{kJ mol}^{-1}) = -202.87 - (-95.30 - 16.45) = -91.12$$

$$\text{B) } \Delta G_{298}^0 / (\text{kJ mol}^{-1}) = 3 \times (-856.64) - 2 \times (-1582.3) = +594.7$$

$$\text{Γ) } \Delta G_{298}^0 / (\text{kJ mol}^{-1}) = -100.4 - (-33.56) = -66.8$$

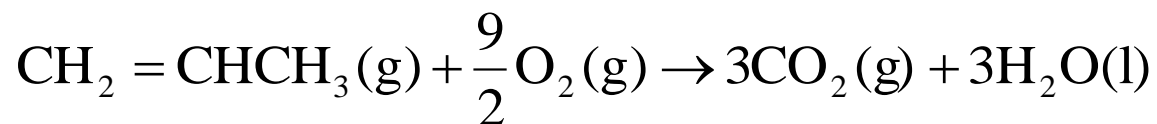
$$\text{Δ) } \Delta G_{298}^0 / (\text{kJ mol}^{-1}) = 2 \times (-33.56) - (-166.9) = +99.8$$

$$\text{E) } \Delta G_{298}^0 / (\text{kJ mol}^{-1}) = -690.00 - (-33.56) - 2 \times (-120.35) = -415.74$$

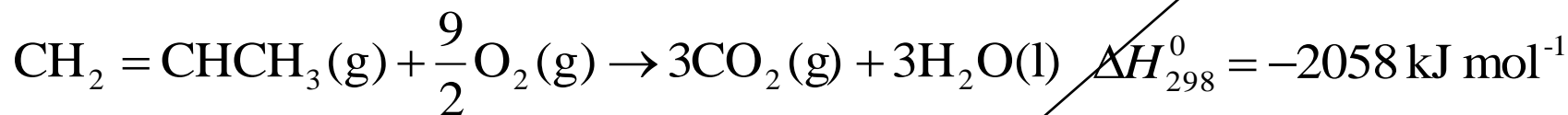
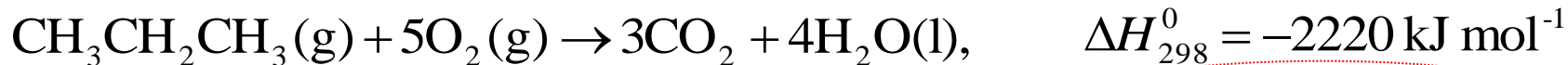
# Άσκηση

Η  $\Delta H_{298}^0$  της υδρογόνωσης του προπενίου στους 298 Κ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g})$  έχει την τιμή  $-124 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Η  $\Delta H_{298}^0$  καύσης του προπανίου στους 298 Κ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  είναι  $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Να βρεθεί η  $\Delta H_{298}^0$  καύσης του προπενίου. Δίνεται:  $\Delta_f H_{298}^0[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Λύση: Η ζητούμενη αντίδραση είναι:



Αυτή μπορεί να αναπαραχθεί από τον εξής συνδυασμό /«άθροισμα»



αλλαγή πρόσημου λόγω  
αλλαγής φοράς

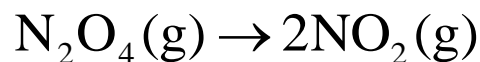
# Άσκηση

Υπολογίστε τη  $\Delta G_{298}^0$  της αντίδρασης  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ .

Δεδομένα:  $\Delta S_{298}^0 = 4.8 \text{ J K}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_{298}^0[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})] = 9.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  
 $\Delta_f H_{298}^0[\text{NO}_2(\text{g})] = 33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Λύση: Θα χρησιμοποιήσουμε τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού για να υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης από το Νόμο του Hess.

Η  $\Delta G_{298}^0$  θα υπολογιστεί από:  $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$



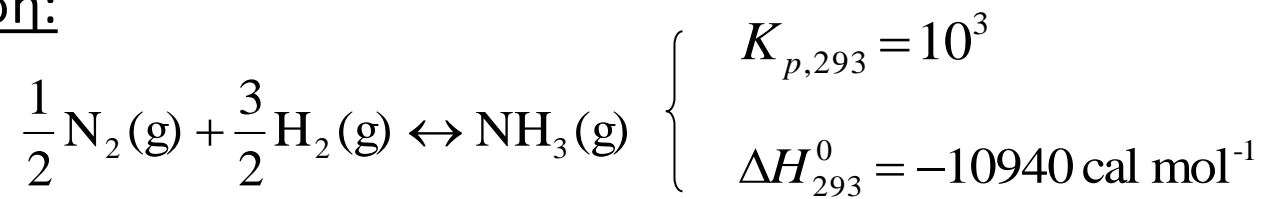
$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^0 &= \sum \nu_i (\Delta_f H_{298}^0)_i = 2 \times (\Delta_f H_{298}^0[\text{NO}_2(\text{g})]) - (\Delta_f H_{298}^0[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]) = \\ &= 2 \times 33.2 \text{ kJ mol}^{-1} - 9.2 \text{ kJ mol}^{-1} = 57.2 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = 57.2 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K}) \times (4.8 \text{ J K}^{-1}) = 55.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Άσκηση

Για την αντίδραση  $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$  είναι γνωστά τα εξής:  $K_p = 10^3$  στους 293 K και  $\Delta_f H_{293}^0 = -10.94 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Να υπολογιστούν: α) η  $K_y$  στους 293 K και ολική πίεση 2 atm, β) το ποσοστό της αμμωνίας που διασπάται στους 293 K υπό πίεση 1 atm και γ) τα  $\Delta_f G_{293}^0$  και  $\Delta_f S_{293}^0$  της  $\text{NH}_3$ .

Λύση:

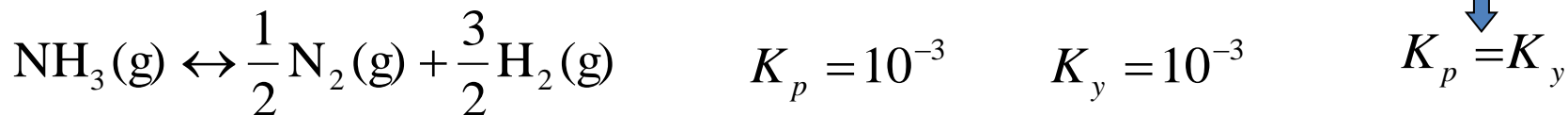


$$\alpha) \quad K_y = p^{-\sum \nu_i} K_p \quad \text{με } p = 2 \text{ atm}, \quad \sum \nu_i = -1$$

$$K_y = 2^1 \times 10^3 = 2 \times 10^3$$



β) έχουμε τώρα την αντίδραση *διάσπασης* της αμμωνίας υπό  $p=1 \text{ atm}$



Θεωρούμε ότι έχουμε αρχικά 1 mol  $\text{NH}_3$  και ότι διασπώνται  $a$  mol ( $0 < a < 1$ ).

βαθμός διάσπασης

	$\text{NH}_3$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$
Αρχικά mol	1		
αντιδρούν	$a$		
παράγονται		$(1/2)a$	$(3/2)a$
στην ισορροπία	$1-a$	$(1/2)a$	$(3/2)a$

Σύνολο mol  
στην ισορροπία

$$1+\alpha$$

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{1-a}{1+a} \quad y_{\text{N}_2} = \frac{a}{2(1+a)} \quad y_{\text{H}_2} = \frac{3a}{2(1+a)}$$

$$K_y = \frac{y_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot y_{\text{H}_2}^{3/2}}{y_{\text{NH}_3}} \Rightarrow 10^{-3} = 1.299 \cdot \frac{a^2}{1-a^2} \Rightarrow a = 0.028$$

άρα διασπάται το 2.8%  
της αμμωνίας

γ) για τη σύνθεση της αμμωνίας:

$$\Delta_f G_{293}^0 = -RT \ln K_p = -(1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (293\text{K}) \times \ln(10^3) = -4021.6 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S_{293}^0 = \frac{\Delta_f H_{293}^0 - \Delta_f G_{293}^0}{293} = -23.6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Τέλος Ενότητας

# Χρηματοδότηση

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



# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.



# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Καθηγητής, Σογομών Μπογοσιάν.  
«Θερμοδυναμική II». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2181/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

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



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

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

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

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