

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

- **Θερμοχημεία**: κλάδος της χημείας που μελετά τις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν μια χημική αντίδραση

→ Για να σπάσει ένας δεσμός απαιτείται ενέργεια.
→ Όταν δημιουργείται ένας δεσμός αποδίδεται ενέργεια.

- **Ενθαλπία (H)** μιας ουσίας :
το ενεργειακό περιεχόμενο της ουσίας
το οποίο οφείλεται :
 - (Εκινήσιμη) - στην κίνηση ατόμων, μορίων, ηλεκτρονίων
 - (Εξουαμική) - στις ελκυστικές δυνάμεις μεταξύ ατόμων, μορίων, υποατομικών σωματιδίων.

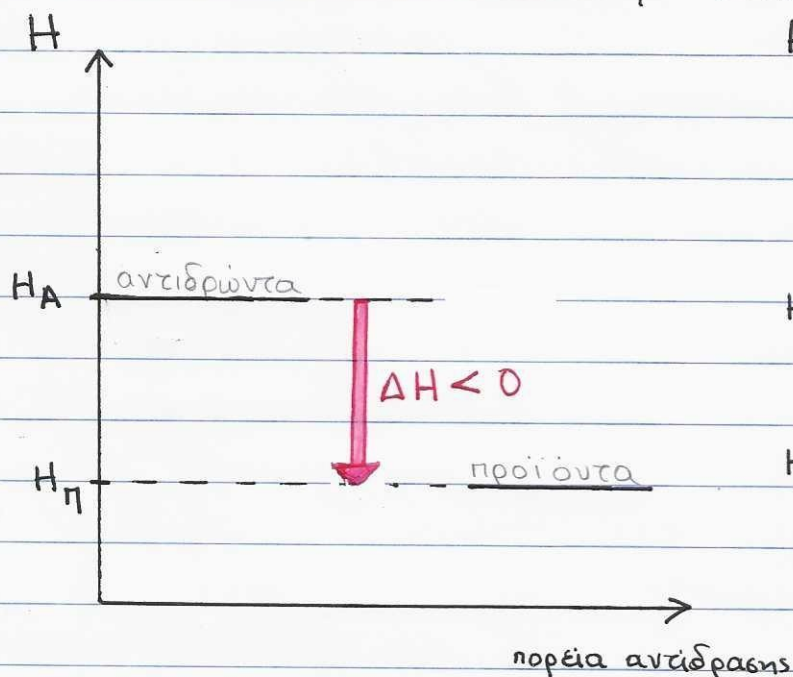
* Η ενθαλπία (H) ενός συστήματος δεν μπορεί να μετρηθεί.

* Η μεταβολή ενθαλπίας ($\Delta H = H_{\text{τελ.}} - H_{\text{αρχ.}}$) που συμβαίνει κατά τη διάρκεια ενός φαινομένου (φυσικού ή χημικού) μπορεί να μετρηθεί.

- **Εξώθερμη** αντίδραση : εκλύει (ελευθερώνει, αποδίδει) ενέργεια στο περιβάλλον υπό μορφή θερμότητας
π.χ. καύσεις, εξουδετερώσεις
- **Ενδόθερμη** αντίδραση : απορροφά (καταναλώνει, προβάλλει) ενέργεια από το περιβάλλον υπό μορφή θερμότητας.
π.χ. λουτσιδοί

• Ενεργειακά διαγράμματα:

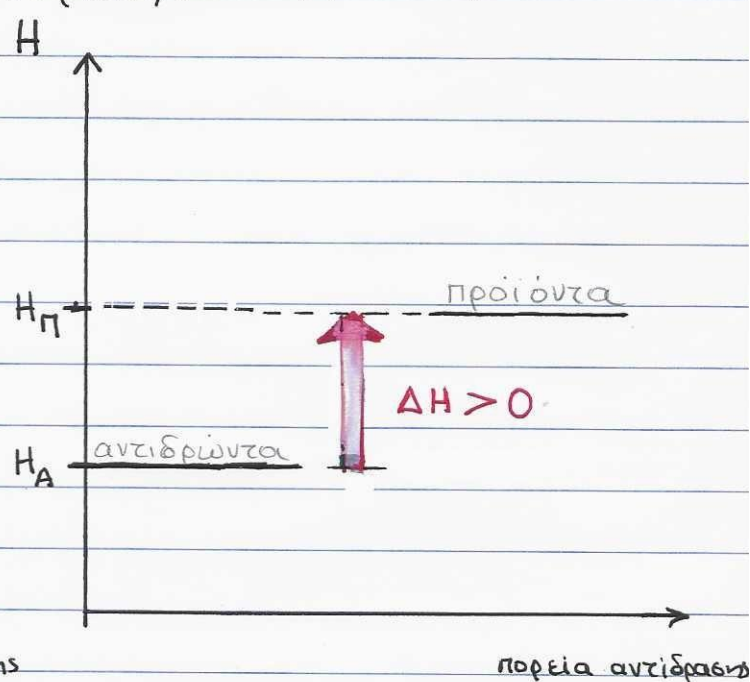
Έστω η αντίδραση: $A \rightarrow \Pi$



ΕΞΟΘΕΡΜΗ

$$H_A > H_{\Pi}$$

$$\Delta H = H_{\Pi} - H_A < 0$$



ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ

$$H_A < H_{\Pi}$$

$$\Delta H = H_{\Pi} - H_A > 0$$

Μεταβολή ενθαλπίας ή ενθαλπία αντίδρασης (ΔH):

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

για ορισμένες συνθήκες πίεσης & θερμοκρασίας.

Έστω η αντίδραση: $aA + bB \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$

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

$$\Rightarrow \Delta H = (\gamma \cdot H_{\Gamma} + \delta \cdot H_{\Delta}) - (a \cdot H_A + b \cdot H_B)$$

Μονάδες μέτρησης:

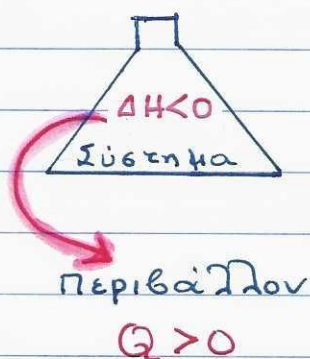
cal (Kcal : θερμίδες), J (KJ)

$$1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ KJ}$$

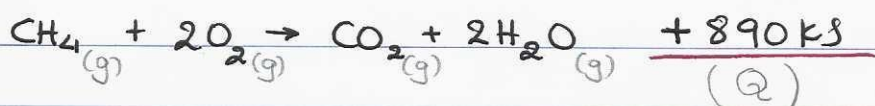
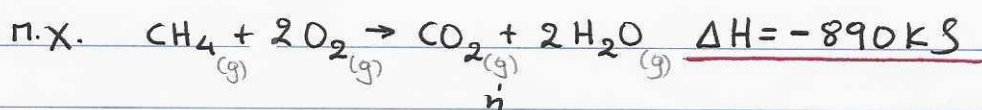
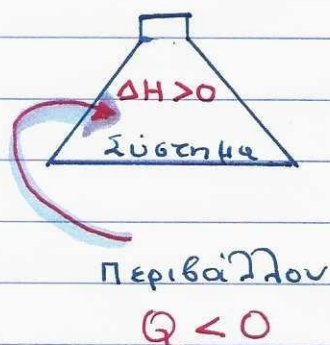
• **Θερμοχημική εξίσωση :**

η χημική εξίσωση (δηλ. ο συμβολισμός της χημικής αντίδρασης με χημικούς τύπους) στο 2^ο μέλος της οποίας αναγράφεται η θερμική μεταβολή (ΔH ή Q) που συνοδεύει την αντίδραση.

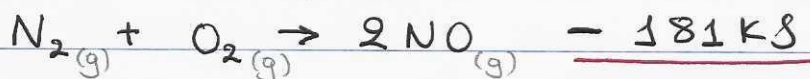
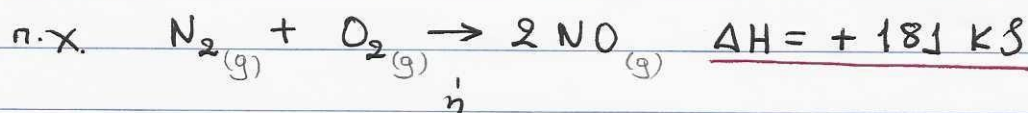
ΕΞΟΘΕΡΜΗ



ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ



ΕΞΟΘΕΡΜΗ



ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ

ΠΡΟΣΟΧΗ !

* Στις εξώθερμες αντιδράσεις η θερμοκρασία του συστήματος (αντιδρώντα - προϊόντα) μειώνεται, ενώ του περιβάλλοντος (π.χ. διάλυμα, τοιχώματα δοχείου...) αυξάνεται.

* Στις ενδόθερμες αντιδράσεις η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνεται, ενώ του περιβάλλοντος μειώνεται.

- Η μεταβολή ενθαλπίας (ΔH) μιας αντίδρασης εξαρτάται:

α) από τη φύση των αντιδρώντων :

π.χ



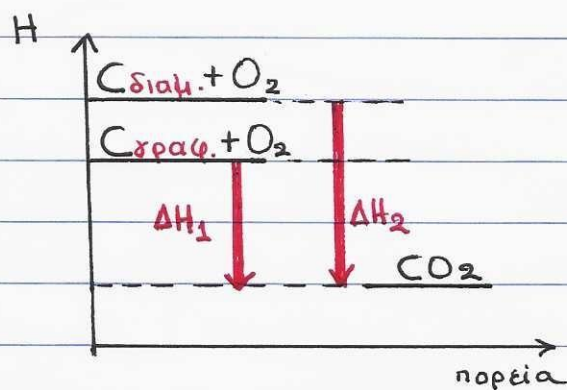
- Με δεδομένο ότι η πιο σταθερή (αλλοτροπική) μορφή του C είναι ο γραφίτης, να συζητήσετε τις ενθαλπίες ΔH_1 κ' ΔH_2 .

1^{ος} τρόπος: Μέσω του ορισμού $\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$:
Αφού η σταθερότερη μορφή του C είναι ο γραφίτης
 $H_{\text{γραφίτης}} < H_{\text{διαμάντι}}$ ①

ενώ για κάθε αντίδραση ισχύει:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_1 &= H_{CO_2} - H_{O_2} - H_{\text{γραφίτης}} \\ \Delta H_2 &= H_{CO_2} - H_{O_2} - H_{\text{διαμάντι}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta H_1 > \Delta H_2 \quad (\text{αρνητικές τιμές})$$

2^{ος} τρόπος: Μέσω ενεργειακού διαγράμματος (υοίνου):



Αφού $H_{\text{γραφίτης}} < H_{\text{διαμάντι}}$
πιο σταθερή μορφή C
παρατηρώ ότι:
 $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$

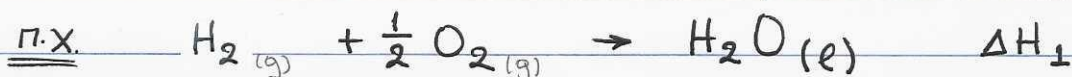
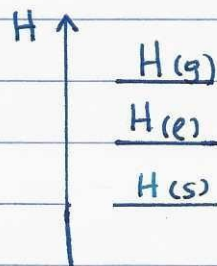
Όμως οι μάρκες είναι εξώθερμες ($\Delta H_1 < 0$, $\Delta H_2 < 0$)
οπότε θα ισχύει: $\Delta H_1 > \Delta H_2$ (αρνητικές τιμές)

- ή
- Με δεδομένο ότι $\Delta H_1 > \Delta H_2$ (ή $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$) να εξηγήσετε ποια είναι η πιο σταθερή μορφή του C.

β) από τη φυσική κατάσταση αντιδρώντων ε' προϊόντων

ΓΕΝΙΚΑ ισχύει:
(για τις 3 φυσικές
καταστάσεις μιας ουσίας)

$$H_{(s)} < H_{(l)} < H_{(g)}$$



Να συζητήσετε τις ενθαλπίες ΔH_1 ε' ΔH_2 (P, T: ίδιες)

1^{ος} τρόπος:

Μέσω του ορισμού $\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$

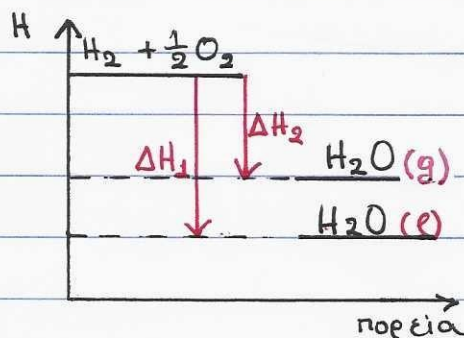
Αφού $H_{H_2O(g)} > H_{H_2O(l)} \quad \textcircled{1}$

και

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_1 &= H_{H_2O(l)} - H_{H_2} - H_{O_2} \\ \Delta H_2 &= H_{H_2O(g)} - H_{H_2} - H_{O_2} \end{aligned} \right\} \textcircled{1} \quad \begin{aligned} &\Delta H_2 > \Delta H_1 \\ &(\text{αρνητικές τιμές}) \end{aligned}$$

2^{ος} τρόπος:

Μέσω (μοινού) ενεργειακού διαγράμματος:



Αφού: $H_{H_2O(g)} > H_{H_2O(l)}$

παρατηρώ ότι:

$$|\Delta H_1| > |\Delta H_2|$$

και αφού η καύση του H_2 είναι
εξώθερμη αντίδραση ($\Delta H_1, \Delta H_2 < 0$)

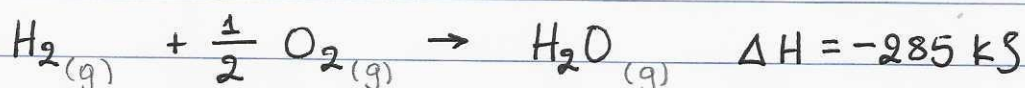
Θα ισχύει: $\Delta H_1 < \Delta H_2$ (αρνητικές τιμές)

* Πράγματι, ένα μέρος της θερμότητας που εμπίπτει για το σχηματισμό του $H_2O_{(l)}$ απορροφάται κατά την εξάτμιση του νερού ($l \rightarrow g$). Έτσι τελικά εμπίπτει μικρότερο ποσό Q για το σχηματισμό του $H_2O_{(g)}$.

γ) από τις ευνθήμες πίεσης (P) και θερμοκρασίας (T) κατά τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση.

δ) από τους ευντελεστές (ή mol) αντιδρώντων & προϊόντων στη χημική εξίσωση

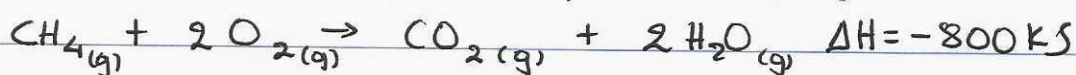
π.χ.



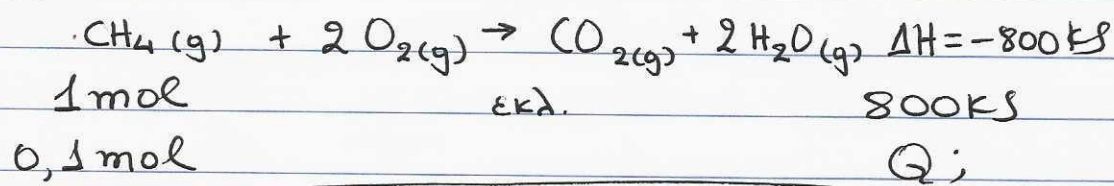
⇒ Συνέπεια για τις αδειήσεις:

- Πολλαπλασιάζοντας μια χημική εξίσωση με έναν αριθμό (πολ/βμός ευντελεστών) πολλαπλασιάζεται και η ΔH με τον ίδιο αριθμό.
- Το ποσό θερμότητας που εμλύεται ή απορροφάται κάθε φορά είναι ανάλογο της ποσότητας που αντιδρά ή που παράγεται (δηλ. ΔH ή Q συμμετέχει στους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς).

π.χ. Πόση θερμότητα εμλύεται κατά την καύση 0,1 mol CH_4 , όταν δίνεται η θερμοχημική εξίσωση:



Λύση:



$$Q = 800 \cdot 0,1 = \underline{\underline{80 \text{ kJ}}}$$

Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης (ΔH°):
είναι το ΔH της αντίδρασης όταν οι Χανταδρώντων
και Ηπροϊόντων αναίχονται σε πρότυπες συνθήκες
Πρότυπες συνθήκες (ή πρότυπη κατάσταση):

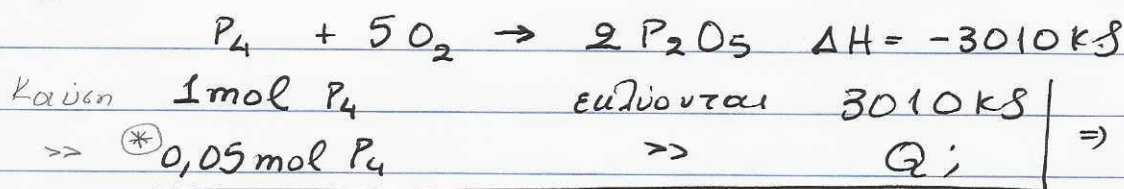
- $P = 1 \text{ atm}$
- $\theta = 25^\circ \text{C}$ (ή 298 K)
- $C = 1 \text{ M}$ (για διαλύματα)

⊛ Το ποσό θερμότητας που εμλύεται ή απορροφάται
σε μια αντίδραση είναι ΑΝΑΛΟΓΟ ΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ
που αντιδρά ή παράγεται.

π.χ. (Άσκηση 15, 6η βιβλ. σελ 63)

Πόση θερμότητα εμλύεται κατά την καύση $6,2 \text{ g P}_4$;
Δίνεται: $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5 \quad \Delta H = -3010 \text{ kJ}$

Λύση:



$$\Rightarrow Q = 0,05 \cdot 3010 \Rightarrow \underline{\underline{Q = 150,5 \text{ kJ}}}$$

$$\textcircled{*} \text{ Για το } \text{P}_4 : n = \frac{m}{M_r} \Rightarrow n = \frac{6,2}{4 \cdot 31} \Rightarrow n = 0,05 \text{ mol P}_4$$

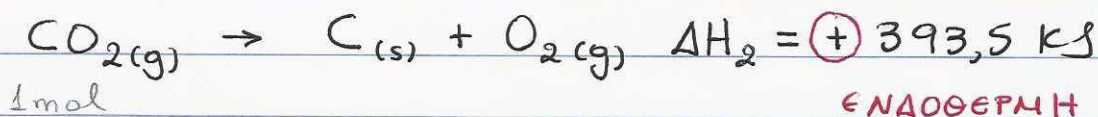
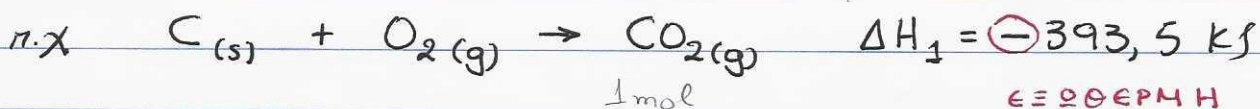
ΝΟΜΟΙ ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑΣ

① Νόμος (ή αρχή) Lavoisier - Laplace
(είναι συνέπεια της διατήρησης της ενέργειας)

* Το ποσό θερμότητας που εμλύεται (ή απορροφάται) κατά τη σύνθεση 1 mol μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία είναι ίσο με το ποσό θερμότητας που απορροφάται (ή εμλύεται) κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας ένωσης στα συστατικά της στοιχεία.

* Αν κατά τον σχηματισμό 1 mol μιας ουσίας παρατηρείται μεταβολή ενθαλπίας ΔH_1 , κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας ουσίας στα στοιχεία της παρατηρείται μεταβολή ενθαλπίας $\Delta H_2 = -\Delta H_1$

⇒ Συνέπεια του νόμου L-L (ή χρήση στις αλυσίδες)
Αντιστρέφοντας μια θερμοχημική εξίσωση αλλάζουμε μόνο το πρόσημο της ΔH αυτής.



② Νόμος του Hess
(είναι συνέπεια του 1^{ου} θερμοδυναμικού νόμου)

* Το ποσό θερμότητας που εμλύεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση είναι το ίδιο, είτε η

αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο
είτε σε περισσότερα στάδια.

* Γενίκευση του νόμου του Hess

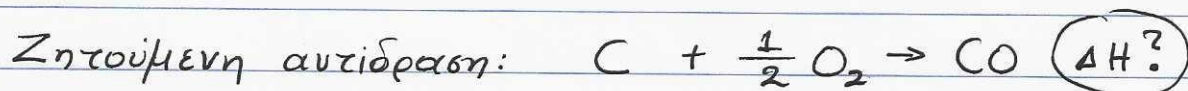
(ή αξίωμα αρχικής και τελικής κατάστασης)

Το ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση ενός χημικού συστήματος από μια καθορισμένη αρχική σε μια καθορισμένη τελική κατάσταση είναι ανεξάρτητο από τα ενδιάμεσα στάδια, με τα οποία μπορεί να γίνει η μετάβαση αυτή.

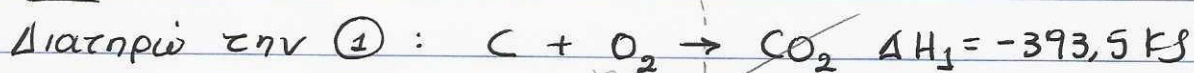
⇒ Συνέπεια του νόμου του Hess (ή χρήση στις ασκήσεις)

Συνδυάζουμε αντιδράσεις με γνωστά ΔH (δηλ. τις αντιστρέφουμε, τις πολ/βουμε με κάποιο συντελεστή) ώστε να τις εμφανίσουμε ως ενδιάμεσα στάδια που όταν προσθέσουμε κατά μέλη θα προκύψει η αντίδραση της οποίας ζητάμε το ΔH .

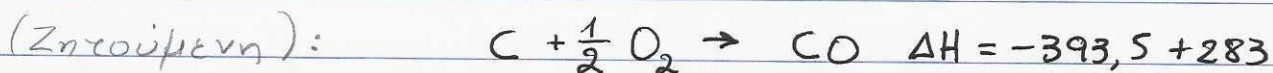
π.χ. Δεδομένες θερμοχημικές εξισώσεις:



Αν:

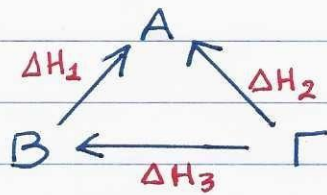


προσθέτω κατά μέλη $\oplus$



→ Θερμοχημικοί κύκλοι (νόμος του Hess)

π.χ. 1

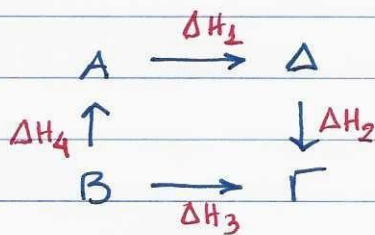


$$\Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_1$$

$$\text{ή } \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

1 Θερμοχημικός κύκλος

π.χ. 2

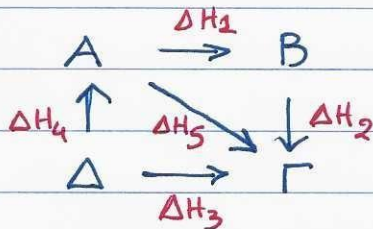


$$\Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\text{ή } \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 = 0$$

1 Θερμοχημικός κύκλος

π.χ. 3



3 Θερμοχημικοί κύκλοι:

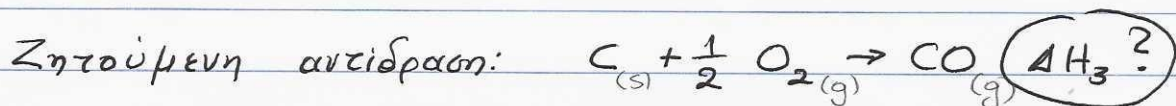
• ΑΒΓ : $\Delta H_5 = \Delta H_1 + \Delta H_2$ ή $\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_5 = 0$

• ΑΓΔ : ή

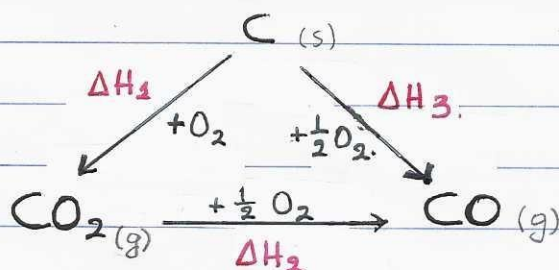
• ΑΒΓΔ : ή

Παράδειγμα 2.4 (βλ. βιβλίο σελ 70)

Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις :

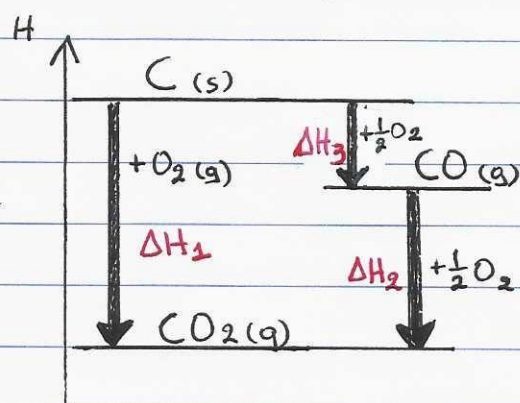


Λύση με θερμοχημικό κύκλο :



Ισχύει: $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ ή $\Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 = 0$
 $\Rightarrow \Delta H_3 = -393,5 - (-283) \Rightarrow \Delta H_3 = -110,5 \text{ kJ}$

Λύση με ενεργειακό (θερμοχημικό) διάγραμμα :

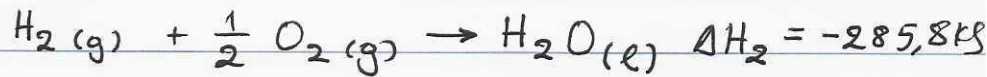


Ισχύει: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

$\Rightarrow -393,5 = -283 + \Delta H_3$

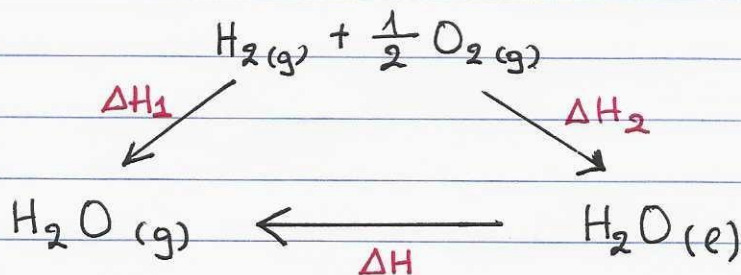
$\Rightarrow \Delta H_3 = -110,5 \text{ kJ}$

π.χ. (εξ. βιβλίο σελ 70)



Ζητούμενη μεταβολή (φυσική): $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (\Delta H?)$

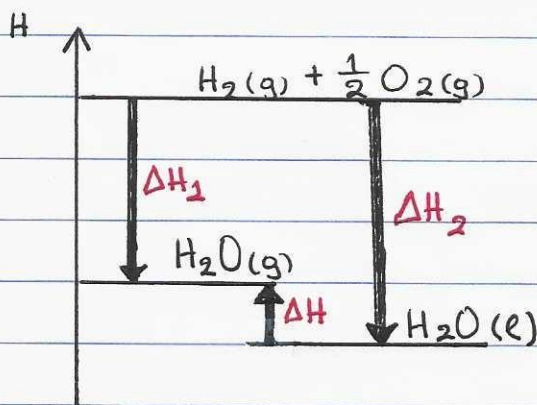
Λύση με θερμοχημικό κύκλο:



Ισχύει: $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ ή $\Delta H - \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

$\Rightarrow \Delta H = -241,8 - (-285,8) \Rightarrow \underline{\underline{\Delta H = +44 \text{ kJ}}}$

Λύση με ενεργειακό (θερμοχημικό) διάγραμμα:



Ισχύει:

$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$

$\Rightarrow \underline{\underline{\Delta H = +44 \text{ kJ}}}$

Ασκήσεις σχολικού βιβλίου (επὶς νῦν):

11 (όχι), 12 (όχι), 13, 15, 17, 18 (+θερμοχημικές εξισώσεις)

19 (+ >> >>)

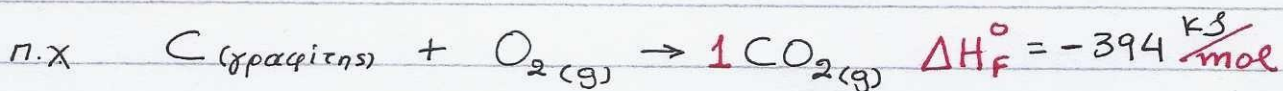
29, 30, 31, 34, 35, 36, 40 (+ >> >>)

41 (+ >> >>)

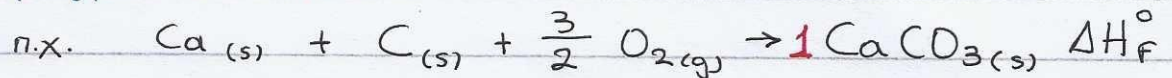
Περιπτώσεις πρότυπης ενθαλπίας (ΔH°):

• Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (ΔH_f°):

μίας ένωσης, είναι η μεταβολή ενθαλπίας κατά τον σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπη κατάσταση. (25°C , 1 atm)



* Η αντίδραση σχηματισμού μίας ένωσης είναι "θεωρητική" αντίδραση καθώς τις περισσότερες φορές δεν γίνεται στην πραγματικότητα.



* Η ΔH_f° των στοιχείων στην πιο σταθερή τους μορφή θεωρείται ίση με μηδέν.

π.χ. $\Delta H_f^\circ (\text{γραφίτη}) = 0$ ενώ $\Delta H_f^\circ (\text{διαμάντι}) \neq 0$
αφού ο γραφίτης είναι η πιο σταθερή μορφή του C.

* Η τιμή ΔH° μιας αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί με βάση τις ΔH_f° των ενώσεων που συμμετέχουν.

π.χ. Για την αντίδραση:



ισχύει:

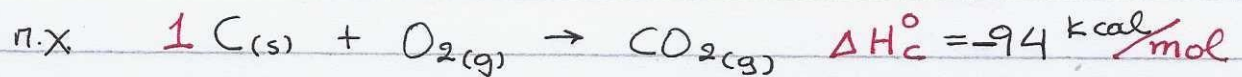
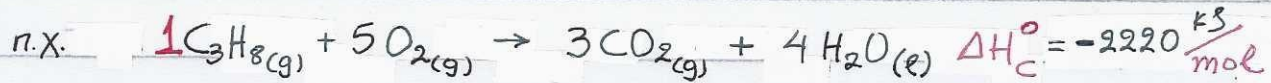
$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{N}_2) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{HCl}) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{NH}_3) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{Cl}_2)$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = 6 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{HCl}) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{NH}_3)$$

ΓΕΝΙΚΑ:

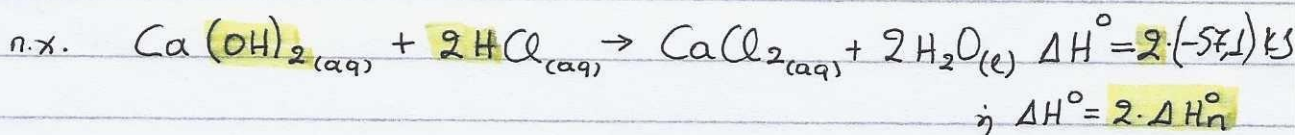
$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{προϊόντων}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{αντιδρώντων})$$

- Πρότυπη ενθαλπία καύσης (ΔH_c°) μιας ουσίας είναι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol της ουσίας, σε πρότυπη κατάσταση.



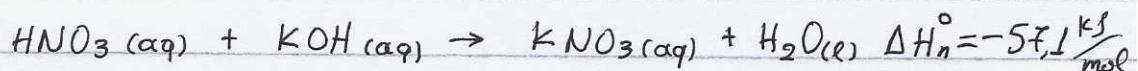
- * Η καύση μιας ουσίας είναι εξώθερμη δηλ. $\Delta H_c^\circ < 0$

- Πρότυπη ενθαλπία εξουδετέρωσης (ΔH_n°) είναι η μεταβολή ενθαλπίας κατά την πλήρη εξουδετέρωση (σε αραιό υδατικό διάλυμα) 1 mol H^+ ενός οξέος με μια βάση ή 1 mol OH^- μιας βάσης μ' ένα οξύ, σε πρότυπη κατάσταση.

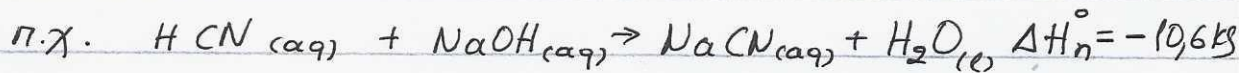


- * Η εξουδετέρωση είναι εξώθερμη δηλ. $\Delta H_n^\circ < 0$

- * Κατά την εξουδετέρωση ικχυρού οξέος με ιχυρή βάση, η τιμή ΔH_n° είναι περίπου σταθερή ($\Delta H_n^\circ \approx 57,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) (ανεξάρτητη απ' το είδος του οξέος ή της βάσης).



* Ενώ, κατά την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση ή ασθενούς βάσης από ισχυρό οξύ ένα μέρος της ενέργειας που εκλύεται δαπανάται για τον ιοντισμό του ασθενούς η/επιτρολύτη.
Οπότε $|\Delta H_n^\circ| < 57,1 \text{ kJ}$ ή $\Delta H_n^\circ > -57,1 \text{ kJ}$



ΠΛΑΝΟ ΚΑΤΗΓΟΡΙΩΝ

ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑΣ

- ποσότητα
(1) μίας ουσίας
που αντιδρά

είναι καθαρή $\Rightarrow$ **ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ**

έχει προσμίξεις $\Rightarrow$ "καθαρότητα":
(% $\frac{w}{w}$ περιεκτικότητα σε καθ. ουσία)
 $\Rightarrow$ **ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ** μόνο
με την ποσότητα της καθαρής
ουσίας που αντιδρά.

- (2) δύο ουσίες
(ή περισσότερες)

αντιδρούν μεταξύ τους
 $\Rightarrow$ **ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΕΡΙΣΣΕΙΑΣ**
 $\Rightarrow$ **ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ** μόνο
με την ποσότητα της ουσίας
που αντιδρά πλήρως.
(όχι με αυτή που περισεύει).

αντιδρούν με κοινό 3^ο σώμα
 $\Rightarrow$ **ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ** χωριστά
σε καθαρή αντίδραση
(Συνήθως ζητάμε τη σύσταση του
αρχικού μίγματος, οπότε δημιουργούμε
σύστημα 2 εξισώσεων με 2 αγνώστους
και το λύνουμε).

- Νόμος του Hess

- Μίγμα διαφορετικών προϊόντων αή τα ίδια αντιδρώντα
 $\Rightarrow$ **ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ** χωριστά σε καθαρή αντίδραση
(Συνήθως σύστημα 2 εξισώσεων με 2 αγνώστους κ' λύνουμε)