

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ

Θερμοχημεία- χημική κινητική

Θερμοχημεία: Είναι ο κλάδος της χημείας που μελετά τις μεταβολές της ενέργειας που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα μελετά τις μετατροπές της χημικής ενέργειας σε θερμική και αντίστροφα.

Αντιδράσεις στις οποίες **δεν παρατηρείται έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας** ή αν παρατηρείται είναι αμελητέα, χαρακτηρίζονται **θερμοουδέτερες**.

- Ενδόθερμες αντιδράσεις:

Ενδόθερμες λέγονται οι αντιδράσεις που παίρνουν (**απορροφούν**) **ενέργεια από το περιβάλλον**.

- Εξώθερμες αντιδράσεις:

Εξώθερμες λέγονται οι αντιδράσεις που δίνουν (**εκλύουν**) **ενέργεια** στο περιβάλλον.

Ενθαλπία ονομάζεται η **ολική ενέργεια ενός χημικού συστήματος**, το οποίο υφίσταται κάποια χημική ή φυσική μεταβολή σε σταθερή πίεση.

Η ενθαλπία H ενός συστήματος ορίζεται από τη σχέση $H = U + P \cdot V$, όπου:

U = η εσωτερική ενέργεια του συστήματος, δηλαδή το άθροισμα της ενέργειας των σωματιδίων που το απαρτίζουν, ως αποτέλεσμα της σχετικής τους κίνησης ως προς το κέντρο μάζας του σώματος και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους.

P = η πίεση στην οποία βρίσκεται το σύστημα.

V = ο όγκος του συστήματος.

Υπό **σταθερή πίεση** αποδεικνύεται ότι: $\Delta H = Q$. Δηλαδή, η μεταβολή ενθαλπίας ισούται αριθμητικά με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας, όταν η πίεση είναι σταθερή.

Στις θερμοχημικές αντιδράσεις η ενθαλπία του συστήματος μεταβάλλεται. Πιο συγκεκριμένα, στις **ενδόθερμες** αντιδράσεις η **ενθαλπία** του συστήματος **αυξάνεται** γιατί το σύστημα απορροφά ενέργεια, ενώ στις **εξώθερμες** που το σύστημα εκλύει ενέργεια, **ελαττώνεται**.

Η ενθαλπία ενός συστήματος δεν μπορεί να προσδιοριστεί.

Αυτό που μας ενδιαφέρει και μετράμε, είναι η μεταβολή της.

- **Μεταβολή ενθαλπίας (ΔH):**

Η μεταβολή της ενθαλπίας σε ένα σύστημα είναι ίση με την διαφορά της τελικής ενθαλπίας από την αρχική. Δηλαδή: $\Delta H = H_{\text{τελ.}} - H_{\text{αρχ.}}$

Όταν η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση, η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH είναι ίση με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας q .

Παρατήρηση:

- Στις ενδόθερμες αντιδράσεις, η ενθαλπία του συστήματος αυξάνεται. Γι αυτό:

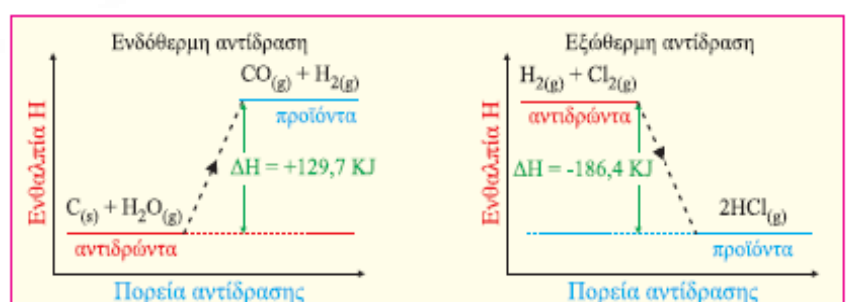
$$H_{\text{τελ.}} > H_{\text{αρχ.}} \text{ και } \Delta H = H_{\text{τελ.}} - H_{\text{αρχ.}} > 0$$

- Στις εξώθερμες αντιδράσεις, η ενθαλπία του συστήματος ελαττώνεται. Γι αυτό:

$$H_{\text{τελ.}} < H_{\text{αρχ.}} \text{ και } \Delta H = H_{\text{τελ.}} - H_{\text{αρχ.}} < 0$$

- **Ενθαλπία αντίδρασης (ΔH):**

Ενθαλπία αντίδρασης ορίζεται η μεταβολή ενθαλπίας (ΔH) αντιδρώντων και προϊόντων, για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.



$$\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$$

Σε αντίδραση της μορφής: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$

$H_{\text{προϊόντων}}$: Η ενθαλπία των γ mol Γ και δ mol Δ

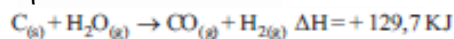
$H_{\text{αντιδρώντων}}$: Η ενθαλπία των α mol A και β mol B

- **Θερμοχημικές εξισώσεις:**

Θερμοχημική εξίσωση είναι η εξίσωση στο δεξιό μέρος της οποίας αναγράφεται η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) ή το ποσό της θερμότητας (q) που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση.

- **Ενδόθερμες αντιδράσεις:**

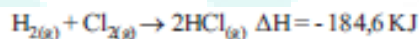
Όταν **γράφουμε** τη θερμοχημική εξίσωση μίας ενδόθερμης αντίδρασης, η μεταβολή της ενθαλπίας έχει θετική τιμή, ενώ, το ποσό θερμότητας αρνητική.



Δηλαδή, η ενθαλπία 1 mol $CO(g)$ και 1 mol $H_2(g)$ είναι κατά 129,7 KJ μεγαλύτερη από την ενθαλπία 1 mol $C(s)$ και 1 mol $H_2O(g)$ ή κατά την αντίδραση 1 mol $C(s)$ με 1 mol $H_2O(g)$ απορροφούνται από το περιβάλλον 129,7 KJ θερμότητας.

- **Εξώθερμες αντιδράσεις:**

Όταν **γράφουμε** τη θερμοχημική εξίσωση μίας εξώθερμης αντίδρασης, η μεταβολή της ενθαλπίας έχει αρνητική τιμή, ενώ, το ποσό θερμότητας θετική.



Δηλαδή, η ενθαλπία 2 mol $HCl(g)$ είναι κατά 184,6 KJ μικρότερη από την ενθαλπία 1 mol $H_2(g)$ και 1 mol $Cl_2(g)$ ή κατά την αντίδραση 1 mol $H_2(g)$ με 1 mol $Cl_2(g)$, εκλύονται στο περιβάλλον 184,6 KJ θερμότητας.

Παρατήρηση:

α. Η ενθαλπία αντίδρασης (ΔH) και η θερμότητα (q) έχουν διαφορετικό πρόσημο γιατί η ΔH αναφέρεται στο σύστημα ενώ η q στο περιβάλλον.

β. Η ενθαλπία και η θερμότητα μετριοούνται σε μονάδες ενέργειας, δηλαδή, σε KJ ή Kcal. $1 \text{ Kcal} = 4,184 \text{ KJ}$.

- Παράγοντες από τους οποίους **εξαρτάται** η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) μιας αντίδρασης:

α. Από τη φύση των αντιδρώντων:

π.χ. $C(\text{γραφίτης}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_1 = -393,5 \text{ KJ}$

$C(\text{διαμάντι}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_2 = -395,4 \text{ KJ}$

Στη δεύτερη αντίδραση εκλύεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας γιατί ο άνθρακας με τη μορφή διαμαντιού έχει υψηλότερη ενθαλπία από τον άνθρακα σε μορφή γραφίτη.

β. Από τη φυσική κατάσταση των αντιδρώντων και των προϊόντων:

π.χ. $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, $\Delta H_1 = -241,8 \text{ KJ}$

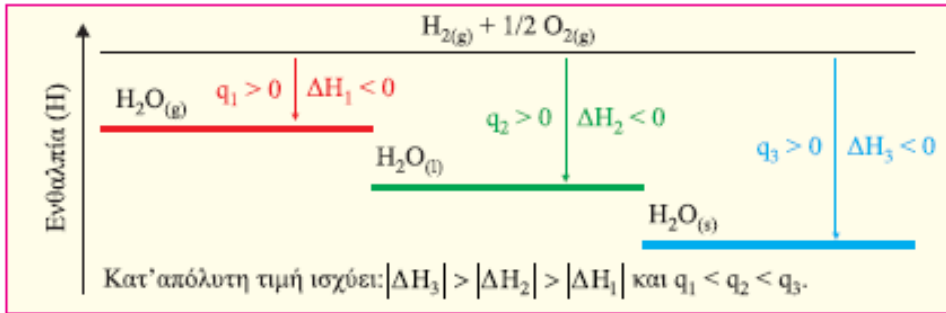
$H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, $\Delta H_2 = -285,8 \text{ KJ}$

Παρατηρούμε ότι η μεταβολή της ενθαλπίας κατά το σχηματισμό $H_2O(l)$ είναι μεγαλύτερη από ότι κατά το σχηματισμό $H_2O(g)$ γιατί η μετατροπή του $H_2O(l)$ σε $H_2O(g)$ είναι φαινόμενο ενδόθερμο ή μπορούμε να πούμε ότι στη δεύτερη αντίδραση εκλύεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας γιατί το νερό σε υγρή μορφή, $H_2O(l)$, έχει μικρότερη ενθαλπία από το νερό σε αέρια μορφή, $H_2O(g)$, γιατί το στο αέριο τα μόρια έχουν αυξημένη κινητική ενέργεια.

Επισημαίνεται ότι, κατά την αντίδραση σχηματισμού νερού η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή και το νερό παράγεται με τη μορφή υδρατμών. Όταν αναγράφεται στα προϊόντα ως $H_2O(l)$, έχει γίνει αναγωγή της ενθαλπίας του νερού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και φυσική κατάσταση.

Γενικά, όταν σχηματίζεται H_2O από H_2 και O_2 , το μεγαλύτερο ποσό θερμότητας θα ελευθερωθεί στο περιβάλλον όταν το νερό είναι πάγος, μικρότερο αν είναι υγρό και ακόμα μικρότερο αν είναι αέριο. Αυτό

συμβαίνει γιατί για να μετατραπεί το στερεό σε υγρό και αυτό σε αέριο, πρέπει να απορροφηθεί κάθε φορά ένα ποσό θερμότητας.

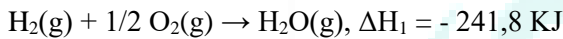


γ. Από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας:

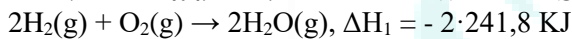
Για αυτό κατά τον υπολογισμό της ενθαλπίας μίας αντίδρασης σε θερμοκρασία $\theta^\circ\text{C}$ θα πρέπει τα προϊόντα και τα αντιδρώντα να ανάγονται στην ίδια θερμοκρασία $\theta^\circ\text{C}$.

Παρατήρηση:

Η ενθαλπία μιας αντίδρασης αναφέρεται στην αντίδραση όπως αυτή είναι γραμμένη στη χημική εξίσωση. π.χ. Η ενθαλπία της αντίδρασης σχηματισμού 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ από $\text{H}_2(\text{g})$ και $\text{O}_2(\text{g})$ είναι $\Delta H = -241,8 \text{ KJ}$:



Ενώ για τον σχηματισμό 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ από $\text{H}_2(\text{g})$ και $\text{O}_2(\text{g})$ είναι: $\Delta H' = -2 \cdot 241,8 \text{ KJ}$:



• Πρότυπη κατάσταση:

Επειδή η ενθαλπία μίας αντίδρασης εξαρτάται από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ορίστηκε μια κατάσταση αναφοράς η πρότυπη κατάσταση, προκειμένου να είναι δυνατή η σύγκριση των τιμών της μεταβολής της ενθαλπίας διαφόρων αντιδράσεων. Ορίζουμε ως πρότυπη, την κατάσταση μίας ουσίας στην οποία έχουμε:

- Πίεση $P = 1 \text{ atm}$ ή 760 mmHg
- Θερμοκρασία $\Theta = 0^\circ\text{C}$ ή $T = 273\text{K}$
- Συγκέντρωση $c = 1\text{M}$ (για τα διαλύματα)
- Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης (ΔH^0):

Ως πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας ή πρότυπη ενθαλπία, ορίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας μίας αντίδρασης σε πρότυπη κατάσταση.

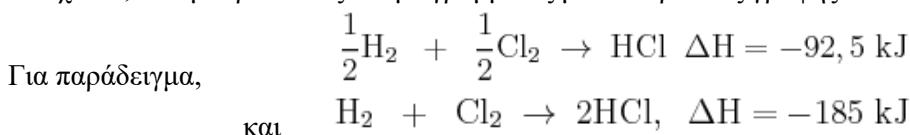
• Υπάρχουν κατηγορίες αντιδράσεων που γνωρίζουμε μετά βεβαιότητας αν είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες; \rightarrow Ναι.

Όλες οι αντιδράσεις **καύσης** και **εξουδετέρωσης** είναι **εξώθερμες**.

Όλες οι αντιδράσεις **ιοντισμού** (θα τις εξετάσουμε διεξοδικά στο 5^ο Κεφάλαιο, για παράδειγμα ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$)) είναι **ενδόθερμες**.

Υπενθυμίζεται ότι η τιμή μεταβολής ενθαλπίας συνδέεται πάντα με τους συντελεστές με τους οποίους είναι γραμμένη η χημική εξίσωση. Αν για παράδειγμα διπλασιάσουμε τους συντελεστές τότε διπλασιάζεται και η μεταβολή ενθαλπίας.

Κανονικά κάθε χημική εξίσωση παρουσιάζει ένα τρόπο γραφής, με τους συντελεστές να είναι ακέραιοι αριθμοί και να μην απλοποιούνται μεταξύ τους. Υπάρχουν όμως αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν μόρια διατομικών στοιχείων, που μπορεί να τις δούμε γραμμένες με δύο τρόπους γραφής.



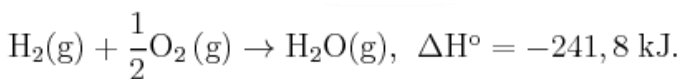
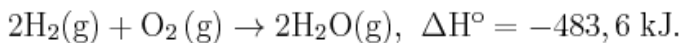
Η ανάγκη σύγκρισης των τιμών των μεταβολών ενθαλπιών των διάφορων αντιδράσεων οδήγησε σε διεθνή σύμβαση, η οποία καθόρισε τις κοινές συνθήκες στις οποίες πρέπει να αναφέρονται όλες οι ουσίες που μετέχουν σε μια μεταβολή. Οι κοινές συνθήκες αναφοράς είναι:

- οι ουσίες να βρίσκονται στην πιο σταθερή τους μορφή,
- η θερμοκρασία να είναι 25 °C ,
- η πίεση να είναι 1 atm
- η συγκέντρωση να είναι M αν στη μεταβολή συμμετέχει κάποιο διάλυμα.

Όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα αναφέρονται στις παραπάνω συνθήκες τότε λέμε ότι βρίσκονται στην **πρότυπή τους κατάσταση**.

Αν η μεταβολή ενθαλπίας μιας αντίδρασης μετρηθεί με τα συμμετέχοντα σώματα στην πρότυπή τους κατάσταση τότε λέγεται πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης και συμβολίζεται με ΔH° .

Εύλογο είναι ότι η ΔH° εξαρτάται μόνο από τον τρόπο που γράφουμε τη χημική εξίσωση.



Νόμοι Θερμοχημείας

- **Οι νόμοι της θερμοχημείας είναι συνέπεια του θεωρήματος διατήρησης της ενέργειας.**

Το θεώρημα διατήρησης της ενέργειας αναφέρει ότι η συνολική ενέργεια ούτε καταστρέφεται, ούτε δημιουργείται αλλά διατηρείται σταθερή. Σχεδόν κάθε φαινόμενο συνοδεύεται από μεταβολή μορφών ενέργειας και από μεταφορά ποσοτήτων ενέργειας από ένα σύστημα σε άλλο.

- **Νόμος (ή αρχή) Lavoisier-Laplace**

Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη σύνθεση 1 mol μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας, το οποίο απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας χημικής ένωσης στα συστατικά της στοιχεία.

Με άλλα λόγια, Αν κατά το σχηματισμό 1 mol μιας ουσίας παρατηρείται μεταβολή ενθαλπίας ΔH_1 , κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας ουσίας στα στοιχεία της παρατηρείται $\Delta H_2 = -\Delta H_1$. Δηλαδή αν: $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ_1 = -393,5 \text{ kJ}$ τότε $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ_2 = +393,5 \text{ kJ}$. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι αν μας είναι γνωστή η τιμή ΔH_1 μιας αντίδρασης, τότε μπορούμε να προβλέψουμε την τιμή ΔH_2 και της αντίστροφης αντίδρασης ($\Delta H_2 = -\Delta H_1$).

* Παρατήρηση: Ο νόμος Lavoisier – Laplace είναι διαφορετικός από το νόμο του Lavoisier. Ο τελευταίος αναφέρει ότι κατά τις χημικές αντιδράσεις η μάζα διατηρείται.

- **Νόμος του Hess**

Ο Hess, προσδιορίζοντας πειραματικά τις θερμότητες διάφορων αντιδράσεων, διατύπωσε το 1840 τον ομώνυμο νόμο, σύμφωνα με τον οποίο

Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μία χημική αντίδραση είναι το ίδιο, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα είτε σε περισσότερα στάδια.

Για παράδειγμα η αντίδραση: $\text{C}(\text{γραφίτης}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H = -393,5 \text{ kJ}$

Μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε δύο στάδια: $\text{C}(\text{γραφίτης}) + (\frac{1}{2})\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$ $\Delta H_1 = -110,5 \text{ kJ}$



Με την πρόσθεση των ενδιάμεσων αυτών αντιδράσεων προκύπτει η συνολική αντίδραση και το άθροισμα των ποσών θερμότητας των αντιδράσεων αυτών ισούται με το ποσό της θερμότητας που εκλύεται συνολικά.

Δηλαδή ισχύει, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Ο νόμος του Hess, είναι άμεση **συνέπεια** του **πρώτου θερμοδυναμικού νόμου** και αποτελεί τη βάση πολλών θερμοχημικών υπολογισμών. Η μεγάλη του πρακτική σημασία έγκειται στο γεγονός ότι επιτρέπει την αλγεβρική πρόσθεση και αφαίρεση των θερμοχημικών εξισώσεων. Έτσι, μπορούν να υπολογιστούν έμμεσα, μέσω θερμοχημικών κύκλων, οι θερμότητες πολλών αντιδράσεων, των οποίων ο άμεσος προσδιορισμός είναι δύσκολος (π.χ. αργές, με μικρή απόδοση ή θερμοδυναμικά αδύνατες αντιδράσεις). Για παράδειγμα οι τιμές ενθαλπίας

σχηματισμού πολλών ενώσεων μπορούν να υπολογιστούν έμμεσα, μέσω του νόμου του Hess και των αντίστοιχων τιμών ενθαλπίας καύσης (στοιχείων και ενώσεων), που προσδιορίζονται πειραματικά με θερμιδόμετρο.

Η γενίκευση του νόμου του Hess αποτελεί το αξίωμα της αρχικής και τελικής κατάστασης σύμφωνα με το οποίο, **Το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση ενός χημικού συστήματος από μια καθορισμένη αρχική σε μια επίσης καθορισμένη τελική κατάσταση, είναι ανεξάρτητο από τα ενδιάμεσα στάδια, με τα οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η μεταβολή.**

Με τη γενίκευση αυτή είναι δυνατό να διευρύνουμε τους θερμοχημικούς υπολογισμούς, ώστε στις μεταβολές να μπορούν να συμπεριληφθούν πλην των χημικών αντιδράσεων και φυσικές μεταβολές π.χ. μεταβολές φυσικών καταστάσεων.

Π.χ: $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_0 = -241,8 \text{ kJ}$

$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_1 = -285,8 \text{ kJ}$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = +44,0 \text{ kJ}$

Παρατηρούμε ότι: α) Ισχύει: $\Delta H_0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

β) Εκλύεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας όταν το παραγόμενο νερό είναι σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, δηλαδή είναι σε υγρή μορφή.

Για παράδειγμα στην αντίδραση: $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$, ΔH_1 είναι δύσκολος ο προσδιορισμός της τιμής του ΔH_1 γιατί είναι δύσκολο να σταματήσουμε την αντίδραση στο σημείο δημιουργίας του C_2H_4 (στην πράξη παίρνουμε μείγμα C_2H_4 και C_2H_6). Αντίθετα είναι εύκολο να βρούμε πειραματικά την ενθαλπία των αντιδράσεων:

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}), \quad \Delta H_2 = -136 \text{ kJ}$

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}), \quad \Delta H_3 = -296 \text{ kJ}$

Ο υπολογισμός της πρώτης αντίδρασης μπορεί να γίνει αντιστρέφοντας την δεύτερη αντίδραση και προσθέτοντας την στη τρίτη, οπότε

$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}), \quad \Delta H_2' = +136 \text{ kJ}$

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}), \quad \Delta H_3 = -296 \text{ kJ}$

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}), \quad \Delta H_1 = \Delta H_2' + \Delta H_3 = -160 \text{ kJ}$

Σημειώνεται ότι:

- Η αντιστροφή στηρίζεται στο νόμο Lavoisier – Laplace.
- Τυχόν πολλαπλασιασμός των συντελεστών και του ΔH στηρίζεται στη διατήρησης της ενέργειας.
- Η άθροιση αντιδράσεων στηρίζεται στη γενίκευση του νόμου του Hess.

Τα παραπάνω συγκροτούν έναν θερμοχημικό κύκλο και μπορούν να αποδοθούν και με διάγραμμα, ως εξής:

