

Ανάλυση Τροφίμων

Ενότητα 3: Θερμοχημεία – Χημική Ενέργεια

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής



Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Ακαδημαϊκό Έτος
2019 - 2020

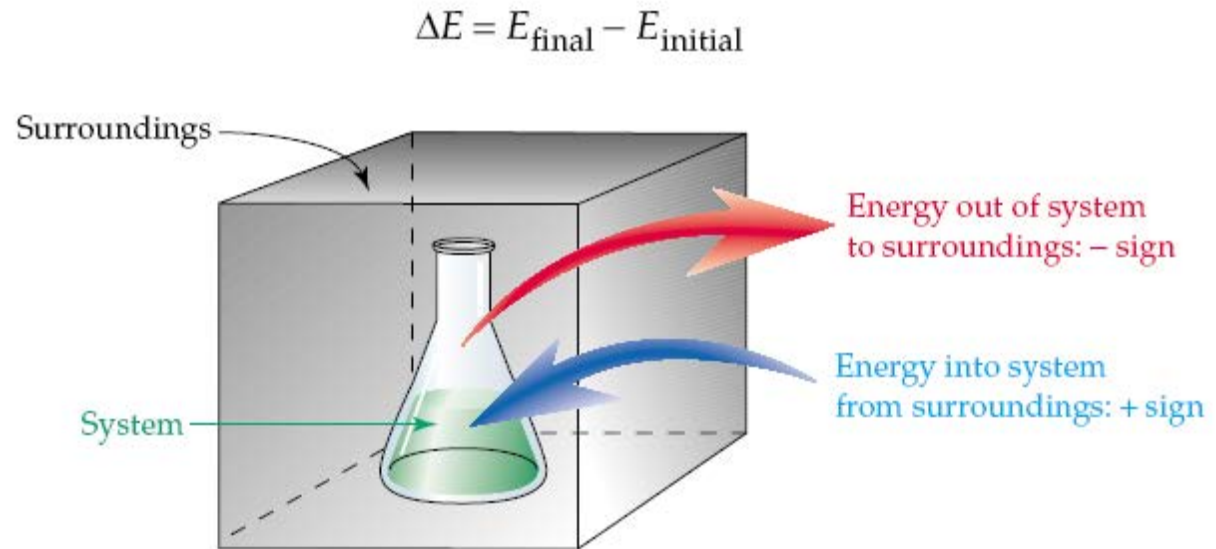
Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής

Εσωτερική Ενέργεια & Καταστατικές Συναρτήσεις

1^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής: Η συνολική εσωτερική ενέργεια (E) ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή.

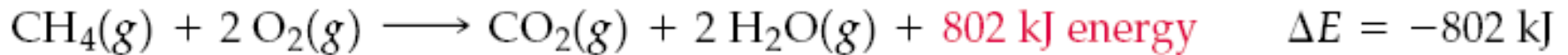
Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος ονομάζεται *μεταβολή ενέργειας* (ΔE). Η μεταβολή ενέργειας αντιπροσωπεύει τη διαφορά στην εσωτερική ενέργεια μεταξύ της τελικής και της αρχικής κατάστασης ενός συστήματος.



Εσωτερική Ενέργεια & Καταστατικές Συναρτήσεις

Οποιαδήποτε ενέργεια ρέει από το σύστημα προς το περιβάλλον έχει αρνητικό πρόσημο, γιατί το σύστημα την χάνει.

Αντιθέτως, οποιαδήποτε ενέργεια ρέει από το περιβάλλον προς το σύστημα έχει θετικό πρόσημο, γιατί το σύστημα την κερδίζει.



Η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι τα προϊόντα έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα αντιδρώντα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη αυτή ποσότητα ενέργειας απελευθερώνεται όταν αντιδράσουν 2 mol O₂ με 1 mol CH₄.

Εσωτερική Ενέργεια & Καταστατικές Συναρτήσεις

Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος ονομάζεται *καταστατική εξίσωση* γιατί η τιμή της εξαρτάται μόνο από την παρούσα κατάσταση του συστήματος.

Καταστατική εξίσωση: Είναι μια εξίσωση (ή ιδιότητα) της οποίας η τιμή εξαρτάται μόνο από την παρούσα κατάσταση του συστήματος και όχι από την οδό που χρησιμοποιήθηκε για να φτάσει το σύστημα στην παρούσα κατάσταση.

Ενέργεια & Ενθαλπία

Για μια χημική αντίδραση που πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση, η μεταβολή θερμότητας συμβολίζεται ως ΔH και ονομάζεται **θερμότητα αντίδρασης** ή **μεταβολή ενθαλπίας** της αντίδρασης.

Μόνο η μεταβολή ενθαλπίας είναι σημαντική για μια αντίδραση, δηλαδή:

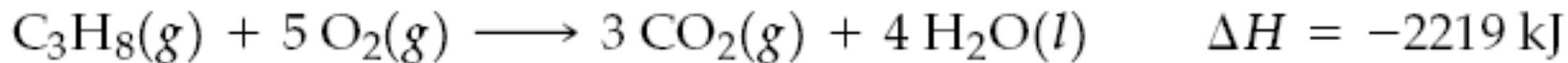
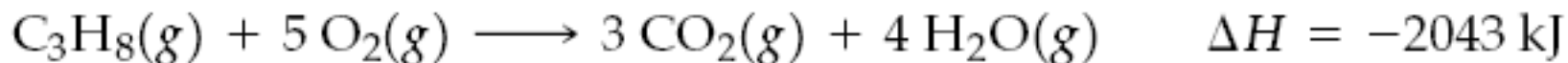
$$\Delta H = H_{\text{products}} - H_{\text{reactants}}$$

Στις χημικές αντιδράσεις, η μεταβολή ενθαλπίας (ΔH) είναι σχεδόν ίση με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας (ΔE).

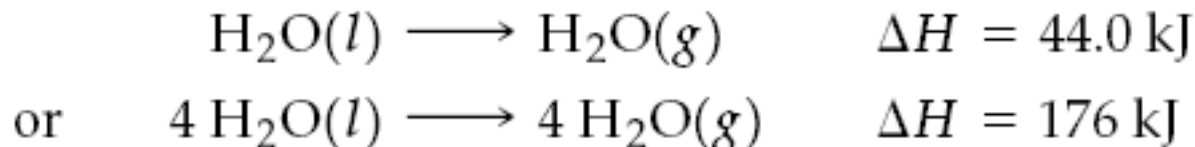
Πρότυπη Θερμοδυναμική Κατάσταση

Η τιμή της μεταβολής ενθαλπίας ΔH είναι η ποσότητα της θερμότητας που απελευθερώνεται ή απορροφάται όταν τα αντιδρώντα μετατρέπονται στα προϊόντα στην ίδια θερμοκρασία και στη σωστή στοιχειομετρία.

Όταν αναφέρεται οποιαδήποτε μεταβολή ενθαλπίας, θα πρέπει να διευκρινίζονται και οι καταστάσεις (στερεό, υγρό ή αέριο) αντιδρώντων και προϊόντων.



Η διαφορά των 176 kJ προκύπτει επειδή η μετατροπή του υγρού νερού σε αέριο απαιτεί ενέργεια.

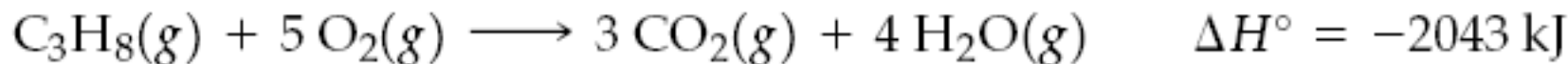


Πρότυπη Θερμοδυναμική Κατάσταση

Όταν αναφέρεται μια μεταβολή ενθαλπίας, επιπρόσθετα με τις καταστάσεις αντιδρώντων/προϊόντων, θα πρέπει να καθορίζονται και η πίεση και η θερμοκρασία.

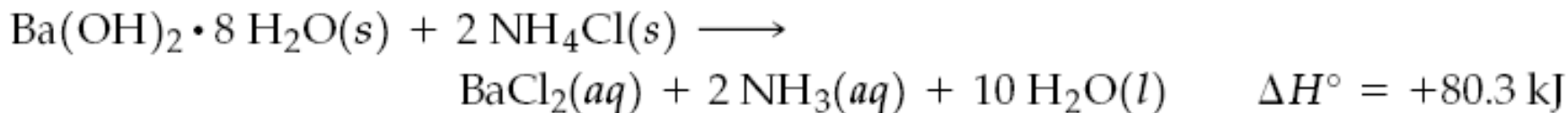
Για να διασφαλιστεί ότι όλες οι μετρήσεις αναφέρονται με τον ίδιο τρόπο, έχει οριστεί ένα σύνολο συνθηκών, το οποίο ονομάζεται **πρότυπη θερμοδυναμική κατάσταση** (πίεση 1 atm, θερμοκρασία 25 °C).

Οι μετρήσεις της μεταβολής ενθαλπίας που γίνονται υπό αυτές τις συνθήκες συμβολίζονται ως ΔH° και η τιμή που προκύπτει ονομάζεται **πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης**.

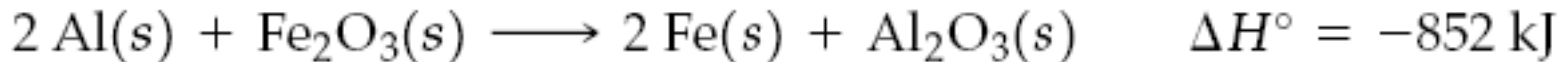


Ενθαλπίες Χημικών Μεταβολών

Η ενθαλπία ή θερμότητα αντίδρασης είναι ένα μέτρο ροής θερμότητας μέσα ή έξω από ένα σύστημα υπό σταθερή πίεση. Εάν τα προϊόντα έχουν περισσότερη ενθαλπία απ' ό,τι τα αντιδρώντα, τότε έχει εισρεύσει θερμότητα από το περιβάλλον μέσα στο σύστημα (+ ΔH). Αυτές οι αντιδράσεις ονομάζονται **ενδόθερμες**.

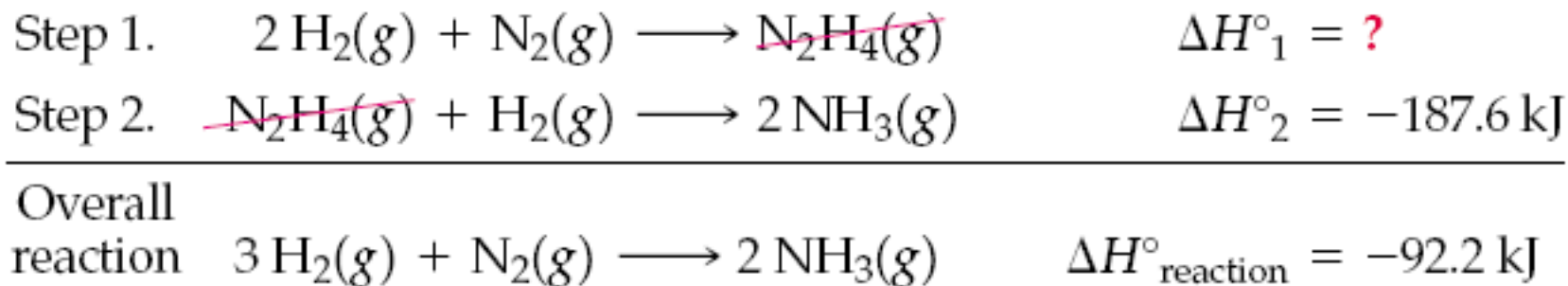


Εάν τα προϊόντα έχουν λιγότερη ενθαλπία απ' ό,τι τα αντιδρώντα, τότε έχει εκρεύσει θερμότητα από το σύστημα στο περιβάλλον (- ΔH). Αυτές οι αντιδράσεις ονομάζονται **εξώθερμες**.



Ο Νόμος του Hess

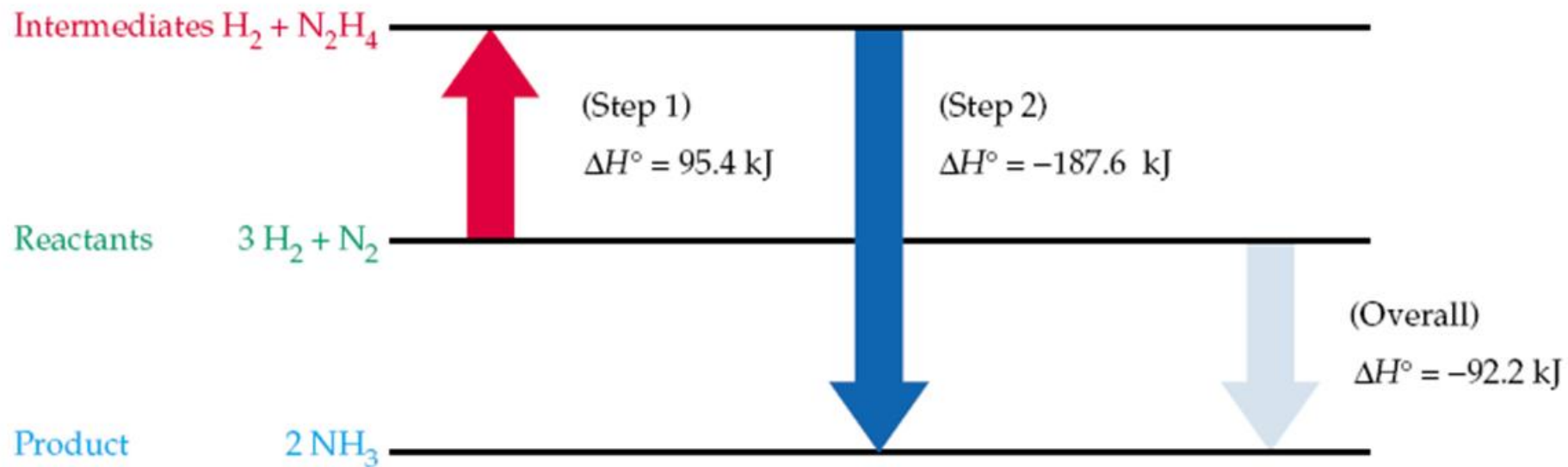
Επειδή η ενθαλπία είναι καταστατική εξίσωση, η ΔH μιας αντίδρασης είναι ίδια, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα, είτε σε περισσότερα βήματα. Έτσι, ο **νόμος του Hess** δηλώνει ότι το άθροισμα των ΔH των ξεχωριστών βημάτων μιας ακολουθίας αντιδράσεων ισούται με τη ΔH της συνολικής αντίδρασης.



$$\text{Since } \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = \Delta H^\circ_{\text{reaction}}$$

$$\text{then } \Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_{\text{reaction}} - \Delta H^\circ_2$$

$$= (-92.2 \text{ kJ}) - (-187.6 \text{ kJ}) = +95.4 \text{ kJ}$$



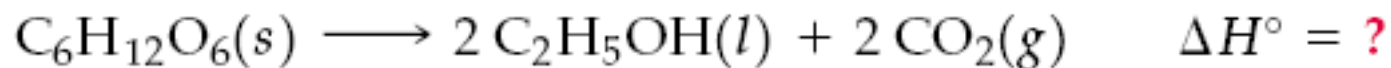
Πρότυπες Ενθαλπίες Σχηματισμού

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (ΔH°_f) ονομάζεται η μεταβολή της ενθαλπίας για τον σχηματισμό 1 mol μιας ουσίας στη πρότυπη κατάσταση της από τα συστατικά στοιχεία της στην πρότυπη κατάστασή τους.

Για κάθε στοιχείο στη σταθερή του μορφή (στερεό, υγρό, αέριο) ισχύει ότι $\Delta H^\circ_f = 0$ kJ. Έτσι, η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού για κάθε χημική αντίδραση βρίσκεται αφαιρώντας το άθροισμα των μεταβολών ενθαλπίας των αντιδρώντων από το άθροισμα μεταβολών ενθαλπίας των προϊόντων.

Κάθε μεταβολή ενθαλπίας θα πρέπει να πολλαπλασιάζεται με τον συντελεστή που υπάρχει στην ισοσταθμισμένη αντίδραση.

$$\Delta H^\circ_{\text{reaction}} = \Delta H^\circ_f(\text{Products}) - \Delta H^\circ_f(\text{Reactants})$$



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [2 \Delta H^\circ_f(\text{Ethanol}) + 2 \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2)] - [\Delta H^\circ_f(\text{Glucose})] \\ &= (2 \text{ mol})(-277.7 \text{ kJ/mol}) + (2 \text{ mol})(-393.5 \text{ kJ/mol}) - (1 \text{ mol})(-1260 \text{ kJ/mol}) \\ &= -82 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Εισαγωγή στην Εντροπία

Η ποσότητα μοριακής αταξίας σ' ένα σύστημα ονομάζεται **εντροπία (S)**. Η εντροπία έχει μονάδες J/K. Όσο μεγαλύτερη είναι η εντροπία, τόσο μεγαλύτερη και η αταξία των σωματιδίων σ' ένα σύστημα.

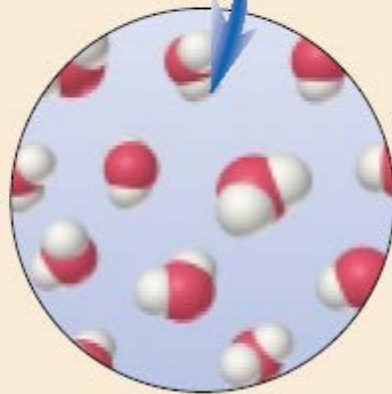
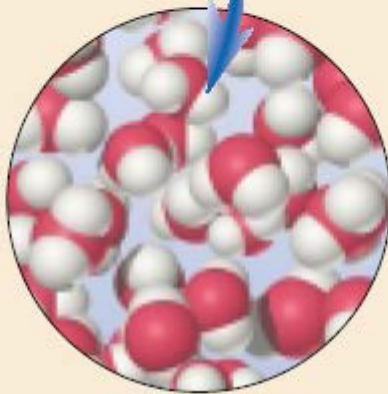
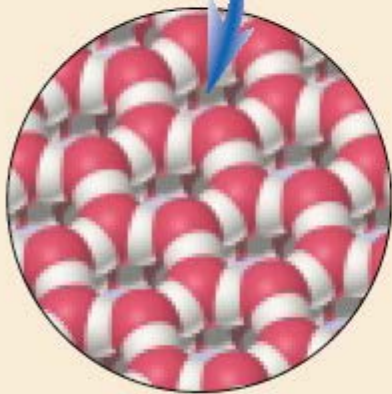
Τα αέρια έχουν υψηλότερη αταξία, άρα και εντροπία από τα υγρά και τα υγρά από τα στερεά.

Η μεταβολή εντροπίας συμβολίζεται ως ΔS . Όταν αυξάνει η αταξία το ΔS έχει θετική τιμή ενώ όταν μειώνεται έχει αρνητική τιμή.

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$$

If ΔS is positive, the system has become more random ($S_{\text{final}} > S_{\text{initial}}$).

If ΔS is negative, the system has become less random ($S_{\text{final}} < S_{\text{initial}}$).



Less disordered,
lower entropy



More disordered,
higher entropy

Εισαγωγή στην Εντροπία

Δύο παράγοντες καθορίζουν τον αυθόρμητισμό μιας χημικής μεταβολής σ' ένα σύστημα: απελευθέρωση ή απορρόφηση ενέργειας (ΔH) και αύξηση ή μείωση της μοριακής αταξίας (ΔS).

Για να διαπιστωθεί πότε μια διεργασία είναι αυθόρμητη, και η ενθαλπία και η εντροπία θα πρέπει να ληφθούν υπόψη.

SPONTANEOUS PROCESS

Favored by decrease in H (negative ΔH)
Favored by increase in S (positive ΔS)

NONSPONTANEOUS PROCESS

Favored by increase in H (positive ΔH)
Favored by decrease in S (negative ΔS)

Εισαγωγή στην Ελεύθερη Ενέργεια

Για να ληφθούν και οι δύο παράγοντες (ΔH , ΔS) υπόψη όταν ορίζεται ο αυθορμητισμός μιας αντίδρασης, έχει οριστεί μια ποσότητα που ονομάζεται μεταβολή ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (ΔG).

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

Η τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας είναι ένα γενικό κριτήριο αυθορμητισμού μιας χημικής διεργασίας.

$\Delta G < 0$ Process is spontaneous

$\Delta G = 0$ Process is at equilibrium—neither spontaneous nor nonspontaneous

$\Delta G > 0$ Process is nonspontaneous

Εισαγωγή στην Ελεύθερη Ενέργεια

Το γεγονός ότι ο παράγοντας $T\Delta S$ στην εξίσωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία υποδηλώνει ότι ο αυθόρμητισμός ορισμένων χημικών διεργασιών εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Μια ενδόθερμη διεργασία, για παράδειγμα, που δεν είναι αυθόρμητη σε χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να συμβεί αυθόρμητα αν η θερμοκρασία αυξηθεί.



Solid water

$$\begin{array}{l} \Delta S^\circ = +22.0 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (\text{Entropy increases}) \\ \Delta H^\circ = +6.01 \text{ kJ}/\text{mol} \quad (\text{Endothermic}) \end{array}$$

Spontaneous above 0°C

$$\begin{array}{l} \Delta S^\circ = -22.0 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad (\text{Entropy decreases}) \\ \Delta H^\circ = -6.01 \text{ kJ}/\text{mol} \quad (\text{Exothermic}) \end{array}$$



Liquid water