



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΥΔΡΟΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 4: Θερμοδυναμικά δεδομένα

Ζαγγανά Ελένη

Σχολή: Θετικών Επιστημών

Τμήμα : Γεωλογίας

Σκοποί ενότητας

- Εισαγωγικές έννοιες της Θερμοδυναμικής
- Κατανόηση των εννοιών της εντροπίας, ενθαλπίας και ελεύθερης ενέργειας Gibbs.
- Κατανόηση της χημικής ισορροπίας, Το σύστημα πέτρωμα – νερό σαν θερμοδυναμικό σύστημα



Περιεχόμενα ενότητας

- 1) Θερμοδυναμικά δεδομένα
- 2) Θερμοδυναμικό Σύστημα
- 3) Εντροπία
- 4) Ενθαλπία
- 5) Ελεύθερη ενέργεια Gibbs



ΥΔΡΟΧΗΜΕΙΑ

Θερμοδυναμικά δεδομένα

Εισαγωγή

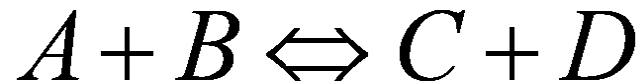
Γενικά οι χημικές αντιδράσεις που γίνονται στο νερό ταξινομούνται:

- Αντιδράσεις οξέος-βάσεως
- Οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ υγρής και στερεής φάσεις
(Διάλυση, Καταβύθιση, Προσρόφηση, Ανταλλαγή ιόντων)



Εισαγωγή συνέχεια 1

- Οι αντιδράσεις αυτές, οι οποίες είναι αμφίδρομες, μπορούν γενικά να περιγραφούν με τη χημική ισορροπία (chemical equilibrium):



- Η αντίδραση έχει μία θέση ισορροπίας όπου συνυπάρχουν τα A, B, C και D και διέπεται από την αρχή του LE CHATELLIER.
«Όταν σε ένα χημικό σύστημα επιχειρηθεί διατάραξη της ισορροπίας, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς κατεύθυνση αντίθετη με την αιτία που προκαλεί τη διατάραξη αυτή».



Παράδειγμα

- Δηλαδή εάν στην αντίδραση



Η συγκέντρωση του CO_2 αυξηθεί με ανύψωση της μερικής του πίεσης, η αντίδραση προχωρεί προς τα δεξιά και καταναλώνεται CO_2 . Εάν η θερμοκρασία του διαλύματος ανυψωθεί η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και απορροφάται ενέργεια.



Θερμοδυναμικά Δεδομένα

- Σύμφωνα με την αρχή της δράσης των μαζών (law of mass action) έχουμε



η χημική ισορροπία των δύο μελών αυτής της αντίδρασης περιγράφεται από την σταθερά **χημικής ισορροπίας** ή **θερμοδυναμική σταθερά K (equilibrium constant)**

$$K = \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b}$$

και εξαρτάται από την θερμοκρασία και την πίεση



Θερμοδυναμικά Δεδομένα συνέχεια 1

- Γραμμομοριακές συγκεντρώσεις για τα διαλύματα
- Μερικές πιέσεις για τα αέρια.

Η σταθερά ισορροπίας συνδέεται με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$R = 8.31143 \text{ J/kmol}$, η σταθερά των αερίων

T η απόλυτη θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

Η σταθερά της χημικής ισορροπίας αναφέρεται στις ενεργές συγκεντρώσεις (ενεργότητες) των ορυκτών, στερεών αλάτων και αντίστοιχων ιόντων.



Θερμοδυναμική

- Η Θερμοδυναμική μελετά την ενέργεια, την τάξη/αταξία ενός συστήματος και την σύνδεση του με χημικές αλλαγές και χημική ισορροπία
- Όταν λοιπόν συζητάμε για Θερμοδυναμική αναφερόμαστε πάντα σε ένα **σύστημα**.



Σύστημα

Σύστημα είναι ένα κομμάτι της φύσης, το οποίο χωρίζεται με πραγματικά ή νοητά όρια από το περιβάλλον του.



Σύστημα συνέχεια

- **Απομονωμένα συστήματα (isolated systems)**

Καμία ανταλλαγή ύλης και ενέργειας με το περιβάλλον

- **Κλειστά συστήματα (close systems)**

Καμιά ανταλλαγή ύλης με το περιβάλλον, αλλά δυνατή η ανταλλαγή ενέργειας.

- **Ανοιχτά συστήματα (open systems)**

Δυνατή η ανταλλαγή ύλης και ενέργειας.

Στην υδρογεωχημεία ασχολούμαστε με ανοιχτά και κλειστά συστήματα.



Θερμοδυναμική - Πληροφορίες

Οι πληροφορίες που μπορεί η Θερμοδυναμική να μας δώσει είναι, τότε θα συμβεί μια αλλαγή (αντίδραση), την κατεύθυνση της αντίδρασης, την τελική σύνθεση του συστήματος (π.χ. διαλύματος σε κατάσταση ισορροπίας), όχι όμως τον μηχανισμό αυτής, ή τον ρυθμό ή μικροσκοπικές διεργασίες (κινητική).



Νόμοι της θερμοδυναμικής

➤ ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ

Περιγράφει την εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος και λέει ότι σε ένα σύστημα δεν δημιουργείται ούτε εξαφανίζεται ενέργεια, παρά μόνο μετατρέπεται η μια μορφή σε άλλη.

$$dE = dq + dW$$

Μεταβολή ενέργειας, dE

Μεταβολή της θερμότητας, dq

Παραγόμενο έργο, dW

Αν $dE < 0$ τότε το σύστημα παρέχει θερμότητα ή έργο στο περιβάλλον



Δεύτερος νόμος και εντροπία

➤ Δεύτερος νομός και εντροπία

Αναφέρεται στην κατεύθυνση, προς την οποία λαμβάνουν χώρα οι διαδικασίες ενός συστήματος.

Ένα πολύ σημαντικό μέγεθος για την διεξαγωγή των διαδικασιών είναι η **μεταφορά της θερμότητας** (εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις)



Δεύτερος νομός και εντροπία

συνέχεια 1

- Οι περισσότερες αυθόρμητες διαδικασίες (αντιδράσεις) είναι εξώθερμες. Αν όμως η μεταφορά της θερμότητας ήταν το μοναδικό μέγεθος που καθορίζει την διεξαγωγή των διαδικασιών (αντιδράσεων) τότε δεν θα μπορούσαν να συμβούν αυθόρμητες ενδόθερμες αντιδράσεις.
- Άρα οδηγούμαστε στην ύπαρξη κάποιου άλλου μεγέθους, το οποίο έχει σχέση με την διεξαγωγή των διαδικασιών (χημικών αντιδράσεων) ενός συστήματος. Το μέγεθος αυτό είναι η **Εντροπία S** , η οποία περιγράφει το **βαθμό αταξίας (disorder)** ενός συστήματος



Δεύτερος νομός και εντροπία

συνέχεια 2

Οι κρύσταλλοι, επειδή έχουν υψηλή δομική συγκρότηση, έχουν χαμηλή εντροπία. Τα αέρια, αντίθετα, έχουν υψηλή εντροπία



Ελεύθερη ενέργεια του Gibbs και Ενθαλπία

- Οι περισσότερες γεωχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε σταθερή πίεση. Είναι λοιπόν χρήσιμο, να οριστεί ένα μέγεθος του συστήματος το οποίο να μας δίνει την ροή θερμότητας σε συνθήκες σταθερής πίεσης. Αυτό το μέγεθος είναι η **Ενθαλπία H**.
- Το μέγεθος εκείνο το οποίο συνδυάζει την θερμότητα, την εντροπία και την ενθαλπία είναι η **Ελεύθερη ενέργεια Gibbs**



Ελεύθερη ενέργεια του Gibbs και Ενθαλπία συνέχεια 1

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

ΔG , η ελεύθερη ενέργεια Gibbs

ΔH , η μεταβολή της ενθαλπίας

T , η απόλυτη θερμοκρασία

ΔS , η μεταβολή της εντροπίας

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας δείχνει εάν μια αντίδραση θα πραγματοποιηθεί ή αν το χημικό σύστημα είναι σταθερό. Έτσι αν:

$\Delta G = 0$, το χημικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία

$\Delta G < 0$, η αντίδραση εκλύει θερμότητα (εξώθερμες αντιδράσεις)

$\Delta G > 0$, η αντίδραση χρειάζεται ενέργεια από το περιβάλλον για να πραγματοποιηθεί (ενδόθερμες αντιδράσεις).



Ελεύθερη ενέργεια του Gibbs και Ενθαλπία συνέχεια 2

Επειδή η μέτρηση της ενθαλπίας δεν είναι δυνατό να γίνει, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης θα δίνεται από την διαφορά της κανονικής ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού των προϊόντων μείον την κανονική ελεύθερη ενέργεια των αντιδρώντων (T 25° C και πίεση 1 ατμόσφαιρα).



Βιβλιογραφία

- Εισαγωγή στην Υδροχημεία , Ν. Λαμπράκης, Πάτρα, 2010
- C.A.J. Appelo and D. Postma “Geochemistry groundwater and pollution”, 2 nd Edition 2005



Τέλος Ενότητας

Θερμοδυναμικά δεδομένα

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» 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.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών, Ζαγγανά Ελένη.
«Υδροχημεία, Θερμοδυναμικά δεδομένα». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.
Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/GEO360/>



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.