



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών  
Περιβάλλοντος,  
Πολυτεχνική Σχολή

# Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικοχημείας - Θερμοδυναμικής

## ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ

Αγγελική Απ. Γαλάνη

Χημικός PhD,

Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)

# Θερμότητα αντίδρασης

**Θερμότητα αντίδρασης** σε κάποια δεδομένη θερμοκρασία, είναι η θερμότητα  $q$  η οποία εκλύεται ή απορροφάται από κάποιο σύστημα αντίδρασης για να διατηρηθεί μια σταθερή θερμοκρασία του συστήματος, υπό τις συνθήκες που ορίζει η αντίδραση (όπως για παράδειγμα υπό σταθερή πίεση).

Ανάλογα με το πρόσημο του  $q$ , οι χημικές αντιδράσεις και οι φυσικές μεταβολές, διακρίνονται σε ενδόθερμες και σε εξώθερμες.

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

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

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

# Ενθαλπία

Η ενθαλπία ενός θερμοδυναμικού συστήματος, ορίζεται ως η εσωτερική του ενέργεια  $U$ , συν το γινόμενο της πίεσης και του όγκου, ( $+PV$ ).

$$H = U + PV$$

**Η ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΕΙΝΑΙ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ**

Σημαίνει ότι για δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, δεδομένη ποσότητα ουσίας έχει ορισμένη ενθαλπία.

**Η ΕΝΘΑΛΠΙΑ ΕΙΝΑΙ ΕΚΤΑΤΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ**

Σημαίνει ότι εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας.

Η μεταβολή ενθαλπίας ισούται με την τελική ενθαλπία  $H_f$  μείον την αρχική ενθαλπία  $H_i$

$$\Delta H = H_f - H_i$$

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

Αν επιλύσουμε ως προς τη θερμότητα της αντίδρασης, τότε:

$$q = \Delta U + P\Delta V = (U_f - U_i) + P(V_f - V_i) = (U_f + P V_f) - (U_i + P V_i) = H_f - H_i = \Delta H \text{ (υπό σταθερή πίεση και δεδομένη θερμοκρασία).}$$

Η μεταβολή  $\Delta H$  μιας αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, αναφέρεται ως ενθαλπία της αντίδρασης.

Έστω η γενική αντίδραση:



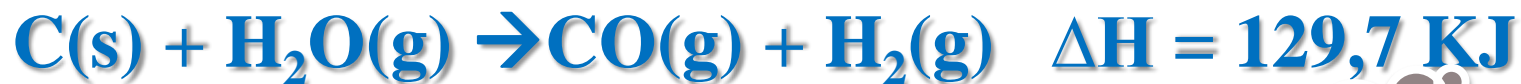
- Σε αυτήν την αντίδραση όπου τα αντιδρώντα (A και B) και τα προϊόντα (Γ και Δ) χαρακτηρίζονται από αντίστοιχες τιμές της ενθαλπίας  $H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_\Gamma$  και  $H_\Delta$ , η ολική μεταβολή της ενθαλπίας θα ισούται με:

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

- Η τιμή  $\Delta H$  αποτελεί σημαντική πληροφορία για την ενεργειακή μελέτη της αντίδρασης.

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

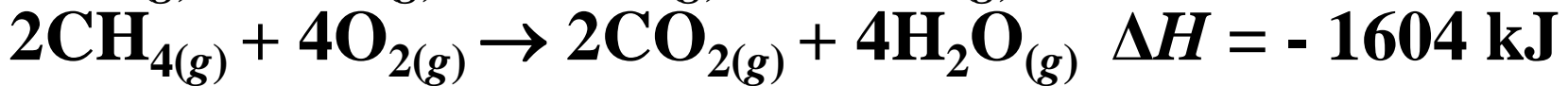
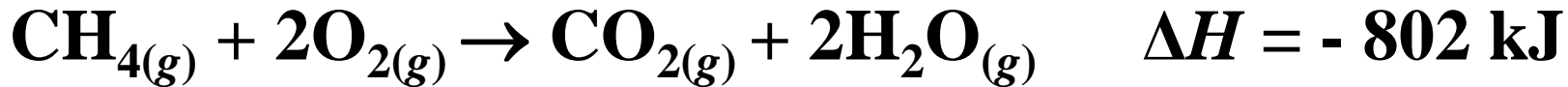
### **ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ**



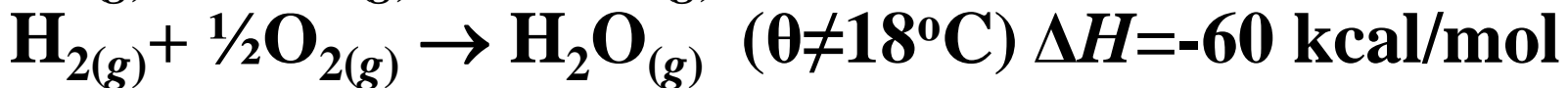
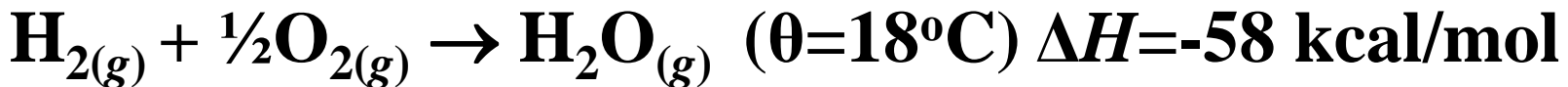
Η ενθαλπία μιας αντίδρασης και η θερμότητα έχουν διαφορετικό πρόσημο, γιατί ενώ η  $\Delta H$  αναφέρεται στο σύστημα, η  $q$  αναφέρεται στο περιβάλλον

## Γενικά η μεταβολή της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) 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.



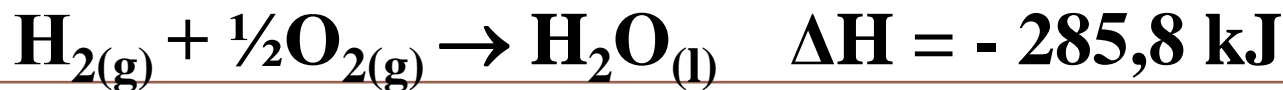
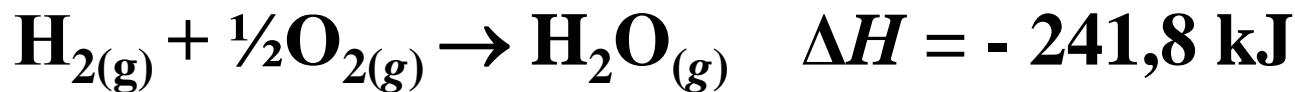
➤ Τη φύση των σωμάτων που συμμετέχουν στη αντίδραση.



➤ 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  $\Delta H$  της καινούργιας εξίσωσης, προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό της τιμής  $\Delta H$  της αρχικής εξίσωσης με τον ίδιο παράγοντα.
- Στην περίπτωση που μια θερμοχημική εξίσωση αναστραφεί, η τιμή  $\Delta H$ , αλλάζει πρόσημο.

# Νόμος Hess

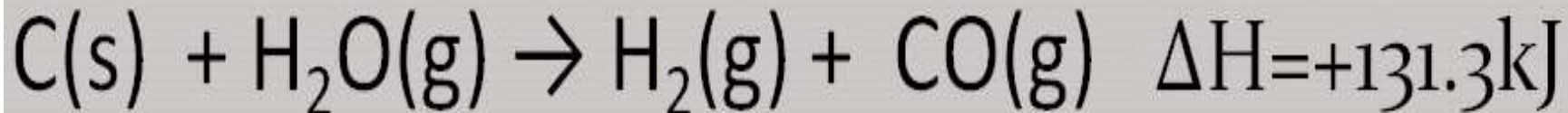
## Νόμος άθροισης θερμοτήτων του Hess:

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



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



# 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.

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

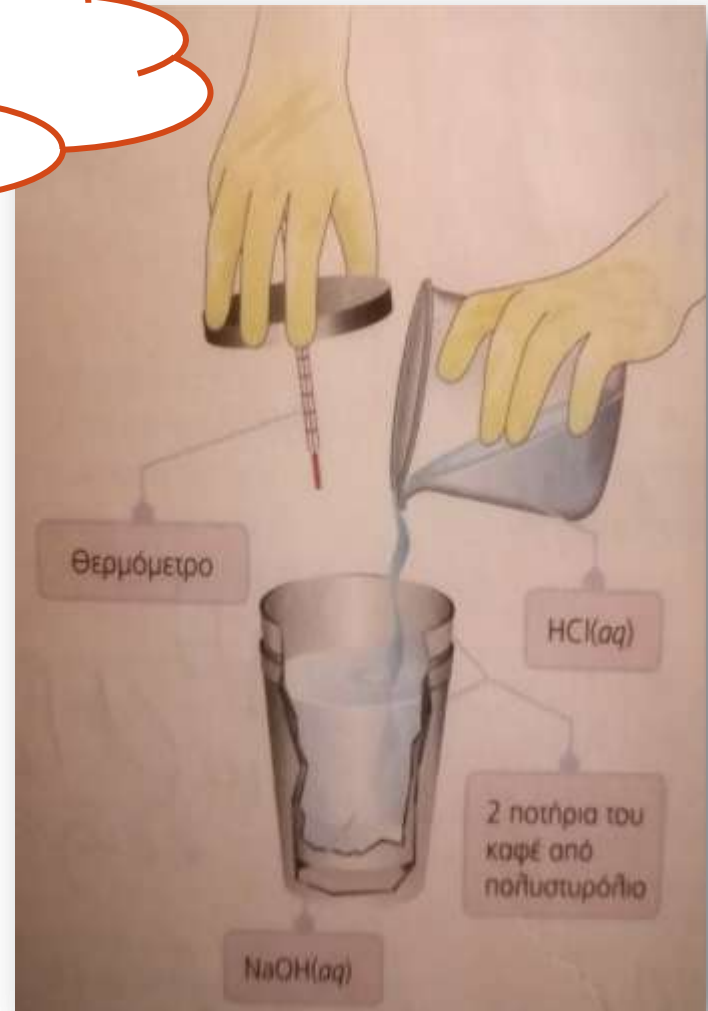
Για να βρεθεί η θερμότητα  $q$  που χρειάζεται για να ανεβάσει τη θερμοκρασία ενός δείγματος, πολλαπλασιάζουμε την ειδική θερμότητα της ουσίας  $s$  επί τη μάζα σε  $g$ ,  $m$  και τη μεταβολή της θερμοκρασίας  $\Delta t$ .

# 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.

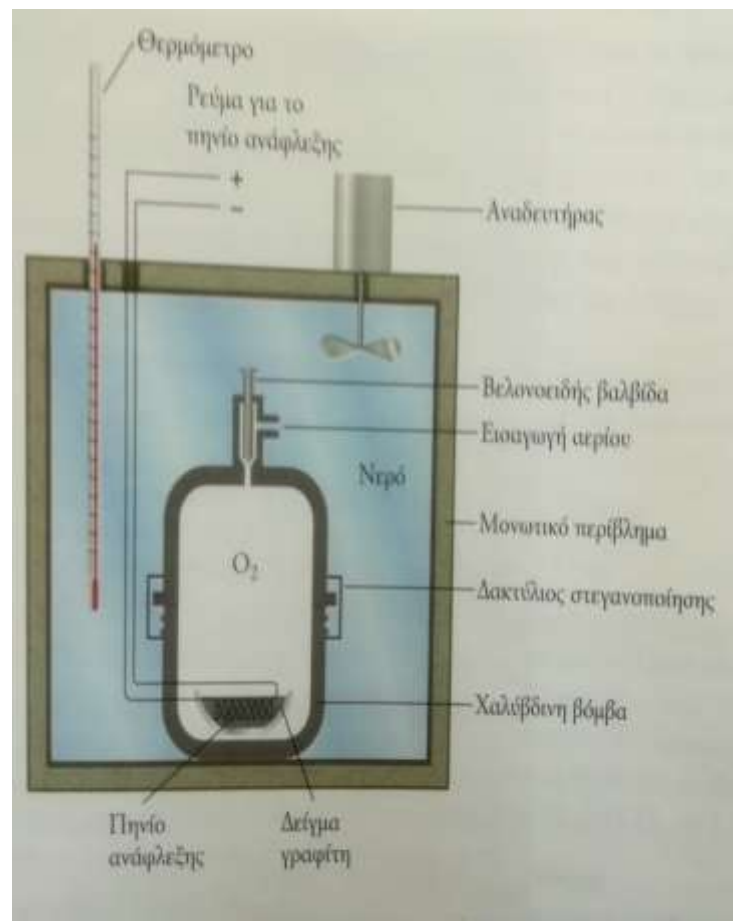
Ο προσδιορισμός της θερμότητας της αντίδρασης, γίνεται παρατηρώντας την άνοδο ή την πτώση της θερμοκρασίας.



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.

# Προσδιορισμός Θερμότητας ενυδατώσεως άνυδρου άλατος

Για όσα από τα παρακάτω ακολουθούν και αφορούν στον πειραματικό προσδιορισμό της θερμότητας ενυδατώσεως άνυδρου άλατος, (ΟΧΙ όσα αναφέρονται στο παράρτημα), χρησιμοποιήθηκε ως βιβλιογραφία η εξής:

Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα/Χημείας/Εργαστήριο Φυσικοχημείας I  
/Διδάσκοντες: Καθ. Άδωνις Μιχαηλίδης, Καθ. Σ. Σκούλικα

## 1. ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ

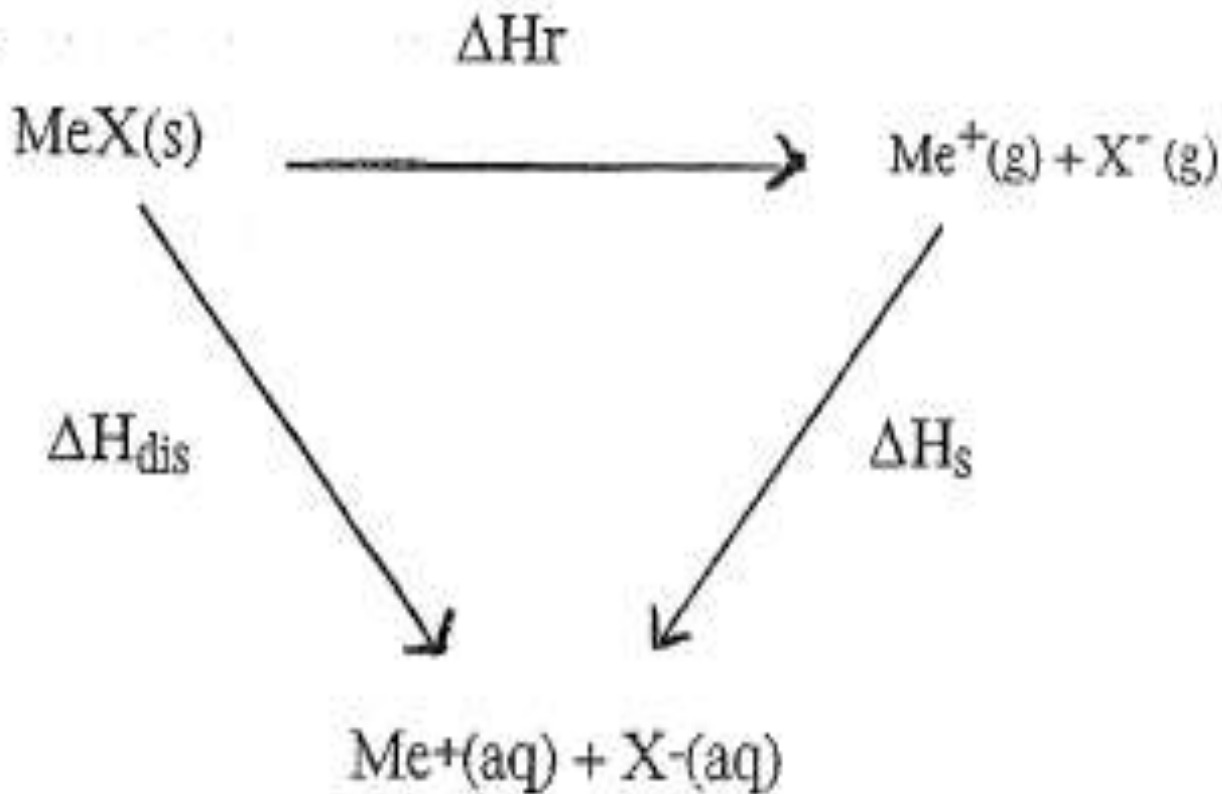
Σημειώσεις , (Αρχείο pdf)

**Ιστοσελίδες:** <http://ecourse.uoi.gr/course/view.php?id=1100>

[http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/myfiles/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B9%CE%BF%20%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1%CF%82%20%CE%99%20%20%202018\\_1.pdf](http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/myfiles/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B9%CE%BF%20%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1%CF%82%20%CE%99%20%20%202018_1.pdf)



- Η θερμότητα η οποία ανταλλάσσεται κατά τη διάλυση ορισμένης ποσότητας ουσίας σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, ονομάζεται **ενθαλπία ή θερμότητα διαλύσεως**.
- **Για τη θερμότητα διάλυσης ανόργανων αλάτων ισχύει:**



Με βάση το προηγούμενο σχήμα που αναπαριστά το θερμοχημικό κύκλο διεργασιών διαλύσεως άλατος, επιδιαλυτώσεως των ιόντων του και διάσπασης του κρυσταλλικού πλέγματος αυτού, ισχύει η σχέση:

$$\Delta H_{\text{dis}} = \Delta H_{\text{r}} + \Delta H_{\text{s}}$$

όπου:

$\Delta H_{\text{r}}$ : Η ενθαλπία πλέγματος, (θετική τιμή).

$\Delta H_{\text{s}}$ : Η ενθαλπία επιδιαλυτώσεως (αρνητική τιμή).

$\Delta H_{\text{dis}}$ : Η ενθαλπία διαλύσεως του άλατος.

Η διάλυση άλατος κατά κανόνα είναι εξώθερμη διεργασία, (θετική τιμή  $\Delta H$ ), εκτός από εξαιρέσεις.

- Η θερμότητα διάλυσης, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος που σχηματίζεται διότι η φύση των αλληλεπιδράσεων που υφίστανται στα αραιά διαλύματα, είναι διαφορετική αυτών που υφίστανται στα πυκνά διαλύματα.

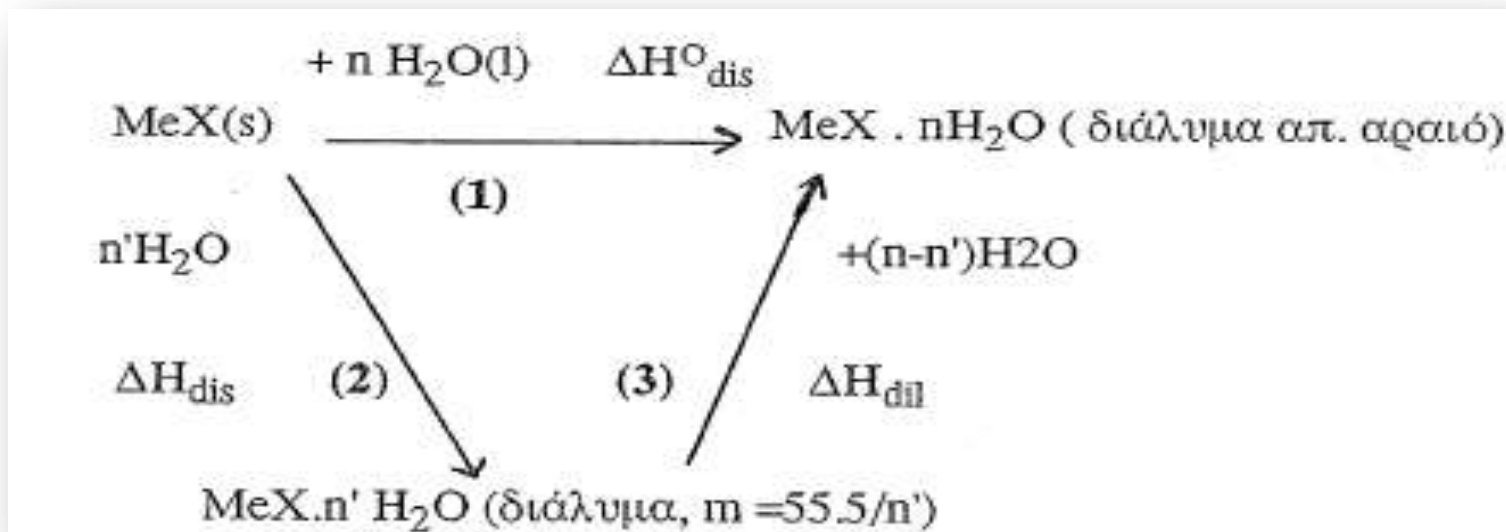
Στα πολύ αραιά διαλύματα, τα ιόντα αλληλεπιδρούν μόνο με τα γειτονικά μόρια διαλύτη, ενώ όταν η συγκέντρωση αυξάνεται επειδή ως επακόλουθο οι αποστάσεις μικραίνουν, δημιουργούνται και αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος.

- Η θερμότητα η οποία εκλύεται κατά τη διάλυση 1 mol ουσίας σε πολύ μεγάλη ποσότητα διαλύτη, (σε άπειρη αραίωση),  $\Delta H_{\text{dis}}^{\circ}$ , λέγεται κανονική θερμότητα διάλυσης.
- Για κάθε άλλη συγκέντρωση c ισχύει:

$$\Delta H_{\text{dis}}(c) = \Delta H_{\text{dis}}^{\circ} + f(c)$$

Όπου  $f(c)$ , είναι ένας όρος που εξαρτάται από τη συγκέντρωση και παριστά το θερμικό φαινόμενο (με αλλαγμένο πρόσημο), με το οποίο συνοδεύεται η διεργασία αραίωσης ενός διαλύματος από συγκέντρωση c έως άπειρη αραίωση.

- **Ως θερμότητα ενυδάτωσης ενός άνυδρου άλατος,** ορίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας σύμφωνα με την αντίδραση:  $\text{MeX}(s) + x\text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{MeX} \cdot x\text{H}_2\text{O} (s)$
- Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αυτής 1 mol στερεού άνυδρου άλατος, αντιδρά με απαραίτητη ποσότητα νερού, δίνοντας 1 mol στερεού ένυδρου άλατος.
- Η θερμότητα ενυδάτωσης  $\Delta H$  προσδιορίζεται με βάση το νόμο του Hess και στηριζόμενοι στις πειραματικές τιμές της ενθαλπίας διαλύσεως του ένυδρου, καθώς και του άνυδρου άλατος.



- **Διεργασία (1):** διάλυση 1 mol στερεού άλατος MeX σε άπειρη αραιώση → κανονική θερμότητα διαλύσεως  $\Delta H^\circ_{\text{dis}}$
- **Διεργασία (2):** σχηματισμός διαλύματος συγκέντρωσης  $m = 55,5/n'$ , (διάλυση άλατος σε  $n'$  mol διαλύτη) → θερμότητα διαλύσεως  $\Delta H_{\text{dis}}$
- **Διεργασία (3):** αραιώση διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης  $m$ , με προσθήκη πολύ μεγάλης ποσότητας διαλύτη ώστε η αραιώση του προκύπτοντος διαλύματος να είναι άπειρη →  $\Delta H_{\text{dil}}$

$$\Delta H_{\text{dis}} = \Delta H^\circ_{\text{dis}} - \Delta H_{\text{dil}}$$

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## Σκεύη-Αντιδραστήρια - Όργανα

- ✓ TRIS
- ✓ Διάλυμα HCl 0,1 N
- ✓ Ποσότητα στερεού άλατος
- ✓ Νερό
- ✓ Σιφώνι 50 mL
- ✓ Θερμιδόμετρο οβίδας τύπου Parr 1451 (δυνατότητα μέτρησης ποσών θερμότητας 8-4000 J). Το όργανο λειτουργεί υπό σταθερή πίεση σε περιοχή θερμοκρασιών 20 – 30° C και συνδυάζεται με καταγραφέα που επιτρέπει την αυτόματη καταγραφή καμπυλών θερμοκρασίας-χρόνου.

## Μέτρα Ασφαλείας

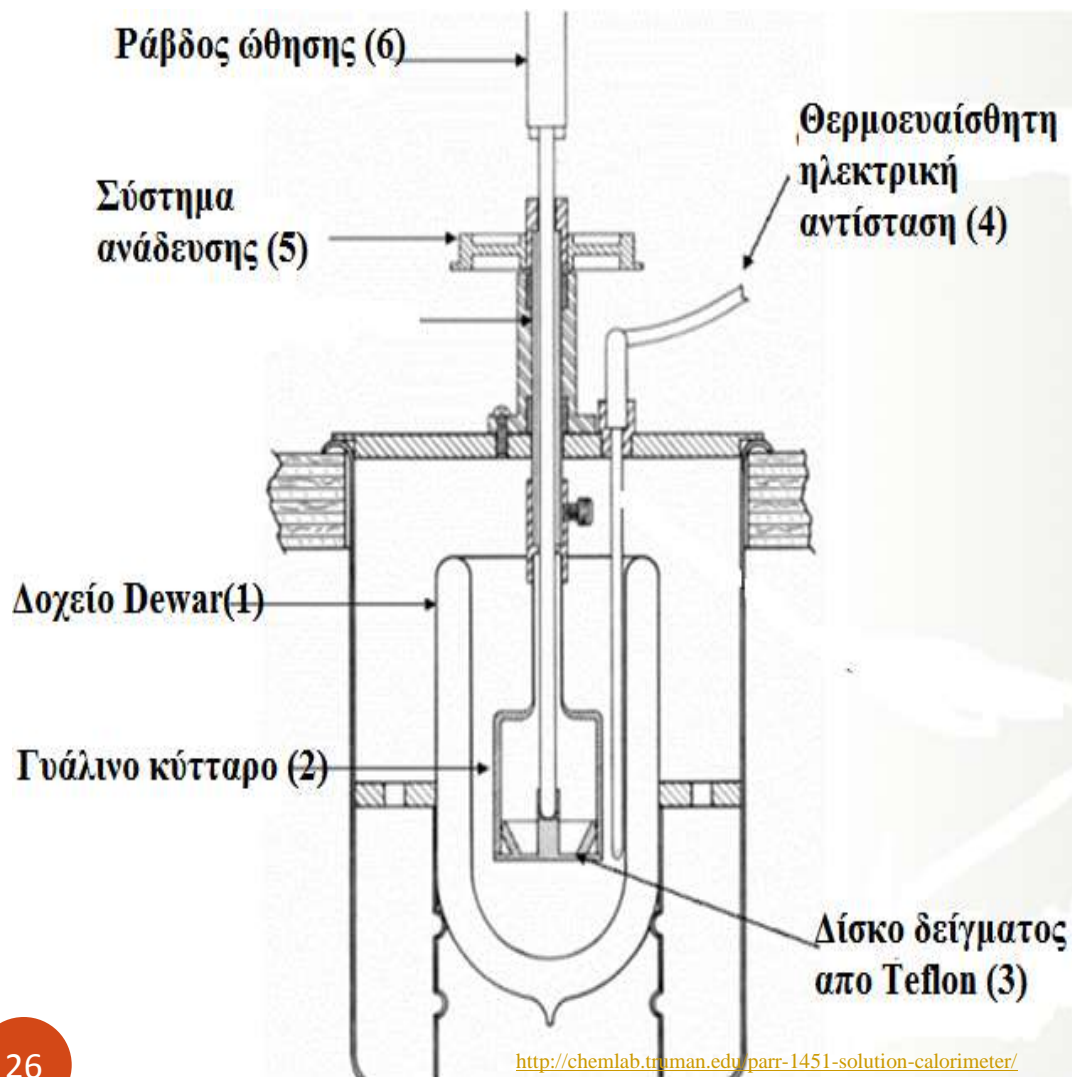
- ✓ Απαραίτητη η χρήση ποδιάς, γαντιών και προστατευτικών γυαλιών.



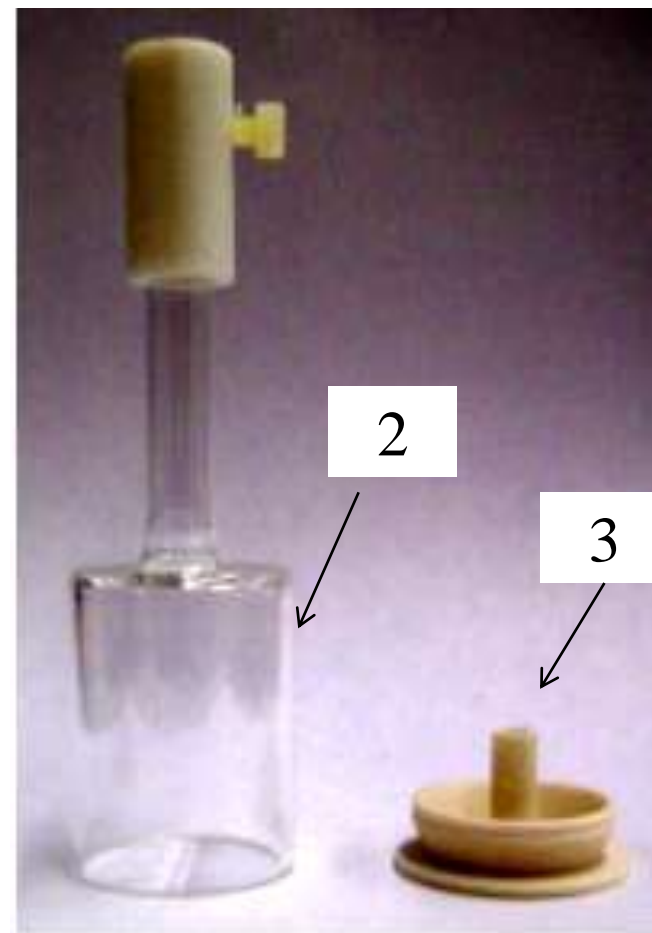
# Σχήμα 1: Θερμιδόμετρο Parr, (Γενική άποψη)

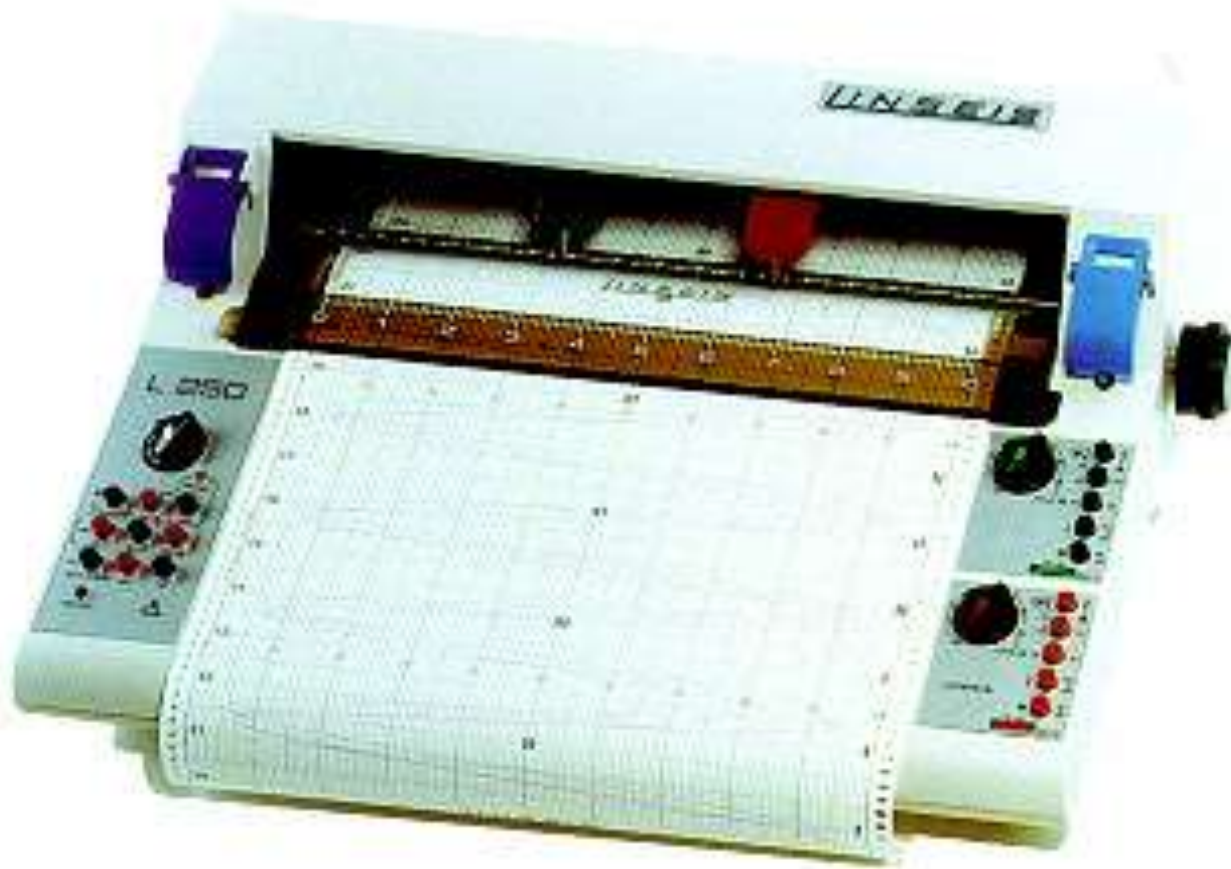


## Σχήμα 2: Τμήμα του Θερμιδόμετρο Parr



## Σχήμα 3: Γυάλινο κύτταρο και δίσκος δείγματος





[https://www.topac.com/recorders\\_deluxe.html](https://www.topac.com/recorders_deluxe.html)

Ο καταγραφέας συνοδεύει το θερμιδόμετρο και διαθέτει επιλογή ευαισθησίας και ρυθμιστή (ZERO) ώστε να είναι δυνατή η ρύθμιση μηδέν της βασικής θερμοκρασίας.

# Το θερμιδόμετρο αποτελείται από:

- Δοχείο Dewar, Σχήμα 2 → (1).
- Γυάλινο κύτταρο Σχήματα 2,3 → (2).
- Δίσκο δείγματος από Teflon Σχήματα 2,3 → (3).
- Θερμοευαίσθητη ηλεκτρική αντίσταση, Σχήματα 1,2 → (4).
- Σύστημα ανάδευσης, Σχήμα 1 → (5), Σχήμα 2 → (3).
- Γέφυρα για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας, (από 20 – 30° C) Σχήμα 1 → (2).
- Σύστημα συσχέτισης λειτουργίας θερμιδόμετρου με καταγραφέα, Σχήμα 1 → (1).

**Πίνακας Α:** Αντιστοίχιση ένδειξης επιλογέα ευαισθησίας καταγραφέα και διαφοράς θερμοκρασίας που αντιστοιχεί σε ολόκληρο το πλάτος του καταγραφικού χαρτιού. Για την αντιστοίχιση λαμβάνεται υπόψη και συσχετίζεται, το μέγεθος των ποσών θερμότητας που εκλύονται ή απορροφώνται κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Δεδομένα από:

[http://ecourse.uoi.gr/pluginfile.php/85880/mod\\_resource/content/2/%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%821.pdf](http://ecourse.uoi.gr/pluginfile.php/85880/mod_resource/content/2/%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%821.pdf)

Τάση (V)	Διαφορά θερμοκρασίας ( ° C)	Ποσά θερμότητας τα οποία εκλύονται ή απορροφώνται στο πείραμα (J)
10	100.00	-
1	10.00	400 – 4000
0.1	1.00	40 – 400
0.01	0.10	Μέχρι 40
0.001	0.01	-

# Πειραματική πορεία

Προσδιορισμός  
θερμοχωρητικότητας  
θερμιδόμετρου.

Χρησιμοποιείται ουσία της οποίας η θερμότητα διαλύσεως είναι γνωστή. Η ουσία είναι το τρι(υδροξυμέθυλο) αμινομεθάνιο, TRIS για το οποίο η θερμότητα διάλυσης ανά g σε 100 g HCl 0,1 N (25 °C) είναι 58,738 cal.

1. Συνδέονται ο αρνητικός και θετικός πόλος του θερμιδόμετρου με τον καταγραφέα, και η γείωση του θερμιδόμετρου με τη γείωση του καταγραφέα.
2. Τροφοδοτούνται το θερμιδόμετρο, το μοτέρ συστήματος ανάδευσης και ο καταγραφέας με 115/120 V, (χρησιμοποιείται μετασχηματιστής τάσης ρεύματος).
3. Τίθεται σε λειτουργία το θερμιδόμετρο και ο καταγραφέας, στρέφοντας τον επιλογέα του θερμιδόμετρου στην ένδειξη ZERO, (Σχήμα 1→(1)) και πιέζοντας ελαφρά το κουμπί POWER του καταγραφέα.

4. Αναμονή 30 min για την προθέρμανση των οργάνων.
5. Κατά τη διάρκεια της αναμονής πραγματοποιείται έλεγχος εάν τα σκεύη που θα χρησιμοποιηθούν είναι καθαρά και στεγνά, και προστίθενται στο εσωτερικό του δοχείου Dewar, 100 mL διαλύματος HCl 0.1 N, μετρημένα με ακρίβεια. Η θερμοκρασία του διαλύματος θα πρέπει να είναι στην περιοχή 20 – 30 °C, διότι στην αντίθετη περίπτωση το όργανο δεν είναι δυνατόν να την παρακολουθήσει. Καλό είναι για μεγαλύτερη ασφάλεια η αρχική θερμοκρασία διαλύματος να απέχει από τα όρια 2 °C.
6. Ζυγίζονται στον προζυγισμένο δίσκο του θερμιδόμετρου, (Σχήματα, 2, 3 → (3)), 0,5 g TRIS σε αναλυτικό ζυγό.
7. Συναρμολογείται το περιστρεφόμενο κύτταρο και στη συνέχεια τοποθετείται στο θερμιδόμετρο.

8. Τοποθετείται στην ειδική υποδοχή η θερμοευαίσθητη ηλεκτρική αντίσταση, (Σχήματα 1, 2  $\rightarrow$  (4)) και ο ελαστικός μάντας που επιτρέπει την ανάδευση (Σχήμα 1). Στρέφεται προς τα δεξιά, για την έναρξη της ανάδευσης, το κουμπί του αναδευτήρα, το οποίο είναι τοποθετημένο επάνω στο μοτέρ.
9. Αναμονή λίγων λεπτών ώστε να επέλθει θερμική ισορροπία του θερμοδόμετρου.
10. Τίθεται σε κίνηση το χαρτί του καταγραφέα, με πίεση του κουμπιού CHART και του κουμπιού ταχύτητας χαρτιού στην ένδειξη 1 in / min.
11. Ρυθμίζεται η θέση της πέννας του καταγραφέα, ώστε να κινείται ακριβώς πάνω στο 0 του χαρτιού (δεξιά πλευρά), με τη βοήθεια του ρυθμιστή ZERO στον καταγραφέα.
12. Τίθεται ο επιλογέας ευαισθησίας στη θέση 1000 mV, ώστε η κλίμακα του χαρτιού να αντιστοιχεί στους 10 °C, (Πίνακας Α).



13. Ρυθμίζεται ξανά εάν κρίνεται απαραίτητο (εάν απορυθμίστηκε), η θέση μηδέν της πένα του καταγραφέα μέσω του ρυθμιστή (NULL) του θερμοδομέτρου (Σχήμα 1→(1)).
14. Περιστρέφεται ο επιλογέας του θερμοδομέτρου (Σχήμα 1→(1)), στην ένδειξη CALL ώστε να μπορεί η πένα του καταγραφέα να κινείται πάνω στη γραμμή 10 του χαρτιού, (δηλαδή στο αριστερό άκρο του χαρτιού).
15. Τίθεται η γέφυρα θερμοκρασιών (Σχήμα 1→(2)), στην ένδειξη 20 °C και περιστρέφεται ο επιλογέας (Σχήμα 1→ (1)) στην ένδειξη READ. Έτσι η πένα του καταγραφέα λαμβάνει θέση πάνω στο χαρτί η οποία αντιστοιχεί ακριβώς στη θερμοκρασία εντός του δοχείου του θερμοδόμετρου. Για παράδειγμα εάν η πένα δείχνει 6,28 η ακριβής θερμοκρασία θα είναι 20 °C (βασική θερμοκρασία, εάν η πένα κινούνταν στο μηδέν του χαρτιού) + 6,28 °C . Αυτό ισχύει γιατί με την ευαισθησία 1 V, η κάθε μεγάλη υποδιαίρεση του χαρτιού αντιστοιχεί σε 1 °C. Άρα η θερμοκρασία στο δοχείο του θερμοδόμετρου είναι 26,28 ° C.

16. Η διάλυση του TRIS, είναι αντίδραση εξώθερμη και για το λόγο αυτό η πένα κατά τη διάρκεια αυτής, θα κινηθεί προς το αριστερό άκρο χαρτιού. Η ευαισθησία άρα που επιλέγεται είναι 0,1 V που αντιστοιχεί σε βασική θερμοκρασία 1,000 °C.
17. Τίθεται σε κίνηση το χαρτί του καταγραφέα με την πίεση του κουμπιού CHART (αφού πρώτα επιλεγεί ταχύτητα 1 in / min), και καταγράφεται για 3-4 min ευθεία γραμμή η οποία αντιστοιχεί στην «αρχική περίοδο αντίδρασης».
18. Πιέζεται προς τα κάτω η ράβδος ώθησης του θερμιδόμετρου, (Σχήμα 2→(6)) και με τον τρόπο αυτό, έρχεται σε επαφή η στερεή ουσία με το διαλύτη. Σε αυτή τη φάση ο καταγραφέας καταγράφει καμπύλη η οποία αντιστοιχεί στην «περίοδο αντίδρασης».

19. Μετά το τέλος της «περιόδου αντιδράσεως», καταγράφεται για χρονικό διάστημα περίπου 3 min μια ευθεία γραμμή, η οποία αντιστοιχεί στην «τελική περίοδο αντίδρασης».
20. Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος, διακόπτεται η κίνηση του χαρτιού, επαναφέρεται ο επιλογέας του θερμοδόμετρου στην ένδειξη ZERO και η πένα ανυψώνεται.
21. Διακόπτεται η ανάδευση, αφαιρείται με προσοχή η θερμοευαίσθητη αντίσταση και ξεπλένονται και στεγνώνονται όλα τα εξαρτήματα του θερμοδόμετρου για να είναι έτοιμα για την επόμενη μέτρηση.

## Προσδιορισμός θερμοότητας διαλύσεως άλατος

- Ακολουθούνται τα στάδια 5-21 με τις εξής διαφορές:
  1. Ως διαλύτης χρησιμοποιείται απεσταγμένο νερό, του οποίου η θερμοκρασία δεν θα πρέπει να διαφέρει κατά πολύ από τη θερμοκρασία του διαλύματος HCl 0,1 N, που χρησιμοποιήθηκε στα προηγούμενα στάδια.
  2. Ανάλογα με το εάν η αντίδραση που θα μελετηθεί είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη, η πένα πρέπει αρχικά να κινείται στο δεξιό ή αριστερό άκρο αντίστοιχα.
  3. Η μάζα του άλατος που θα χρησιμοποιηθεί, αλλά και η ευαισθησία του καταγραφέα στην οποία θα πραγματοποιηθεί η πειραματική εργασία, παρουσιάζονται στον πίνακα 2.
- Μετά το πέρας όλης της πειραματικής διαδικασίας, τα όργανα αποσυνδέονται.

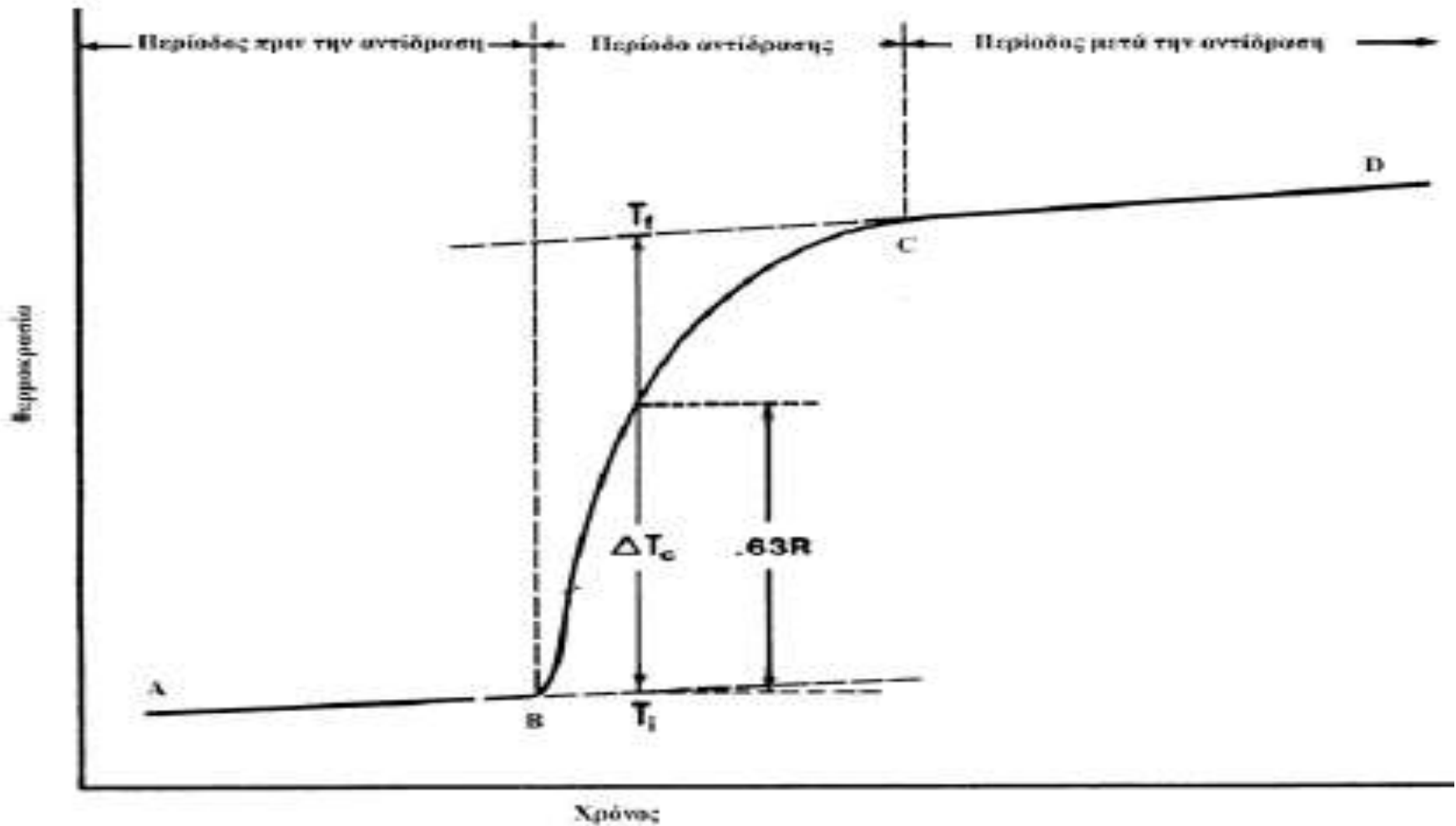
## Πίνακας 2: Επιλεγόμενη ευαισθησία καταγραφέα ανάλογα με τη μάζα κι το είδος του άλατος που θα χρησιμοποιηθεί

Δεδομένα από:

[http://ecourse.uoi.gr/pluginfile.php/85880/mod\\_resource/content/2/%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%821.pdf](http://ecourse.uoi.gr/pluginfile.php/85880/mod_resource/content/2/%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%821.pdf)

Άλας	Μοριακό Βάρος	$\frac{m \text{ άλατος}}{100 \text{ g H}_2\text{O}}$	Ευαισθησία V
KNO <sub>3</sub>	101.01	0.7184	0.1
CuSO <sub>4</sub>	159.68	1.1089	0.1
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	249.68	1.7447	0.1
ZnSO <sub>4</sub>	161.54	1.1218	1
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	287.54	2.0144	0.1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	0.9864	0.01
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	322.04	2.2646	1

# Μετρήσεις



**Σχήμα 4:** Διάγραμμα απεικόνισης θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο και γραφική επεξεργασία αυτού με στόχο τον προσδιορισμό της διορθωμένης μεταβολής της θερμοκρασίας

Πηγή: [http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/myfiles/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B9%CE%BF%20%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1%CF%82%20%CE%99%20%20202018\\_1.pdf](http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/myfiles/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B9%CE%BF%20%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1%CF%82%20%CE%99%20%20202018_1.pdf)

## Τρόπος επεξεργασίας διαγράμματος Θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου, (Σχήμα 4)

1. Προεκτείνονται οι ευθείες AB, (αρχική περίοδος αντίδρασης) και CD (τελική περίοδος αντίδρασης).
2. Με τη βοήθεια χάρακα, μετριέται η κατακόρυφη απόσταση R μεταξύ των δύο ευθειών, σε σημείο που να βρίσκεται κοντά στο κέντρο της περιόδου αντίδρασης BC.
3. Η απόσταση R, πολλαπλασιάζεται με το 0.63.
4. Τίθεται το μηδέν του χάρακα στην ευθεία της περιόδου πριν την αντίδραση, (AB) και ενώ ο αυτός κρατιέται πάντοτε παράλληλος ως προς τον άξονα των τεταγμένων, κινείται πάνω στην ευθεία της περιόδου προ της αντίδρασης μέχρι να προσδιοριστεί σημείο O που η κατακόρυφη  $OT_i$  να έχει μήκος ακριβώς  $0,63R$ .
5. Προεκτείνεται η κατακόρυφη  $OT_i$ , ώστε να βρεθεί το σημείο  $T_F$  που τέμνει την προέκταση της CD και η διαφορά  $\Delta T_c = T_f - T_i$  αντιστοιχεί στην ανύψωση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η θερμοκρασία η οποία αντιστοιχεί στο σημείο O ( $0.63R$ ), θεωρείται η θερμοκρασία του πειράματος,  $T_{0.63R}$ .

## Αποτελέσματα

- Ο προσδιορισμός της θερμοχωρητικότητας του θερμιδόμετρου, βασίζεται στο ότι κατά τη διάλυση TRIS σε HCl 0,1 N εκλύεται θερμότητα  $Q_E$  ίση με 58.738 cal ή 245.760 J ανά 1 g TRIS διαλυμένου σε 100 g HCl 0.1 N σε 25 °C.
- Για ορισμένη ποσότητα m (g)TRIS στη θερμοκρασία πειράματος  $T_{0.63R}$ , η θερμότητα  $Q_E$  που εκλύεται είναι ίση με:

$$Q_E = m[58.738 + 0.3433(25 - T_{0.63R})] \text{cal}$$

$$\text{και } Q_E = m[245.760 + 1.436(25 - T_{0.63R})] \text{J}$$

- Επομένως η θερμοχωρητικότητα  $C_p$  του συστήματος, (δηλαδή θερμιδόμετρο + περιεχόμενο διάλυμα), δίνεται από τη σχέση:

$$C_p = Q_E / \Delta T_c = -\Delta H_{\text{dis}} / \Delta T_c \text{ j/k}$$



## Αποτελέσματα

- Η θερμοχωρητικότητα του κενού θερμιδόμετρου  $C'_p$  υπολογίζεται εάν από τη  $C_p$  αφαιρέσουμε τη θερμοχωρητικότητα που αντιστοιχεί σε 100 g HCl 0.1 N στους 25 °C.

$$C'_p = C_p - 100 \times 0.99894 \text{ cal/grad}$$

$$\text{και } C'_p = C_p - 100 \times 4.17956 \text{ J/k}$$

Τα 0.99894 cal/grad , (4.17956 J/k ), αντιστοιχούν στην ειδική θερμότητα διαλύματος 100 g HCl 0.1 N στους 25 °C.

### Θερμότητα διαλύσεως του άλατος

- Η θερμότητα  $Q$  η οποία είτε απορροφάται είτε εκλύεται κατά τη διάλυση  $m$  g άλατος είναι:

$$Q = \Delta Tc (C'_p + 100) \text{ cal ή } Q = \Delta Tc (C'_p + 418.4) \text{ J}$$

- Η μεταβολή ενθαλπίας ανά g ουσίας είναι:  $\Delta H_{\text{dis}} = -Q/m \text{ j/g}$
- Η μεταβολή ενθαλπίας ανά mol ουσίας είναι:

$$\Delta H_{\text{dis}} = -QM/(m1000) \text{ kj/g, όπου } M \text{ το μοριακό βάρος του άλατος}$$

# Πίνακας αποτελεσμάτων

	Θερμοχωρητικότητα θερμιδόμετρου	Θερμότητα διαλύσεως άλατος
Διαλυμένη ουσία	TRIS	
Μάζα διαλυμένης ουσίας (g)		
Διαλύτης	0.1 N HCl	H <sub>2</sub> O
Όγκος διαλύτη (mL)	100	100
Ευαισθησία καταγραφέα (V)	0.1	
Αρχική θερμοκρασία T <sub>i</sub> (° C)		
Τελική θερμοκρασία T <sub>f</sub> (° C)		
$\Delta T_c = T_f - T_i$ (K)		
T <sub>0.63R</sub> (° C)		
Q <sub>E</sub> (j)		-
C <sub>p</sub> (j/k)		-
C'p (j/k)		-
Q (j)	-	
$\Delta H_{dis}$ (j/g)	-	
$\Delta H_{dis}$ (kj/mol)	-	

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

---

# ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Όριο Συστήματος

Σύστημα

Περιβάλλον

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

Το υπόλοιπο σύμπαν εκτός του συστήματος.

Το υποσύνολο του σύμπαντος που επιθυμούμε να μελετήσουμε.

## Τα θερμοδυναμικά συστήματα διακρίνονται σε:

- Μονωμένα (isolated) Δεν ανταλλάσσουν με το περιβάλλον ούτε ύλη ούτε ενέργεια.
- Ανοικτά (open) Ανταλλάσσουν με το περιβάλλον ύλη και ενέργεια.
- Κλειστά (closed) Δεν ανταλλάσσουν ύλη με το περιβάλλον μπορούν όμως να ανταλλάξουν ενέργεια με αυτό.

### Τοιχώματα συστήματος

#### Διαθερμικά

Επιτρέπουν τη μεταφορά ενέργειας μέσω αυτών.

#### Αδιαβατικά

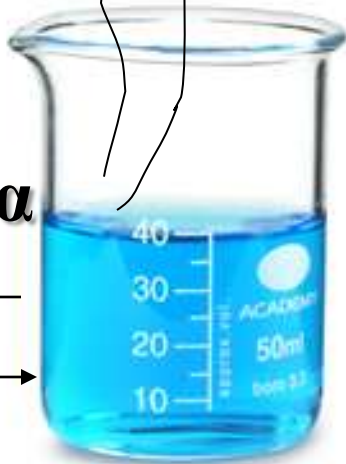
Δεν επιτρέπουν τη μεταφορά ενέργειας μέσω αυτών.

# ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Ανοικτό

Ύλη (ατμοί νερού)

Θερμότητα



Κλειστό

Θερμότητα



Μονωμένο



Ούτε ύλη  
ούτε θερμότητα  
απομονωμένο

# 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 είναι ο κλάδος της θερμοδυναμικής που ασχολείται με τη μελέτη των ποσών θερμότητας τα οποία εκλύονται, ή απορροφώνται κατά τη διάρκεια χημικών αντιδράσεων.

- Πολλές φορές για καθαρά πρακτικούς λόγους μας ενδιαφέρει να γνωρίζουμε πόση ποσότητα θερμότητας εκλύεται κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης.
- Για παράδειγμα η καύση του πετρελαίου είναι μια εξώθερμη αντίδραση. Μας ενδιαφέρει να γνωρίζουμε πόση θερμότητα παράγεται κατά τη διάρκεια της καύσης, διότι μπορούμε 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.



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

- Προχωρά αυτή η σημαντική αντίδραση αυθόρμητα;
- Θα έχει στο μίγμα της ισορροπίας αρκετό προϊόν;

# Θερμότητα

Η ενέργεια η οποία εισρέει σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα ή εκρέει από αυτό, εξαιτίας της διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα στο σύστημα και το περιβάλλον του.

Όσο το σύστημα και το περιβάλλον βρίσκονται σε επαφή, υπάρχει ροή ενέργειας από το θερμότερο στο ψυχρότερο, έως ότου οι θερμοκρασίες εξισωθούν και υπάρξει θερμική ισορροπία.

- **Ενέργεια:** Η δυνατότητα ή η ικανότητα μετακίνησης ύλης.
- Η ενέργεια υπάρχει σε διάφορες μορφές και μπορεί να μετατρέπεται από τη μια μορφή στην άλλη.

# Αλληλομετατροπές ενέργειας σε ατμοκίνητη ηλεκτρική γεννήτρια:

- Θερμαίνεται νερό

Καύση καυσίμου

Ο ατμός εκτονώνεται σε κάποιο έμβολο ή τουρμπίνα

- Παράγεται ατμός

- Το έμβολο ή η τουρμπίνα συνδέεται με κινητήριο άξονα
- Ο άξονας περιστρέφει πηνίο μέσα σε μαγνητικό πεδίο

Παράγεται ηλεκτρισμός

Το καύσιμο έχει θερμική ενέργεια, αυτή μετατρέπεται σε θερμότητα. Μέρος της θερμότητας μετατρέπεται σε κίνηση και η κίνηση σε ηλεκτρική ενέργεια.

## 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 μια ουσία αποτελεί την εσωτερική ενέργεια U της ουσίας.

- Η εσωτερική ενέργεια  $U$ , είναι το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας, των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται ένα σύστημα.
- Η κινητική ενέργεια, εμπεριέχει την ενέργεια κίνησης ηλεκτρονίων και μορίων.
- Η δυναμική ενέργεια, οφείλεται στους χημικούς δεσμούς των ατόμων και στις διαμοριακές δυνάμεις οι οποίες υφίστανται.

## ΜΟΝΑΔΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

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

**Εξαιρετικά μικρή μονάδα**

Θερμίδα, cal

1 cal = 4,184 J

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

**Watt=Joule/sec**

**1 κιλοβατώρα=3,6 εκατ. joules**

# ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

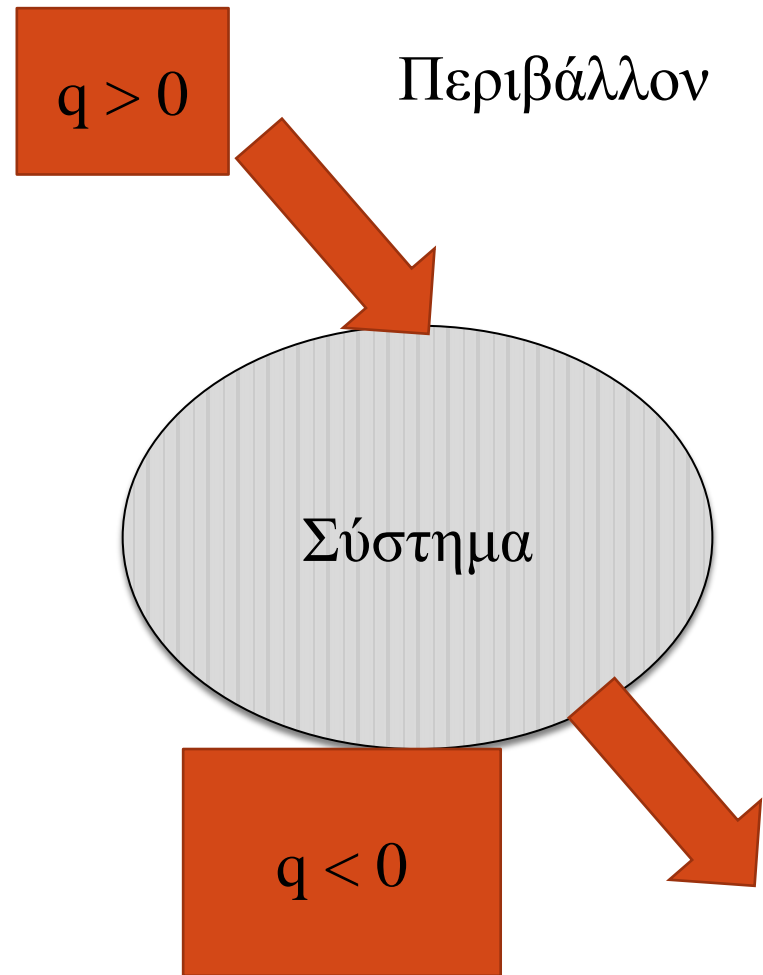
- Αναφέρεται στη διατήρηση της ενέργειας.
- Η ενέργεια ούτε δημιουργείται ούτε καταστρέφεται, απλά μετατρέπεται από τη μια μορφή στην άλλη.

$$\Delta U = q + w$$



## Κατά σύμβαση ισχύει ότι:

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



Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος αυξάνεται όταν:

- Προστίθεται θερμότητα στο σύστημα

Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος μειώνεται όταν:

- Παράγεται έργο από το σύστημα

- Η εσωτερική ενέργεια  $U$  είναι καταστατική συνάρτηση. Έτσι χαρακτηρίζονται οι ιδιότητες ενός συστήματος, των οποίων κάθε μεταβολή εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από τη διαδρομή που ακολουθείται για να φτάσουμε σε αυτές.

**Οι καταστατικές συναρτήσεις, είναι ιδιότητες του συστήματος που εξαρτώνται μόνο από την κατάστασή του, η οποία καθορίζεται από μεταβλητές όπως η θερμοκρασία και η πίεση.**

Τα  $q$  και  $w$  δεν είναι καταστατικές μεταβλητές

Η εσωτερική ενέργεια  $U$  συστήματος εξαρτάται:

- 1) από τον αριθμό και το είδος των σωματιδίων
- 2) από τη θερμοκρασία του συστήματος

Η εσωτερική ενέργεια  $U$  καθορίζεται πλήρως από μεταβλητές όπως η θερμοκρασία και η πίεση.

Η ακριβής τιμή της  $U$  δεν υπολογίζεται.

Υπολογίζεται όμως η  $\Delta U$

Η  $\Delta U$  εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από τη διαδρομή που ακολουθείται.

# Τύποι Διεργασιών

- Αδιαβατική μεταβολή. Δεν έχουμε ανταλλαγή θερμότητας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος

$$\Delta U = -w$$

- Ισόχωρη μεταβολή. Ο όγκος του συστήματος παραμένει σταθερός,  $dV = 0$  επομένως  $W = 0$

$$\Delta U = q$$

$$\text{άρα } \Delta U = q_v$$

# Τύποι Διεργασιών

- Ισοβαρής μεταβολή. Πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση  $P$ , επομένως  $\Delta E$ ,  $Q$ ,  $W \neq 0$

$$W = p(V_2 - V_1)$$

- Ισόθερμη μεταβολή. Η θερμοκρασία του συστήματος μένει σταθερή,  $q = w$

Η περίπτωση όπου η θερμοκρασία είναι  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  και η πίεση  $1\text{ atm}$  (Για διαλύματα η  $C = 1\text{ M}$ ) χαρακτηρίζεται **ΠΡΟΤΥΠΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ**.  
Η μεταβολή ενθαλπίας στις συνθήκες αυτές λέγεται

**ΠΡΟΤΥΠΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ**  
**ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ**

**Η΄ ΠΡΟΤΥΠΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑ ( $\Delta H^{\circ}$ )**

## Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού ( $\Delta H^0_f$ )

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού ( $\Delta H^0_f$ ) μιας ένωσης λέγεται η μεταβολή της ενθαλπίας κατά τον σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπη κατάσταση.



### ΠΡΟΣΟΧΗ

Στην περίπτωση που ακολουθεί η  $\Delta H$  δεν λέγεται ενθαλπία σχηματισμού  $\text{HNO}_3$



Η  $\Delta H^0_f$  των στοιχείων στη σταθερότερη μορφή τους, είναι μηδέν (0)

$\Delta H^0_f$  (γραφίτη) = 0      ενώ       $\Delta H^0_f$  (διαμάντι)  $\neq$  0



# Δεδομένα για $\Delta H_f^\circ$

Substance	Formula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Substance	Formula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Acetylene	$C_2H_2(g)$	226.7	Hydrogen chloride	$HCl(g)$	-92.30
Ammonia	$NH_3(g)$	-46.19	Hydrogen fluoride	$HF(g)$	-268.60
Benzene	$C_6H_6(l)$	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	$CH_3OH(l)$	-238.6
Carbon dioxide	$CO_2(g)$	-393.5	Propane	$C_3H_8(g)$	-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	$C_2H_6(g)$	-84.68	Sodium carbonate	$Na_2CO_3(s)$ 1	-130.9
Ethanol	$C_2H_5OH(l)$	-277.7	Sodium chloride	$NaCl(s)$	-410.9
Ethylene	$C_2H_4(g)$	52.30	Sucrose	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2221
Glucose	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1273	Water	$H_2O(l)$	-285.8
Hydrogen bromide	$HBr(g)$	-36.23	Water vapor	$H_2O(g)$	-241.8

## Πρότυπη ενθαλπία καύσης ( $\Delta H^0_c$ )

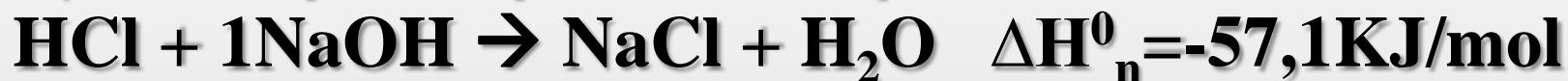
Πρότυπη ενθαλπία καύσης ( $\Delta H^0_c$ ) ενός στοιχείου ή μιας χημικής ένωσης λέγεται η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας σε πρότυπη κατάσταση.



Οι αντιδράσεις καύσης είναι πάντα εξώθερμες

## Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης ( $\Delta H^0_n$ )

- Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης ( $\Delta H^0_n$ ) 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  $\Delta H^0_n$  για την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση, είναι περίπου σταθερή και ανεξάρτητη από το είδος του οξέος και της βάσης.
- Η  $\Delta H^0_n$  για την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση, ή και αντίστροφα είναι μικρότερη κατά απόλυτη τιμή από τη  $\Delta H^0_n$  για την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση.

## Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης ( $\Delta H_R^0$ )

- Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης ( $\Delta H_R^0$ ) ονομάζεται η μεταβολή της ενθαλπίας μίας αντίδρασης σε πρότυπη κατάσταση.

Έστω η αντίδραση  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$ ,

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

Δηλαδή γενικά ισχύει:

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

## 2<sup>ος</sup> νόμος Θερμοδυναμικής $\longrightarrow$ ΕΝΤΡΟΠΙΑ S

- 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.
- Ισχύει ότι  $S_{\text{solid}} < S_{\text{liquid}} < S_{\text{gas}}$   
 $dH = TdS + VdP$
- Η πρότυπη εντροπία  $S^\circ$  ενός σώματος είναι η εντροπία σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm

### 2<sup>ο</sup> αξίωμα της θερμοδυναμικής

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

Κάθε διαδικασία συνοδεύεται από μείωση της αξιοποιήσιμης ενέργειας

Π.χ.

• **Καύση γαιάνθρακα**

Άλλη προσέγγιση του 2<sup>ου</sup> θερμοδυναμικού νόμου

Κατά την καύση, τα μόρια διασπώνται ελευθερώνοντας ενέργεια και παράγοντας  $H_2O$  και  $CO_2$ , ενώ τα άτομα, βρίσκονται σε διάχυτη κατάσταση. Για να παραχθεί και άλλος γαιάνθρακας πρέπει να ξανά συντεθούν τα μόρια, κάτι που απαιτεί ενέργεια περισσότερη από αυτή που ελευθερώθηκε με την καύση. Άρα έχει επέλθει μείωση της αξιοποιήσιμης ενέργειας.

Π.χ.

• **Στα βιολογικά συστήματα, το 90% της ενέργειας χάνεται** κατά τη μετάβαση από το ένα στο άλλο στάδιο της τροφικής αλυσίδας, άρα οι χορτοφάγοι είναι πιο αποδοτικοί ενεργειακά από τους σαρκοφάγους.

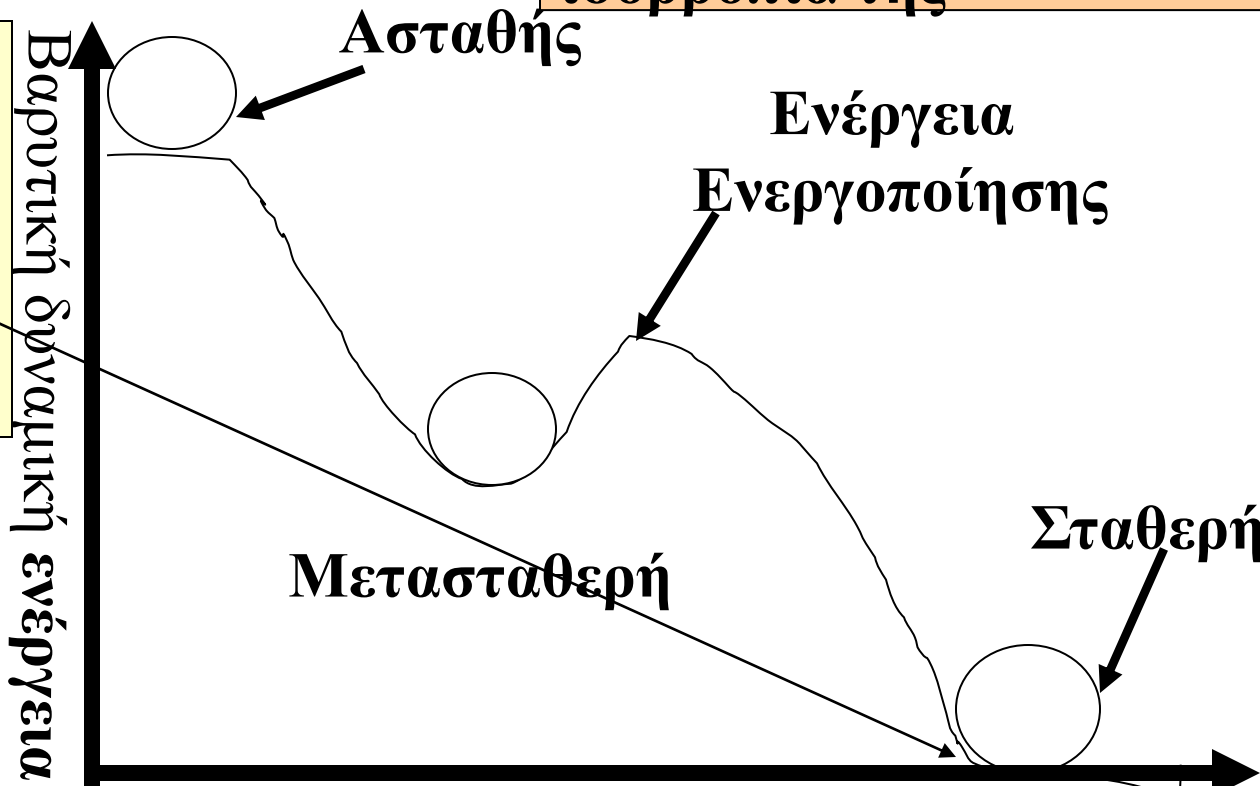
## 3<sup>ος</sup> Νόμος της Θερμοδυναμικής

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

# ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Προβλέπει τις συγκεντρώσεις των συστατικών και φάσεων μιας αντίδρασης στην ισορροπία της

Προσδιορίζει τη χαμηλή ενεργειακή κατάσταση



Στον πραγματικό κόσμο τα συστήματα υπάρχουν σε καταστάσεις ασταθείς, μετασταθείς και σταθερές όπου έχουν τη χαμηλότερη ενέργεια.



# Ελεύθερη ενέργεια

- Ένα σύστημα σε ισορροπία είναι στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση και η ενέργειά του μετράται σαν ή σαν

Ελεύθερη ενέργεια Gibbs  
(αντίδραση σε Ct P, T)

Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz  
(αντίδραση σε Ct P, V)

Εδώ θα χρησιμοποιήσουμε την Ελεύθερη ενέργεια Gibbs  
 $G = H - TS$  για μεταβολές  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  για P και T Ct

- **H**: η ενθαλπία σε  $\text{kJ mol}^{-1}$
- **S**: η εντροπία σε  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
- **T**: η θερμοκρασία σε K

**Η  $\Delta G$  αποτελεί καταστατική ιδιότητα και στην περίπτωση που η πίεση και η θερμοκρασία μένουν σταθερές αποδεικνύεται ότι ισχύουν τα παρακάτω:**

- Αν  $\Delta G < 0$ , τότε η **χημική αντίδραση** (ή γενικότερα οποιαδήποτε μεταβολή), **είναι αυθόρμητη** και δεν απαιτείται προσφορά θερμότητας ή άλλης μορφής ενέργεια από το περιβάλλον για την πραγματοποίησή της.
- Αν  $\Delta G > 0$ , τότε η **χημική αντίδραση** (ή γενικότερα οποιαδήποτε μεταβολή), **δεν είναι αυθόρμητη** και για να πραγματοποιηθεί πρέπει να δοθεί στο σύστημα θερμότητα, ή κάποιας άλλης μορφής ενέργεια. Σε μια τέτοια περίπτωση, αυθόρμητη θα είναι η αντίδραση της αντίθετης φοράς.
- Αν  $\Delta G = 0$  τότε το σύστημα βρίσκεται **σε ισορροπία**.

- Αν  $\Delta G^\circ < 0$  έπεται πως  $K > 1$  και η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα προϊόντα
- Αν  $\Delta G^\circ > 0$  έπεται πως  $K < 1$  και η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αντιδρώντα
- Στις σπάνιες περιπτώσεις όπου  $\Delta G^\circ = 0$  έπεται πως  $K = 1$

- Η ελεύθερη ενέργεια ενός ανοικτού συστήματος τείνει σε μείωση.
- Για ισόθερμη μεταβολή ισχύει  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  άρα το αν η μεταβολή οδηγεί σε αύξηση ή μείωση της ελεύθερης ενέργειας για συγκεκριμένο σύστημα εξαρτάται από το πρόσημο των  $\Delta H$  και  $\Delta S$  όπως φαίνεται πιο κάτω.

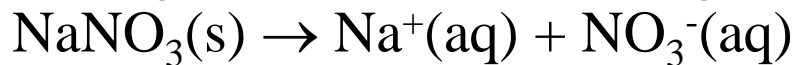
$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	Η μεταβολή συμβαίνει
<0	>0	<0	Πάντα
>0	<0	>0	Ποτέ
<0	<0	<0 σε χαμηλή T	Μόνο σε χαμηλή T
>0	>0	<0 σε υψηλή T	Μόνο σε υψηλή T

## ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Πηγή: Γενική Χημεία Έκτη Έκδοση, Ebbing Gammon

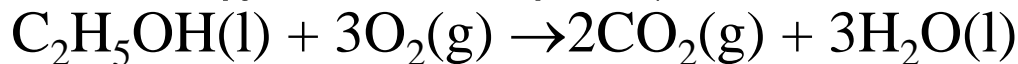
Μετάφραση: Νικόλαος Δ. Κλούρας Καθηγητής Τμήματος Χημείας Π.Π.

1. Όταν 15,3 g νιτρικού νατρίου  $\text{NaNO}_3$ , διαλύθηκαν στο νερό ενός θερμιδόμετρου, η θερμοκρασία έπεσε από τους  $25,00^\circ\text{C}$  στους  $21,56^\circ\text{C}$ . Αν η θερμοχωρητικότητα του διαλύματος και του θερμιδόμετρου είναι  $1071 \text{ J}/^\circ\text{C}$ , πόση είναι η μεταβολή ενθαλπίας, όταν 1 mol νιτρικού νατρίου διαλύεται στο νερό; Η διαδικασία διάλυσης είναι:



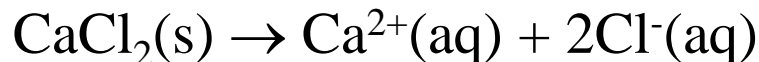
$$\text{MrNaNO}_3=85,00$$

2. Δείγμα αιθανόλης  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  που ζυγίζει 2,84 g, κάηκε σε περίσσεια οξυγόνου μέσα σε θερμιδόμετρο βόμβας. Η θερμοκρασία του θερμιδόμετρου ανέβηκε από τους  $25,00^\circ\text{C}$  στους  $33,73^\circ\text{C}$ . Αν η θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου και του περιεχομένου του είναι  $9,63 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ , πόση είναι η τιμή του  $q$  για την καύση 1 mol αιθανόλης υπό σταθερό όγκο και  $25,00^\circ\text{C}$ ; Η αντίδραση είναι:



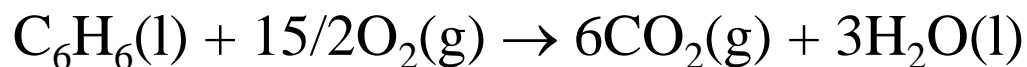
$$\text{MrC}_2\text{H}_5\text{OH}=46,07$$

3. Όταν 23,6 g χλωριδίου του ασβεστίου,  $\text{CaCl}_2$  διαλύθηκαν στο νερό ενός θερμιδόμετρου, η θερμοκρασία ανέβηκε από τους  $25,0^\circ\text{C}$  στους  $38,7^\circ\text{C}$ . Αν η θερμοχωρητικότητα του διαλύματος και του θερμιδόμετρου είναι  $1258 \text{ J}/^\circ\text{C}$ , πόση είναι η μεταβολή ενθαλπίας, όταν 1 mol χλωριδίου του ασβεστίου διαλύεται στο νερό; Η διαδικασία διάλυσης είναι:



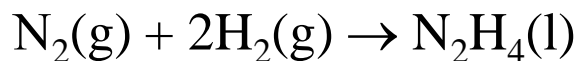
$\text{Mr CaCl}_2=110,98 \text{ g}$

4. Δείγμα βενζολίου  $\text{C}_6\text{H}_6$  που ζυγίζει 3,51 g, κάηκε σε περίσσεια οξυγόνου μέσα σε θερμιδόμετρο βόμβας. Η θερμοκρασία του θερμιδόμετρου ανέβηκε από τους  $25,00^\circ\text{C}$  στους  $37,18^\circ\text{C}$ . Αν η θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου και του περιεχομένου του είναι  $12,05 \text{ kJ}/^\circ\text{C}$ , πόση είναι η τιμή του  $q$  για την καύση 1 mol βενζολίου υπό σταθερό όγκο και  $25,00^\circ\text{C}$ ; Η αντίδραση είναι:

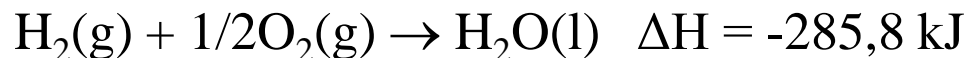
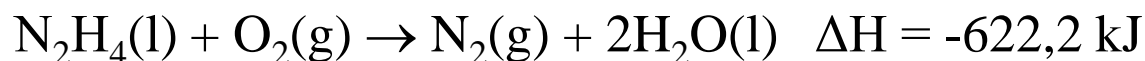


$\text{Mr C}_6\text{H}_6=78,11$

5. Η υδραζίνη,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , είναι ένα άχρωμο υγρό που χρησιμοποιείται ως καύσιμο πυραύλων. Πόση είναι η μεταβολή ενθαλπίας για τη διαδικασία κατά την οποία η υδραζίνη σχηματίζεται από τα στοιχεία της;



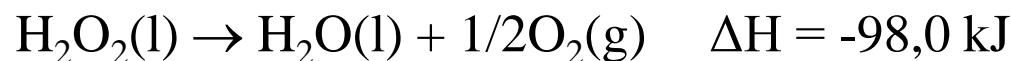
Χρησιμοποιήστε τις ακόλουθες αντιδράσεις και τις μεταβολές ενθαλπίας:



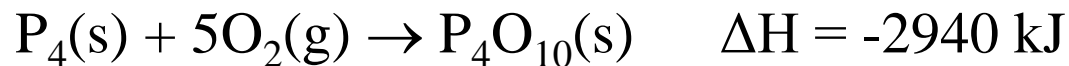
6. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου,  $\text{H}_2\text{O}_2$  είναι ένα άχρωμο υγρό. Διαλύματα του υπεροξειδίου του υδρογόνου χρησιμοποιούνται ως λευκαντικά και αντισηπτικά. Το  $\text{H}_2\text{O}_2$  μπορεί να παρασκευασθεί κατά μια διαδικασία όπου η συνολική μεταβολή είναι:



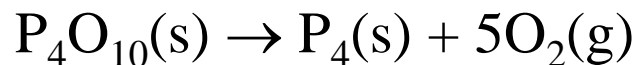
Υπολογίστε τη μεταβολή ενθαλπίας με βάση τα ακόλουθα δεδομένα:



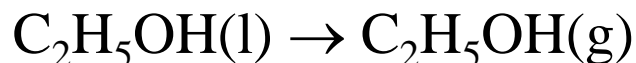
7. Όταν καίγεται στον αέρα λευκός φώσφορος, σχηματίζεται δεκαοξείδιο του τετραφωσφόρου.



Πόση είναι η  $\Delta\text{H}$  για την πιο κάτω εξίσωση;

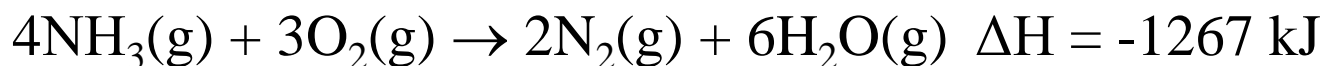


8. Η ψύξη που προκαλεί η αιθανόλη πάνω στο δέρμα, οφείλεται στην εξάτμισή της. Υπολογίστε τη θερμότητα εξάτμισης της αλκοόλης (αιθανόλης),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .



Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  είναι  $-277,6 \text{ kJ/mol}$ , ενώ αυτή της  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$  είναι  $-235,4 \text{ kJ/mol}$ .

9. Η αμμωνία καίγεται παρουσία καταλύτη χαλκού προς αέριο άζωτο.



Πόση είναι η μεταβολή ενθαλπίας από την καύση  $35,8 \text{ g}$  αμμωνίας;  $\text{MrNH}_3=17,03$



# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα/Χημείας/Εργαστήριο Φυσικοχημείας Ι /Διδάσκοντες: Καθ. Άδωνις Μιχαηλίδης, Καθ. Σ. Σκούλικα

## 1. ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ

Σημειώσεις , (Αρχείο pdf)

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

## Ιστολόγια

- <http://ecourse.uoi.gr/course/view.php?id=1100>
- [http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/myfiles/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B9%CE%BF%20%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1%CF%82%20%CE%99%20%202018\\_1.pdf](http://www.chem.uoi.gr/sites/default/files/myfiles/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%AE%CF%81%CE%B9%CE%BF%20%CE%A6%CF%85%CF%83%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%AF%CE%B1%CF%82%20%CE%99%20%202018_1.pdf)
- [http://ecourse.uoi.gr/pluginfile.php/74398/mod\\_resource/content/1/%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82.pdf](http://ecourse.uoi.gr/pluginfile.php/74398/mod_resource/content/1/%CE%A3%CE%B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82.pdf)
- <http://chemlab.truman.edu/parr-1451-solution-calorimeter>
- <http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/>