

# Θερμοχημεία

# Θερμοχημεία

Είναι η μελέτη των θερμικών φαινομένων που συνοδεύουν μια χημική αντίδραση.

# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Η θερμοδυναμική συνάρτηση που κατ'εξοχήν προσφέρεται για τη μελέτη των θερμικών φαινομένων όταν μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση (και σταθερό αριθμό γραμμομορίων) είναι η **ενθαλπία, H**.

# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Η θερμοδυναμική συνάρτηση που κατ'εξοχήν προσφέρεται για τη μελέτη των θερμικών φαινομένων όταν μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση είναι η ενθαλπία,  $H$ .

Γιατί ;

# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Η θερμοδυναμική συνάρτηση που κατ'εξοχήν προσφέρεται για τη μελέτη των θερμικών φαινομένων όταν μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση είναι η ενθαλπία,  $H$ .

Γιατί ;

$$\Delta H = q_p$$

# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Η θερμοδυναμική συνάρτηση που κατ'εξοχήν προσφέρεται για τη μελέτη των θερμικών φαινομένων όταν μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση είναι η ενθαλπία,  $H$ .

Γιατί ;

$$\Delta H = q_p$$

↓ θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Η θερμοδυναμική συνάρτηση που κατ'εξοχήν προσφέρεται για τη μελέτη των θερμικών φαινομένων όταν μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση είναι η ενθαλπία,  $H$ .

Γιατί ;

$$\Delta H = q_p = H(\text{προϊόντων}) - H(\text{αντιδρώντων})$$

↓  
θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση



# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Η θερμοδυναμική συνάρτηση που κατ'εξοχήν προσφέρεται για τη μελέτη των θερμικών φαινομένων όταν μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση είναι η ενθαλπία,  $H$ .

Γιατί ;

$$\Delta H = q_p = H(\text{προϊόντων}) - H(\text{αντιδρώντων})$$

↓ θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

$\Delta H > 0 \rightarrow$  ενδόθερμη αντίδραση

$\Delta H < 0 \rightarrow$  εξώθερμη αντίδραση

# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Η θερμοδυναμική συνάρτηση που κατ'εξοχήν προσφέρεται για τη μελέτη των θερμικών φαινομένων όταν μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση είναι η ενθαλπία,  $H$ .

Γιατί ;

$$\Delta H = q_p$$

↓ θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Ποιά είναι η φυσική της σημασία ;

# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Η θερμοδυναμική συνάρτηση που κατ'εξοχήν προσφέρεται για τη μελέτη των θερμικών φαινομένων όταν μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση είναι η ενθαλπία,  $H$ .

Γιατί ;

$$\Delta H = q_p$$

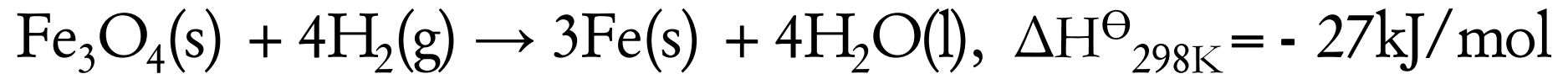
→ θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Ποιά είναι η φυσική της σημασία ;

Είναι το ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται ανά μονάδα χημικής αντίδρασης, στη θέση χημικής ισορροπίας υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

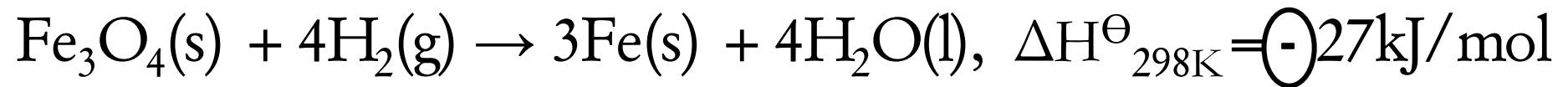
# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Παράδειγμα θερμοχημικής εξίσωσης όπου δίνεται η θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση :



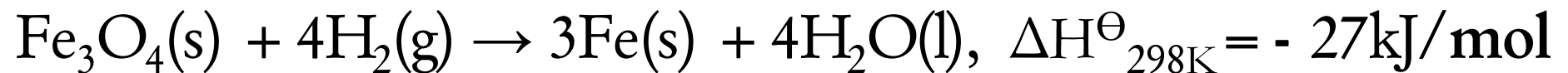
# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Παράδειγμα θερμοχημικής εξίσωσης όπου δίνεται η θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση :



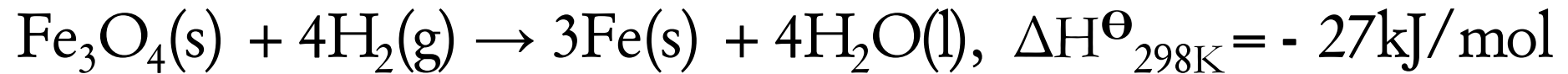
# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Παράδειγμα θερμοχημικής εξίσωσης όπου δίνεται η θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση :



# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Παράδειγμα θερμοχημικής εξίσωσης όπου δίνεται η θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση :



# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση

Παράδειγμα θερμοχημικής εξίσωσης όπου δίνεται η θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση :



πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης



# Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερό όγκο

Η θερμότητα αντίδρασης που λαμβάνει χώρα υπό σταθερό όγκο ισούται με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας κατά την αντίδραση, δηλαδή :

$$q_v = \Delta U = U(\text{προϊόντων}) - U(\text{αντιδρώντων})$$

Ποιά σχέση συνδέει τις  $q_p$  και  $q_v$  ;

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

Όταν οι αντιδράσεις γίνονται υπό σταθερή θερμοκρασία και συμμετέχουν αέρια :

$$\Delta(pV) = \Delta(nRT) = RT \Delta n$$

# Ποιά σχέση συνδέει τις $q_p$ και $q_v$ ;

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

Όταν οι αντιδράσεις γίνονται υπό σταθερή θερμοκρασία και συμμετέχουν αέρια :

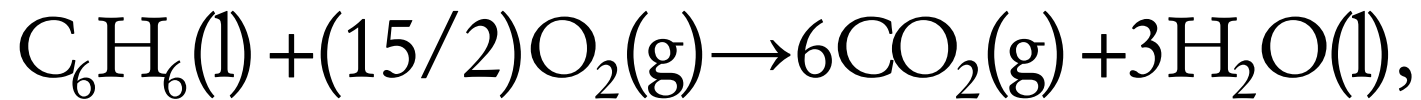
$$\Delta(pV) = \Delta(nRT) = RT \Delta n$$



αριθμός γραμμομορίων των αερίων προϊόντων  
μείον τον αριθμό γραμμομορίων αερίων  
αντιδρώντων.

Ποιά σχέση συνδέει τις  $q_p$  και  $q_v$  ;

Εφαρμογή 1



$$\Delta H^\ominus_{298\text{K}} = -3000 \text{ kJ/mol}$$

Για την παραπάνω αντίδραση ποιά είναι η θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερό όγκο στους 298 K ;

( $R=8,314 \text{ J/K mol}$ )

# Ενθαλπία σχηματισμού

**Ορισμός :** Η θερμότητα μιας αντίδρασης (υπό σταθερή πίεση) που συνοδεύει το σχηματισμό 1 mol μιας ουσίας από τα στοιχεία της λέγεται ενθαλπία σχηματισμού της ουσίας.

$$\Delta H_f = H(\text{ουσίας}) - \sum \nu_\alpha H_\alpha (\text{στοιχείων})$$

**Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού :** Αν τα στοιχεία βρίσκονται στη σταθερή τους μορφή σε 298 K και 1 bar έχουν ενθαλπία μηδέν. Τότε

$$\Delta H_{f, 298K}^\ominus = H_{298K}^\ominus (\text{ουσίας})$$

# Ενθαλπία καύσης

**Ορισμός :** Η θερμότητα μιας αντίδρασης (υπό σταθερή πίεση) που συνοδεύει την πλήρη καύση 1 mol μιας ουσίας προς  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  αν περιέχει τα στοιχεία C, O, H (ή και προς  $\text{N}_2$  αν περιέχει N).

# Ενθαλπία διάλυσης και αραιώσης

**Ορισμός :** Η μεταβολή της ενθαλπίας η οποία συνοδεύει τη διάλυση 1 mol ουσίας σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση ονομάζεται ενθαλπία διάλυσης.

Όταν η διάλυση της ουσίας γίνει σε μεγάλη ποσότητα διαλύτη (άπειρη αραιώση) η μεταβολή της ενθαλπίας αναφέρεται ως ενθαλπία αραιώσης.

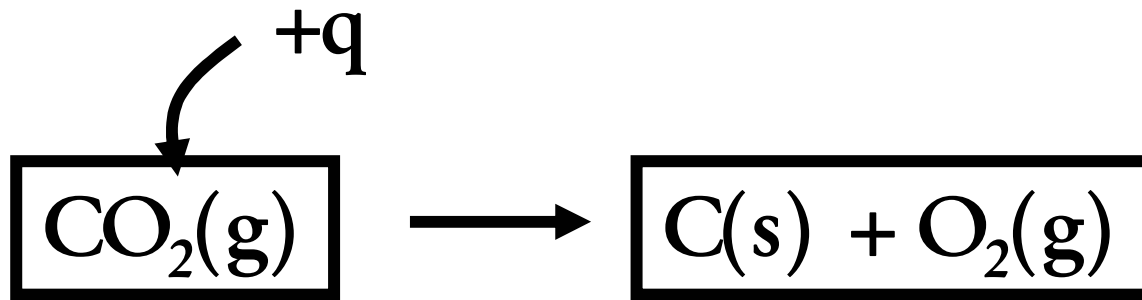
# Εφαρμογή του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής στις χημικές αντιδράσεις

Ο νόμος των Lavoisier-Laplace

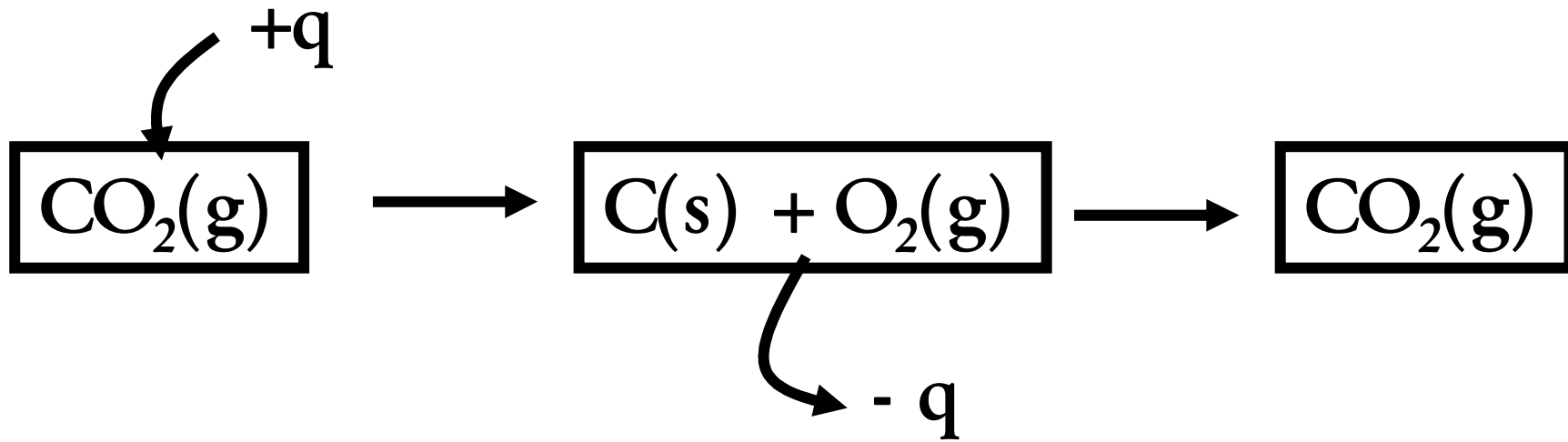
Ο νόμος του Hess



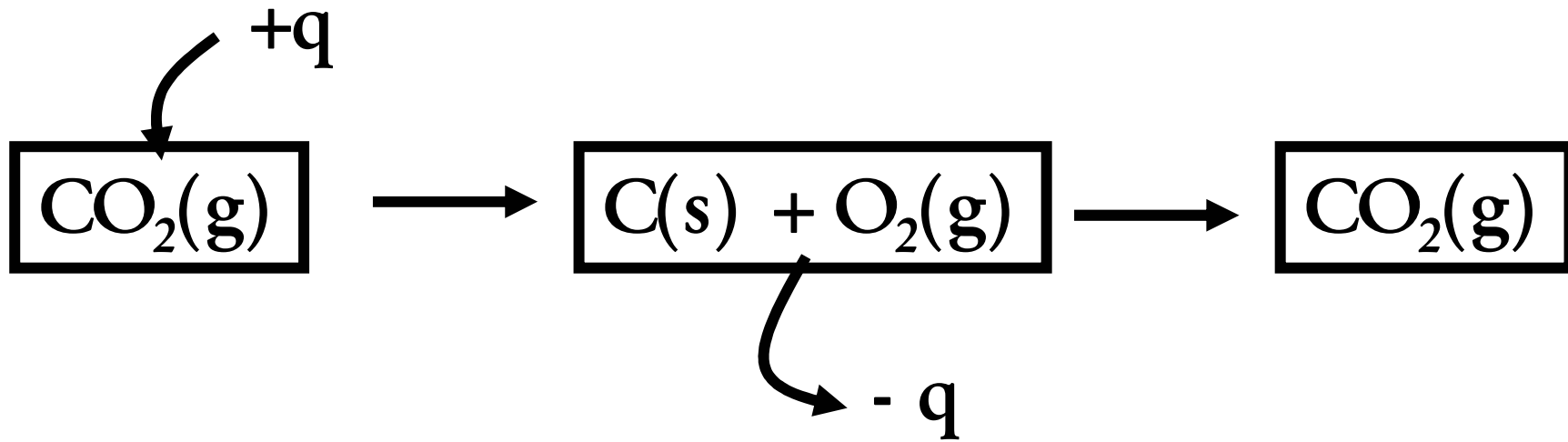
# Ο νόμος των Lavoisier-Laplace



# Ο νόμος των Lavoisier-Laplace

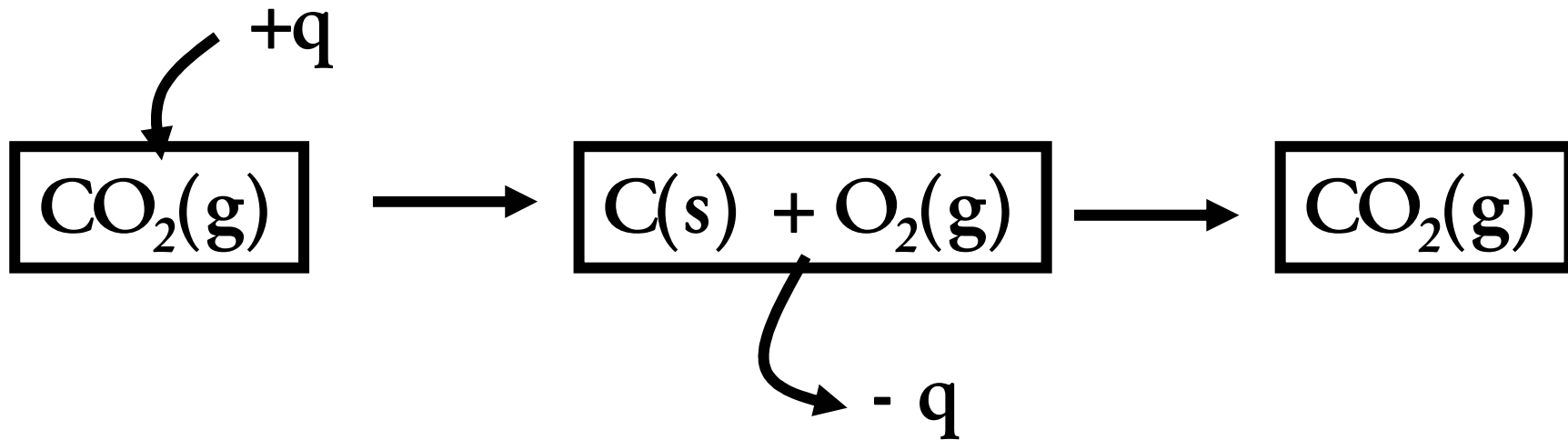


# Ο νόμος των Lavoisier-Laplace



$$| +q | = | -q |$$

# Ο νόμος των Lavoisier-Laplace



$$|+q| = |-q|$$

=> Οι θερμοχημικές εξισώσεις μπορούν να αντιστραφούν

# Ο νόμος του Hess

Η θερμότητα αντίδρασης (υπό σταθερή πίεση ή υπό σταθερό όγκο) είναι η ίδια ανεξάρτητα αν λαμβάνει χώρα σε ένα ή περισσότερα στάδια. Δηλαδή η θερμότητα αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τις αρχικές και τελικές ουσίες και όχι από τα ενδιάμεσα στάδια.

# Ο νόμος του Hess

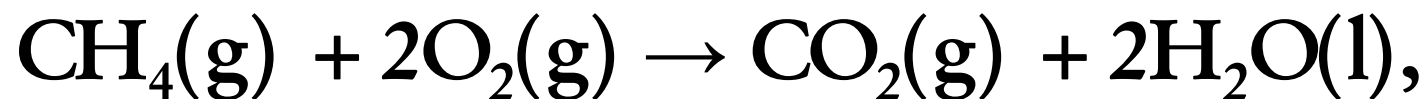
Η θερμότητα αντίδρασης (υπό σταθερή πίεση ή υπό σταθερό όγκο) είναι η ίδια ανεξάρτητα αν λαμβάνει χώρα σε ένα ή περισσότερα στάδια. Δηλαδή η θερμότητα αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τις αρχικές και τελικές ουσίες και όχι από τα ενδιάμεσα στάδια.

=> Οι χημικές εξισώσεις μπορούν να αθροίζονται και να αφαιρούνται σαν αλγεβρικές εξισώσεις, ενώ οι ίδιες πράξεις ισχύουν και για τις θερμότητες των αντιδράσεων.

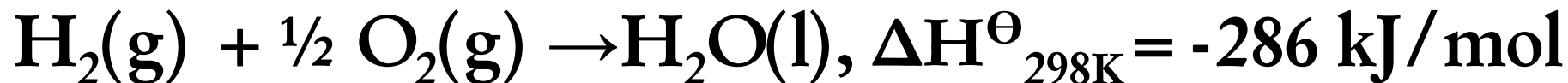
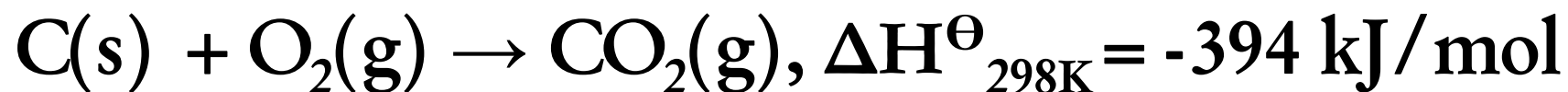
## Εφαρμογή 2

(Έμμεσος υπολογισμός της ενθαλπίας σχηματισμού από τη θερμότητα καύσης)

Υπολογίστε την ενθαλπία σχηματισμού του μεθανίου από τις αντιδράσεις καύσης :

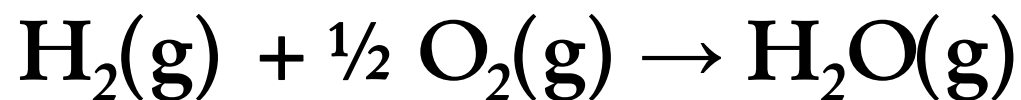


$$\Delta H^\ominus_{298\text{K}} = -890 \text{ kJ/mol}$$

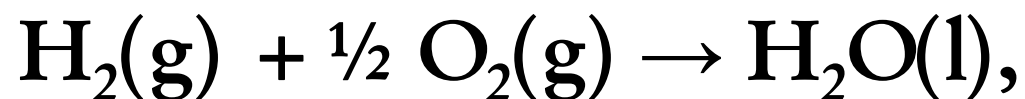


### Εφαρμογή 3

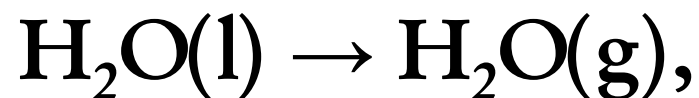
Υπολογίστε την ενθαλπία της αντίδρασης



αν γνωρίζετε ότι:



$$\Delta H^\ominus_{298\text{K}} = -286 \text{ kJ/mol}$$

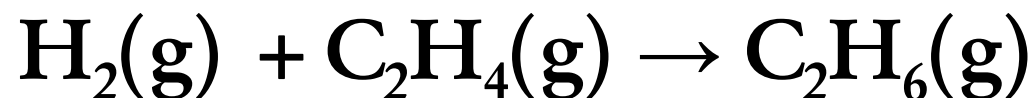


$$\Delta H^\ominus_{298\text{K}} = +44.0 \text{ kJ/mol}$$

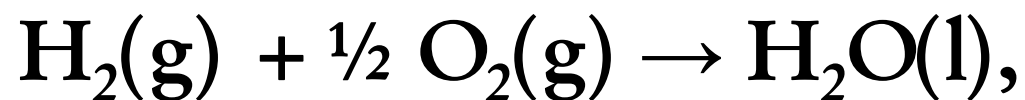


## Εφαρμογή 4

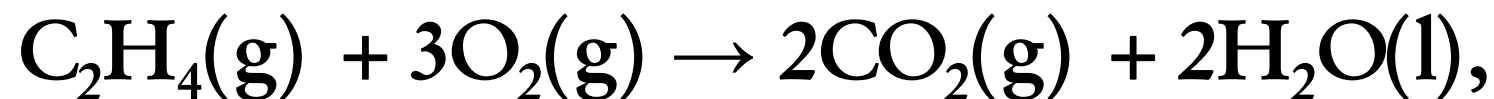
Υπολογίστε την ενθαλπία της αντίδρασης



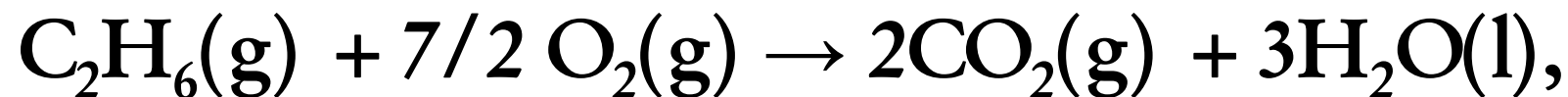
αν γνωρίζετε ότι:



$$\Delta H^\ominus_{298\text{K}} = -286 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\ominus_{298\text{K}} = -1411 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\ominus_{298\text{K}} = -1560 \text{ kJ/mol}$$

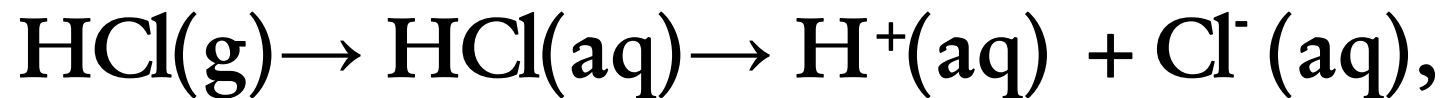
# Ενθαλπία σχηματισμού ιόντων

Η ενθαλπία σχηματισμού του  $\text{HCl(g)}$  είναι :



$$\Delta H^\ominus_{298\text{K}} = -92 \text{ kJ/mol}$$

Η ενθαλπία αραιώσης του  $\text{HCl(g)}$  είναι :



$$\Delta H^\ominus_{298\text{K}} = -75 \text{ kJ/mol}$$

Ποιά είναι η ενθαλπία σχηματισμού των ιόντων της ένωσης ;

# Μεταβολή της θερμότητας αντίδρασης με τη θερμοκρασία

Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση:

$$\begin{aligned}\Delta H &= H(\text{προϊόντων}) - H(\text{αντιδρώντων}) = \\ &= \sum \nu_{\pi} H_{\pi} - \sum \nu_{\alpha} H_{\alpha}\end{aligned}$$

# Μεταβολή της θερμότητας αντίδρασης με τη θερμοκρασία

Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση:

$$\Delta H = H(\text{προϊόντων}) - H(\text{αντιδρώντων}) = \\ = \sum \nu_{\pi} H_{\pi} - \sum \nu_{\alpha} H_{\alpha}$$

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = (\partial \sum \nu_{\pi} H_{\pi} / \partial T)_p - (\partial \sum \nu_{\alpha} H_{\alpha} / \partial T)_p$$

# Μεταβολή της θερμότητας αντίδρασης με τη θερμοκρασία

Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση:

$$\Delta H = H(\text{προϊόντων}) - H(\text{αντιδρώντων}) = \\ = \sum \nu_{\pi} H_{\pi} - \sum \nu_{\alpha} H_{\alpha}$$

$$\begin{aligned} (\partial \Delta H / \partial T)_p &= (\partial \sum \nu_{\pi} H_{\pi} / \partial T)_p - (\partial \sum \nu_{\alpha} H_{\alpha} / \partial T)_p \\ &= \sum \nu_{\pi} (\partial H_{\pi} / \partial T)_p - \sum \nu_{\alpha} (\partial H_{\alpha} / \partial T)_p \end{aligned}$$

# Μεταβολή της θερμότητας αντίδρασης με τη θερμοκρασία

Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση:

$$\begin{aligned}\Delta H &= H(\text{προϊόντων}) - H(\text{αντιδρώντων}) = \\ &= \sum \nu_{\pi} H_{\pi} - \sum \nu_{\alpha} H_{\alpha}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\partial \Delta H / \partial T)_p &= (\partial \sum \nu_{\pi} H_{\pi} / \partial T)_p - (\partial \sum \nu_{\alpha} H_{\alpha} / \partial T)_p \\ &= \sum \nu_{\pi} (\partial H_{\pi} / \partial T)_p - \sum \nu_{\alpha} (\partial H_{\alpha} / \partial T)_p \\ &= \sum \nu_{\pi} C_{p,\pi} - \sum \nu_{\alpha} C_{p,\alpha}\end{aligned}$$

# Μεταβολή της θερμότητας αντίδρασης με τη θερμοκρασία

Θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση:

$$\Delta H = H(\text{προϊόντων}) - H(\text{αντιδρώντων}) = \\ = \sum \nu_{\pi} H_{\pi} - \sum \nu_{\alpha} H_{\alpha}$$

$$\begin{aligned} (\partial \Delta H / \partial T)_p &= (\partial \sum \nu_{\pi} H_{\pi} / \partial T)_p - (\partial \sum \nu_{\alpha} H_{\alpha} / \partial T)_p \\ &= \sum \nu_{\pi} (\partial H_{\pi} / \partial T)_p - \sum \nu_{\alpha} (\partial H_{\alpha} / \partial T)_p \\ &= \sum \nu_{\pi} C_{p,\pi} - \sum \nu_{\alpha} C_{p,\alpha} \\ &= C_p (\text{προϊόντων}) - C_p (\text{αντιδρώντων}) \\ &= \Delta C_p \end{aligned}$$

# Μεταβολή της θερμοότητας αντίδρασης με τη θερμοκρασία

$$(\partial\Delta H/\partial T)_p = \Delta C_p \quad \text{Εξίσωση Kirchhoff}$$



# Μεταβολή της θερμοότητας αντίδρασης με τη θερμοκρασία

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = \Delta C_p \Leftrightarrow$$

$$d\Delta H = \Delta C_p dT \Leftrightarrow$$

$$\int d\Delta H = \int \Delta C_p dT$$

# Μεταβολή της θερμοότητας αντίδρασης με τη θερμοκρασία

$$(\partial\Delta H/\partial T)_p = \Delta C_p \Leftrightarrow$$

$$d\Delta H = \Delta C_p dT \Leftrightarrow$$

$$\int d\Delta H = \int \Delta C_p dT$$

Με την προσέγγιση ότι σε στενή περιοχή θερμοκρασιών το  $\Delta C_p$  είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας ισχύει :

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

# Μεταβολή της θερμότητας αντίδρασης με τη θερμοκρασία

Να υπολογιστεί η  $\Delta H^\ominus$  στους 18 °C για την  
αντίδραση  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,

$$\Delta H^\ominus_{298\text{K}} = -286 \text{ kJ/mol}$$

Δίνονται :

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$C_p$ (J/K mol)	28.8	29.1	75.3