

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 5: Θερμοχημεία και χημική θερμοδυναμική

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής



© 2019 - 2020

1. Σύστημα και περιβάλλον

Όταν αναλύονται μεταβολές ενέργειας, ορίζεται πάντα ένα **σύστημα**, και οτιδήποτε περιβάλλει το σύστημα ονομάζεται **περιβάλλοντας χώρος** (surroundings).

Όταν μελετώνται οι μεταβολές ενέργειας που συνοδεύουν μια χημική αντίδραση, τα αντιδρώντα και τα προϊόντα αποτελούν το σύστημα. Το δοχείο μέσα στο οποίο γίνεται η αντίδραση και οτιδήποτε περιβάλλει το δοχείο θεωρούνται περιβάλλοντας χώρος.

Τα συστήματα μπορεί να είναι ανοιχτά, κλειστά ή απομονωμένα. Ένα ανοιχτό σύστημα είναι αυτό όπου ύλη και ενέργεια ανταλλάσσονται με τον περιβάλλοντα χώρο. Για παράδειγμα, όταν θερμαίνεται ένα δοχείο με νερό, υπάρχει ροή θερμότητας στο νερό (το σύστημα), και το νερό απελευθερώνεται στον περιβάλλοντα χώρο υπό την μορφή ατμού.

Τα συστήματα που μπορούν εύκολα να μελετηθούν στην θερμοχημεία είναι τα κλειστά συστήματα – συστήματα που μπορούν ν' ανταλλάσσουν ενέργεια αλλά όχι ύλη με τον περιβάλλοντα χώρο.

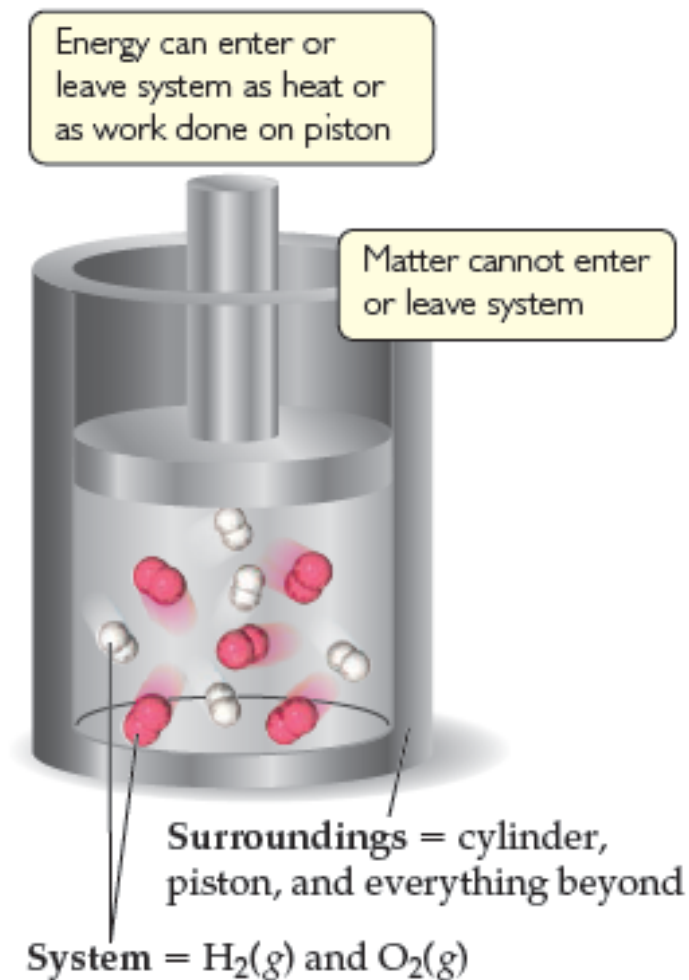
1. Σύστημα και περιβάλλον

Λαμβάνεται ως παράδειγμα ένα μίγμα αερίου υδρογόνου, H_2 , και αερίου οξυγόνου, O_2 , μέσα σ' έναν κύλινδρο, στον οποίο έχει προσαρμοστεί ένα έμβολο (διπλανή εικόνα). Το σύστημα είναι το H_2 και το O_2 . Ο κύλινδρος, το έμβολο και οτιδήποτε τριγύρω είναι ο περιβάλλοντας χώρος. Αν τα αέρια αντιδράσουν προς σχηματισμό νερού, απελευθερώνεται ενέργεια:



Αν και η χημική μορφή των ατόμων των αερίων στο σύστημα έχει μεταβληθεί από την αντίδραση, το σύστημα δεν απώλεσε ούτε προσέλαβε μάζα. Δηλαδή, δεν αντάλλαξε μάζα με τον περιβάλλοντα χώρο. Εντούτοις, μπορεί ν' ανταλλάξει ενέργεια υπό την μορφή έργου και θερμότητας.

Ένα απομονωμένο σύστημα είναι αυτό στο οποίο δεν μπορεί να γίνει ανταλλαγή ούτε μάζας, ούτε ενέργειας με τον περιβάλλοντα χώρο. Ένα μονωμένο θερμός με ζεστό καφέ προσεγγίζει μια τέτοια κατάσταση. Εν τέλει, ο καφές ψύχεται, οπότε το σύστημα δεν είναι πλήρως απομονωμένο.



2. 1^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής

Η δυναμική ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να μετατραπεί σε κινητική και το αντίστροφο. Επίσης, η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί εντός κι εκτός ενός συστήματος, από και προς τον περιβάλλοντα χώρο, υπό την μορφή έργου και θερμότητας.

Αυτές οι μετατροπές και μεταφορές λαμβάνουν χώρα σύμφωνα με μία από τις πιο σημαντικές παρατηρήσεις στην επιστήμη: η ενέργεια ούτε δημιουργείται, ούτε καταστρέφεται. Οποιαδήποτε ενέργεια χάνεται από ένα σύστημα, λαμβάνεται από τον περιβάλλοντα χώρο, και το αντίστροφο.

Αυτή η σημαντική παρατήρηση – η διατήρηση της ενέργειας – είναι γνωστή ως ο **1^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής**. Για την εφαρμογή αυτού του νόμου ποσοτικά, πρέπει πρώτα να οριστεί επακριβώς η ενέργεια ενός συστήματος.

2. 1^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής

Εσωτερική ενέργεια

Η εσωτερική ενέργεια, E , ενός συστήματος είναι το άθροισμα όλων των κινητικών και δυναμικών ενεργειών των συστατικών του συστήματος. Για το σύστημα του H_2 και O_2 που προαναφέρθηκε, η εσωτερική ενέργεια συμπεριλαμβάνει όχι μόνο τις κινήσεις και αλληλοεπιδράσεις των μορίων του H_2 και του O_2 , αλλά και τις κινήσεις και αλληλοεπιδράσεις των πυρήνων των συστατικών και των ηλεκτρονίων.

Γενικά η τιμή της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος δεν είναι γνωστή.

Στην θερμοδυναμική, αυτό το οποίο έχει κυρίως σημασία είναι η μεταβολή της E που συνοδεύει μια μεταβολή στο σύστημα. Για παράδειγμα, ένα σύστημα έχει αρχική εσωτερική ενέργεια E_{initial} . Το σύστημα τότε υπόκειται σε μια μεταβολή που μπορεί να εμπλέκει έργο ή μεταφορά θερμότητας.

Μετά την μεταβολή, η τελική εσωτερική ενέργεια του συστήματος είναι E_{final} . Η διαφορά μεταξύ της E_{final} και της E_{initial} ορίζεται ως **μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας (ΔE)**:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$$

2. 1^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής

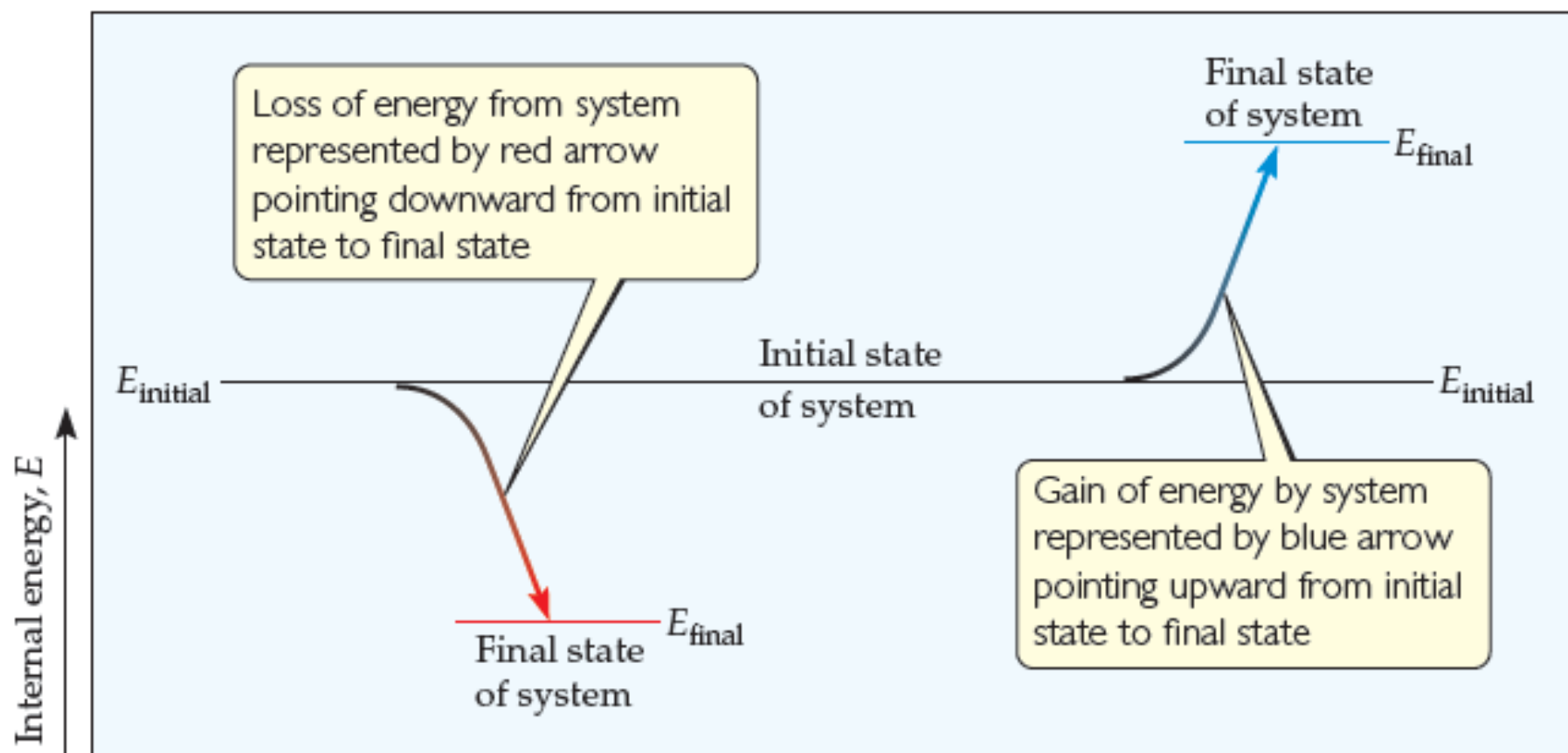
Εσωτερική ενέργεια

Οι θερμοδυναμικές ποσότητες όπως η ΔE έχουν τρία μέρη: (1) έναν αριθμό και (2) μια μονάδα, τα οποία μαζί δίνουν την τάξη μεγέθους της διαφοράς, και (3) ένα σύμβολο που δείχνει την κατεύθυνση.

Θετική τιμή E λαμβάνεται όταν $E_{\text{final}} > E_{\text{initial}}$, κάτι που υποδεικνύει ότι το σύστημα έλαβε ενέργεια από τον περιβάλλοντα χώρο. Αρνητική τιμή E λαμβάνεται όταν $E_{\text{final}} < E_{\text{initial}}$, όταν δηλαδή το σύστημα έχει χάσει ενέργεια προς τον περιβάλλοντα χώρο.

Κάθε αύξηση στην ενέργεια ενός συστήματος συνοδεύεται από μείωση στην ενέργεια του περιβάλλοντα χώρου και αντιστρόφως. Αυτές οι μεταβολές συνοψίζονται στην εικόνα που ακολουθεί.

What is the value of ΔE if E_{final} equals E_{initial} ?



Energy lost to surroundings,
internal energy of system
decreases, ΔE negative

Energy gained from surroundings,
internal energy of system
increases, ΔE positive

2. 1^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής

Εσωτερική ενέργεια

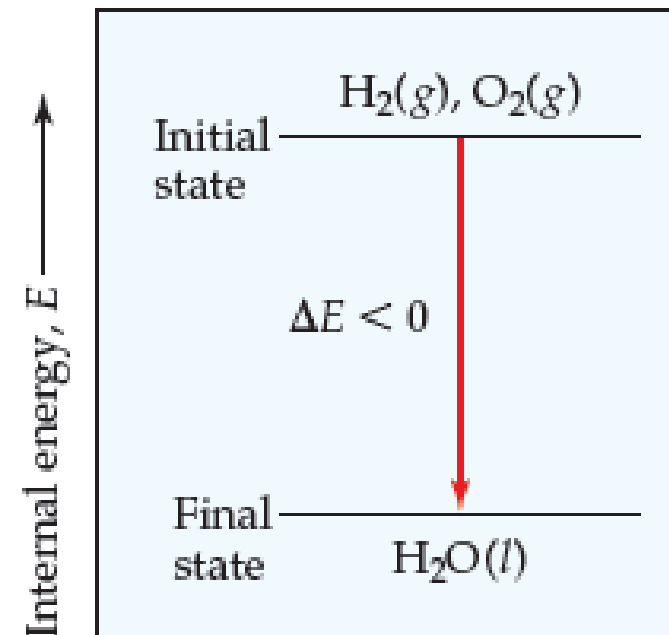
Σε μια χημική αντίδραση, η αρχική κατάσταση του συστήματος αναφέρεται στα αντιδρώντα και η τελική κατάσταση στα προϊόντα. Για παράδειγμα, στην αντίδραση



Η αρχική κατάσταση είναι $2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$ και η τελική κατάσταση είναι $2\text{H}_2\text{O}(l)$. Όταν το υδρογόνο και το οξυγόνο σχηματίζουν νερό σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, το σύστημα χάνει ενέργεια στον περιβάλλοντα χώρο.

Επειδή χάνεται ενέργεια από το σύστημα, η εσωτερική ενέργεια των προϊόντων (τελική κατάσταση) είναι μικρότερη απ' αυτήν των αντιδρώντων (αρχική κατάσταση), και η ΔE της διεργασίας είναι αρνητική.

Έτσι, το ενεργειακό διάγραμμα στην εικόνα δείχνει ότι η εσωτερική ενέργεια του μίγματος H_2 και O_2 είναι μεγαλύτερη απ' αυτήν του H_2O που παράγεται από την αντίδραση.



E_{initial} greater than E_{final}
therefore, energy is released
from system to surroundings
during reaction and $\Delta E < 0$

2. 1^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής

Ενδόθερμες και εξώθερμες διεργασίες

Όταν μια διεργασία συμβαίνει έτσι ώστε το σύστημα ν' απορροφήσει θερμότητα, η διεργασία ονομάζεται **ενδόθερμη**.

Κατά την διάρκεια μιας ενδόθερμης διεργασίας, όπως π.χ η τήξη του πάγου, ρέει θερμότητα προς το σύστημα από τον περιβάλλοντα χώρο.

Όταν μια διεργασία συμβαίνει έτσι ώστε το σύστημα ν' απωλέσει θερμότητα, η διεργασία ονομάζεται **εξώθερμη**.

Κατά την διάρκεια μιας εξώθερμης διεργασίας, όπως π.χ. η καύση βενζίνης, ρέει θερμότητα από το σύστημα προς τον περιβάλλοντα χώρο.

2. 1^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής

Καταστατικές συναρτήσεις (state functions)

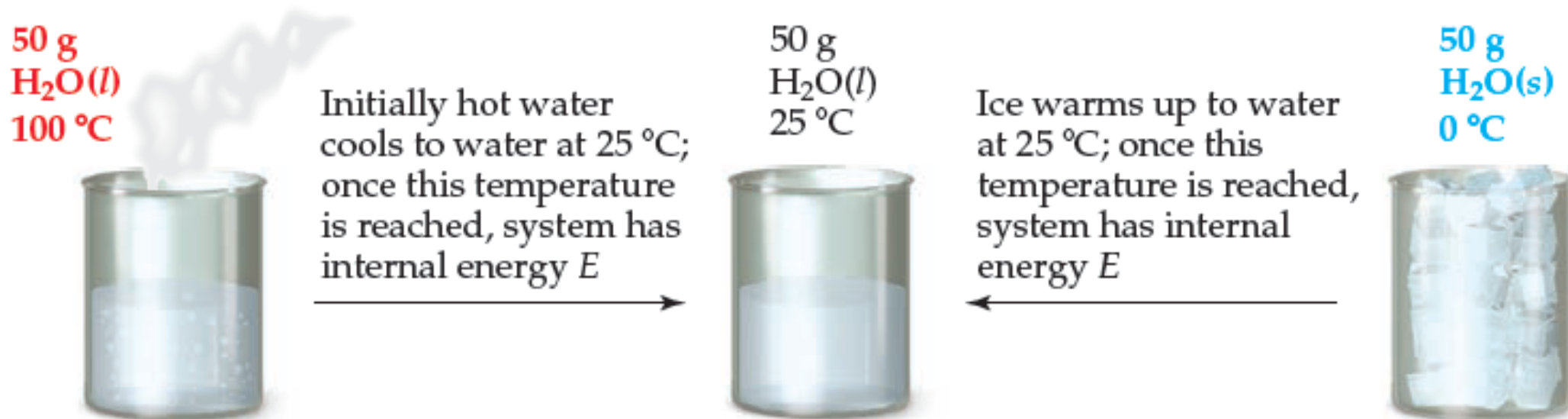
Αν και συνήθως δεν υπάρχει τρόπος να βρεθεί η ακριβής τιμή της εσωτερικής ενέργειας ενός συστήματος, E , αυτή η ενέργεια έχει συγκεκριμένη τιμή για ένα σύνολο καθορισμένων συνθηκών. Οι συνθήκες που επηρεάζουν την εσωτερική ενέργεια είναι η θερμοκρασία και η πίεση.

Επιπλέον, η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος είναι ανάλογη της συνολικής ποσότητας ύλης του συστήματος, επειδή η ενέργεια είναι εκτατική μεταβλητή (extensive property) (εξαρτάται δηλαδή από το μέγεθος του συστήματος).

Ας υποθεθεί ένα σύστημα 50 g νερού στους 25 °C (εικόνα στην επόμενη διαφάνεια). Το σύστημα μπορεί να περιήλθε σ' αυτήν την κατάσταση είτε ψύχοντας 50 g νερού από τους 100 στους 25 °C, ή τήκοντας 50 g πάγου και θερμαίνοντας το νερό στους 25 °C.

Η εσωτερική ενέργεια του νερού στους 25 °C είναι σε κάθε περίπτωση ίδια. Η εσωτερική ενέργεια είναι ένα παράδειγμα καταστατικής συνάρτησης, μιας ιδιότητας ενός συστήματος που προσδιορίζεται διευκρινίζοντας την κατάσταση του συστήματος (σε σχέση με την θερμοκρασία, πίεση, κτλ.).

Η τιμή μιας καταστατικής εξίσωσης εξαρτάται μόνο από την υφιστάμενη κατάσταση του συστήματος και όχι από την οδό μέσω της οποίας το σύστημα περιήλθε σ' αυτήν την κατάσταση. Επειδή η E είναι καταστατική εξίσωση, η ΔE εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από το πως έγινε η μεταβολή.



Internal energy, E , a state function. Any state function depends only on the present state of the system and not on the path by which the system arrived at that state.

3. Ενθαλπία (enthalpy)

Καταστατικές συναρτήσεις (state functions)

Η ενθαλπία, η οποία συμβολίζεται με το H , ορίζεται ως η εσωτερική ενέργεια συν το γινόμενο της πίεσης, P , και του όγκου, V , ενός συστήματος:

$$H = E + PV$$

Όπως και η εσωτερική ενέργεια E , αμφότερα η P και ο V είναι καταστατικές εξισώσεις – εξαρτώνται μόνο από την υφιστάμενη κατάσταση του συστήματος και όχι από την οδό που οδήγησε σ' αυτήν. Επειδή η ενέργεια, η πίεση και ο όγκος είναι καταστατικές εξισώσεις, η ενθαλπία είναι επίσης καταστατική εξίσωση.

Όταν συμβαίνει μια μεταβολή υπό σταθερή πίεση, η μεταβολή ενθαλπίας, ΔH , δίνεται από την σχέση:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta(E + PV) \\ &= \Delta E + P\Delta V \quad (\text{constant pressure})\end{aligned}$$

3. Ενθαλπία (enthalpy)

Μεταβολή ενθαλπίας

Όταν η ΔH είναι θετική, το σύστημα προσέλαβε θερμότητα από τον περιβάλλοντα χώρο, που σημαίνει ότι η διεργασία είναι ενδόθερμη. Όταν η ΔH είναι αρνητική, το σύστημα έχει απελευθερώσει θερμότητα στον περιβάλλοντα χώρο, που σημαίνει ότι η διεργασία είναι εξώθερμη.

Υπό σταθερή πίεση, μια ενδόθερμη διεργασία εναποθέτει ενέργεια στο σύστημα υπό την μορφή θερμότητας και μια εξώθερμη διεργασία αποβάλλει ενέργεια υπό την μορφή θερμότητας.

Επειδή $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}}$, η μεταβολή ενθαλπίας για μια χημική αντίδραση δίνεται από την σχέση:

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

Η μεταβολή ενθαλπίας που συνοδεύει μια αντίδραση ονομάζεται είτε ενθαλπία αντίδρασης ή θερμότητα αντίδρασης, και μερικές φορές γράφεται ως ΔH_{rxn} , όπου “rxn” είναι η κοινή συντομογραφία του “reaction.”

Όταν δίνεται μια συγκεκριμένη τιμή ΔH_{rxn} , πρέπει να προσδιορίζεται η εμπλεκόμενη αντίδραση. Για παράδειγμα, όταν 2 mol $\text{H}_2(\text{g})$ οξειδώνονται προς σχηματισμό 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ υπό σταθερή πίεση, το σύστημα απελευθερώνει 483.6 kJ θερμότητας. Αυτή η πληροφορία συνοψίζεται ως εξής:



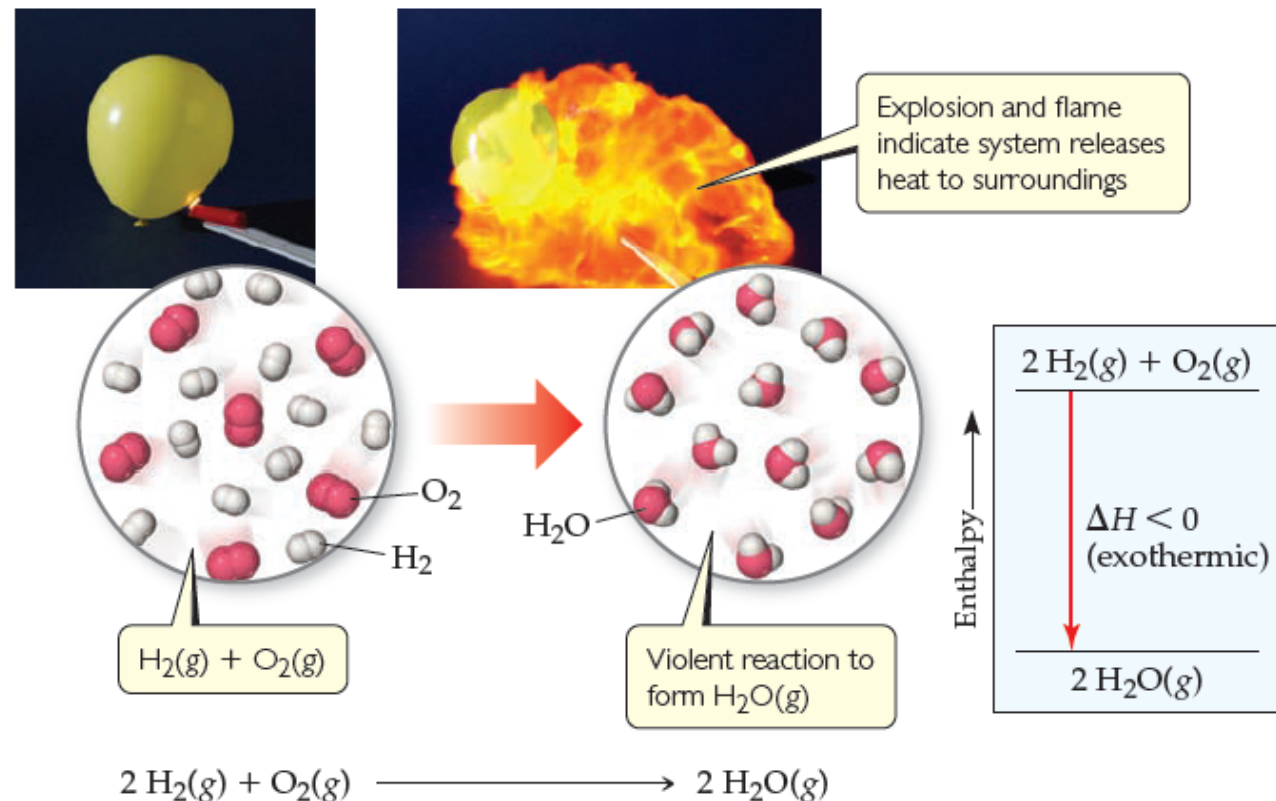
4. Ενθαλπίες αντίδρασης

Το αρνητικό πρόσημο για την ΔH υποδηλώνει ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη. Η ΔH αναφέρεται στην ισοσταθμισμένη εξίσωση, χωρίς ρητή αναφορά στις ποσότητες των ουσιών που εμπλέκονται στην αντίδραση.

Σ' αυτές τις περιπτώσεις, οι συντελεστές στην ισοσταθμισμένη εξίσωση αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των moles των αντιδρώντων και των προϊόντων που παράγουν την σχετιζόμενη ΔH .

Οι ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις που δείχνουν την σχετιζόμενη ΔH μ' αυτόν τον τρόπο ονομάζονται **θερμοχημικές εξισώσεις**.

Η εξώθερμη φύση αυτής της αντίδρασης φαίνεται επίσης και στο ενεργειακό διάγραμμα, στην διπλανή εικόνα.



4. Ενθαλπίες αντίδρασης

Οι ακόλουθες κατευθυντήριες γραμμές είναι χρήσιμες όταν χρησιμοποιούνται θερμοχημικές εξισώσεις και διαγράμματα ενθαλπίας:

1. Η ενθαλπία είναι μια εκτατική μεταβλητή. Το μέγεθος της ΔH είναι ανάλογο της ποσότητας του αντιδρώντος που καταναλώνεται στην διεργασία. Για παράδειγμα, 890 kJ θερμότητας παράγονται όταν 1 mol CH_4 οξειδώνεται σ' ένα σύστημα σταθερής πίεσης:



2. Η μεταβολή ενθαλπίας είναι ίση σε μέγεθος, αλλά αντίθετου πρόσημου, με την ΔH για την αντίστροφη αντίδραση. Για παράδειγμα, η ΔH για την αντίστροφη της παραπάνω αντίδρασης είναι +890 kJ:



Όταν αντιστρέφεται μια αντίδραση, αντιστρέφονται οι ρόλοι των προϊόντων και των αντιδρώντων.

4. Ενθαλπίες αντίδρασης

3. Η μεταβολή ενθαλπίας μιας αντίδρασης εξαρτάται από τις καταστάσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων. Στην αντίδραση υδρογόνου και οξυγόνου, αν το προϊόν ήταν $\text{H}_2\text{O}(g)$ αντί για $\text{H}_2\text{O}(l)$, η ΔH_{rxn} θα ήταν -802 kJ αντί για -890 kJ . Λιγότερη θερμότητα θα ήταν διαθέσιμη για να μεταφερθεί στον περιβάλλοντα χώρο, διότι η ενθαλπία του $\text{H}_2\text{O}(g)$ είναι μεγαλύτερη αυτής του $\text{H}_2\text{O}(l)$.

Για να γίνει αυτό κατανοητό, ας υποτεθεί ότι το προϊόν είναι αρχικά υγρό νερό. Το υγρό νερό πρέπει να μετατραπεί σε ατμό, και η μετατροπή $2 \text{ mol H}_2\text{O}(l)$ σε $2 \text{ mol H}_2\text{O}(g)$ είναι ενδόθερμη διεργασία που απορροφά 88 kJ :



Έτσι, είναι σημαντικό να προσδιορίζονται οι καταστάσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων στις θερμοχημικές εξισώσεις. Επιπρόσθετα, υποτίθεται ότι τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι αμφότερα σε θερμοκρασία 25°C .

5. Θερμιδομετρία (calorimetry)

Θερμοχωρητικότητα (heat capacity) και ειδική θερμότητα (specific heat)

Όσο περισσότερη θερμότητα απορροφά ένα αντικείμενο, τόσο πιο θερμό γίνεται. Όλες οι ουσίες μεταβάλλουν την θερμοκρασία τους όταν θερμαίνονται, αλλά το μέγεθος της μεταβολής θερμοκρασίας από μια συγκεκριμένη ποσότητα θερμότητας κυμαίνεται από ουσία σε ουσία.

Η μεταβολή θερμοκρασίας που επέρχεται σ' ένα αντικείμενο όταν αυτό απορροφά μια συγκεκριμένη ποσότητα θερμότητας ορίζεται ως **θερμοχωρητικότητα**, και συμβολίζεται με C .

Η θερμοχωρητικότητα ενός αντικειμένου είναι η ποσότητα θερμότητας που απαιτείται για ν' αυξηθεί η θερμοκρασίας του κατά 1 K (ή $1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Όσο μεγαλύτερη η θερμοχωρητικότητα, τόσο περισσότερη η θερμότητα που απαιτείται για να επιτευχθεί η δεδομένη αύξηση στην θερμοκρασία.

Για καθαρές ουσίες, η θερμοχωρητικότητα δίνεται συνήθως για συγκεκριμένη ποσότητα ουσίας.

Η θερμοχωρητικότητα ενός mole μιας ουσίας ονομάζεται **μοριακή θερμοχωρητικότητα** (molar heat capacity, C_m). Η θερμοχωρητικότητα ενός γραμμαρίου μιας ουσίας ονομάζεται **ειδική θερμοχωρητικότητα** (specific heat capacity), ή απλά **ειδική θερμότητα** (specific heat, C_s).

5. Θερμιδομετρία (calorimetry)

Θερμοχωρητικότητα (heat capacity) και ειδική θερμότητα (specific heat)

Η ειδική θερμότητα, C_s , μιας ουσίας μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, μετρώντας την μεταβολή θερμοκρασίας, ΔT , που παρουσιάζει μια γνωστή μάζα, m , αυτής της ουσίας, όταν απορροφά ή χάνει συγκεκριμένη ποσότητα θερμότητας, q :

$$\text{Specific heat} = \frac{(\text{quantity of heat transferred})}{(\text{grams of substance}) \times (\text{temperature change})}$$

$$C_s = \frac{q}{m \times \Delta T}$$

Η μεταβολή θερμοκρασίας σε βαθμούς Kelvin ισούται σε μέγεθος με την μεταβολή θερμοκρασίας σε βαθμούς Celsius: ΔT σε K = ΔT σε °C.

5. Θερμιδομετρία (calorimetry)

Θερμοχωρητικότητα (heat capacity) και ειδική θερμότητα (specific heat)

Επειδή οι τιμές της ειδικής θερμότητας μιας ουσίας μπορεί να κυμαίνονται ελαφρώς σε σχέση με την θερμοκρασία, η θερμοκρασία συχνά ορίζεται επακριβώς. Για παράδειγμα, η τιμή 4.18 J/g K που χρησιμοποιείται για το νερό, είναι για νερό αρχικής θερμοκρασίας 14.5 °C.

Η ειδική θερμότητα σ' αυτήν την θερμοκρασία χρησιμοποιείται για τον ορισμό της **θερμίδας** (calorie): 1 cal = 4.184 J ακριβώς.

Όταν ένα δείγμα απορροφά θερμότητα (θετικό q), η θερμοκρασία του αυξάνει (θετικό ΔT). Με αναδιευθέτηση της προηγούμενης εξίσωσης, λαμβάνεται:

$$q = C_s \times m \times \Delta T$$

Έτσι, μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα θερμότητας που λαμβάνει ή χάνει μια ουσία, χρησιμοποιώντας την ειδική της θερμότητα σε συνδυασμό με την μάζα της και την μεταβολή θερμοκρασίας.

6. Εντροπία και ο 2^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής

Μια αντιστρεπτή διεργασία είναι ένας συγκεκριμένος τρόπος με τον οποίο ένα σύστημα μεταβάλλει την κατάστασή του. Σε μια αντιστρεπτή διεργασία, η μεταβολή συμβαίνει με τέτοιο τρόπο ώστε το σύστημα και το περιβάλλον μπορούν να επανέλθουν στις αρχικές τους καταστάσεις, αντιστρέφοντας επακριβώς την μεταβολή. Δηλαδή, μπορούμε να επαναφέρουμε το σύστημα στην αρχική του κατάσταση, χωρίς καθαρή μεταβολή στο σύστημα και το περιβάλλον.

Μια μη-αντιστρεπτή διεργασία είναι αυτή που δεν μπορεί ν' αντιστραφεί για να επανέλθει το σύστημα και το περιβάλλον στις αρχικές τους καταστάσεις.

Γενικά, η εντροπία σχετίζεται είτε με την έκταση της τυχαιότητας (randomness) σ' ένα σύστημα ή με την έκταση στην οποία η ενέργεια διανέμεται ανάμεσα στις διάφορες κινήσεις των μορίων του συστήματος.

Η εντροπία, S , ενός συστήματος είναι μια καταστατική εξίσωση, όπως η εσωτερική ενέργεια, E , και η ενθαλπία, H . Όπως και μ' αυτές τις ποσότητες, η τιμή της S είναι ένα χαρακτηριστικό της κατάστασης του συστήματος.

Έτσι, η μεταβολή εντροπίας, ΔS , σ' ένα σύστημα εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από το πως μεταβλήθηκε το σύστημα από την μία κατάσταση στην άλλη:

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

6. Εντροπία και ο 2^{ος} Νόμος Θερμοδυναμικής

Μπορεί να θεωρηθεί ότι οτιδήποτε στο σύμπαν είναι είτε το σύστημα που μελετάται, είτε το περιβάλλον του. Επομένως:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

Γενικά, οποιαδήποτε μη-αντιστρεπτή διεργασία καταλήγει σε αύξηση στην εντροπία του σύμπαντος, ενώ αντιθέτως οποιαδήποτε αντιστρεπτή διεργασία έχει ως αποτέλεσμα μηδενική μεταβολή στην εντροπία του σύμπαντος. Αυτή η δήλωση είναι γνωστή ως ο 2^{ος} Νόμος της Θερμοδυναμικής. Ο νόμος μπορεί να εκφραστεί μέσω αμφότερων των ακόλουθων εξισώσεων:

$$\text{Reversible Process:} \quad \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$$

$$\text{Irreversible Process:} \quad \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$$

Επειδή οι αυθόρμητες διεργασίες είναι μη-αντιστρεπτές, μπορεί να ειπωθεί ότι η εντροπία του σύμπαντος αυξάνεται σε κάθε αυθόρμητη διεργασία. Αυτή η εμβριθής γενίκευση είναι άλλος ένας τρόπος έκφρασης του 2^{ου} Νόμου της Θερμοδυναμικής.

7. Ελεύθερη ενέργεια Gibbs

Οι αυθόρμητες διεργασίες που καταλήγουν σε μείωση της εντροπίας ενός συστήματος είναι πάντα εξώθερμες. Έτσι, ο αυθορμητισμός μιας αντίδρασης εμπλέκει δύο θερμοδυναμικές έννοιες, την ενθαλπία και την εντροπία.

Η ΔH και η ΔS μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλεφθεί αν μια δεδομένη αντίδραση που γίνεται υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση θα είναι αυθόρμητη. Αυτό γίνεται μέσω της καταστατικής εξίσωσης που ονομάζεται **ελεύθερη ενέργεια Gibbs** (ή απλά ελεύθερη ενέργεια, G) και ορίζεται ως:

$$G = H - TS$$

Όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Για μια ισόθερμη διεργασία, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, ΔG , είναι:

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

7. Ελεύθερη ενέργεια Gibbs

Έτσι, το πρόσημο της ΔG παρέχει πολύ σημαντική πληροφορία σχετικά με τον αυθορμητισμό μιας διεργασίας που συμβαίνει υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

Αν αμφότερες οι T και P είναι σταθερές, η σχέση μεταξύ του πρόσημου της ΔG και του αυθορμητισμού μιας αντίδρασης είναι:

1. Αν $\Delta G < 0$, η αντίδραση είναι αυθόρμητη προς τα εμπρός.
2. Αν $\Delta G = 0$, η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία.
3. Αν $\Delta G > 0$, η αντίδραση προς τα εμπρός είναι μη-αυθόρμητη, αλλά η αντίστροφη αντίδραση είναι αυθόρμητη.

8. Ελεύθερη ενέργεια και θερμοκρασία

Για να διαπιστωθεί πως η ΔG επηρεάζεται από την θερμοκρασία, εξετάζεται η παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + (-T\Delta S)$$

Enthalpy Entropy
term term

Η ΔG εκφράζεται ως το άθροισμα δύο συνισταμένων, ενός παράγοντα ενθαλπίας, ΔH , και ενός εντροπίας, $-T\Delta S$. Επειδή η τιμή της $-T\Delta S$ εξαρτάται ευθέως από την απόλυτη θερμοκρασία, T , η ΔG κυμαίνεται ανάλογα με την θερμοκρασία.

Η ΔH μπορεί να είναι είτε θετική, είτε αρνητική. Η T είναι θετική (εκτός από το απόλυτο μηδέν).

Ο παράγοντας της εντροπίας, $-T\Delta S$, μπορεί επίσης να είναι είτε θετικός, είτε αρνητικός. Όταν η ΔS είναι θετική, που σημαίνει ότι η τελική κατάσταση έχει περισσότερη τυχαιότητα από την αρχική, ο παράγοντας $-T\Delta S$ είναι αρνητικός. Όταν η ΔS είναι αρνητική, ο $-T\Delta S$ είναι θετικός.

How Signs of ΔH and ΔS Affect Reaction Spontaneity

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Reaction Characteristics	Example
–	+	–	–	Spontaneous at all temperatures	$2 \text{ O}_3(g) \longrightarrow 3 \text{ O}_2(g)$
+	–	+	+	Nonspontaneous at all temperatures	$3 \text{ O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{ O}_3(g)$
–	–	+	+ or –	Spontaneous at low T ; nonspontaneous at high T	$\text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(s)$
+	+	–	+ or –	Spontaneous at high T ; nonspontaneous at low T	$\text{H}_2\text{O}(s) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$

8. Ελεύθερη ενέργεια και θερμοκρασία

Το πρόσημο της ΔG , που δείχνει πότε μια διεργασία είναι αυθόρμητη, εξαρτάται από τα πρόσημα και το μέγεθος των ΔH and $-T\Delta S$. Όταν η ΔH και ο $-T\Delta S$ έχουν αντίθετα πρόσημα, το πρόσημο της ΔG εξαρτάται από τα μεγέθη αυτών των παραγόντων.

Σ' αυτές τις περιπτώσεις, η θερμοκρασία σημαντικός παράγοντας. Γενικά, η ΔH και η ΔS μεταβάλλονται ελάχιστα με την θερμοκρασία. Εντούτοις, η τιμή της T επηρεάζει ευθέως το μέγεθος του $-T\Delta S$. Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, αυξάνει και το μέγεθος του $-T\Delta S$, και αυτός ο παράγοντας γίνεται σχετικά πιο σημαντικός για τον προσδιορισμό του πρόσημου και του μεγέθους της ΔG .

Για παράδειγμα, λαμβάνεται υπόψη η τήξη του πάγου σε υγρό νερό, στην 1 atm:



Αυτή η διεργασία είναι ενδόθερμη, που σημαίνει ότι η ΔH είναι θετική. Επειδή η εντροπία αυξάνει κατά την διάρκεια της διεργασίας, η ΔS είναι θετική, που καθιστά τον $-T\Delta S$ αρνητικό. Σε θερμοκρασίες $< 0^\circ\text{C}$ (273 K), το μέγεθος της ΔH είναι μεγαλύτερο απ' αυτό του $-T\Delta S$. Έτσι, ο θετικός παράγοντας της ενθαλπίας υπερέχει, και η ΔG είναι θετική.

Αυτή η θετική τιμή της ΔG σημαίνει ότι η τήξη του πάγου δεν είναι αυθόρμητη σε $T < 0^\circ\text{C}$. Αντιθέτως, σ' αυτές τις θερμοκρασίες, η αντίστροφη διεργασία (πήξη του νερού) είναι αυθόρμητη.

8. Ελεύθερη ενέργεια και θερμοκρασία

Σε θερμοκρασίες $> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, καθώς αυξάνει η T , αυξάνει και το μέγεθος του $-T\Delta S$. Όταν η $T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, το μέγεθος του $-T\Delta S$ είναι μεγαλύτερο από αυτό της ΔH , που σημαίνει ότι ο παράγοντας $-T\Delta S$ υπερिशύει και η ΔG είναι αρνητική.

Η αρνητική τιμή της ΔG υποδεικνύει ότι η τήξη του πάγου είναι αυθόρμητη σε $T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Στο φυσιολογικό σημείο τήξεως του νερού, $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία. Στην ισορροπία ισχύει ότι $\Delta G = 0$.

Όταν $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, η ΔH και ο $-T\Delta S$ είναι ίσοι σε μέγεθος και με αντίθετο πρόσημο, οπότε $\Delta G = 0$.

9. Ελεύθερη ενέργεια και σταθερά ισορροπίας

Ελεύθερη ενέργεια υπό μη-πρότυπες συνθήκες

Το σύνολο των πρότυπων συνθηκών που σχετίζεται με τιμές της ΔG° δίνεται στον πίνακα. Οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν υπό μη-πρότυπες συνθήκες. Για οποιαδήποτε χημική διεργασία, η σχέση μεταξύ της μεταβολής ελεύθερης ενέργειας υπό πρότυπες συνθήκες, ΔG° , και της μεταβολής υπό οποιεσδήποτε άλλες συνθήκες, ΔG , δίνεται από:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Σ' αυτήν την εξίσωση, η R είναι η σταθερά των ιδανικών αερίων (8.314 J/mol K, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, και Q είναι το πηλίκο αντίδρασης, για την υπό εξέταση αντίδραση.

Αν $Q = K$, τότε η αντίδραση είναι σε ισορροπία. Υπό πρότυπες συνθήκες, οι συγκεντρώσεις όλων των αντιδρώντων και προϊόντων είναι ίσες με 1 M. Έτσι, υπό πρότυπες συνθήκες, $Q = 1$, και $\ln Q = 0$. Τότε, $\Delta G = \Delta G^\circ$.

Conventions Used in Establishing Standard Free Energies

State of Matter	Standard State
Solid	Pure solid
Liquid	Pure liquid
Gas	1 atm pressure
Solution	1 M concentration
Element	$\Delta G_f^\circ = 0$ for element in standard state

9. Ελεύθερη ενέργεια και σταθερά ισορροπίας

Σχέση μεταξύ ΔG° και K

Χρησιμοποιώντας την προηγούμενη εξίσωση, παράγεται η σχέση μεταξύ ΔG° και σταθεράς ισορροπίας, K . Σε ισορροπία, $\Delta G = 0$ και $Q = K$. Έτσι, σε ισορροπία ισχύει ότι:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ 0 &= \Delta G^\circ + RT \ln K \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K\end{aligned}$$

Αυτή η εξίσωση είναι πολύ σημαντική, με ευρεία σημασία στην χημεία. Συσχετίζοντας την K με την ΔG° , μπορεί επίσης να συσχετιστεί η K με μεταβολές στην εντροπία και την ενθαλπία μιας αντίδρασης.

Επίσης, επιλύοντας την εξίσωση ως προς K , παράγεται μια έκφραση που επιτρέπει τον υπολογισμό της K , αν είναι γνωστή η τιμή της ΔG° :

$$\begin{aligned}\ln K &= \frac{\Delta G^\circ}{-RT} \\ K &= e^{-\Delta G^\circ/RT}\end{aligned}$$

Βιβλιογραφία

Brown T.L., LeMay H.E., Murphy C.J., Stoltzfus M.W., **2015**. 5. Thermochemistry. In “Chemistry the central science”, 13th edition, Pearson Education, Inc., 1 Lake Street, Department 1G, Upper Saddle River, NJ 07458.

Brown T.L., LeMay H.E., Murphy C.J., Stoltzfus M.W., **2015**. 19. Chemical Thermodynamics. In “Chemistry the central science”, 13th edition, Pearson Education, Inc., 1 Lake Street, Department 1G, Upper Saddle River, NJ 07458.