



## Γενική – Ανόργανη Χημεία

➤ **ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ:** Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής, Θερμότητα και Ενθαλπία αντίδρασης, 2<sup>ος</sup> 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.

Ανοικτό  
Σύστημα

Ύλη (ατμοί νερού)

Θερμότητα



Κλειστό  
Σύστημα

Θερμότητα



Μονωμένο  
Σύστημα



Ούτε ύλη  
ούτε θερμότητα  
απομονωμένο

- ✓ 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.
- ✓ Η 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**

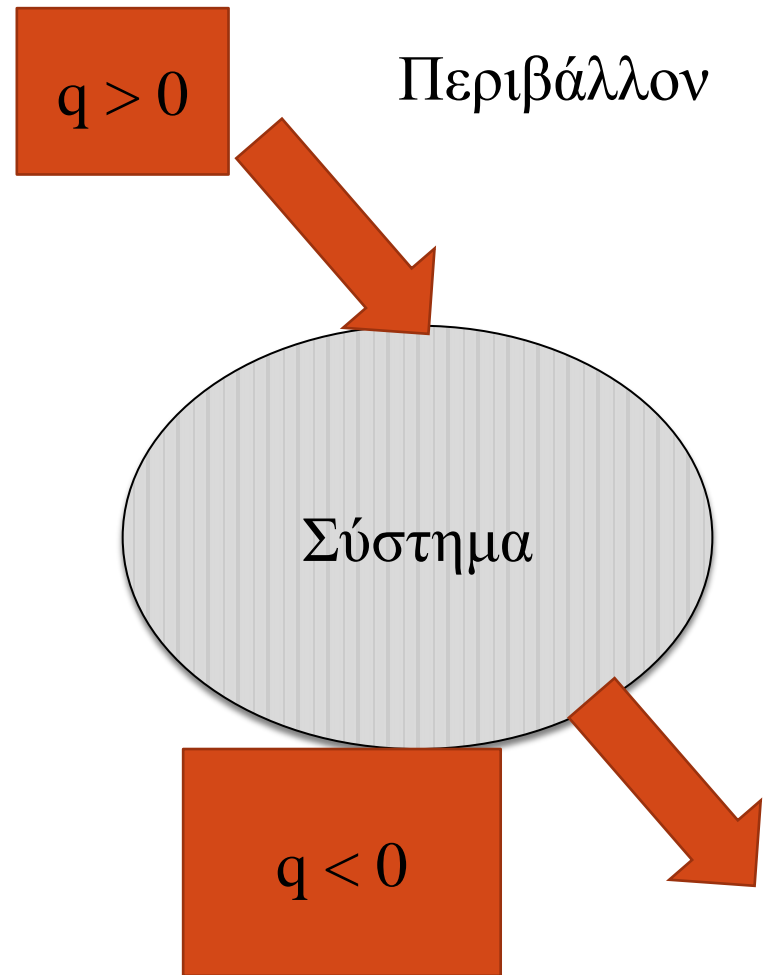
# ΠΡΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

- 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,  $q = w$

# 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.

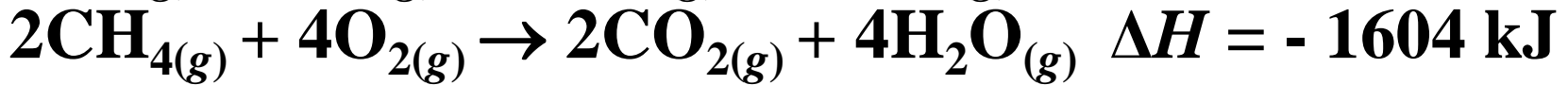
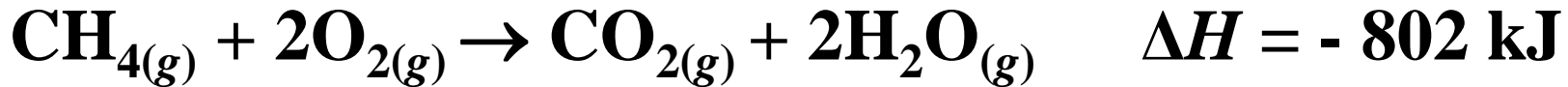
### **ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ**



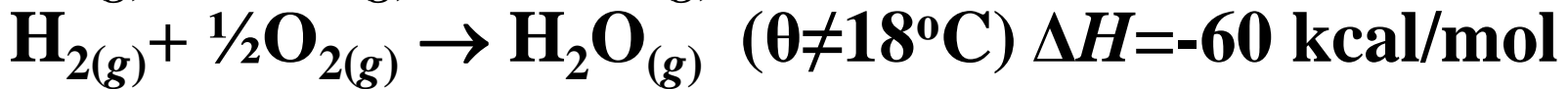
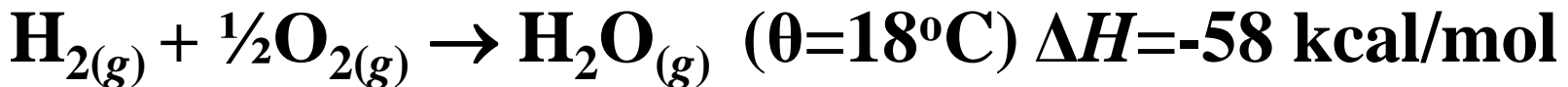
Η ενθαλπία μιας αντίδρασης και η θερμότητα έχουν διαφορετικό πρόσημο, γιατί ενώ η  $\Delta H$  αναφέρεται στο σύστημα, η  $q$  αναφέρεται στο περιβάλλον

## Γενικά η μεταβολή της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) μιας αντίδρασης εξαρτάται:

- Από τους συντελεστές των σωμάτων στη χημική αντίδραση.

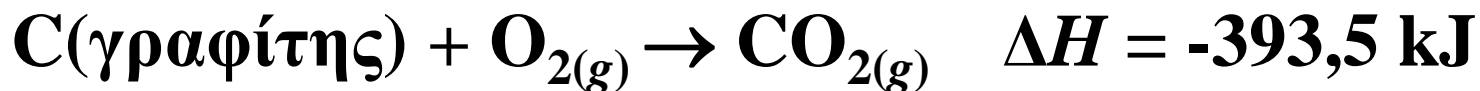


- Από το εάν η αντίδραση ευνοεί το σχηματισμό των προϊόντων ή των αντιδρώντων.
- Από τη θερμοκρασία.



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

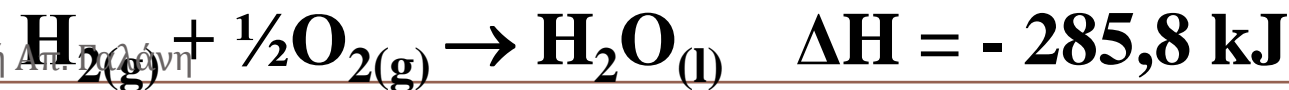
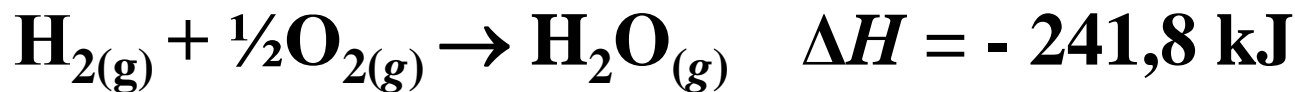
➤ Τη φύση των σωμάτων που συμμετέχουν στη αντίδραση.



➤ 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

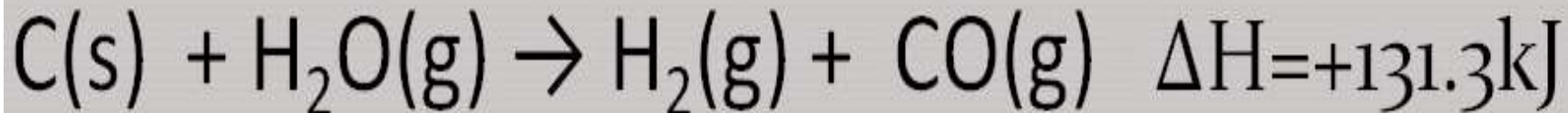
## Νόμος άθροισης θερμοτήτων του Hess:

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  $\Delta t$ .

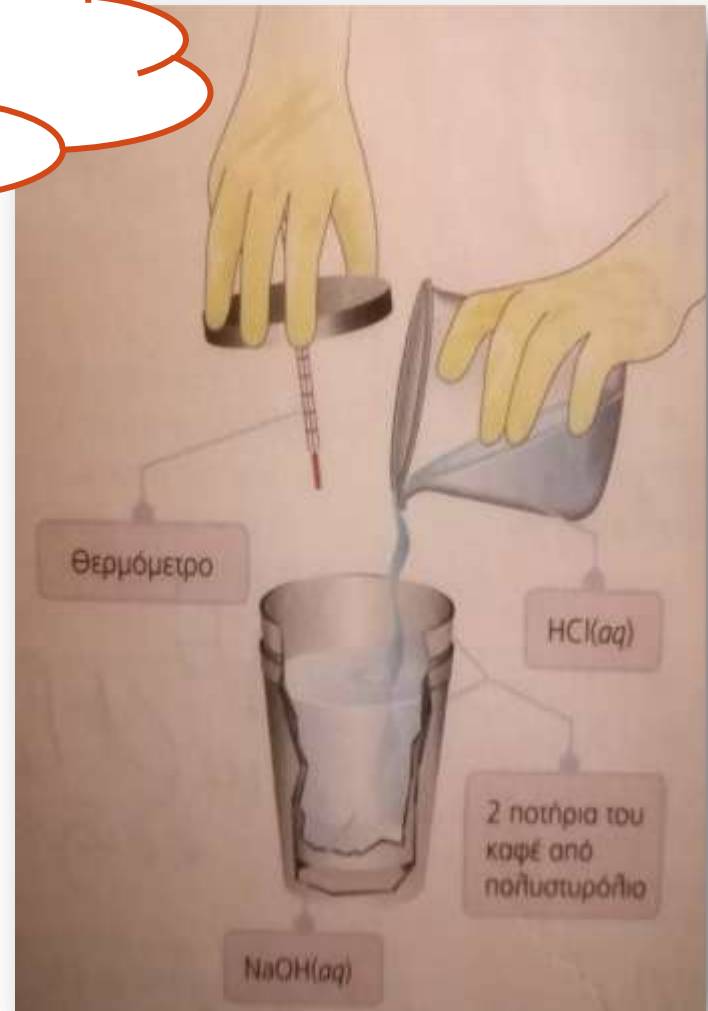


# Μέτρηση θερμότητας μιας αντίδρασης

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.

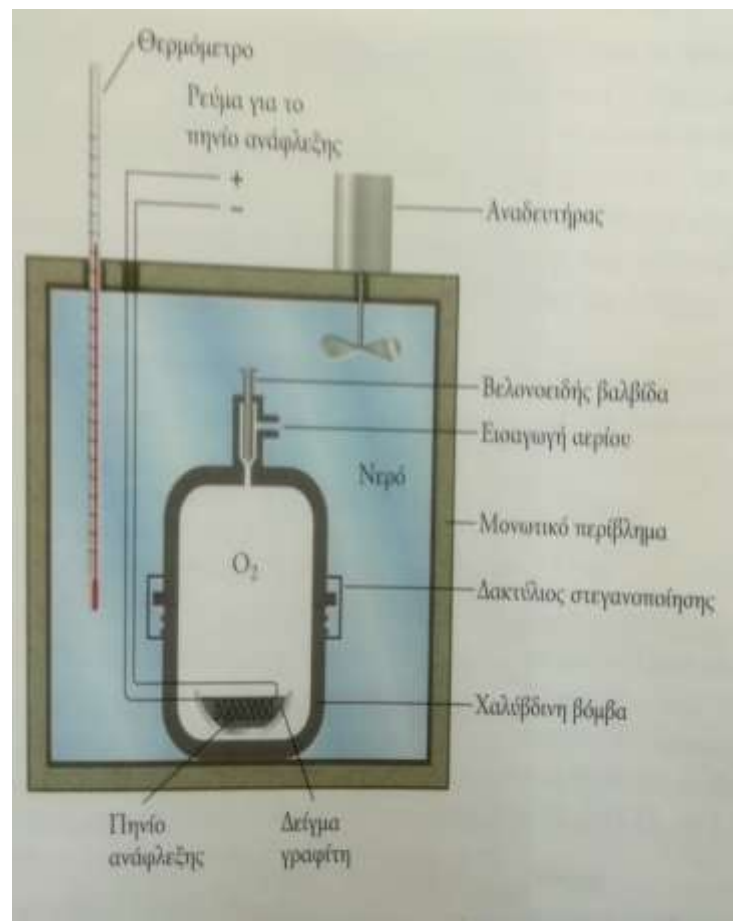
Ο προσδιορισμός της θερμότητας της αντίδρασης, γίνεται παρατηρώντας την άνοδο ή την πτώση της θερμοκρασίας.



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.

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 ( $\Delta H^0_c$ )

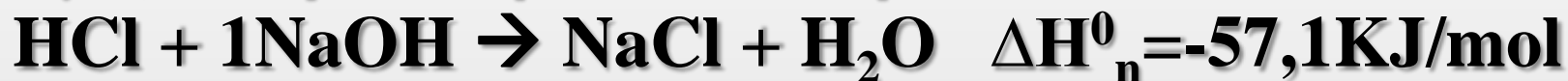
Πρότυπη ενθαλπία καύσης ( $\Delta H^0_c$ ) ενός στοιχείου ή μιας χημικής ένωσης λέγεται η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας σε πρότυπη κατάσταση.



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

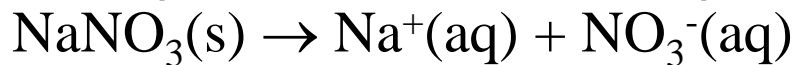
Μια τέλεια κρυσταλλική  
ουσία σε θερμοκρασία  $0$   
 $K$  έχει εντροπία ίση με  
το μηδέν.

## ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Πηγή: Γενική Χημεία Έκτη Έκδοση, Ebbing Gammon

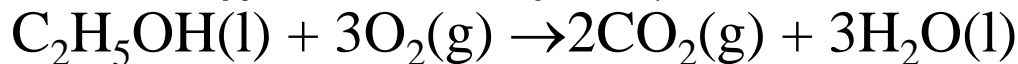
Μετάφραση: Νικόλαος Δ. Κλούρας Καθηγητής Τμήματος Χημείας Π.Π.

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:



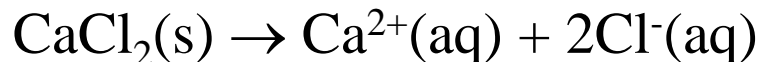
$$\text{MrNaNO}_3=85,00$$

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:



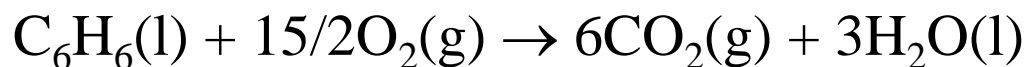
$$\text{MrC}_2\text{H}_5\text{OH}=46,07$$

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:



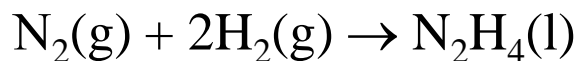
$\text{Mr CaCl}_2=110,98 \text{ g}$

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:

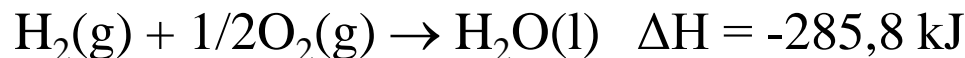
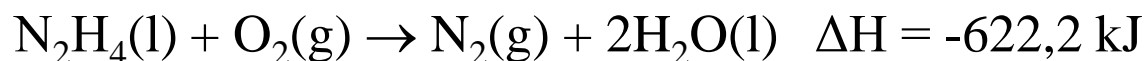


$\text{Mr C}_6\text{H}_6=78,11$

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;



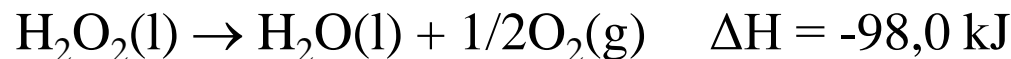
Χρησιμοποιήστε τις ακόλουθες αντιδράσεις και τις μεταβολές ενθαλπίας:



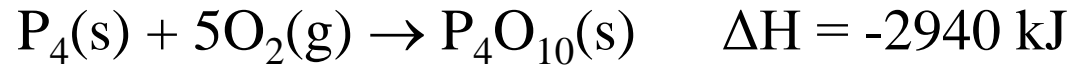
6. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου,  $\text{H}_2\text{O}_2$  είναι ένα άχρωμο υγρό. Διαλύματα του υπεροξειδίου του υδρογόνου χρησιμοποιούνται ως λευκαντικά και αντισηπτικά. Το  $\text{H}_2\text{O}_2$  μπορεί να παρασκευασθεί κατά μια διαδικασία όπου η συνολική μεταβολή είναι:



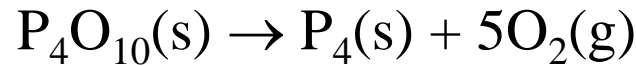
Υπολογίστε τη μεταβολή ενθαλπίας με βάση τα ακόλουθα δεδομένα:



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



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

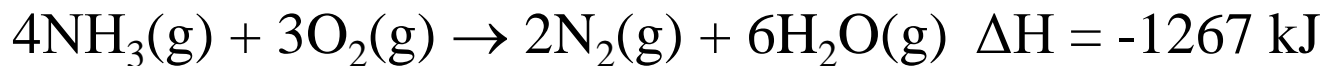


8. Η ψύξη που προκαλεί η αιθανόλη πάνω στο δέρμα, οφείλεται στην εξάτμισή της. Υπολογίστε τη θερμότητα εξάτμισης της αλκοόλης (αιθανόλης),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .



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;  $M_r\text{NH}_3=17,03$

# 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/>