

ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

{ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ &
ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η Χημική Ενέργεια Οφείλεται στα εξής:

- ❖ **Δυνάμεις δεσμού** (συγκράτηση ατόμων μέσα στο μόριο)
 - ❖ **Έλξεις** ανάμεσα στα μόρια και μεταξύ των υποατομικών σωματιδίων
 - ❖ **Κίνηση** ατόμων, μορίων, ηλεκτρονίων κλπ
- Συνδυασμός ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ & ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ενέργειας
- Είναι δηλ «κρυμμένη» ενέργεια στην ύλη, που αποδίδεται άλλοτε εύκολα και άλλοτε δύσκολα

Χημική Ενέργεια

Μεταβολή της Χημικής Ενέργειας :

Αλλαγή κατά τις χημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα

- ❖ ή απελευθέρωση ενέργειας στο περιβάλλον
 - ❖ ή απορρόφηση ενέργειας από το περιβάλλον
- με διάφορες μορφές, θερμότητα, ηλεκτρισμός, φώς
Ηλεκτροχημεία – Φωτοχημεία – Θερμοχημεία

Σύστημα: Ο χώρος της αντίδρασης

Περιβάλλον: Ότι άλλο γύρω από το σύστημα

Χημική Ενέργεια

Θερμότητα : Η ενέργεια που μεταφέρεται από ένα σύστημα σε ένα άλλο, λόγω διαφοράς θερμοκρασίας. (Μονάδες kJ, kcal, κλπ)

Θερμοκρασία : Το μέτρο κίνησης των δομικών μονάδων της ύλης. (Μονάδες °C, K)

Εξώθερμες Αντιδράσεις: Θερμότητα **αποβάλλεται** από το σύστημα προς το περιβάλλον

Ενδόθερμες Αντιδράσεις: το σύστημα **απορροφά** θερμότητα από το περιβάλλον.

Χημική Θερμοδυναμική

Η Ενθαλπία (H):

Καταστατική ιδιότητα – Εξάρτηση από την ποσότητα & τις συνθήκες του συστήματος εκεί που βρίσκεται.

Ανεξάρτητη από το πως έφτασε εκεί.

Η ενθαλπία ΔEN είναι θερμότητα.

Ένα υλικό ΕΧΕΙ ενθαλπία – ΔEN έχει θερμότητα.

ΑΝΤΑΛΛΑΣΕΙ θερμότητα και άρα αλλάζει η ενθαλπία του

Χημική Θερμοδυναμική

Η ενθαλπία ενός συστήματος ορίζεται από τη σχέση :

$$H = U + P \cdot V \quad (1)$$

όπου U είναι η εσωτερική ενέργεια και V ο όγκος του συστήματος (στα στερεά $H \approx U$).

Η ενθαλπία είναι μέτρο του θερμικού περιεχομένου του συστήματος.

Η εσωτερική ενέργεια U είναι το άθροισμα της συνολικής κινητικής & δυναμικής ενέργειας των ατόμων του συστήματος, $U = \sum E_{kin} + \sum E_{dyn}$, όπου η E_{kin} στα στερεά & στα υγρά οφείλεται στις δονήσεις των ατόμων ενώ στα υγρά & αέρια οφείλεται στη μετατόπιση και την περιστροφή ατόμων & μορίων.

Η E_{dyn} οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις ή/και τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων.

Η θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται κατά τις αλλαγές φάσεις ή τις αντιδράσεις οφείλεται σε αλλαγές της εσωτερικής ενέργειας και του όγκου του συστήματος.

Επομένως όταν $P = \text{σταθερή}$ οι αλλαγές της ενθαλπίας απεικονίζουν τις αλλαγές στη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται.

Στα στερεά και τα υγρά $P \cdot V \rightarrow 0$ και επομένως $H \approx U$.

Χημική Θερμοδυναμική

Από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής :

$$U_2 - U_1 = Q - W \quad (2)$$

Όπου Q είναι η θερμότητα και W το έργο *

Υπό σταθερή πίεση ($P = \text{σταθερή}$) το έργο γίνεται $W = P \cdot (V_2 - V_1)$ και η (2) γράφεται ως εξής

$$U_2 - U_1 = Q - P \cdot (V_2 - V_1) \quad (3)$$

Ξαναγράφοντας με ανακατάταξη την (3) έχουμε

$$U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1 = Q \quad \Leftrightarrow \quad U_2 + P \cdot V_2 - (U_1 + P \cdot V_1) = Q \quad (4)$$

και μέσω της εξίσωσης (1) τελικά προκύπτει ότι : $H_2 - H_1 = Q$ ή $\Delta H = Q$

* Ο ορισμός του έργου δίδεται από τη σχέση : $W = F \cdot \Delta S$ όπου W το έργο, F η δύναμη και ΔS η μετατόπιση (μήκος). Όμως $P = F/A$ και $\Delta V = A \cdot \Delta S$ όπου P η πίεση, A είναι η επιφάνεια και V ο όγκος. Άρα το έργο γράφεται και ως $W = P \cdot A \cdot \Delta V/A$ ή τελικά και ως $W = P \cdot \Delta V$

Χημική Θερμοδυναμική

Η μεταβολή της Ενθαλπίας (ΔH):

Όποτε χρησιμοποιούμε το σύμβολο Δ , διεθνώς σημαίνει «διαφορά», και πάντοτε εννοείται

Τελική (τωρινή) κατάσταση μείον Αρχική (πριν γίνει η αλλαγή).

$$\Delta H = H_{\text{τελικό}} - H_{\text{αρχικό}}$$

Αν $\Delta H > 0$ (θετικό πρόσημο) $\rightarrow H_{\text{τελικό}} > H_{\text{αρχικό}}$

Αν $\Delta H < 0$ (αρνητικό πρόσημο) $\rightarrow H_{\text{τελικό}} < H_{\text{αρχικό}}$

Χημική Θερμοδυναμική

Η μεταβολή της Ενθαλπίας (ΔH):

$$\Delta H = H_{\text{τελικό}} - H_{\text{αρχικό}}$$

Αν $\Delta H > 0$ (θετικό πρόσημο) $\rightarrow H_{\text{τελικό}} > H_{\text{αρχικό}}$

Δηλαδή τα προϊόντα έχουν ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ενθαλπία από τα αντιδρώντα, άρα ΠΗΡΑΝ ενέργεια από το περιβάλλον, οπότε ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ αντίδραση

Αν $\Delta H < 0$ (αρνητικό πρόσημο) $\rightarrow H_{\text{τελικό}} < H_{\text{αρχικό}}$

Δηλαδή τα προϊόντα έχουν ΜΙΚΡΟΤΕΡΗ ενθαλπία από τα αντιδρώντα, άρα ΕΔΙΩΞΑΝ ενέργεια προς το περιβάλλον, οπότε ΕΞΩΘΕΡΜΗ αντίδραση

Χημική Θερμοδυναμική



Ενθαλπία μιας (συγκεκριμένης) αντίδρασης, Ορίζεται ως:

Η μεταβολή της ενθαλπίας μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων της (συγκεκριμένης) αντίδρασης για δεδομένες συνθήκες πίεσης (P) και θερμοκρασίας (T).

$$\Delta H_{\text{αντίδρασης}} = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$$

Ενθαλπία Αντίδρασης

Για την αντίδραση με γενική μορφή

Αντιδρώντα (αρχή) $\rightarrow$ Προϊόντα (τέλος)



$$\Delta H_{\text{αντίδρασης}} = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$$

Η ΔH εξαρτάται από :

Την ΦΥΣΗ των αντιδρώντων

Την φυσική ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ αντιδρώντων και προϊόντων

Τις ΣΥΝΘΗΚΕΣ (P & T) της αντίδρασης

Ενθαλπία Αντίδρασης

Για την θερμοχημική αντίδραση



$$\Delta H = - 890 \text{ kJ}$$

1 mol CH₄ & 2 mol O₂ έχουν 890 kJ μεγαλύτερη ενθαλπία από την ενθαλπία 1 mol CO₂ & 2 mol H₂O

Για την θερμοχημική αντίδραση με διπλάσιες ποσότητες



$$\Delta H = - 1780 \text{ kJ}$$

Ενθαλπία Αντίδρασης

Σύμβολο: ΔH°

Αφού η ΔH εξαρτάται από τις συνθήκες των αντιδρώντων και των προϊόντων μιας συγκεκριμένης αντίδρασης . . . για λόγους σύγκρισης, συμφέρει η αναγωγή της, σε συγκεκριμένες συνθήκες που ονομάζονται **ΠΡΟΤΥΠΕΣ συνθήκες**

Η μέτρηση της ΔH° γίνεται με τα προϊόντα και τα αντιδρώντα να βρίσκονται σε **ΠΡΟΤΥΠΗ** κατάσταση, δηλ. στην πιο σταθερή μορφή τους (g, l ή s) σε συνθήκες **$T = 25^\circ \text{C}$ (298 K) & $P = 1 \text{ atm}$** .
Για διαλύματα ισχύει **$C = 1 \text{ M}$**

Πρότυπη Ενθαλπία Αντίδρασης

ΔH° Αντίδρασης

ΔH°_f = Σχηματισμού (1 mol μιας ένωσης από τα στοιχεία της)

ΔH°_c = Καύσης (1 mol καύσιμης ύλης)

ΔH°_n = Εξουδετέρωσης (1 mol H^+ σε αραιό υδατικό διάλυμα)

ΔH° άλλων διεργασιών

ΔH°_{sol} = Διάλυσης (1 mol σε μεγάλο όγκο διαλύτη)

ΔH°_b = Δεσμού (διάσπαση 1 mol διατομικού αερίου)

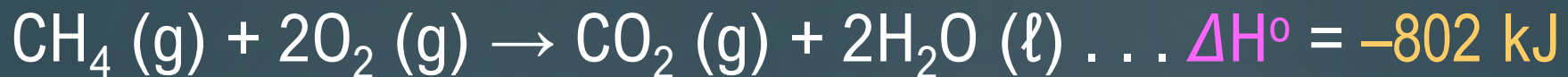
Πρότυπες Ενθαλπίες

διαφόρων αντιδράσεων καύσης για παραγωγή ενέργειας

(καύση = ΕΞΩΘΕΡΜΗ αντίδραση)



Γραφίτης



Μεθάνιο (δηλ. φυσικό αέριο)



Βενζίνη

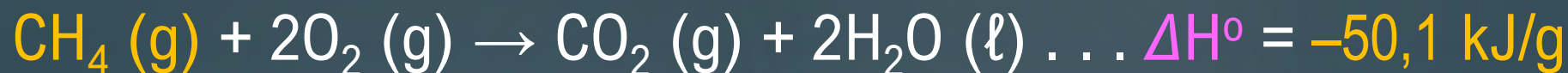
$$\dots \Delta H^\circ = -5074 \text{ kJ}$$

Πρότυπες Ενθαλπίες . . .

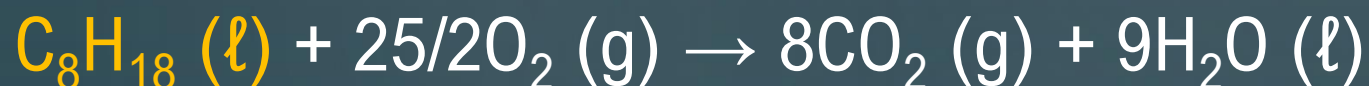
ΔH° ανά γραμμάριο καυσίμου όμως . . .



Γραφίτης



Μεθάνιο (δηλ. φυσικό αέριο)



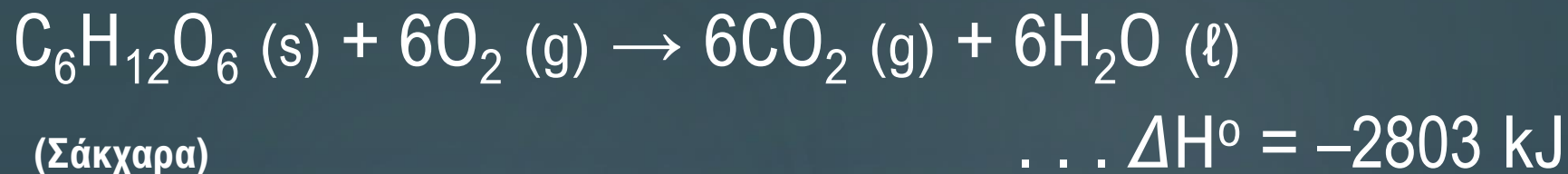
Βενζίνη

$$\dots \Delta H^\circ = -44,4 \text{ kJ/g}$$

Πρότυπες Ενθαλπίες . . .

τροφίμων . . .

Ας δούμε λίγο πόση ενέργεια παίρνουμε από τα τρόφιμα μας.



1 g γλυκόζη = 15,6 kJ = 3,73 kcal

1 g υδατανθράκων = 4 kcal

1 g λίπους = 9,2 kcal

Πρότυπες Ενθαλπίες . . .



Και μερικές ασκήσεις . . .

1. Για την θερμοχημική εξίσωση :



Να απαντήσετε με Σ (σωστή) ή Λ (λάθος) την κάθε ερώτηση και να αιτιολογήσετε την κάθε απάντηση σας.

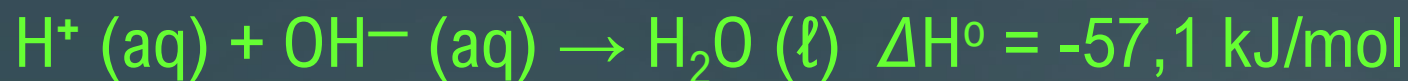
α. Η ενθαλπία του προϊόντος της αντίδρασης (1) είναι μικρότερη της ενθαλπίας των δύο αντιδρώντων

β. Ο σχηματισμός της αμμωνίας (NH_3) είναι ενδόθερμη αντίδραση

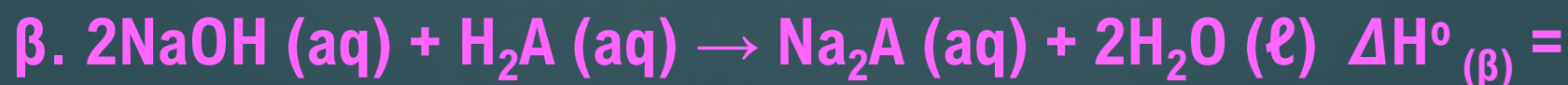
γ. Η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης παραγωγής της αμμωνίας (NH_3) από άζωτο (N_2) και υδρογόνο (H_2) είναι $\Delta H^\circ = -92 \text{ kJ}$

δ. Για την διάσπαση 1 mol αμμωνίας (NH_3), σε πρότυπη κατάσταση, απαιτείται ποσότητα θερμότητας ίση με 46 kJ.

2. Η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης εξουδετέρωσης των ισχυρών οξέων από ισχυρές βάσεις, περιγράφεται από την θερμοχημική εξίσωση :



Να υπολογίσετε τις πρότυπες ενθαλπίες των παρακάτω αντιδράσεων μεταξύ ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων.



Νόμος (Αρχή) Lavoisier-Laplace

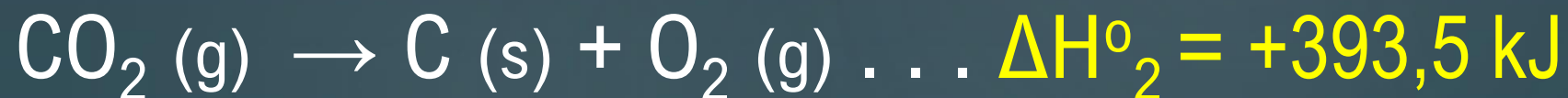
Αρχή διατήρησης της Ενέργειας

Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται με την σύνθεση **1 mol μιας χημικής ένωσης** από τα συστατικά της στοιχεία, ισούται με το ποσό της θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από την διάσπαση 1 mol της ουσίας αυτής στα συστατικά της

Νόμοι Θερμοχημείας

Νόμος (Αρχή) Lavoisier-Laplace

Αρχή διατήρησης της Ενέργειας



$$\text{Δηλαδή } \Delta H^\circ_1 = -\Delta H^\circ_2$$

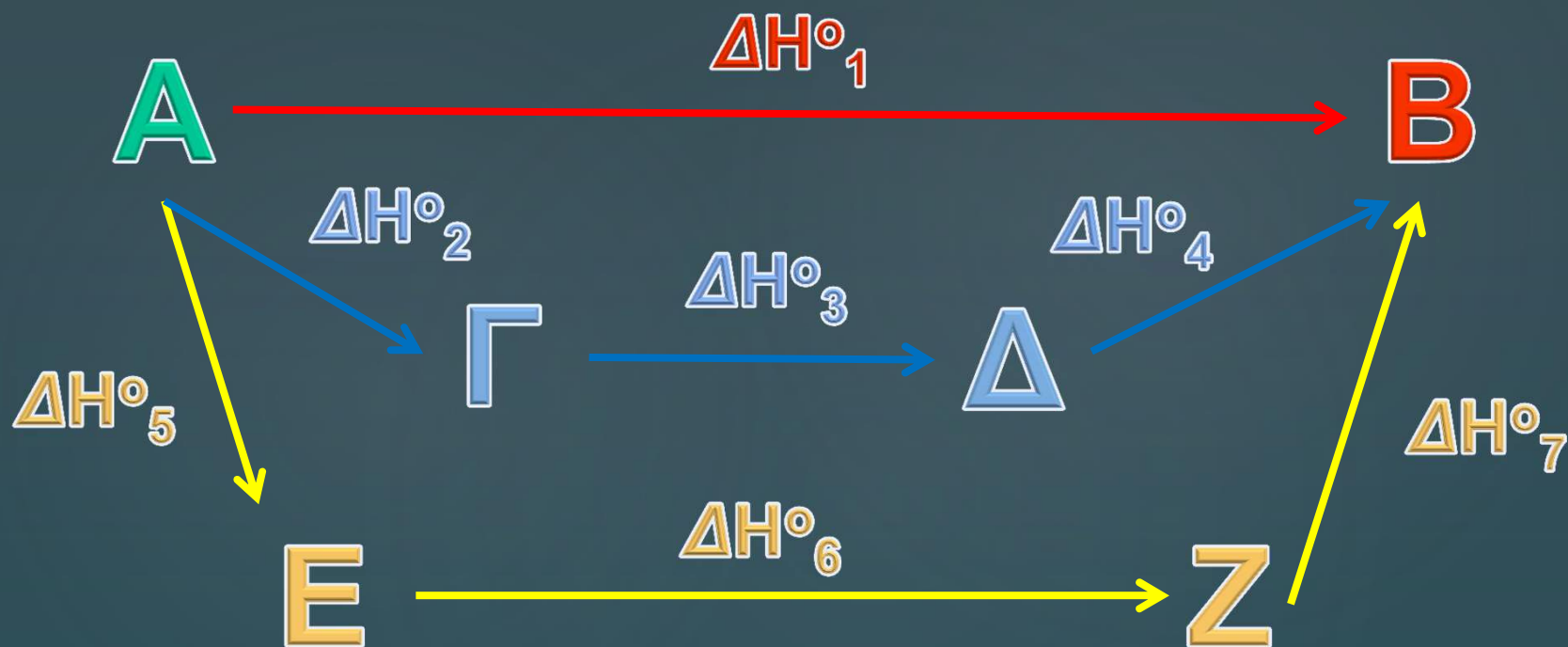
Νόμοι Θερμοχημείας

Νόμος του Hess (1840)

Το ποσό της θερμότητας που **εκλύεται ή απορροφάται** σε μια χημική αντίδραση **είναι το ίδιο** είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο. Είτα σε περισσότερα στάδια.

Νόμοι Θερμοχημείας

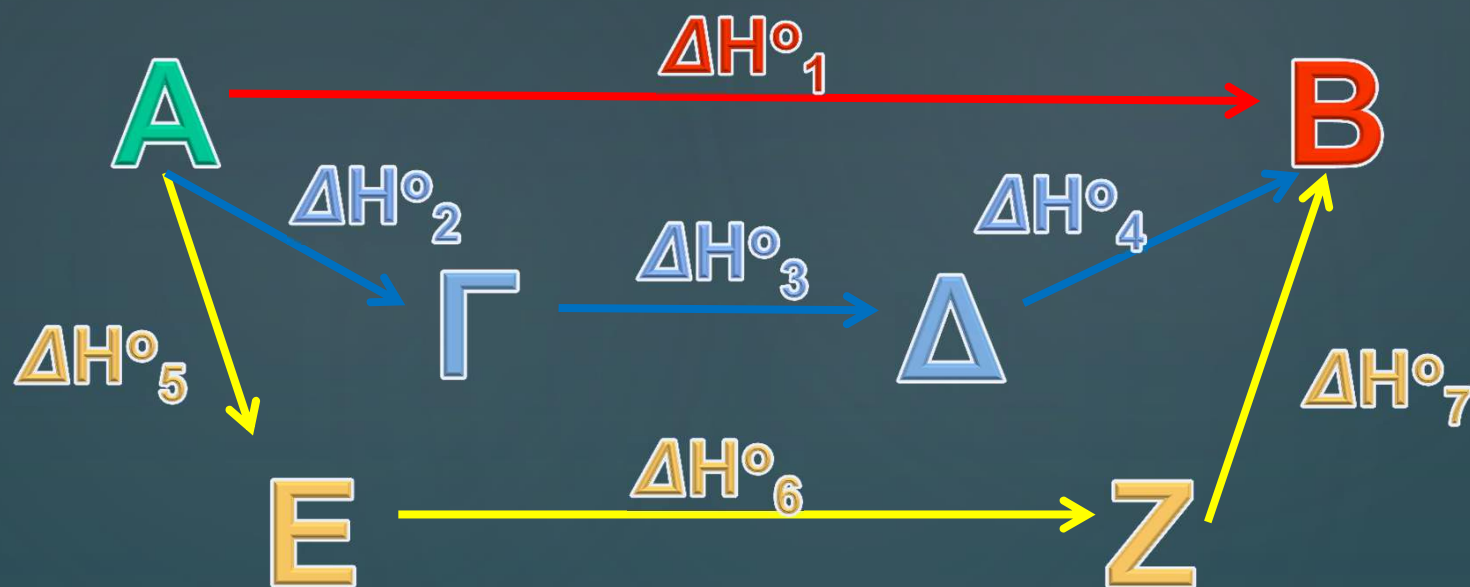
Νόμος του Hess



Νόμοι Θερμοχημείας

Νόμος του Hess

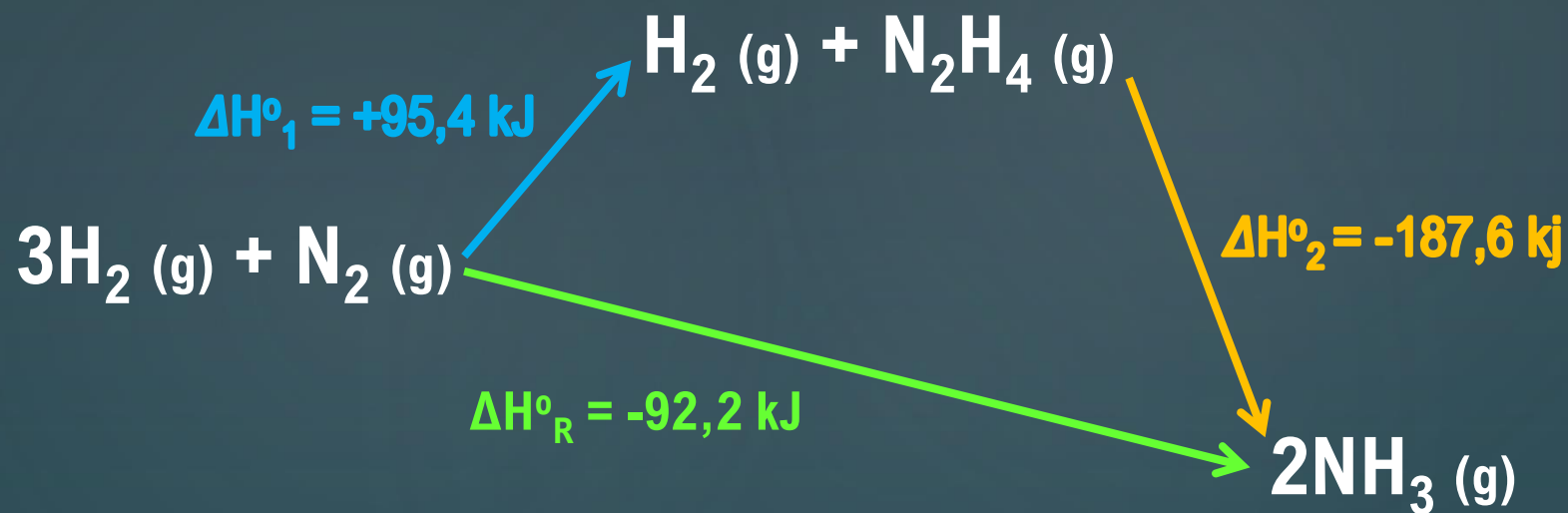
$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 = \Delta H^\circ_5 + \Delta H^\circ_6 + \Delta H^\circ_7$$



Νόμοι Θερμοχημείας

Νόμος του Hess - Παράδειγμα

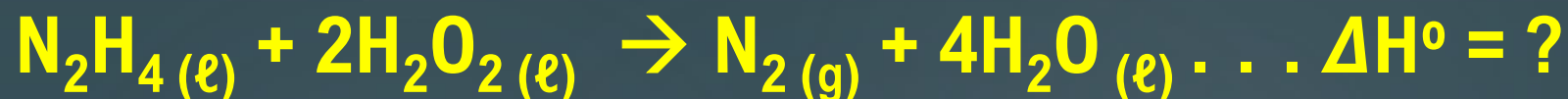
Παράδειγμα: η Σύνθεση της Αμμωνίας $\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2$



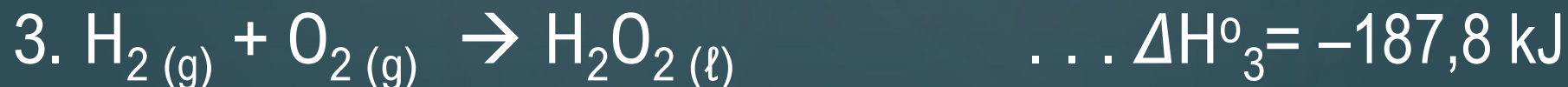
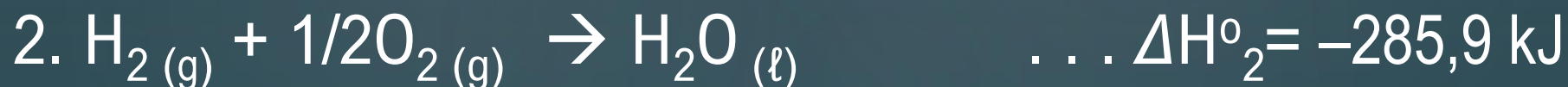
Νόμοι Θερμοχημείας

Νόμος του Hess – Παράδειγμα Εφαρμογής

Υδραζίνη N_2H_4

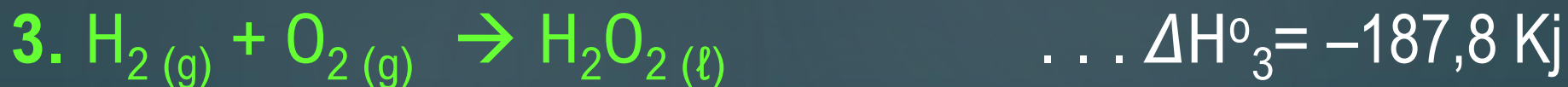
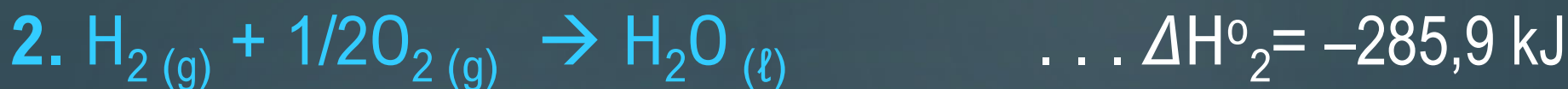
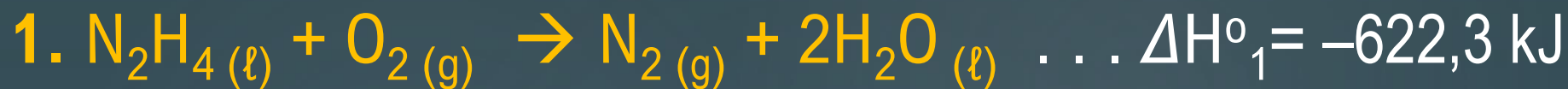
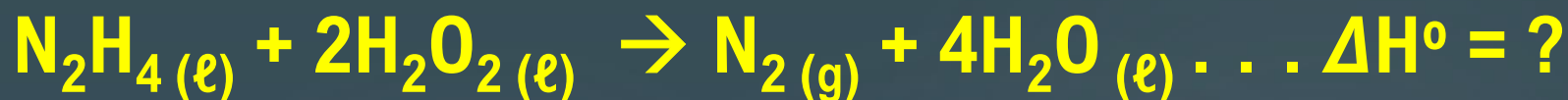


Δίνονται οι ΔH° των εξής αντιδράσεων



Νόμοι Θερμοχημείας

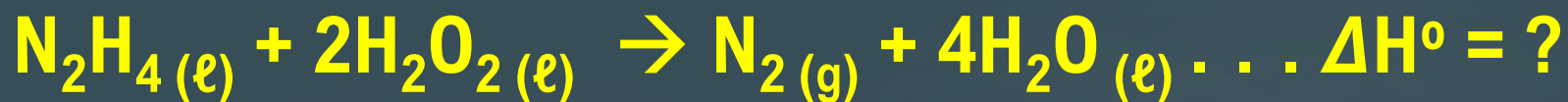
Νόμος του Hess – Παράδειγμα Εφαρμογής



Για να σχηματίσουμε την **αρχική αντίδραση** από τις επιμέρους αντιδράσεις (1), (2) και (3), θα πρέπει . . .

Νόμοι Θερμοχημείας

Νόμος του Hess – Παράδειγμα Εφαρμογής



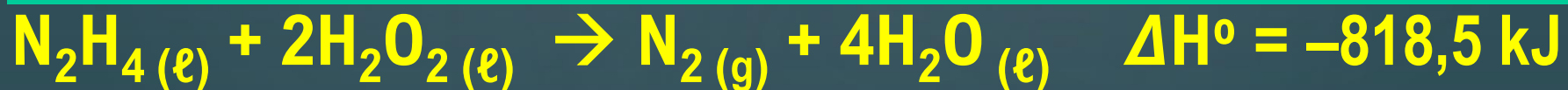
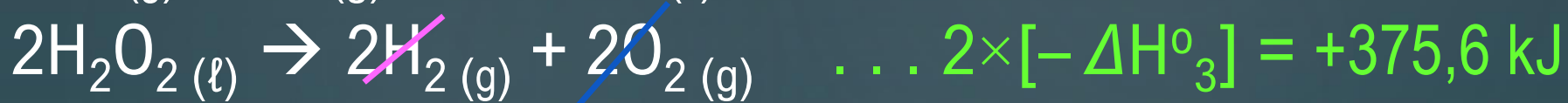
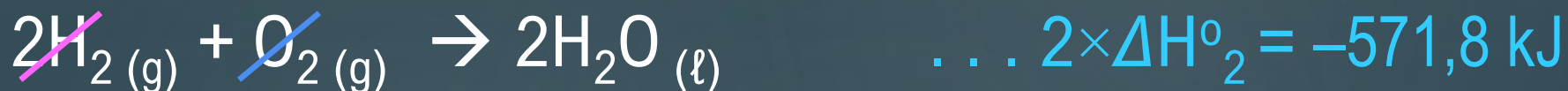
... να διπλασιάσουμε την (2) και να την προσθέσουμε στην (1). Επίσης θα πρέπει να διπλασιάσουμε την αντίστροφη αντίδραση της (3) και να την προσθέσουμε στο προηγούμενο άθροισμα:

$$(1) + 2 \times (2) + 2 \times (-3)$$

Νόμοι Θερμοχημείας

Νόμος του Hess

... $\Delta H^\circ = ?$ Υπολογίζουμε:



Νόμοι Θερμοχημείας

Καλό διάβασμα και καλή συνέχεια . . .



Θερμοχημεία ΤΕΛΟΣ

Κ ΜΑΛΛΑΣ MSc ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΕ-85.