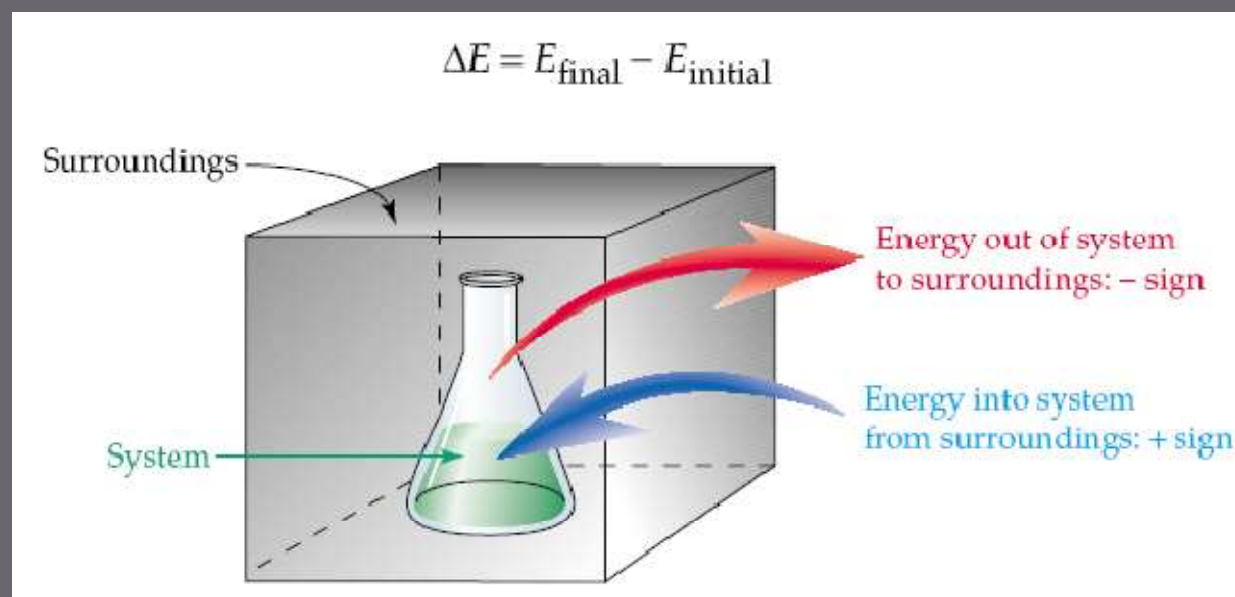


Ενότητα 7^η: Θερμοχημεία – Χημική Ενέργεια



Θερμότητα Αντίδρασης

2

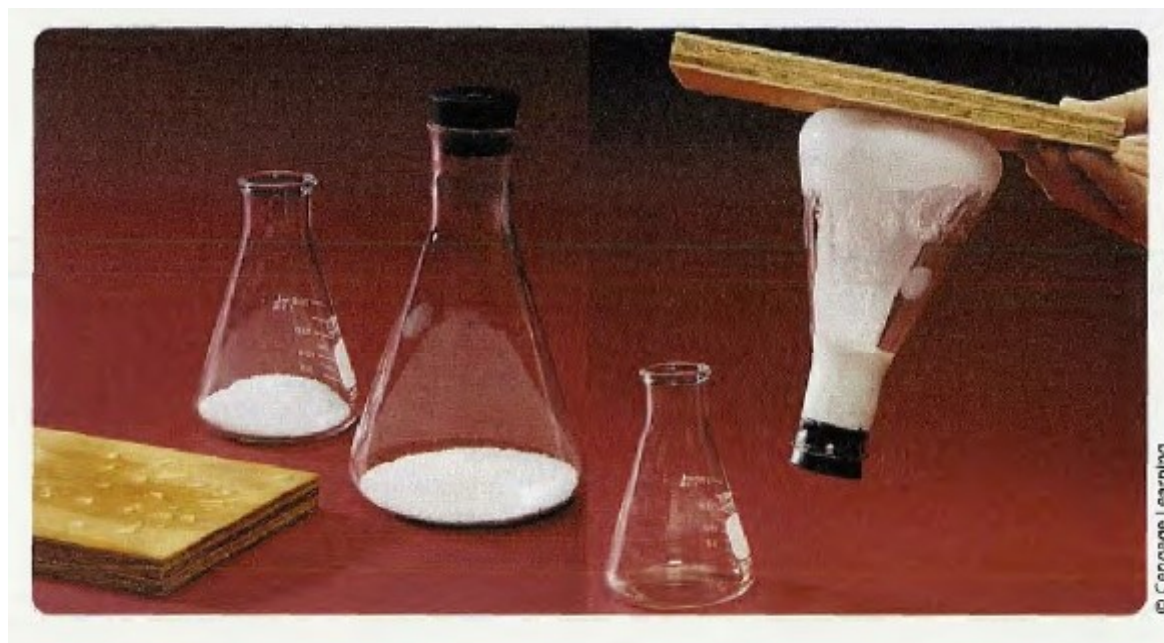
- Θερμοδυναμική: Η επιστήμη των σχέσεων μεταξύ θερμότητας και άλλων μορφών ενέργειας
- Θερμοχημεία: Περιοχή της θερμοδυναμικής η οποία ασχολείται με τη μελέτη των ποσών θερμότητας που απορροφούνται ή εκλύονται κατά τις χημικές αντιδράσεις



- 1) Ποσό ενέργειας που απαιτείται για την διάσπαση ενός συγκεκριμένου είδους χημικού δεσμού: ισχύς αυτού του δεσμού
- 2) Καθορισμός εξέλιξης χημικής αντίδρασης

Θερμότητα Αντίδρασης

3



Μια αντίδραση που απορροφά θερμότητα. Σε μια φιάλη αναμιγνύουμε επιμελώς κρυστάλλους οκταϋδρικού υδροξειδίου του βαρίου με κρυστάλλους ενός αμμωνιακού άλατος. Στο χέρι μας αισθανόμαστε τη φιάλη πολύ παγωμένη. Αν τοποθετήσουμε τη φιάλη πάνω σε ένα σανίδι που έχει κάποια βαθουλώματα με νερό, η φιάλη και το σανίδι, μέσα σε λίγα λεπτά, συνδέονται (λόγω της πήξης του νερού) τόσο ισχυρά μεταξύ τους, ώστε και αν ακόμα αναστρέψουμε το σανίδι, η φιάλη μένει στη θέση της.

Ενέργεια

4

Ενέργεια είναι η ικανότητα παροχής θερμότητας ή παραγωγής έργου. Η ενέργεια κατατάσσεται είτε ως *κινητική*, είτε ως *δυναμική*.

Η κινητική ενέργεια (E_K) είναι η ενέργεια της κίνησης. Το ποσό της ενέργειας σ' ένα κινούμενο με ταχύτητα u αντικείμενο μάζας m είναι:

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2$$

Η δυναμική ενέργεια (E_p) είναι η ενέργεια που κατέχει ένα αντικείμενο λόγω της θέσης του σε ένα πεδίο δύναμης. Είναι δηλαδή η δυνατότητα ενός σώματος, ή συστήματος να παράγει έργο επειδή βρίσκεται μέσα σε κάποιο πεδίο δυνάμεων. Ένα σώμα σε πεδίο βαρύτητας που έχει τη δυνατότητα να κινηθεί σε χαμηλότερη θέση π.χ. ποταμός, παράγει έργο.

- Οι μονάδες της ενέργειας $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$ προέρχονται από τον τύπο της κινητικής ενέργειας. Στο SI η παραπάνω έκφραση ονομάζεται *joule* (J) και χρησιμοποιείται πιο συχνά ως kJ.

Ενέργεια

5



Το νερό στο άνω μέρος ενός φράγματος έχει δυναμική ενέργεια (εκτός από την όποια κινητική ενέργεια που μπορεί να έχει), επειδή βρίσκεται σε μια σχετικά υψηλή θέση στο πεδίο της δύναμης βαρύτητας της Γης.

$$E_p = mgh.$$

E_p είναι η δυναμική ενέργεια της ποσότητας του νερού στο άνω μέρος του φράγματος, m είναι η μάζα του νερού, g είναι η σταθερά επιτάχυνσης της βαρύτητας και h είναι το ύψος του νερού, μετρημένο από κάποιο επίπεδο αναφοράς.

Καθώς μια ποσότητα νερού πέφτει από το φράγμα, η δυναμική του ενέργεια ελαττώνεται από mgh , που είναι στο άνω μέρος του φράγματος, σε μηδέν που είναι στην επιφάνεια της Γης.

Εσωτερική ενέργεια

6

- Το σύνολο των δυναμικών και κινητικών ενεργειών των σωματιδίων που απαρτίζουν μια ουσία, αποτελεί την εσωτερική ενέργεια U της ουσίας
- Η ολική ενέργεια μιας ουσίας ισούται με το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής της ενέργειας, συν την εσωτερική της ενέργεια
- Στο εργαστήριο κατά τη μελέτη μιας ουσίας η οποία βρίσκεται σε ηρεμία μέσα σε ένα δοχείο, θεωρούμε ότι η ολική ενέργεια της ουσίας ισούται με την εσωτερική της ενέργεια

Νόμος διατήρησης της ενέργειας

7

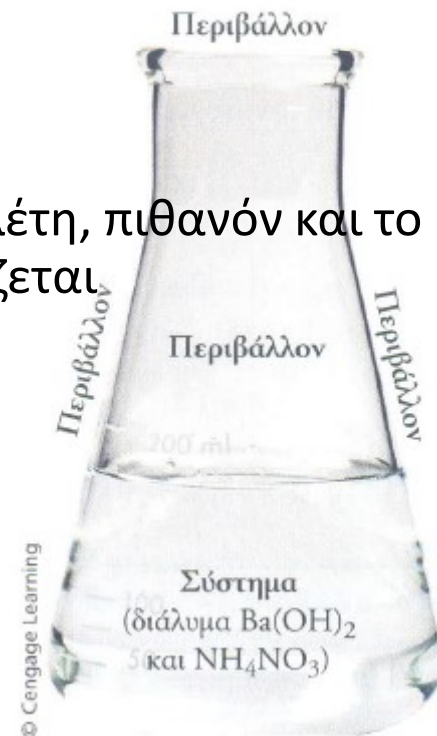
- Ο νόμος διατήρησης της ενέργειας λέει ότι η ενέργεια δεν μπορεί να παραχθεί ή να καταστραφεί. Μπορεί μόνο να μετατραπεί από μία μορφή σε μια άλλη.
- Πτώση νερού από φράγμα : Όταν πέφτει νερό από ένα φράγμα, έχουμε μετατροπή δυναμικής ενέργειας σε κινητική. Μέρος από την κινητική ενέργεια του νερού είναι δυνατόν επίσης να μετατραπεί σε τυχαία μοριακή κίνηση, δηλαδή σε εσωτερική ενέργεια του νερού. Η ολική ενέργεια όμως του νερού παραμένει σταθερή και ίση με το άθροισμα της κινητικής ενέργειας, της δυναμικής ενέργειας, και της εσωτερικής ενέργειας, του νερού.

Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής - Έργο και θερμότητα

Θερμοδυναμικό σύστημα και περιβάλλον αυτού

8

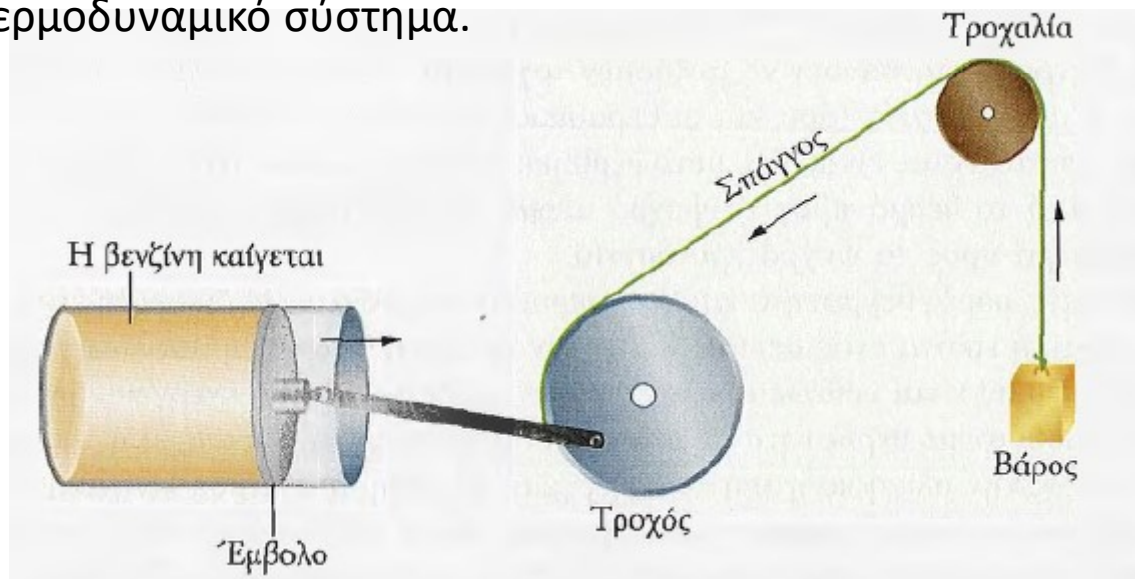
- Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής συσχετίζει την αλλαγή της εσωτερικής ενέργειας μιας φυσικής ή χημικής μεταβολής, που λαμβάνει χώρα σε ένα δοχείο, με τις ροές (μεταφορές) ενέργειας προς ή από το εσωτερικό του δοχείου. Αυτές οι μεταφορές ενέργειας είναι δύο ειδών: έργο και θερμότητα.
- Η ουσία ή το μείγμα ουσιών που ξεχωρίζουμε για μελέτη, πιθανόν και το δοχείο στο οποίο λαμβάνει χώρα η μεταβολή, ονομάζεται θερμοδυναμικό σύστημα ή απλά σύστημα.
- Κάθε τι στην γύρω από το σύστημα περιοχή ονομάζεται περιβάλλον



Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής -Έργο και θερμότητα

Ορισμός του Έργου

- Έργο w : Η μεταφορά ενέργειας εντός ή εκτός θερμοδυναμικού συστήματος της οποίας η επίδραση στο περιβάλλον ισοδυναμεί με την μετακίνηση ενός αντικειμένου μέσα σε ένα πεδίο δυνάμεως.
- Το αλγεβρικό πρόσημο του w επιλέγεται συμβατικά να είναι θετικό όταν αποδίδεται έργο στο θερμοδυναμικό σύστημα και αρνητικό όταν παράγεται έργο από το θερμοδυναμικό σύστημα.



Έργο παραγόμενο από ένα σύστημα. Η βενζίνη που καίγεται σε έναν κύλινδρο παράγει αέρια, τα οποία εκτονώνονται αντίθετα προς το έμβολο που είναι συνδεδεμένο με έναν τροχό και μια τροχαλία. Καθώς το έμβολο κινείται προς τα έξω, το σχοινί τυλίγεται γύρω από τον τροχό, τραβώντας το βάρος προς τα άνω.

Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής -Έργο και θερμότητα

Ορισμός της θερμότητας

10

Θερμότητα: η ενέργεια που εισρέει μέσα σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα, ή εκρέει από αυτό λόγω διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα στο σύστημα και το περιβάλλον του.

Για όσο διάστημα ένα σύστημα και το περιβάλλον του βρίσκονται σε θερμική επαφή έχουμε ροή ενέργειας (θερμότητας) από το ένα στο άλλο, προκειμένου να εξισωθούν οι θερμοκρασίες, δηλαδή να υπάρξει θερμική ισορροπία.

Η θερμότητα ρέει από μια περιοχή υψηλότερης θερμοκρασίας σε περιοχή χαμηλότερης θερμοκρασίας. Η ροή θερμότητας παύει από τη στιγμή που οι θερμοκρασίες εξισωθούν. Σημειώνουμε ότι η ροή θερμότητας σε ένα σύστημα εμφανίζεται ως αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

Η θερμότητα συμβολίζεται με το γράμμα q . Το αλγεβρικό πρόσημο του q επιλέγεται θετικό, αν από το σύστημα απορροφάται θερμότητα και αρνητικό αν εκλύεται θερμότητα.

Μεταβολή Εσωτερικής Ενέργειας

- Η εσωτερική ενέργεια είναι μια **εκτατική ιδιότητα**, δηλαδή μια ιδιότητα που εξαρτάται από την ποσότητα των ουσιών του συστήματος. Αν διπλασιάσουμε την ποσότητα των ουσιών του συστήματος, κάτω από δεδομένες συνθήκες, διπλασιάζεται και η ποσότητα της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος. Άλλα παραδείγματα εκτατικών ιδιοτήτων είναι η μάζα και ο όγκος.

- Η εσωτερική ενέργεια είναι επίσης **μια καταστατική συνάρτηση**. Καταστατική συνάρτηση είναι μια ιδιότητα ενός συστήματος εξαρτώμενη μόνο από την παρούσα κατάσταση του συστήματος (η οποία καθορίζεται από μεταβλητές, όπως θερμοκρασία και πίεση) και είναι ανεξάρτητη από κάθε προηγούμενο ιστορικό του συστήματος.

Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής -Έργο και θερμότητα

Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής

12

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής είναι ουσιαστικά ο νόμος διατήρησης της ενέργειας εφαρμοσμένος σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα και συσχετίζει τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος, ΔU , με τις μεταφορές ενέργειας (θερμότητα, q , και έργο, w) προς ή από το σύστημα.

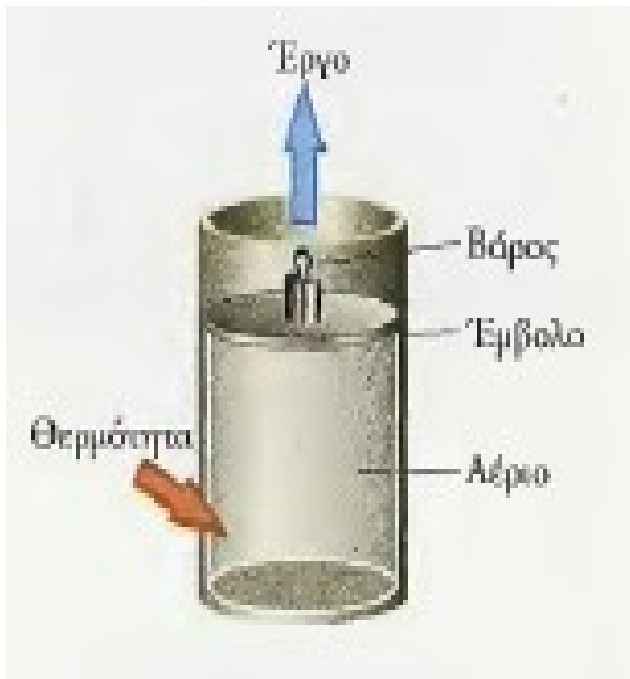
1^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής: Κάθε φορά που ένα θερμοδυναμικό σύστημα υπόκειται σε μία φυσική ή χημική μεταβολή, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος ΔU ισούται με το άθροισμα της θερμότητας και του έργου που υπεισέρχονται σε αυτή τη μεταβολή.

$$\Delta U = q + w :$$

Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής - Έργο και θερμότητα

Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής

13



• Άνοδος θερμοκρασίας περιβάλλοντος - Προσθήκη θερμότητας στο σύστημα +165 J

• Εκτόνωση αερίου – Ανύψωση εμβόλου – Το περιβάλλον κερδίζει ενέργεια (92 J) άρα το σύστημα πρέπει να χάσει αντίστοιχο ποσό ενέργειας. Το σύστημα έχει αποδώσει έργο στο περιβάλλον

• Το σύστημα κερδίζει εσωτερική ενέργεια από την απορροφούμενη θερμότητα και χάνει εσωτερική ενέργεια από το έργο που παράγει . Η καθαρή μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι

Ανταλλαγές θερμότητας και έργου με το περιβάλλον.

Ένα αέριο βρίσκεται εντός δοχείου που φέρει έμβολο, θερμότητα ρέει στο δοχείο από το περιβάλλον, το οποίο είναι σε υψηλότερη θερμοκρασία. Καθώς η θερμοκρασία του αερίου αυξάνεται, το αέριο εκτονώνεται ανυψώνοντας το βάρος (παράγοντας έργο).

$$\Delta U = q + w = (+165 \text{ J}) + (-92 \text{ J}) = +73 \text{ J}$$

Θερμότητα Αντίδρασης / Ενθαλπία αντίδρασης

Θερμότητα Αντίδρασης

14

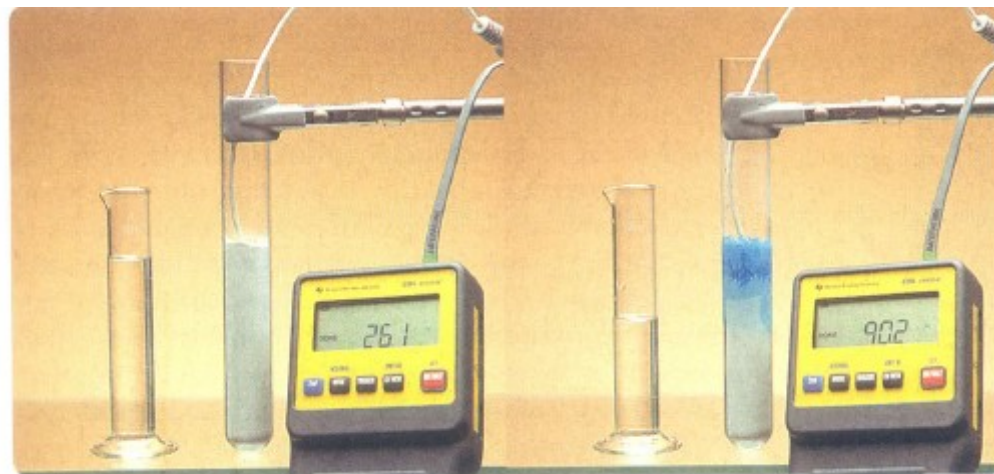
- **Θερμότητα αντίδρασης:** Είναι η θερμότητα q που απορροφάται ή εκλύεται από ένα σύστημα αντίδρασης για να διατηρηθεί μια σταθερή θερμοκρασία του συστήματος κάτω από τις συνθήκες που ορίζει η αντίδραση.
- Εξώθερμη διεργασία είναι μία χημική αντίδραση ή φυσική μεταβολή κατά την οποία εκλύεται θερμότητα (q αρνητικό)
- Ενδόθερμη διεργασία είναι μία χημική αντίδραση ή φυσική μεταβολή κατά την οποία απορροφάται θερμότητα (q θετικό)

<i>Τύπος αντίδρασης</i>	<i>Πειραματικά διαπιστούμενο αποτέλεσμα</i>	<i>Μεταβολή στο σύστημα</i>	<i>Πρόσημο του q</i>
Ενδόθερμη	Το δοχείο της αντίδρασης ψύχεται (απορροφάται ενέργεια)	Προστίθεται ενέργεια	+
Εξώθερμη	Το δοχείο της αντίδρασης θερμαίνεται (εκλύεται ενέργεια)	Αφαιρείται ενέργεια	-

Θερμότητα Αντίδρασης / Ενθαλπία αντίδρασης

Θερμότητα Αντίδρασης

15



Παράδειγμα εξώθερμης χημικής αντίδρασης: Εφυδάτωση ιόντων θειικού χαλκού

Θερμότητα Αντίδρασης / Ενθαλπία αντίδρασης

Έργο Πίεσης-Όγκου

16

Το έργο (w) ορίζεται ως η δύναμη (F) που κινεί ένα αντικείμενο επί την απόσταση (d) που κινήθηκε το αντικείμενο.

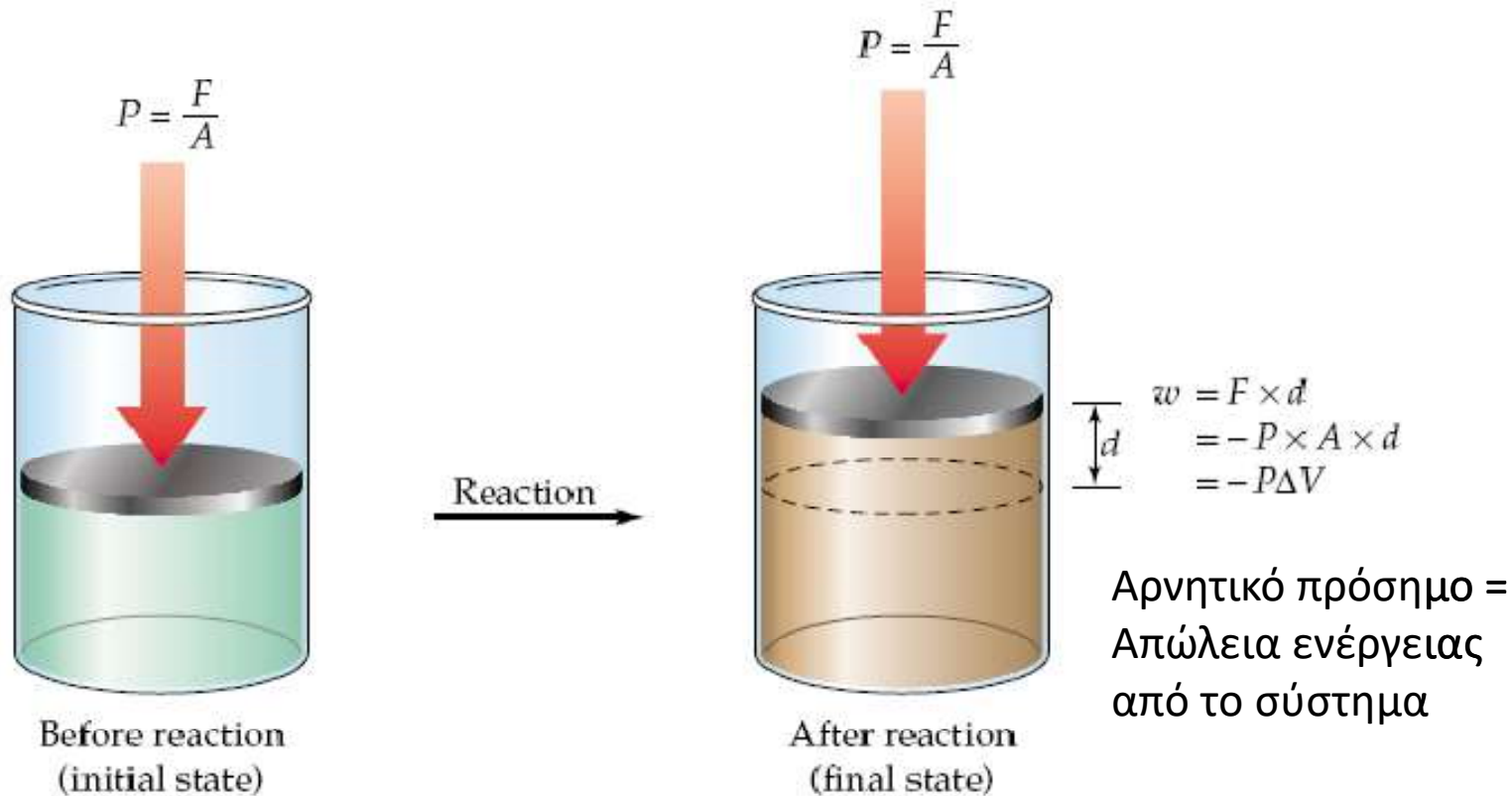
$$w = F \times d$$

Ο πιο κοινός τύπος έργου που συναντάται στα χημικά συστήματα είναι το έργο διαστολής (έργο πίεσης – όγκου ή έργο ΠΟ) ως αποτέλεσμα αλλαγής όγκου του συστήματος.



Εξώθερμη αντίδραση ($q = -152,4\text{kJ/mol Zn}$)

Έκλυση αέριου υδρογόνου / Εκτόνωση συστήματος / Έργο πίεσης όγκου



1mol Zn αντιδρά με περίσσεια υδροχλωρικού οξέος \rightarrow η εσωτερική ενέργεια (ως κινητικές και δυναμικές ενέργειες ηλεκτρονίων) μεταβάλλεται οδύοντας από τα αντιδρώντα προς τα προϊόντα. Κάποια ενέργεια εγκαταλείπει το σύστημα κυρίως ως θερμότητα αλλά και μερικώς ως έργο εκτόνωσης

Θερμότητα Αντίδρασης / Ενθαλπία αντίδρασης

Ενθαλπία & Ενθαλπία Αντίδρασης

18

Ένα σύστημα μπορεί ν' ανταλλάξει ενέργεια με το περιβάλλον είτε με μεταφορά θερμότητας είτε με την παραγωγή έργου.

Με βάση τον προηγούμενο τύπο ($w = - P\Delta V$), και συμβολίζοντας ως q την μεταφερόμενη θερμότητα, η ολική μεταβολή ενέργειας ενός συστήματος θα είναι:

$$\Delta E = q + w = q - P\Delta V$$

Το q έχει θετικό πρόσημο εάν το σύστημα λαμβάνει θερμότητα και αρνητικό εάν έχει απώλεια θερμότητας.

Ενέργεια & Ενθαλπία

19

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$q = \Delta E + P\Delta V$$

Μια χημική αντίδραση μπορεί να γίνει σε κλειστό δοχείο με σταθερό όγκο, οπότε η διαφορά ενέργειας οφείλεται εξολοκλήρου σε μεταφορά θερμότητας (σ' αυτήν την περίπτωση συμβολίζεται με q_v).

$$q_v = \Delta E \quad \text{At constant volume; } \Delta V = 0$$

Μια χημική αντίδραση, όμως, μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε ανοικτό δοχείο, όπου η πίεση είναι σταθερή και ο όγκος μεταβάλλεται ελεύθερα. Τότε, η μεταβολή ενέργειας οφείλεται και σε έργο ΠΟ και σε μεταφορά θερμότητας (συμβολίζεται με q_p).

$$q_p = \Delta E + P\Delta V \quad \text{At constant pressure}$$

Ενέργεια & Ενθαλπία

20

Οι αντιδράσεις υπό σταθερή πίεση είναι κοινές στη χημεία, γι' αυτό και η μεταβολή θερμότητας συμβολίζεται ως ΔH και ονομάζεται **θερμότητα αντίδρασης** ή **μεταβολή ενθαλπίας** της αντίδρασης. Η ενθαλπία ενός συστήματος είναι το μέγεθος $E + PV$, οπότε:

$$q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

Enthalpy change
↙

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

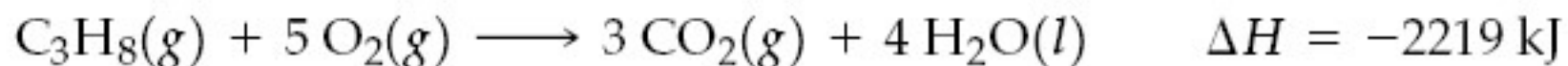
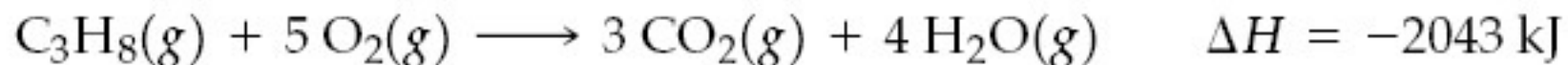
$$\Delta H = H_{\text{products}} - H_{\text{reactants}}$$

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

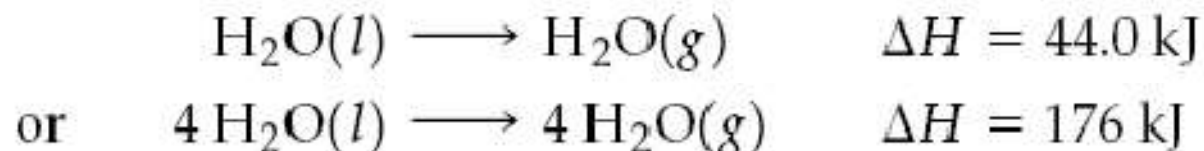
Πρότυπη Θερμοδυναμική Κατάσταση

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.



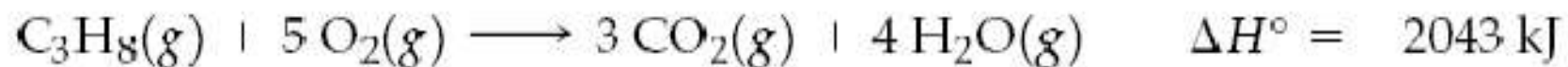
Η διαφορά των 176 kJ προκύπτει επειδή η μετατροπή του υγρού νερού σε αέριο απαιτεί ενέργεια.



Πρότυπη Θερμοδυναμική Κατάσταση

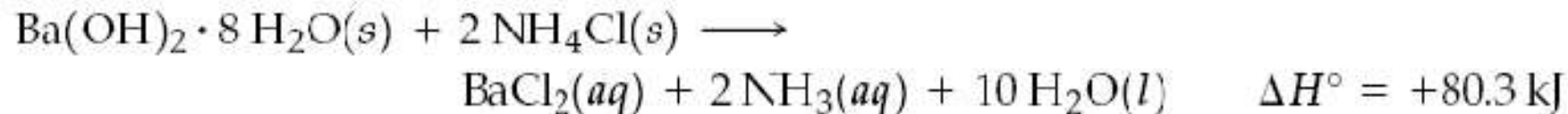
Όταν αναφέρεται μια μεταβολή ενθαλπίας, επιπρόσθετα με τις καταστάσεις αντιδρώντων / προϊόντων, θα πρέπει να καθορίζονται και η πίεση και η θερμοκρασία. Για να διασφαλιστεί ότι όλες οι μετρήσεις αναφέρονται με τον ίδιο τρόπο, έχει οριστεί ένα σύνολο συνθηκών, το οποίο ονομάζεται **πρότυπη θερμοδυναμική 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**.

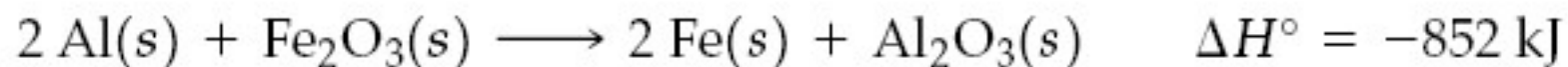


Ενθαλπίες Χημικών Μεταβολών

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**.



Θερμιδομετρία & Θερμοχωρητικότητα

Θερμοχωρητικότητα (C) είναι η ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για ν' αυξηθεί η θερμοκρασία ενός αντικειμένου ή μιας ένωσης κατά ένα συγκεκριμένο ποσό.

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad (\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{initial}})$$

Όσο μεγαλύτερη η θερμοχωρητικότητα, τόσο μεγαλύτερη η ποσότητα θερμότητας που απαιτείται για μια δεδομένη μεταβολή θερμοκρασίας.

Έστω ότι ένα κομμάτι σιδήρου χρειάζεται 6,70 J θερμότητας για να ανεβεί η θερμοκρασία του κατά έναν βαθμό Κελσίου. Κατά συνέπεια, η θερμοχωρητικότητά του είναι 6,70 J/°C. Το ποσόν θερμότητας που απαιτείται για να ανεβεί η θερμοκρασία του κομματιού του σιδήρου από τους 25,0°C στους 35,0°C είναι:

$$q = C\Delta t = (6,70 \text{ J/}^\circ\text{C}) \times (35,0^\circ\text{C} - 25,0^\circ\text{C}) = 67,0 \text{ J}$$

Θερμιδομετρία & Θερμοχωρητικότητα

Η θερμοχωρητικότητα εξαρτάται και από το μέγεθος και από τη σύσταση ενός αντικειμένου. Γι' αυτό για λόγους σύγκρισης ορίζεται ως **ειδική θερμότητα** (ή ειδική θερμοχωρητικότητα) η ποσότητα θερμότητας που απαιτείται για ν' αυξηθεί η θερμοκρασία 1 g μιας ουσίας κατά 1 °C. Ομοίως, **μοριακή θερμοχωρητικότητα (C_m)** είναι η ποσότητα θερμότητας που απαιτείται για ν' αυξηθεί η θερμοκρασία 1 mol μιας ουσίας κατά 1 °C.

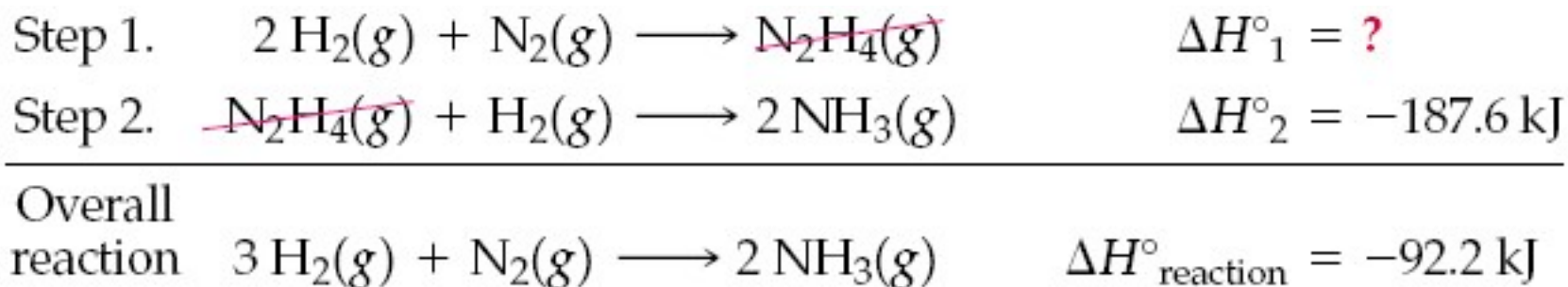
- Για να βρούμε τη θερμότητα q που απαιτείται για να ανεβάσει τη θερμοκρασία ενός δείγματος, πολλαπλασιάζουμε την ειδική θερμότητα της ουσίας, S , επί τη μάζα σε γραμμάρια, m , και τη μεταβολή θερμοκρασίας ΔT .

$$q = (\text{Specific heat}) \times (\text{Mass of substance}) \times \Delta T$$
$$q = C \times \Delta T$$
$$q = (C_m) \times (\text{Moles of substance}) \times \Delta T$$

Ο Νόμος του Hess

26

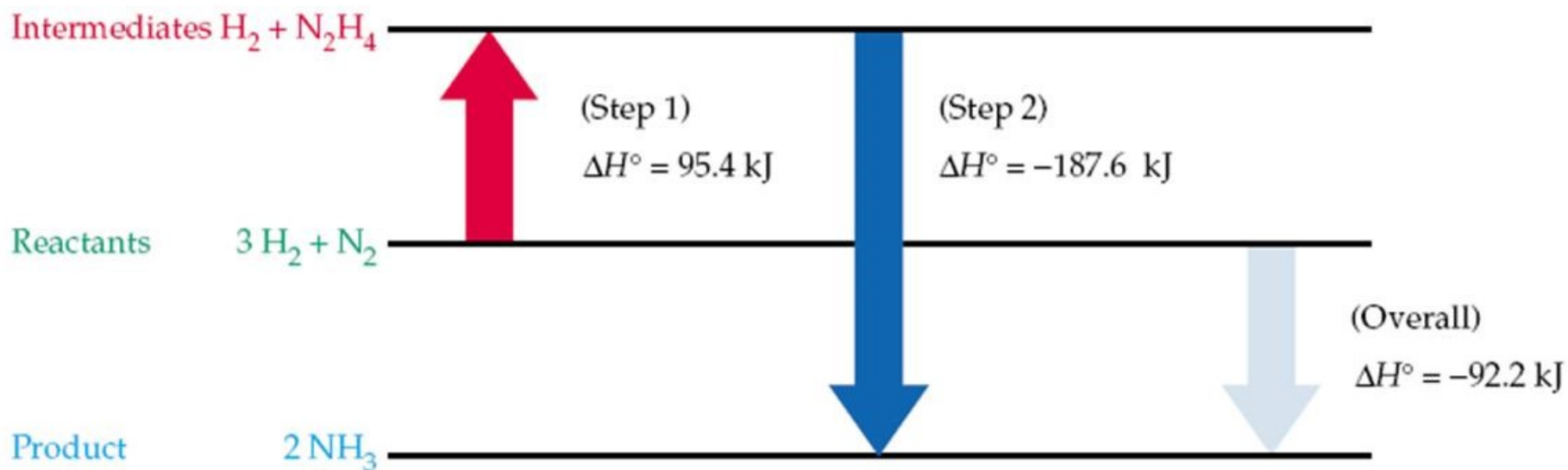
Επειδή η ενθαλπία είναι καταστατική εξίσωση, η ΔH μιας αντίδρασης είναι ίδια, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα, είτε σε περισσότερα βήματα. Έτσι, ο **νόμος του Hess** δηλώνει ότι το άθροισμα των ΔH των ξεχωριστών βημάτων μιας ακολουθίας αντιδράσεων ισούται με τη ΔH της συνολικής αντίδρασης.



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

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

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

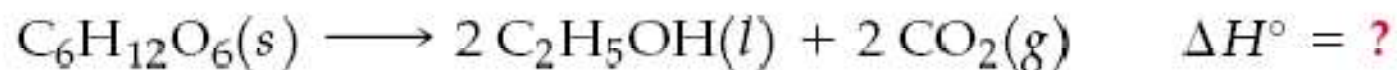


Πρότυπες Ενθαλπίες Σχηματισμού

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

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.

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



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

Εισαγωγή στην Εντροπία

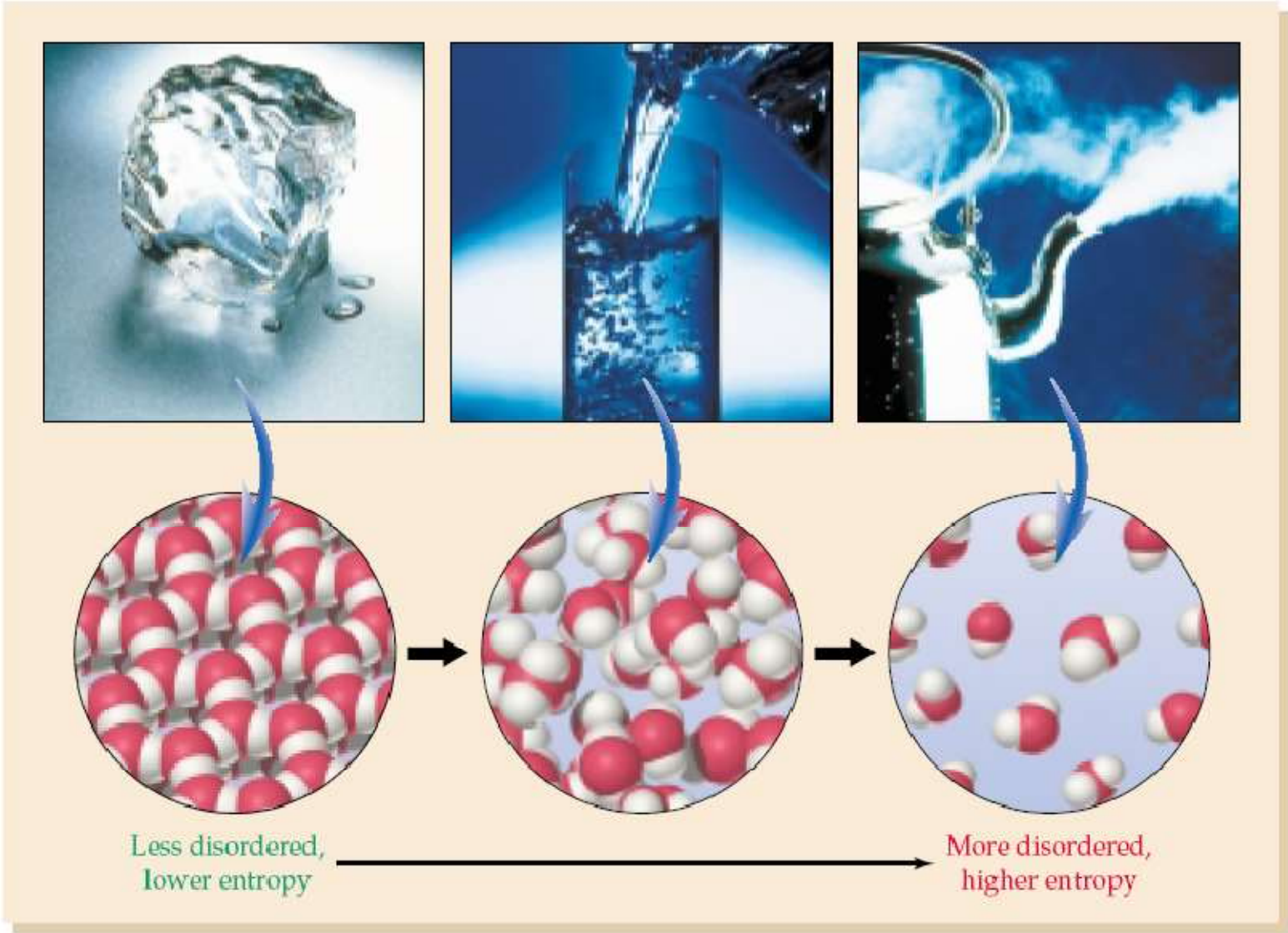
Η ποσότητα μοριακής αταξίας σ' ένα σύστημα ονομάζεται **εντροπία (S)**. Η εντροπία έχει μονάδες J/K. Όσο μεγαλύτερη είναι η εντροπία, τόσο μεγαλύτερη και η αταξία των σωματιδίων σ' ένα σύστημα. Τα αέρια έχουν υψηλότερη αταξία, άρα και εντροπία από τα υγρά και τα υγρά από τα στερεά.

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 ($S_{\text{final}} < S_{\text{initial}}$).



Εισαγωγή στην Εντροπία

32

Δύο παράγοντες καθορίζουν τον αυθορμητισμό 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

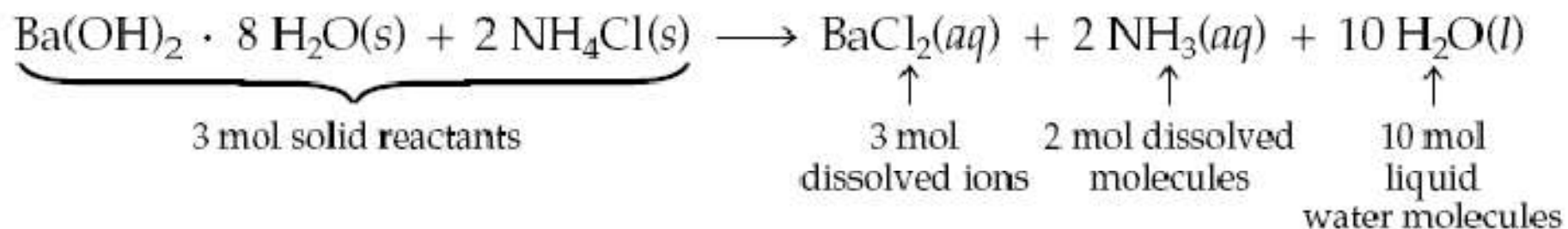
Favored by decrease in H (negative ΔH)
Favored by increase in S (positive ΔS)

NONSPONTANEOUS PROCESS

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

Εισαγωγή στην Εντροπία

Να σημειωθεί ότι οι δύο παράγοντες δεν ωθούν ένα σύστημα πάντοτε στην ίδια κατεύθυνση. Δηλαδή, μια αντίδραση μπορεί να μην ευνοείται από την ενθαλπία (θετικό ΔH), αλλά ευνοείται από την εντροπία (θετικό ΔS).



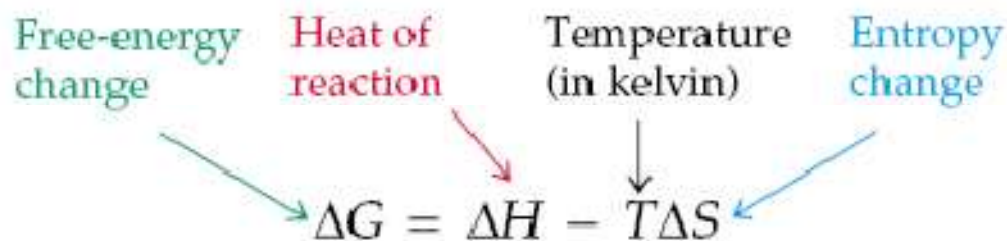
$$\Delta H^\circ = +80.3 \text{ kJ} \longleftarrow \text{Unfavorable}$$

$$\Delta S^\circ = +428 \text{ J/K} \longleftarrow \text{Favorable}$$

Εισαγωγή στην Ελεύθερη Ενέργεια

34

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)**.



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

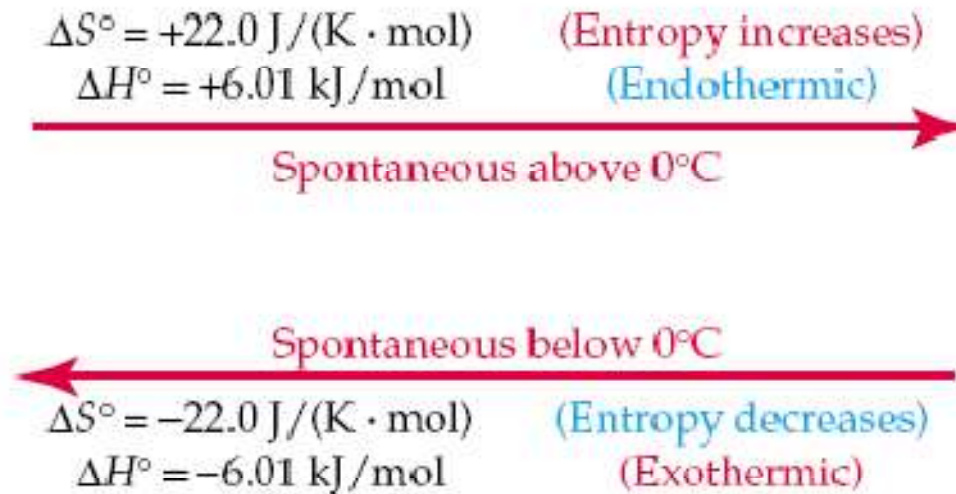
Εισαγωγή στην Ελεύθερη Ενέργεια

35

Το γεγονός ότι ο παράγοντας $T\Delta S$ στην εξίσωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία υποδηλώνει ότι ο αυθορμητισμός 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



Liquid water