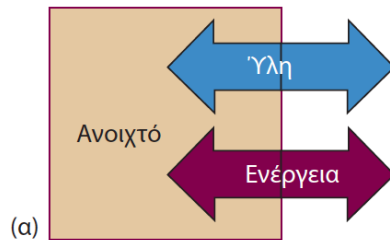


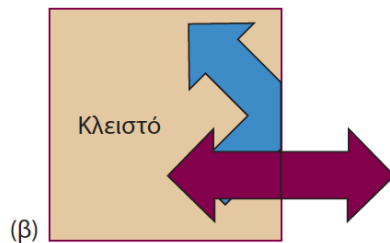
# Ο πρώτος νόμος

- **Σύστημα:** το μέρος του κόσμου που ενδιαφερόμαστε (π.χ. δοχείο αντίδρασης, μια μηχανή, ένα βιολογικό κύτταρο).
- **Περιβάλλον:** η περιοχή του χώρου γύρω από το σύστημα.

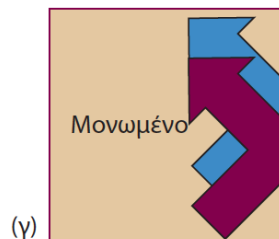
## Είδη συστημάτων



Ανταλλαγή ύλης και ενέργειας με το περιβάλλον



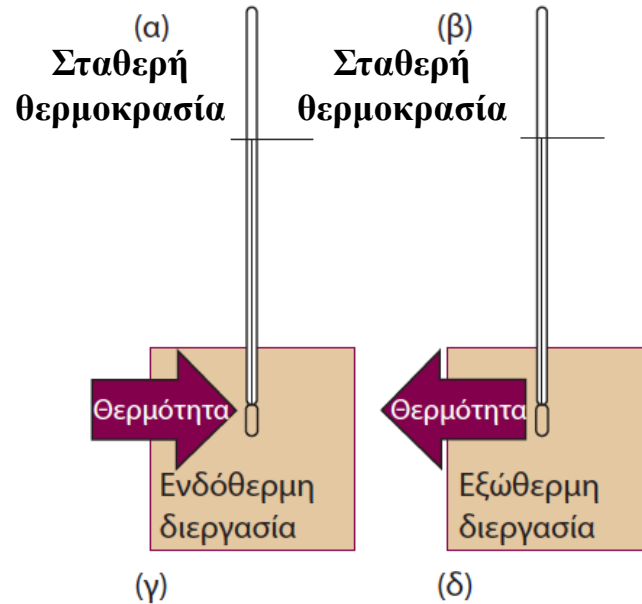
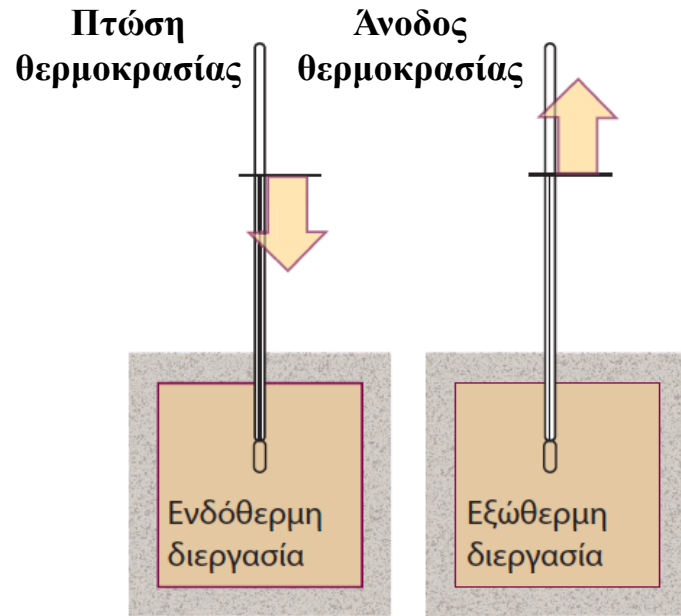
Ανταλλαγή ενέργειας αλλά όχι ύλης με το περιβάλλον (π.χ. μεταφορά θερμότητας)



Δεν υπάρχει ανταλλαγή ενέργειας και ύλης με το περιβάλλον

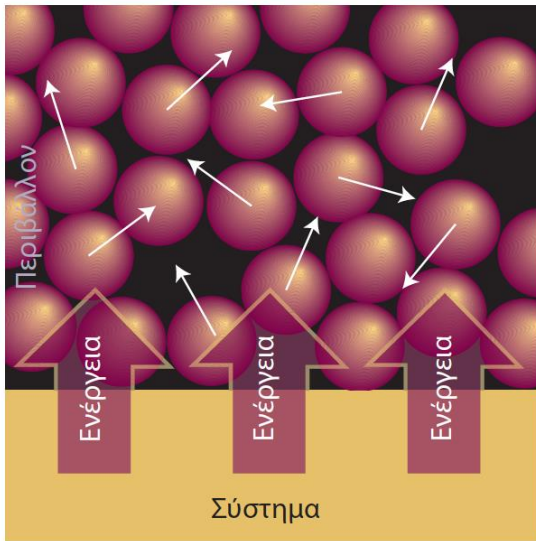
- **Έργο:** Εκτελείται όταν επιτυγχάνεται κίνηση ενάντια σε μια αντιτιθέμενη δύναμη (π.χ. η ανύψωση ενός βάρους ενάντια στη βαρύτητα).
- Μια διεργασία εκτελεί έργο αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανύψωση ενός βάρους στο περιβάλλον.
  - **Παράδειγμα Α:** Η εκτόνωση ενός αερίου το οποίο μετατοπίζει προς τα έξω ένα έμβολο.
  - **Παράδειγμα Β:** Μια χημική αντίδραση κατά την οποία άγεται ρεύμα μέσω μιας αντίστασης.
- **Ενέργεια** ενός συστήματος είναι η ικανότητά του να εκτελεί έργο.
  - Αν προσφέρω έργο σε ένα σύστημα (π.χ. συσπειρώνοντας ένα ελατήριο ή συμπιέζοντας ένα αέριο), αυξάνω την ενέργεια του συστήματος.
  - Αν το σύστημα παράγει έργο (π.χ. αποσυσπείρωση ελατηρίου, κίνηση εμβόλου προς τα έξω), τότε η ενέργεια του συστήματος μειώνεται.

- Πέρα από το έργο, η ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να μεταβληθεί μέσω θερμότητας.
- Λέμε ότι η ενέργεια έχει μεταφερθεί ως θερμότητα ως αποτέλεσμα της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος.
- **Παράδειγμα:** Αν μια αντίσταση που διαρρέεται από ρεύμα (θερμαντικό σώμα) βυθιστεί σε ένα δοχείο με νερό (σύστημα), θα αυξήσει την ικανότητά του συστήματος να παράγει έργο και άρα θα μεγαλώσει την ενέργειά του.
- Τα σύνορα ενός συστήματος που επιτρέπουν τη μεταφορά θερμότητας ονομάζονται **διαθερμικά**, ενώ εκείνα που δεν την επιτρέπουν **αδιαβατικά**.
- **Εξώθερμη διεργασία:** Η διεργασία που απελευθερώνει ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον (π.χ. καύση).
- **Ενδόθερμη διεργασία:** Η διεργασία που απορροφά ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον (π.χ. εξάτμιση νερού).



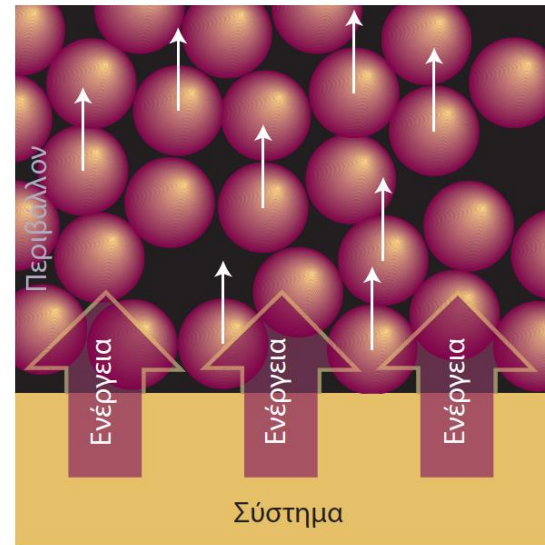
# Τι συμβαίνει όμως σε μοριακό επίπεδο;

Μεταφορά θερμότητας από το σύστημα στο περιβάλλον



Διέγερση τυχαίων κινήσεων των μορίων στο περιβάλλον

Εκτέλεση έργου από το σύστημα



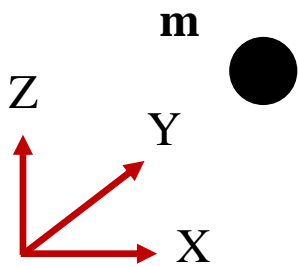
Διέγερση οργανωμένης κίνησης των μορίων στο περιβάλλον (π.χ. ανύψωση βάρους, συσπείρωση ελατηρίου, ηλεκτρικό ρεύμα)

- Η ολική ενέργεια ενός συστήματος, δηλαδή το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των μορίων του, ονομάζεται **εσωτερική ενέργεια U**.
- Η εσωτερική ενέργεια είναι μια **καταστατική συνάρτηση** με την έννοια ότι η τιμή της εξαρτάται μόνο από την τρέχουσα κατάσταση του συστήματος και όχι από τον τρόπο με τον οποίο έφτασε στην κατάσταση αυτή.
- Η εσωτερική ενέργεια είναι **εκτατική ιδιότητα** του συστήματος με την έννοια ότι εξαρτάται από την ποσότητα ουσίας του συστήματος και μετριέται σε joules ( $1 \text{ J} = 1 \text{ kgm}^2\text{s}^{-2}$ ).
- Συμβολίζουμε με  $\Delta U$  τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας όταν ένα σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική (initial) κατάσταση  $i$  σε μια τελική (final) κατάσταση  $f$  ( $\Delta U = U_f - U_i$ ).
- Ορίζουμε ως γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια  $U_m$  το πηλίκο της εσωτερικής ενέργειας δια της ποσότητας ουσίας  $n$  του συστήματος ( $U_m = U/n$  **μονάδα: 1 J/mol**), η οποία είναι **εντατική ιδιότητα** (ανεξάρτητη από την ποσότητα ουσίας).

## Κινητικοί βαθμοί ελευθερίας ενός μορίου

- **Μεταφορά** κέντρου μάζας στο χώρο
- **Περιστροφή** γύρω από το κέντρο μάζας
- **Δόνηση** καθώς τα μήκη και οι γωνίες δεσμών μεταβάλλονται, ενώ το κέντρο μάζας παραμένει ακίνητο

## Ελεύθερο σωματίο



$$E_{\text{κιν}} = \frac{1}{2} m u_x^2 + \frac{1}{2} m u_y^2 + \frac{1}{2} m u_z^2$$

Για ένα σύνολο τέτοιων σωματίων, η μέση κινητική ενέργεια για κίνηση παράλληλα στον x είναι ίση με τη μέση κινητική ενέργεια στον y και στον z.

## Θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας

Αποδεικνύεται πως σε ένα δείγμα με θερμοκρασία T, όλες οι τετραγωνικές συνεισφορές στην ολική ενέργεια έχουν την ίδια μέση τιμή  $\frac{1}{2} kT$  (Τετραγωνική συνεισφορά εννοούμε τη συνεισφορά που εξαρτάται από το τετράγωνο της θέσης ή της ορμής).

**Δηλαδή:** Η ολική ενέργεια ισοκατανέμεται σε όλους τους δυνατούς τρόπους κίνησης!

Μέση κινητική ενέργεια ατόμων

$$3 \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT$$

Ολική ενέργεια τέλειου μονοατομικού αερίου

$$\frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

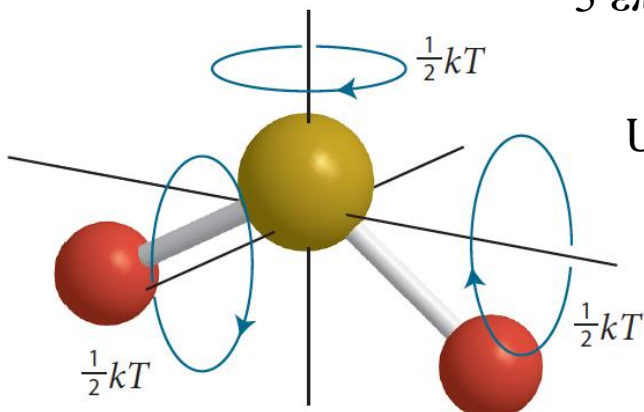
$$(N = nN_A, R = kN_A)$$

Για τέλειο μονοατομικό αέριο στο οποίο έχουμε μόνο μεταφορική κίνηση, η γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια θα είναι

$$U_m(T) = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$$

Όπου  $U_m(0)$  η γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια για  $T=0$ , που προέρχεται από την εσωτερική δομή των ατόμων.

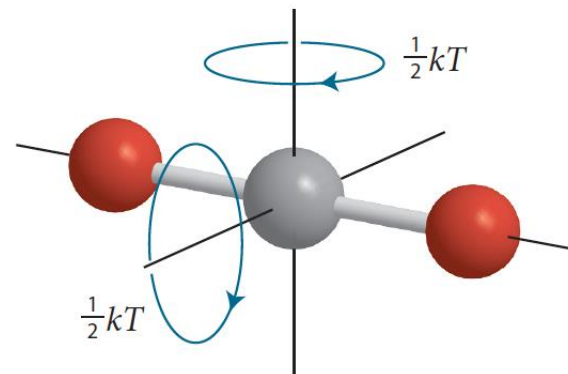
### Μη γραμμικό μόριο (π.χ. H<sub>2</sub>O)



3 επιπλέον βαθμοί ελευθερίας λόγω περιστροφής

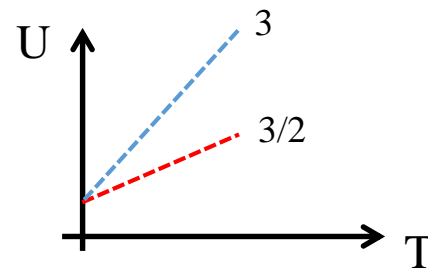
$$U_m(T) = U_m(0) + 3RT$$

### Γραμμικό μόριο (π.χ. CO<sub>2</sub>)



2 επιπλέον βαθμοί ελευθερίας λόγω περιστροφής

$$U_m(T) = U_m(0) + \frac{5}{2}RT$$



**Συμπέρασμα:** Για να αυξηθεί η θερμοκρασία ενός mole αερίου που αποτελείται από μη γραμμικά μόρια κατά το ίδιο ποσό με εκείνη ενός mole μονοατομικού αερίου, απαιτείται 2X ενέργεια.



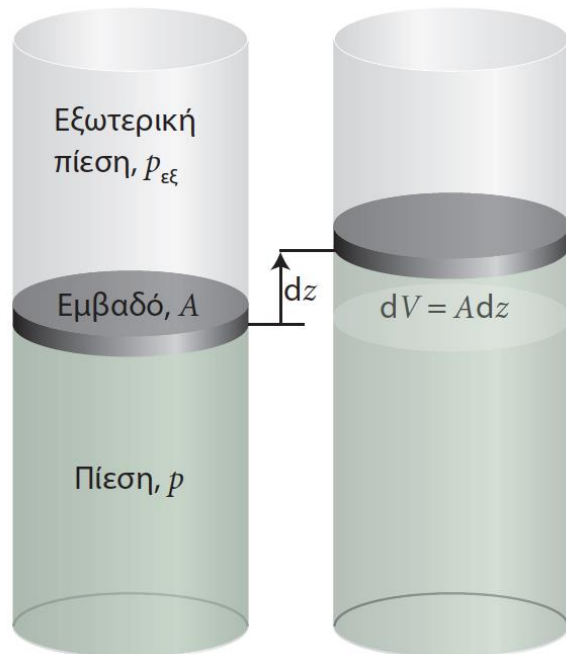
- Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να μεταβληθεί είτε εκτελώντας έργο επί του συστήματος είτε θερμαίνοντάς το.
- Θερμότητα και έργο είναι ισοδύναμοι τρόποι μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.
- Με άλλα λόγια το σύστημα είναι σαν μια τράπεζα: δέχεται καταθέσεις σε οποιοδήποτε νόμισμα, αλλά συγκεντρώνει αποθέματα μόνο ως εσωτερική ενέργεια.
- **Πρώτος θερμοδυναμικός νόμος:** Η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή. Η μαθηματική διατύπωση του πρώτου νόμου είναι  $\Delta U = q + w$ , όπου  $w$  το έργο που εκτελείται επί του συστήματος και  $q$  η ενέργεια που μεταφέρεται στο σύστημα ως θερμότητα.
- **Πρόσημα στα  $q, w$ :** Θετικά αν ενέργεια μεταφέρεται προς το σύστημα ως έργο ή θερμότητα, αρνητικά αν ενέργεια χάνεται από το σύστημα. Μελετάμε τη ροή ενέργειας από τη σκοπιά του συστήματος!

**Έργο εκτόνωσης:** το έργο που οφείλεται σε κάποια μεταβολή όγκου (π.χ. εκτόνωση ενός αερίου στην ατμόσφαιρα).

**Γενικός ορισμός παραγόμενου έργου:**

Το έργο που απαιτείται για τη μετατόπιση αντικειμένου κατά  $dz$  ενάντια σε αντιτιθέμενη δύναμη  $F$  είναι

$$dw = -Fdz$$

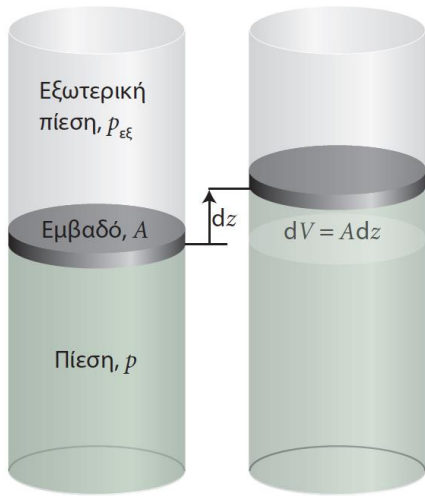


Όταν ένα έμβολο εμβαδού  $A$  εκτονώνεται προς τα έξω κατά  $dz$  ενάντια σε εξωτερική πίεση  $p_{\epsilon\xi}$ , εκτελείται έργο  $dw = -p_{\epsilon\xi} Adz$ , ή  $dw = -p_{\epsilon\xi} dV$ .

Στην περίπτωση αυτή το ολικό έργο θα δίνεται από το ολοκλήρωμα

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\epsilon\xi} dV$$

όπου  $V_i$  και  $V_f$ , ο αρχικός και τελικός όγκος αντίστοιχα κατά τη μεταβολή.



### A. Ελεύθερη εκτόνωση

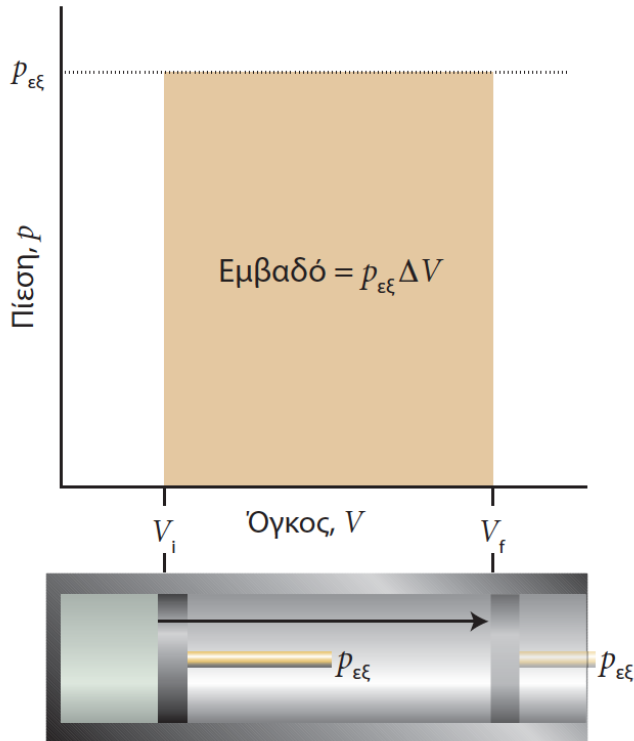
$$p_{\epsilon\xi} = 0, \text{ συνεπώς } w = 0$$

Η εκτόνωση αερίου στο κενό δεν παράγει έργο.

### B. Εκτόνωση ενάντια σε σταθερή πίεση

$p_{\epsilon\xi}$  = σταθερά (π.χ. εκτόνωση υπό ατμοσφαιρική πίεση).

$$w = -p_{\epsilon\xi} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\epsilon\xi} (V_f - V_i) = -p_{\epsilon\xi} \Delta V$$



Η απόλυτη τιμή του έργου που εκτελείται από ένα αέριο όταν αυτό εκτονώνεται ενάντια σε μια σταθερή πίεση  $p_{\epsilon\xi}$  είναι ίσο με το σκιασμένο εμβαδό του σχήματος.

## Γ. Αντιστρεπτή εκτόνωση

- Μια **αντιστρεπτή μεταβολή** είναι μια μεταβολή που μπορεί να αντιστραφεί μέσω απειροστής τροποποίησης μιας μεταβλητής.
- **Παράδειγμα:** Θερμική ισορροπία δύο συστημάτων A, B που βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία. Απειροστή αύξηση της θερμοκρασίας στο A θα οδηγήσει σε εκροή ενέργειας προς στο B, ενώ απειροστή μείωση της θερμοκρασίας στο A θα οδηγήσει σε εκροή ενέργειας από το B.
- **Παρατήρηση:** Συστήματα σε ισορροπία είναι σε θέση να υποστούν αντιστρεπτή μεταβολή.
- Ας υποθέσουμε αέριο περιορισμένο από έμβολο έτσι ώστε  $p = p_{εξ}$  (μηχανική ισορροπία με το περιβάλλον). Αν η  $p_{εξ}$  αυξηθεί απειροστά το αέριο συμπιέζεται ελάχιστα – αν η  $p_{εξ}$  μειωθεί απειροστά το αέριο εκτονώνεται ελάχιστα.
- Εφόσον αλλάζει η κατεύθυνση της διεργασίας με απειροστές μεταβολές της εξωτερικής πίεσης, η μεταβολή είναι αντιστρεπτή υπό τη θερμοδυναμική έννοια.

## Γ. Αντιστρεπτή εκτόνωση

Για να πετύχουμε την αντιστρεπτή εκτόνωση θα πρέπει  $p_{εξ} = p$  για κάθε στάδιο της εκτόνωσης. Στην πράξη αυτό επιτυγχάνεται αφαιρώντας σταδιακά βάρη από το έμβολο ώστε οι πιέσεις να είναι συνεχώς ίσες.

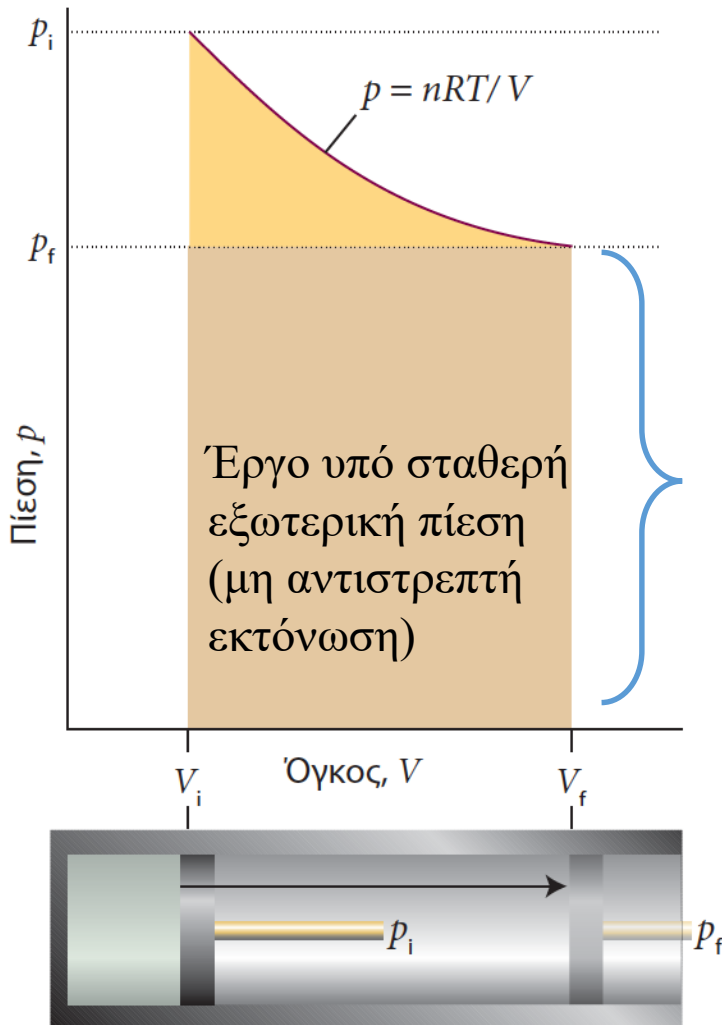
$$dw = -p_{εξ} dV = -pdV \quad \begin{array}{l} \text{ολοκληρώνοντας} \\ \text{προκύπτει} \end{array} \quad w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

## Δ. Ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση τέλειου αερίου

- Η ισόθερμη εκτόνωση γίνεται διατηρώντας το σύστημα σε θερμική επαφή με το περιβάλλον του.
- Για τέλειο αέριο ισχύει ότι  $pV = nRT \rightarrow p = nRT/V$ , όπου  $n, R, T$  σταθερά.
- Σύμφωνα με τα παραπάνω το ολοκλήρωμα για το έργο θα είναι

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

## Δ. Ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση τέλειου αερίου



- Συγκρίνοντας τα αντίστοιχα εμβαδά παρατηρούμε πως το αντιστρεπτό έργο είναι μεγαλύτερο από το μη αντιστρεπτό.
- Στη μη αντιστρεπτή διαδικασία, μέρος της ωστικής δύναμης χάνεται όταν  $p > p_{εξ}$ .

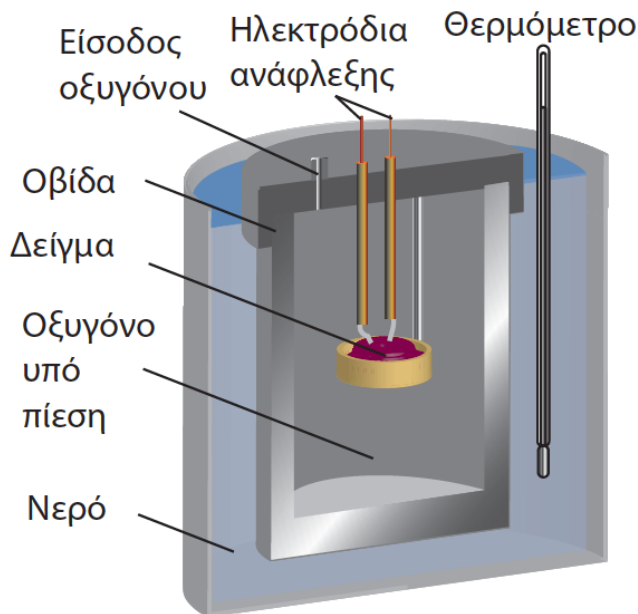
Υπολογισμός του έργου που εκτελείται όταν 50 g σιδήρου αντιδρούν με υδροχλώριο σύμφωνα με τη χημική εξίσωση  $\text{Fe(s)} + 2\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$  για κλειστό δοχείο σταθερού όγκου και ανοιχτό δοχείο στους 25 °C.

- Για κλειστό δοχείο σταθερού όγκου  $dV = 0$ , συνεπώς  $w = 0$ .
- Για ανοιχτό δοχείο, βρισκόμαστε στην περίπτωση εκτόνωσης ενάντια σε σταθερή πίεση (ατμοσφαιρική). Άρα  $w = -p_{\text{εξ}}\Delta V$ , με  $\Delta V \approx Vf$  (εφόσον ο τελικός όγκος είναι πολύ μεγαλύτερος).
- Για τέλειο αέριο  $Vf = nRT/p_{\text{εξ}}$ , όπου  $n$  τα mol του υδρογόνου, οπότε προκύπτει τελικά ότι  $w = -nRT$ .
- Ωστόσο, 1 mol σιδήρου δίνει 1 mol υδρογόνου, συνεπώς

$$w = -\frac{50 \text{ g}}{55.85 \text{ g mol}^{-1}} \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 298 \text{ K} \approx -2.2 \text{ kJ}$$

- Το σύστημα εκτελεί 2.2 kJ έργου εξωθώντας την ατμόσφαιρα.

- Σύμφωνα με τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο  $\Delta U = q + w$ , και τη μελέτη του έργου κατά την εκτόνωση αερίου, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας σε ένα δοχείο σταθερού όγκου ισούται με την ενέργεια που προσφέρεται ή απελευθερώνεται ως θερμότητα, δηλαδή  $\Delta U = q_V$  όπου ο δείκτης  $V$  δείχνει τη μεταβολή υπό σταθερό όγκο.
- Με ένα θερμιδόμετρο «οβίδας» μπορούμε να μετρήσουμε την ενέργεια που μεταφέρεται ως θερμότητα κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας (π.χ. χημική αντίδραση) σε συνθήκες σταθερού όγκου.

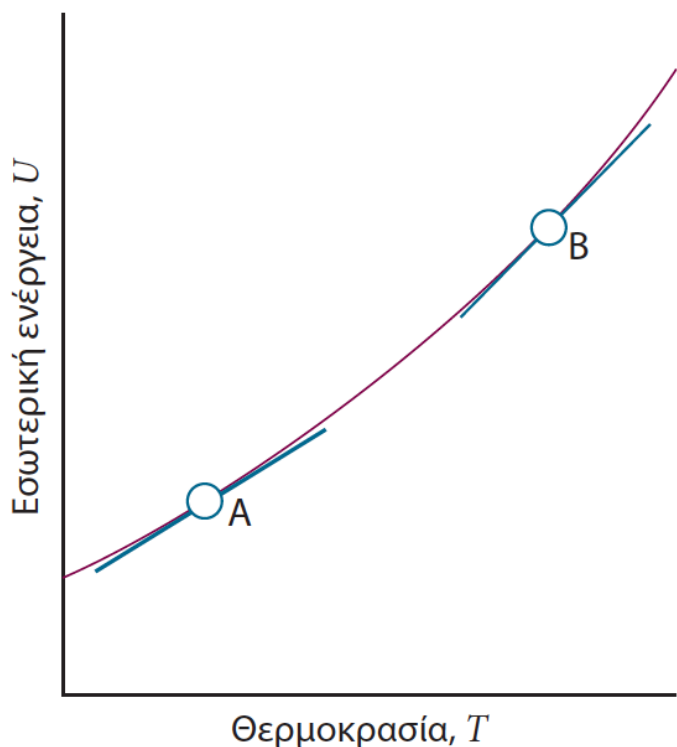


- Μετράμε τη μεταβολή της θερμοκρασίας  $\Delta T$ , η οποία είναι ανάλογη της θερμότητας  $q_V$  η οποία ισούται με το  $\Delta U$ .
- Η σχέση που αναλογίας που συνδέει  $q$  και  $\Delta T$  είναι η  $q = C\Delta T$  όπου  $C$  η σταθερά του θερμιδομέτρου.



# Η έννοια της θερμοχωρητικότητας

Μεταβολή εσωτερικής ενέργειας  
ενός συστήματος υπό σταθερό όγκο



Μεγάλη θερμοχωρητικότητα σημαίνει πως για δεδομένη ποσότητα μεταφοράς ενέργειας ως θερμότητα, η αύξηση της θερμοκρασίας θα είναι πολύ μικρή.

Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

αντιστοιχεί στην κλίση της διπλανής καμπύλης. Παρατηρούμε πως η  $C_V$  **αλλάζει** με τη θερμοκρασία (για μικρές διακυμάνσεις  $T$  ωστόσο  $C_V \approx$  σταθερό).

- Η θερμοχωρητικότητα είναι εκτατική ιδιότητα, δηλαδή εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας.
- Ορίζουμε τη **γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο** ως  $C_{V,m} = C_V / n$  που είναι εντατική ιδιότητα (μονάδες  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ).
- Επίσης, η **ειδική θερμοχωρητικότητα** είναι το πηλίκο της θερμοχωρητικότητας ανά gr.

# Η έννοια της ενθαλπίας

- Προηγουμένως είδαμε πως κατά την εκτόνωση αερίου σε δοχείο **σταθερού όγκου**, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας δίνεται από τη σχέση  $\Delta U = q_V$ .
- Τί συμβαίνει όμως όταν το αέριο είναι ελεύθερο να μεταβάλλει τον όγκο του (έργο εκτόνωσης) και **η πίεση είναι σταθερή**;
- Για να απαντήσουμε στο ερώτημα αυτό, ορίζουμε αρχικά την **ενθαλπία, H**, ως  $H = U + pV$ , όπου  $p$ ,  $V$  η πίεση και ο όγκος του συστήματος αντίστοιχα.

για απειροστή μεταβολή της κατάστασης του συστήματος

$$\begin{aligned} H + dH &= (U + dU) + (p + dp)(V + dV) \\ &= U + dU + pV + pdV + Vdp + \cancel{dpdV} \end{aligned}$$

$$H + dH = H + dU + pdV + Vdp \quad \text{Από τον πρώτο νόμο: } dU = dq + dw$$

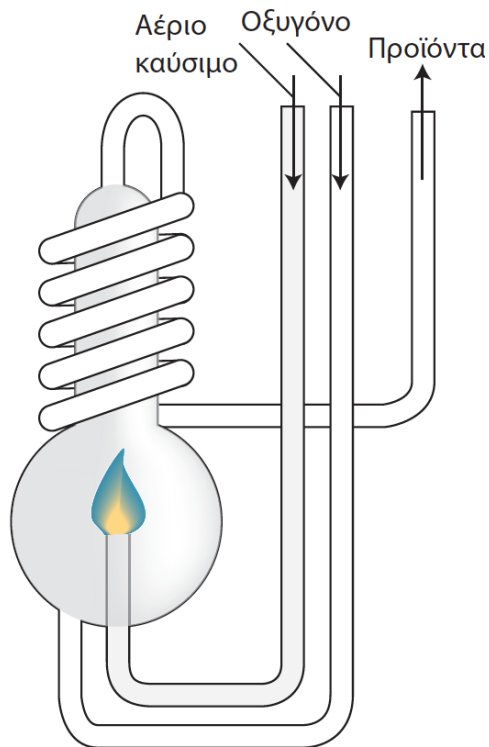
$$\text{άρα } dH = dq + dw + pdV + Vdp \quad \text{για σύστημα σε μηχανική ισορροπία με το περιβάλλον } p = p_{\text{εξ}}, \text{ συνεπώς } dw = -pdV$$

$$dH = dq + Vdp \quad \begin{array}{l} \text{όμως } dp = 0, \text{ αφού} \\ \text{η } p = \text{σταθερή} \end{array} \longrightarrow dH = dq \longrightarrow \Delta H = q_p$$

(μετρήσιμη μεταβολή)

## Πώς μετράμε τη μεταβολή στην ενθαλπία H;

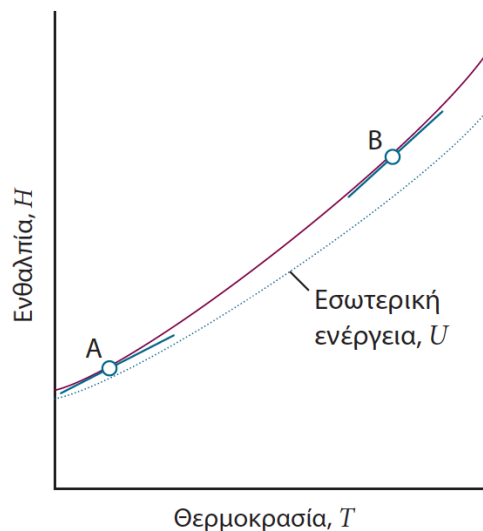
### Θερμιδόμετρο φλόγας σταθερής πίεσης



Για τέλειο αέριο ισχύει:  $C_p - C_v = nR$

- Σε αντίθεση με το θερμιδόμετρο τύπου «οβίδας», το θερμιδόμετρο φλόγας περιλαμβάνει ένα θερμικά μονωμένο δοχείο ανοιχτό στην ατμόσφαιρα.
- Μετράμε το  $\Delta T$  κατά την καύση δεδομένης ποσότητας αερίου σε περίσσεια οξυγόνου.
- Το  $\Delta T$  συσχετίζεται με τη θερμότητα  $q_p$  (και άρα του  $\Delta H$ ) μέσω της αντίστοιχης θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση  $C_p$ , όπου

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{και η οποία αντιστοιχεί στην κλίση της παρακάτω καμπύλης}$$



Ανάλογα, ορίζουμε τη **γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση** ως  $C_{p,m} = C_p / n$  που είναι εντατική ιδιότητα (μονάδες  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ).

Ισχύουν αντίστοιχα οι σχέσεις:

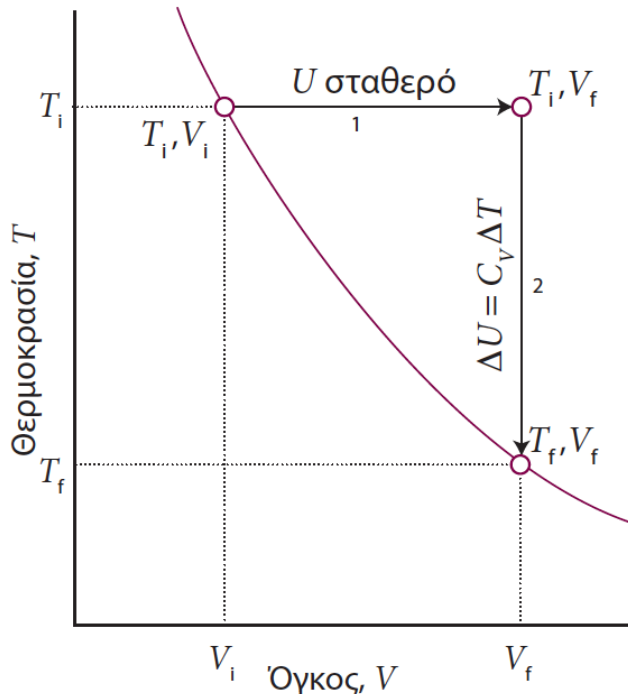
$$dH = C_p dT \quad (\text{σταθερή πίεση})$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (\sim \text{σταθερό } C_p)$$

$$q_p = C_p \Delta T \quad (\text{πρακτική μορφή})$$

## Αδιαβατικές μεταβολές (δηλ. χωρίς μεταφορά θερμότητας)

- Ας υποθέσουμε αδιαβατική εκτόνωση τέλει αερίου – τί περιμένουμε να συμβεί στη θερμοκρασία και στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος;
- Το σύστημα εκτελεί έργο, χωρίς εισροή θερμότητας  $\rightarrow \Delta U = w_{\alpha\delta} < 0 \rightarrow U_f - U_i < 0$ , δηλαδή  $U_f < U_i$ . Άρα η εσωτερική ενέργεια ελαττώνεται, και η θερμοκρασία μειώνεται.
- Η μεταβολή όγκου και θερμοκρασίας που επιτελείται μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα δύο βημάτων: 1) Μεταβολή όγκου με σταθερή θερμοκρασία. 2) Μεταβολή θερμοκρασίας με σταθερό όγκο.



- Στο πρώτο βήμα η  $U$  παραμένει σταθερή αφού είναι ανεξάρτητη της αλλαγής όγκου.
- Στο δεύτερο βήμα  $V = \text{σταθερός}$  και ισχύει 
$$\Delta U = C_V (T_f - T_i) = C_V \Delta T$$
 με την προϋπόθεση πως η  $C_V$  είναι σταθερά.
- Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο  $\Delta U = w_{\alpha\delta}$  άρα εξισώνοντας προκύπτει  $w_{\alpha\delta} = C_V \Delta T$ .
- Αποδεικνύεται τέλος πως  $V_i T_i^c = V_f T_f^c$  όπου  $c = C_{V,m} / R$  και  $p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma$ ,  $\gamma = C_{p,m} / C_{V,m}$  για αντιστρεπτή αδιαβατική εκτόνωση.

# Θερμοχημεία

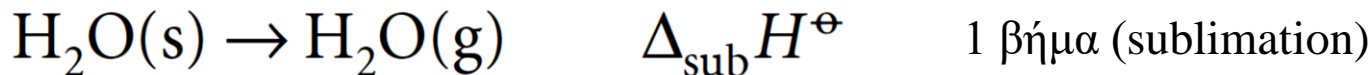
- Πρόκειται για τη μελέτη της ενέργειας που μεταφέρεται ως θερμότητα κατά την πρόοδο των χημικών αντιδράσεων.
- Μια διεργασία που απελευθερώνει ενέργεια ως θερμότητα στο περιβάλλον λέγεται **εξώθερμη**, ενώ μία που απορροφά ενέργεια ως θερμότητα ονομάζεται **ενδόθερμη**.
- Στην εξώθερμη διεργασία, η ενθαλπία μειώνεται  $\rightarrow \Delta H < 0$ , ενώ στην ενδόθερμη, η ενθαλπία αυξάνεται  $\rightarrow \Delta H > 0$ .
- Πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας  $\Delta H^\circ$  ονομάζουμε τη μεταβολή της ενθαλπίας για μια διεργασία στην οποία οι αρχικές και οι τελικές ουσίες βρίσκονται στις πρότυπες καταστάσεις τους (η πιο σταθερή κατάσταση σε πίεση 1 bar για συγκεκριμένη θερμοκρασία, συνήθως 298.15 K).

**Πίνακας 2.4** Ενθαλπίες μετάβασης

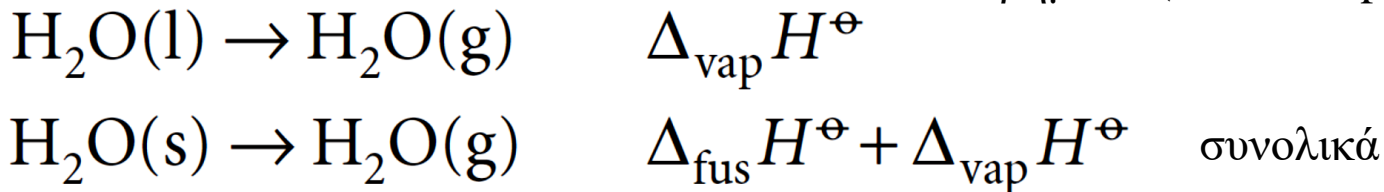
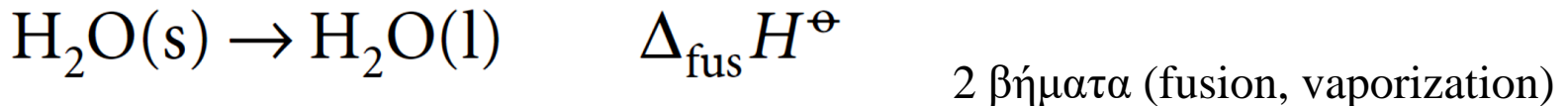
Μετάβαση	Διεργασία	Σύμβολο*
Μετάπτωση	Φάση $\alpha \rightarrow$ φάση $\beta$	$\Delta_{\text{trs}}H$
Τήξη	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}}H$
Εξάτμιση	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}}H$
Εξάχνωση	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H$
Ανάμειξη	Καθαρό $\rightarrow$ μείγμα	$\Delta_{\text{mix}}H$
Διάλυση	Διαλύτης $\rightarrow$ διάλυμα	$\Delta_{\text{sol}}H$
Ενυδάτωση	$X^\pm(g) \rightarrow X^\pm(aq)$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Διάσπαση σε άτομα	Είδη, $(s, l, g) \rightarrow$ άτομα(g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ιονισμός	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Κέρδος ηλεκτρονίου	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Αντίδραση	Αντιδρώντα $\rightarrow$ προϊόντα	$\Delta_r H$
Καύση	Ένωση $(s, l, g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	$\Delta_c H$
Σχηματισμός	Στοιχεία $\rightarrow$ ένωση	$\Delta_f H$
Ενεργοποίηση	Αντιδρώντα $\rightarrow$ ενεργοποιημένο σύμπλοκο	$\Delta^\ddagger H$

- Η ενθαλπία είναι **καταστατική συνάρτηση**, δηλαδή η τιμή της εξαρτάται μόνο από την τρέχουσα κατάσταση του συστήματος και όχι από τον τρόπο με τον οποίο έφτασε στην κατάσταση αυτή.
- Συνεπώς, η τιμή  $\Delta H^\circ$  είναι ίδια, ανεξάρτητα του τρόπου με τον οποίο το σύστημα μεταβαίνει από την αρχική στην τελική κατάσταση.

### Το παράδειγμα της εξάχνωσης του νερού



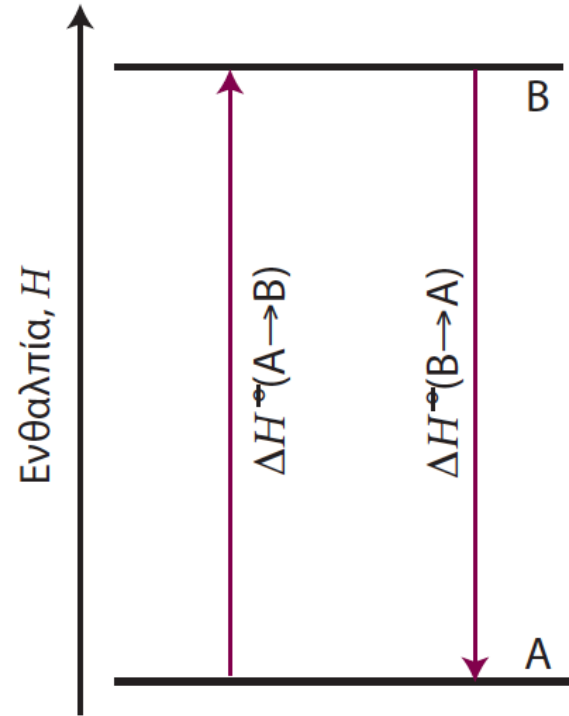
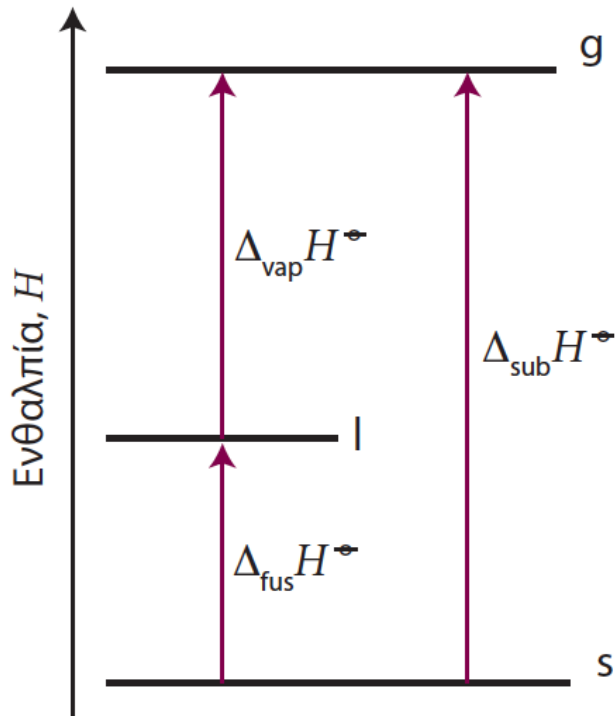
ή εναλλακτικά



δηλαδή  $\Delta_{\text{sub}} H^\ominus = \Delta_{\text{fus}} H^\ominus + \Delta_{\text{vap}} H^\ominus$  για σταθερή θερμοκρασία

Λόγω του ότι η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση, οι πρότυπες μεταβολές ενθαλπίας μιας ευθείας διεργασίας και της αντίστροφής της διαφέρουν στο πρόσημο (π.χ. εξάτμιση – συμπύκνωση).

...και σε διάγραμμα



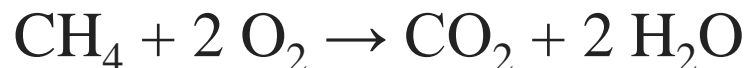
$$\Delta H^\ominus(A \rightarrow B) = -\Delta H^\ominus(B \rightarrow A)$$

Για ενθαλπίες χημικών μεταβολών, κάνουμε χρήση της πρότυπης ενθαλπίας αντίδρασης ( $\Delta_r H^\ominus$ ) η οποία αφορά 1 mol της ουσίας που αντιδρά (μονάδες  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), όταν αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται σε πρότυπες καταστάσεις.

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Προϊόντα}} \nu \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} \nu \Delta_f H^\ominus$$

$\Delta_f H^\ominus$  Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, δηλαδή η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης για το σχηματισμό της ουσίας από τα στοιχεία της στις καταστάσεις αναφοράς τους

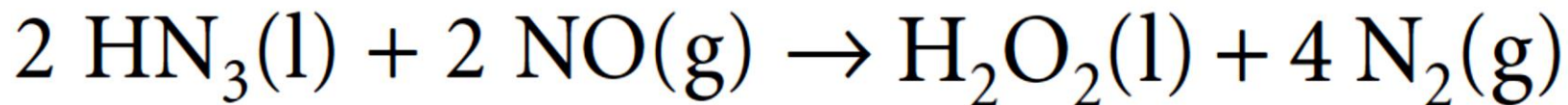
**Παράδειγμα (καύση μεθανίου):**



$$\Delta_r H^\ominus = [(1 \times \Delta_f H^\ominus_{(\text{CO}_2)}) + (2 \times \Delta_f H^\ominus_{(\text{H}_2\text{O})})] (\text{προϊόντα}) - [(1 \times \Delta_f H^\ominus_{(\text{CH}_4)}) + (2 \times \Delta_f H^\ominus_{(\text{O}_2)})] (\text{αντιδρώντα})$$



## Παράδειγμα #2:



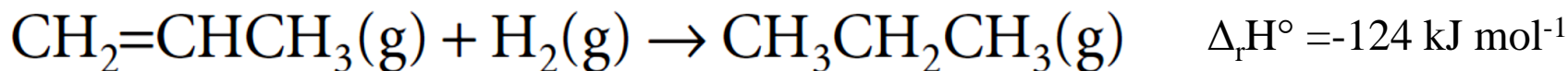
$$\Delta_{\text{r}}H^{\ominus} = \sum_{\text{Προϊόντα}} \nu \Delta_{\text{f}}H^{\ominus} - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} \nu \Delta_{\text{f}}H^{\ominus}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}H^{\ominus} &= \{\Delta_{\text{f}}H^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) + 4\Delta_{\text{f}}H^{\ominus}(\text{N}_2, \text{g})\} - \{2\Delta_{\text{f}}H^{\ominus}(\text{HN}_3, \text{l}) + 2\Delta_{\text{f}}H^{\ominus}(\text{NO}, \text{g})\} \\ &= \{-187.78 + 4(0)\} \text{kJ mol}^{-1} - \{2(264.0) + 2(90.25)\} \text{kJ mol}^{-1} \\ &= -896.3 \text{kJ mol}^{-1} \quad \text{Εξώθερμη αντίδραση!} \end{aligned}$$

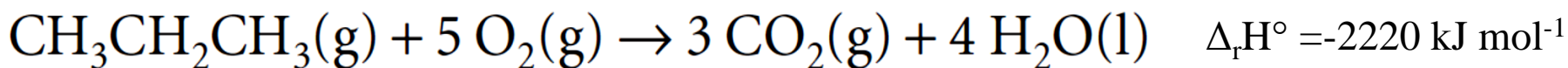
**Νόμος του Hess:** Η πρότυπη ενθαλπία μιας αντίδρασης είναι ίση με το άθροισμα των πρότυπων ενθαλπιών των επιμέρους αντιδράσεων στις οποίες μπορεί να διαχωριστεί η εξίσωση.

## Παράδειγμα (καύση προπενίου)

### Δεδομένα:

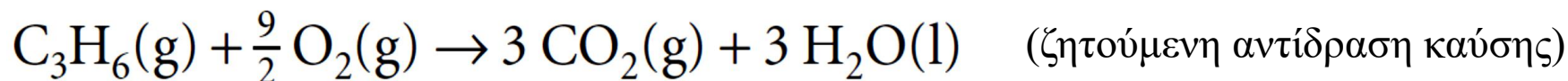


(υδρογόνωση προπενίου)



(καύση προπανίου)

Ζητούμενα: η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης της καύσης του προπενίου



		$\Delta_r H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	
	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-124	
<b>Νόμος Hess</b>	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2220	
	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	+286	(ηλεκτρόλυση)
	<hr/>		
	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2058	

# Νόμος Kirchhoff

Όταν μια ουσία θερμαίνεται από  $T_1$  σε  $T_2$ , η απειροστή μεταβολή ενθαλπίας δίνεται από τη σχέση

$$dH = C_p dT$$

ολοκληρώνοντας προκύπτει

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

τότε η πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης μεταβάλλεται από  $\Delta_r H^\ominus(T_1)$  σε

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT$$

όπου

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{Προϊόντα}} \nu C_{p,m}^\ominus - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} \nu C_{p,m}^\ominus$$

## Νόμος Kirchhoff

Η διαφορά των γραμμομοριακών θερμοχωρητικοτήτων προϊόντων και αντιδρώντων υπό πρότυπες συνθήκες

## Παράδειγμα

Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  στους 298 K είναι  $-241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Ποια είναι η τιμή της στους 100 βαθμούς Κελσίου;

Γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ :  $33.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  
 $\text{H}_2(\text{g})$ :  $28.82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ :  $29.36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (υποθέστε πως είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας).

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT \rightarrow$$

Η διαφορά γραμμομοριακών θερμοχωρητικοτήτων βγαίνει έξω από το ολοκλήρωμα

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + (T_2 - T_1) \Delta_r C_p^\ominus$$



$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{Προϊόντα}} \nu C_{p,m}^\ominus - \sum_{\text{Αντιδρώντα}} \nu C_{p,m}^\ominus$$

$$\Delta_r C_p^\ominus = C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \{C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2, \text{g})\} = -9.92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus(373 \text{ K}) = -241.82 \text{ kJ mol}^{-1} + (75 \text{ K}) \times (-9.92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -242.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Προτεινόμενες ασκήσεις

Atkins, σελ. 92-94

2.2(α), 2.3(β), 2.4(β), 2.5(α), 2.6(α), 2.9(β), 2.11(β), 2.14(α), 2.16(β), 2.19 (β) 2.23(β),  
2.26(β).