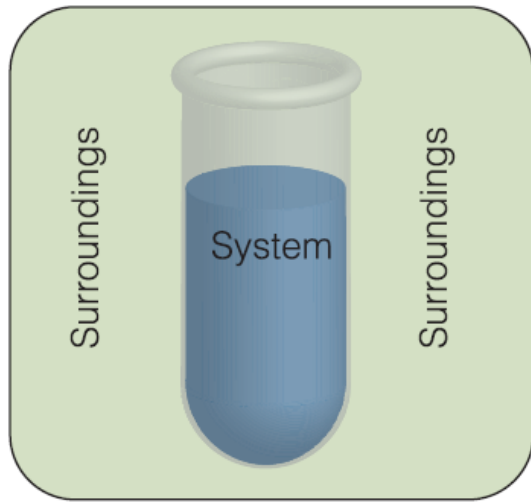


Ο πρώτος νόμος



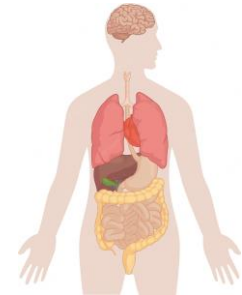
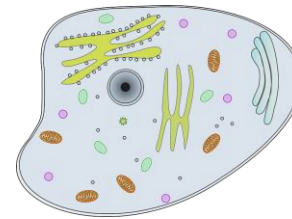
- **Σύστημα:** Το μέρος του κόσμου που ενδιαφερόμαστε να μελετήσουμε
- **Περιβάλλον:** Το μέρος γύρω από το σύστημα στο οποίο γίνονται οι παρατηρήσεις



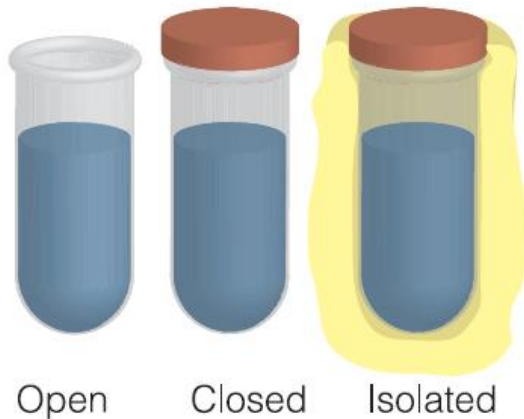
Το περιβάλλον μπορεί να θεωρηθεί ως μια τεράστια δεξαμενή, η οποία παραμένει σε σταθερή θερμοκρασία, όγκο και πίεση ανεξάρτητα από τις μεταβολές του συστήματος



Τι είδους συστήματα είναι και γιατί;



Τα τρία είδη συστημάτων

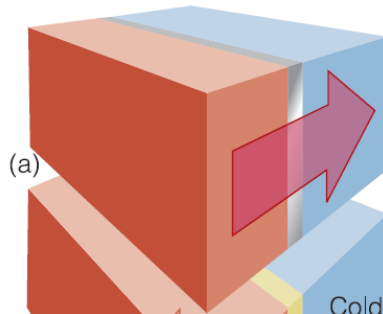


- Ένα **ανοιχτό σύστημα** μπορεί να ανταλλάξει ενέργεια και ύλη με το περιβάλλον
- Ένα **κλειστό σύστημα** μπορεί να ανταλλάξει ενέργεια αλλά όχι ύλη με το περιβάλλον
- Ένα **απομονωμένο σύστημα** δεν μπορεί να ανταλλάξει ούτε ενέργεια ούτε ύλη με το περιβάλλον

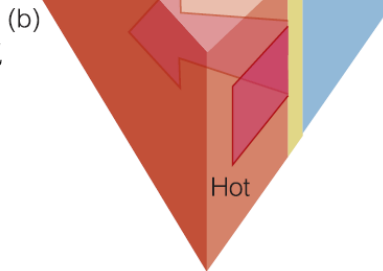


- Υπάρχουν **δύο** τρόποι ανταλλαγής ενέργειας ανάμεσα σε ένα κλειστό σύστημα και στο περιβάλλον του: α) το έργο και β) η θερμότητα
- Ένα σύστημα εκτελεί έργο όταν η διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανύψωση ενός βάρους στο περιβάλλον
- Θερμότητα είναι η διαδικασία μεταφοράς ενέργειας ως αποτέλεσμα της διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα στο σύστημα και το περιβάλλον.
- **Προσοχή!** Έργο και θερμότητα είναι τρόποι μεταφοράς ενέργειας και όχι είδη ενέργειας

Διαθερμικό τοίχωμα



Αδιαβατικό τοίχωμα







Αδιαβατικά τοιχώματα
(με καλή προσέγγιση)






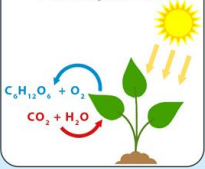
- Μια διαδικασία σε ένα σύστημα που μεταφέρει ενέργεια στο περιβάλλον υπό τη μορφή θερμότητας ονομάζεται **εξώθερμη** (π.χ., η καύση)
- Μια διαδικασία σε ένα σύστημα που απορροφά ενέργεια στο περιβάλλον υπό τη μορφή θερμότητας ονομάζεται **ενδόθερμη**

Exothermic Reaction Examples

<p>Formation of snow</p> 	<p>Burning candle</p> 
<p>Burning wood</p> 	<p>Gas burner in use</p> 

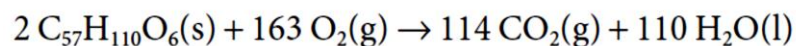
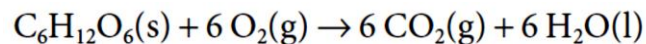
ChemistryLearner.com

Endothermic Reaction Examples

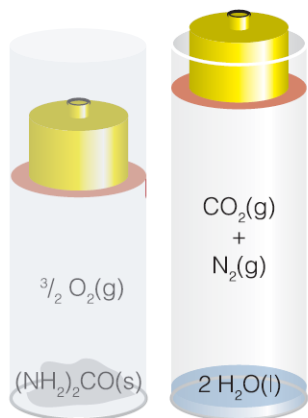
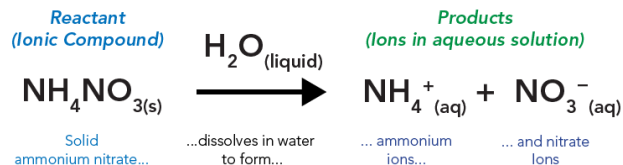
<p>Evaporation of water</p> 	<p>Baking bread</p> 
<p>Frying Eggs</p> 	<p>Photosynthesis</p> 

ChemistryLearner.com

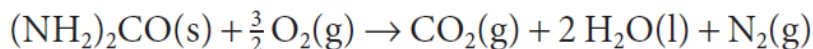
Εξώθερμες αντιδράσεις (οξειδώσεις γλυκόζης / λιπιδίων)



Ενδόθερμη αντίδραση (στιγμαιαία παγοκύστη)



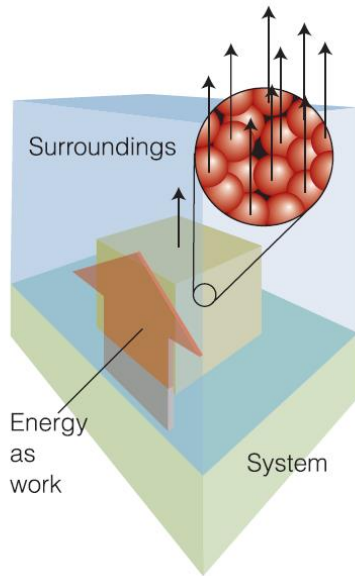
Καύση ουρίας



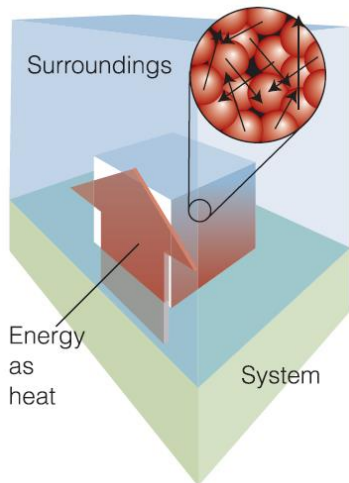
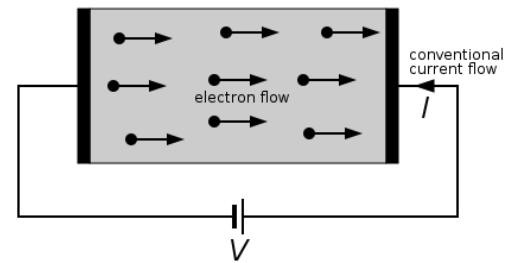
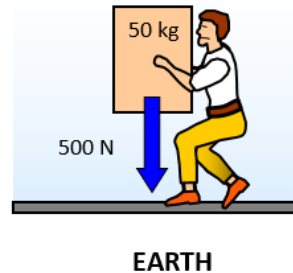
- Αν τα τοιχώματα είναι διαθερμικά θα έχουμε μεταφορά ενέργειας μέσω έργου και θερμότητας (γιατί;)
- Αν «κλειδώσουμε» τη θέση του εμβόλου, περισσότερη ενέργεια θα μεταφερθεί ως θερμότητα στο περιβάλλον



Η μοριακή ερμηνεία του έργου και της θερμότητας



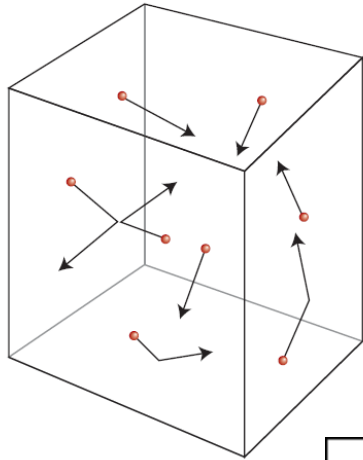
- Όταν ανυψώνεται ένα βάρος, όλα τα άτομά του κινούνται προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση
- Έργο είναι η μεταφορά ενέργειας που επιτυγχάνει ομοιόμορφη κίνηση μέσα στο περιβάλλον



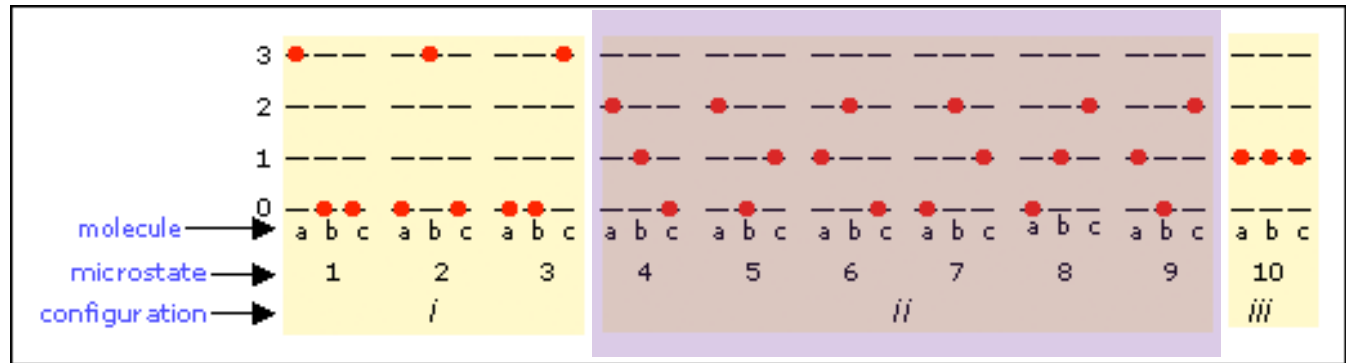
- Όταν μεταφέρεται ενέργεια υπό τη μορφή θερμότητας στο περιβάλλον, τα άτομα και τα μόρια μετακινούνται και ταλαντώνονται πιο γρήγορα
- Η διαφορά σε σχέση με το έργο είναι πως στη θερμότητα οι κινήσεις δεν είναι ομοιόμορφες αλλά εντελώς τυχαίες
- Θερμότητα είναι ο τρόπος μεταφοράς ενέργειας που επιτυγχάνει τυχαία κίνηση μέσα στο περιβάλλον



Η μοριακή ερμηνεία της θερμοκρασίας



- Έστω απομονωμένο σύστημα αποτελούμενο από N μόρια
- Η ενέργεια κατανέμεται σε όλα τα μόρια του συστήματος
- Οι συγκρούσεις μεταβάλλουν συνεχώς τις ενέργειες των μορίων
- Το μόνο που μπορούμε να αναφέρουμε είναι ο μέσος αριθμός των μορίων σε κάθε κατάσταση



Πιθανότερη διάταξη μορίων
για συγκεκριμένη T

$$N \sim e^{-E/kT}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2-E_1)/kT}$$

Λόγος
πληθυσμών για
2 καταστάσεις

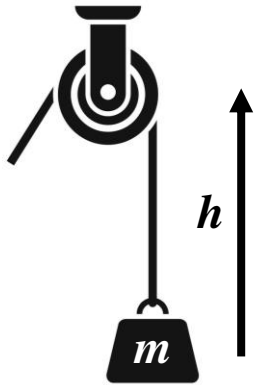
Η κατανομή Boltzmann δίνει τον πληθυσμό μορίων N σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη ενεργειακή κατάσταση E ως συνάρτηση της ενέργειας αυτής και της θερμοκρασίας του συστήματος T



Τι θα συμβεί για $T \rightarrow 0$ / $T \rightarrow \infty$;



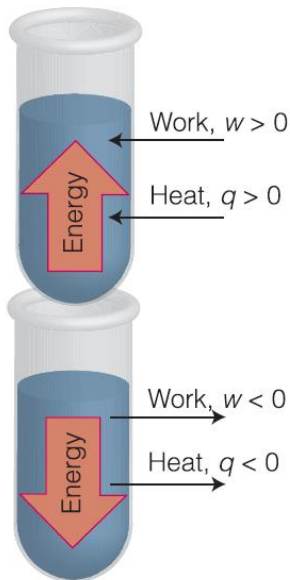
Η μέτρηση του έργου



$$\text{work} = mgh$$

Συμβάσεις προσήμων

- Όταν το σύστημα εκτελεί έργο (π.χ., ανύψωση βάρους, μετακίνηση ιόντων διαμέσου βιολογικών μεμβρανών), η μεταφορά ενέργειας μέσω έργου θεωρείται **αρνητική ($w < 0$)** αφού το σύστημα χάνει ενέργεια
- Όταν έργο εκτελείται στο σύστημα (π.χ., όταν τεντώνεται ένας μυς από μια χαλαρή κατάσταση, συσπίρωση ελατηρίου), τότε το έργο είναι **θετική ποσότητα ($w > 0$)** εφόσον το σύστημα κερδίζει ενέργεια

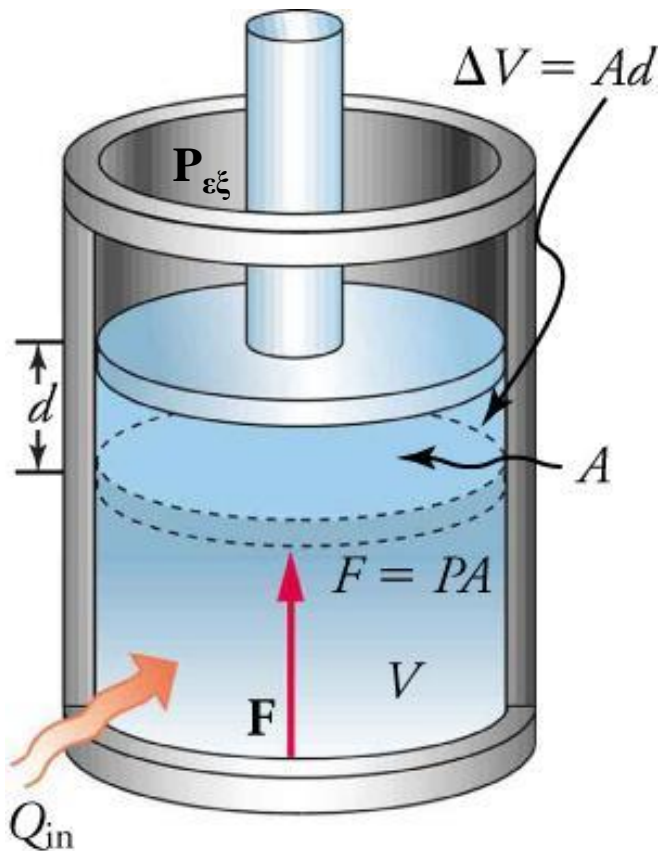


Γενικά μιλώντας: Το έργο w και η θερμότητα q είναι θετικά εφόσον ενέργεια εισέρχεται στο σύστημα και αρνητικά εάν η ενέργεια εξέρχεται από το σύστημα



Έργο εκτόνωσης

Έργο εκτόνωσης εκτελείται όταν το σύστημα εκτονώνεται ενάντια σε μια αντιτιθέμενη δύναμη



$$W_{out} = Fd = P_{\epsilon\xi} Ad = P_{\epsilon\xi} \Delta V$$

(απόλυτη τιμή)



Πως μπορώ να παραγάγω το μέγιστο δυνατό έργο εκτόνωσης;

- Όταν $P_{\epsilon\xi} = 0$ τότε $w = 0$ εφόσον δεν υπάρχει αντιτιθέμενη δύναμη
- Όταν $P_{\epsilon\xi} > P$ τότε το έμβολο θα συμπιεζόταν προς τα μέσα
- Όταν $P_{\epsilon\xi} < P$ τότε το έργο είναι μικρότερο από αυτό που θα μπορούσε να εκτελεστεί
- Το σύστημα εκτελεί το μέγιστο έργο εκτόνωσης όταν $P_{\epsilon\xi} = P$ (συνθήκη μηχανικής ισορροπίας) σε κάθε στάδιο της εκτόνωσης
- Όταν το σύστημα είναι σε μηχανική ισορροπία, μια απειροελάχιστη μεταβολή στην $P_{\epsilon\xi}$ έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της κατεύθυνσης της διαδικασίας (συμπίεση / εκτόνωση)
- Μια μεταβολή που μπορεί να αντιστραφεί μέσω απειροελάχιστης μεταβολής μιας μεταβλητής ονομάζεται **αντιστρεπτή μεταβολή**



Υπολογισμός θερμότητας σε ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου

- Ισόθερμη διεργασία \rightarrow Η θερμοκρασία T παραμένει σταθερή
- Υποθέτουμε ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου
- Σε ένα τέλειο αέριο η ενέργεια εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία T , συνεπώς παραμένει σταθερή πριν και μετά την εκτόνωση (αύξηση όγκου)
- Κατά την εκτόνωση χάνεται ενέργεια από το σύστημα υπό τη μορφή έργου $-w$
- Για να παραμένει η ενέργεια σταθερή θα πρέπει να προσληφθεί ενέργεια υπό τη μορφή θερμότητας ίση με το έργο που χάθηκε, δηλαδή $q = -w$
- Η παραπάνω εξίσωση μας επιτρέπει να υπολογίσουμε το q σε μια ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου
- Σε πραγματικά αέρια με διαμοριακές δυνάμεις (έλξεις / απώσεις), η ολική ενέργεια δεν εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία T , συνεπώς η παραπάνω εξίσωση δεν ισχύει



Θερμοχωρητικότητα

Όταν προσφέρεται θερμότητα q σε μια ουσία, η θερμοκρασία τυπικά αυξάνεται κατά ΔT . Η θερμοχωρητικότητα ορίζεται ως

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

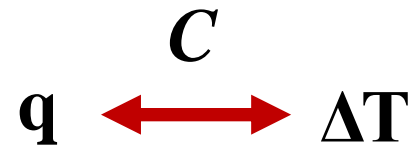
Μονάδα: **JK⁻¹**

Είναι **εκτατική** ιδιότητα

A brief illustration

If the heat capacity of a beaker of water is 0.50 kJ K^{-1} and we observe a temperature rise of 4.0 K , then we can infer that the heat transferred to the water is

$$q = (0.50 \text{ kJ K}^{-1}) \times (4.0 \text{ K}) = +2.0 \text{ kJ}$$



Ειδική θερμοχωρητικότητα $C_s = C/m$

Μονάδα: **JK⁻¹g⁻¹**

Γραμμομοριακή
θερμοχωρητικότητα $C_m = C/n$

Μονάδα: **JK⁻¹mol⁻¹**

Εντατικές
ιδιότητες



Η υψηλή θερμοχωρητικότητα του νερού είναι πλεονεκτική διότι σταθεροποιεί τη θερμοκρασία στις λίμνες και τους ωκεανούς. Απαιτείται ανταλλαγή υψηλής ποσότητας ενέργειας για μια σημαντική αλλαγή θερμοκρασίας

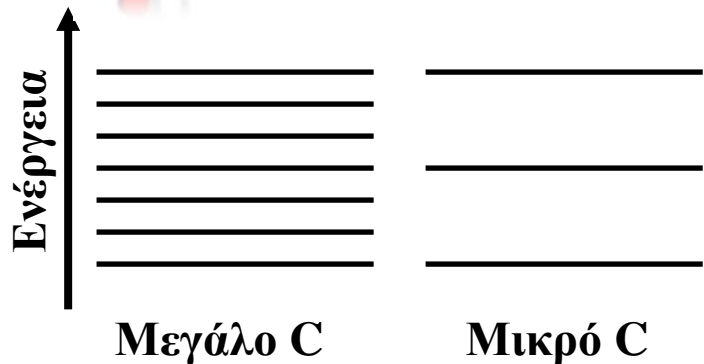
C_m (JK⁻¹mol⁻¹)

Water, H ₂ O(s)	37
H ₂ O(l)	75.29
H ₂ O(g)	33.58





Από τι εξαρτάται η θερμοχωρητικότητα;



- Αν το spacing ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα είναι μικρό, η ενέργεια κατανέμεται ομοιόμορφα στα χαμηλότερα από αυτά, συνεπώς η θερμοκρασία δεν αυξάνεται πολύ
- Αντιθέτως, αν το spacing είναι μεγάλο, η ενέργεια κατανέμεται στα υψηλότερα επίπεδα με αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας

Η εσωτερική ενέργεια U είναι το άθροισμα όλων των κινητικών και δυναμικών ενεργειών των ατόμων, ιόντων και μορίων του συστήματος

Γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια

$$U_m = U/n$$

Μεταβολή εσωτερικής ενέργειας συστήματος

$$\Delta U = w + q$$

Μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια μπορεί να συμβεί μέσω εκτέλεσης έργου ή/και ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον

- Για ισόθερμη μεταβολή σε τέλειο αέριο θα ισχύει $\Delta U = 0 \rightarrow q = -w$
- Για διεργασία σταθερού όγκου $\Delta U = q_v$



Αν ο όγκος παραμένει σταθερός...

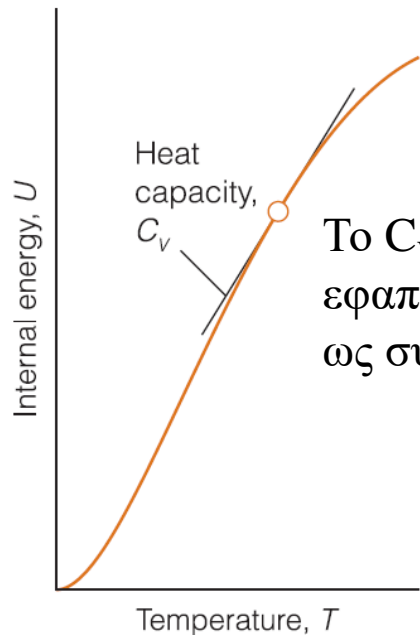
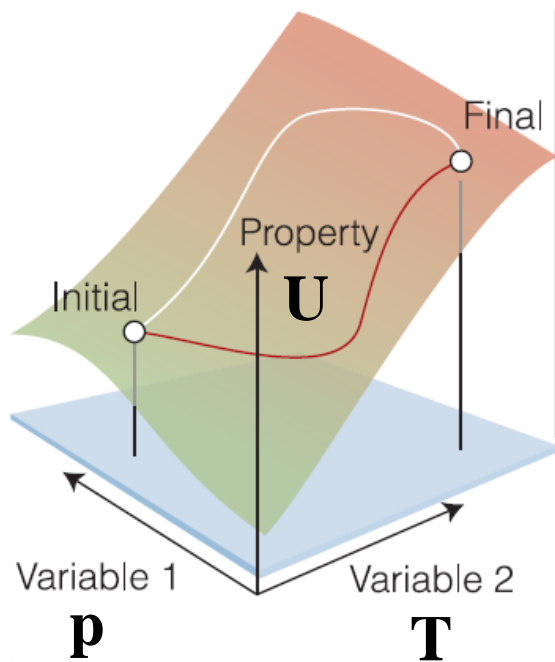
$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

$$\Delta U = q_V$$



**Θερμοχωρητικότητα
υπό σταθερό όγκο**

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$



Το C_V συμπίπτει με την κλίση της εφαπτομένης στην καμπύλη της U ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T

Η εσωτερική ενέργεια U είναι καταστατική συνάρτηση, δηλαδή εξαρτάται μόνο από την τρέχουσα κατάσταση του συστήματος και είναι ανεξάρτητη από τη διαδρομή μέσω της οποίας φτάσαμε στην κατάσταση αυτή



Μια μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ΔU ανάμεσα σε δύο καταστάσεις του συστήματος είναι ανεξάρτητη της διαδρομής



Το έργο w και η θερμότητα q δεν είναι καταστατικές συναρτήσεις!



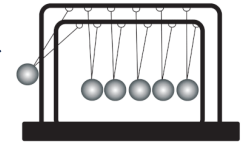


Πρώτος θερμοδυναμικός νόμος

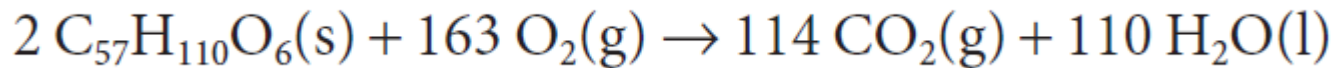
«Η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή»



Αρχή διατήρησης ενέργειας



Οξείδωση λιπιδίων (tristearin) σε διοξείδιο του άνθρακα (εξώθερμη)



- Μείωση όγκου αερίου: $(163 - 114) \text{ mol} = 49 \text{ mol}$ για 2 mol λιπιδίων
- Η μείωση όγκου στους 25 °C είναι 600 cm³ για 1 g λιπιδίων
- Εφόσον ο όγκος μειώνεται, η ατμόσφαιρα εκτελεί έργο στο σύστημα μεταφέροντας ενέργεια προς αυτό
- Συνεπώς, η μείωση στην εσωτερική ενέργεια ΔU είναι διαφορετική από τη θερμότητα q που εκλύεται, εφόσον έχει αποθηκευτεί ενέργεια υπό τη μορφή έργου ($\Delta U = q + w$)
- Για να απλοποιήσουμε τα πράγματα σε τέτοιες περιπτώσεις, εισάγουμε μια νέα ιδιότητα που ονομάζεται **ενθαλπία H** του συστήματος



Ορισμός ενθαλπίας $H = U + pV$ (καταστατική συνάρτηση)

Γραμμομοριακή ενθαλπία $H_m = H/n \rightarrow H_m = U_m + pV_m$

Γραμμομοριακή ενθαλπία
για τέλειο αέριο $H_m = U_m + RT$

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

$$\Delta(pV) = pV_f - pV_i = p(V_f - V_i) = p\Delta V \quad (\text{για σταθερή } p)$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Μεταβολή ενθαλπίας
ανοικτού στην ατμόσφαιρα
συστήματος σε σταθερή
πίεση χωρίς πρόσθετο έργο

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + p_{\text{ex}}\Delta V$$

όμως ισχύει $\Delta U = w + q$ με $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$
αντικαθιστώντας... $\Delta H = (-p_{\text{ex}}\Delta V + q) + p_{\text{ex}}\Delta V = q$

Άρα τελικά

$$\Delta H = q_p$$



$$\Delta H = q_p$$

- Σε εξώθερμη αντίδραση, $q < 0$ άρα $\Delta H < 0$
- Σε ενδόθερμη αντίδραση, $q > 0$ άρα $\Delta H > 0$

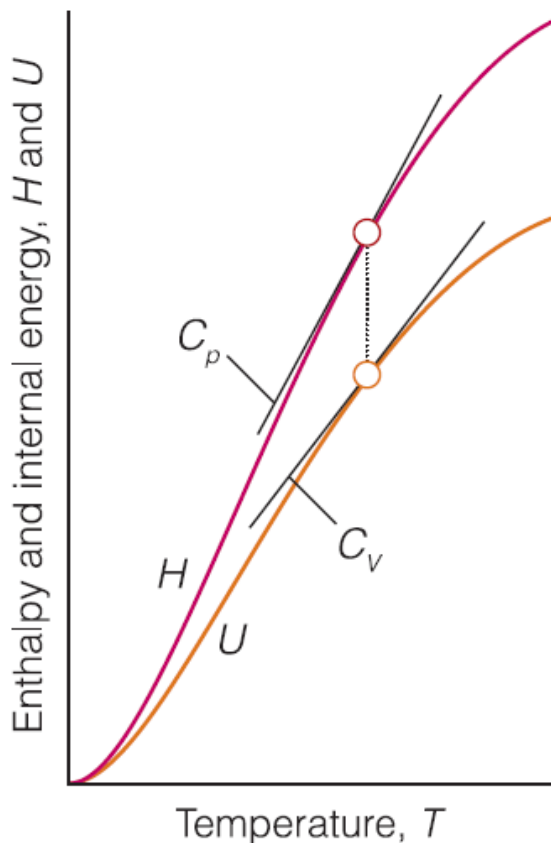
Ορισμός θερμοχωρητικότητας

$$C = \frac{q}{\Delta T} \xrightarrow{\text{Σταθερή } p} C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

Θερμοχωρητικότητα
υπό σταθερή πίεση

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (\text{διαφορική μορφή})$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad (\text{για ιδανικά αέρια})$$



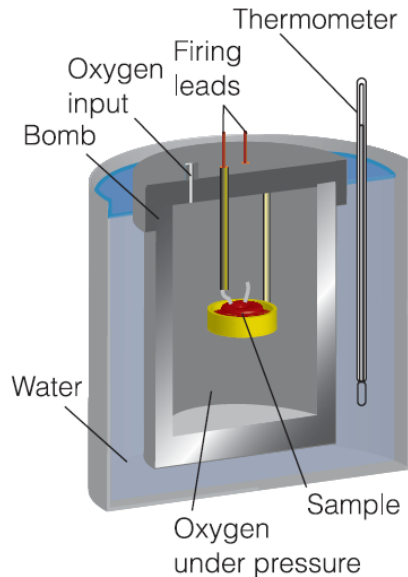
- Η ενθαλπία H ενός συστήματος αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας T
- Το H είναι πάντα μεγαλύτερο από το U και η διαφορά τους αυξάνεται συνεχώς για μεγαλύτερες θερμοκρασίες
- Τα C_p και C_v αποτελούν τις κλίσεις της εφαπτομένης για τις καμπύλες του H και U αντίστοιχα
- Το $C_p > C_v$ και οι δύο θερμοχωρητικότητες μεταβάλλονται γενικά με τη θερμοκρασία





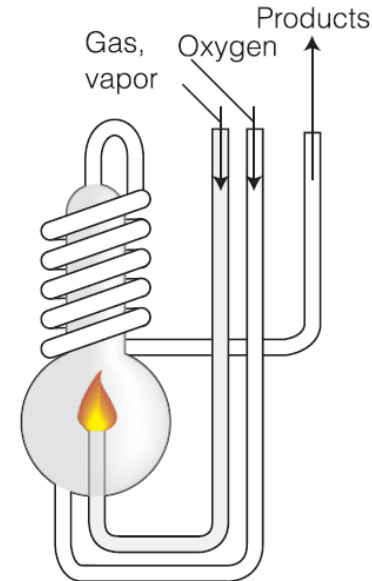
Θερμιδόμετρο είναι μια συσκευή που μετράει την ενέργεια που μεταφέρεται υπό τη μορφή θερμότητας

Θερμιδόμετρο οβίδας



- Σταθερός όγκος V
- Μέτρηση q_V (ΔU) μέσω ΔT
- Τα q , ΔT συνδέονται μέσω της σταθεράς C του θερμιδομέτρου
- Το C προσδιορίζεται με ηλεκτρικές μετρήσεις μέσω των σχέσεων $q = IVt$ και $q = C\Delta T$ όπου I το ρεύμα, V η διαφορά δυναμικού και t ο χρόνος

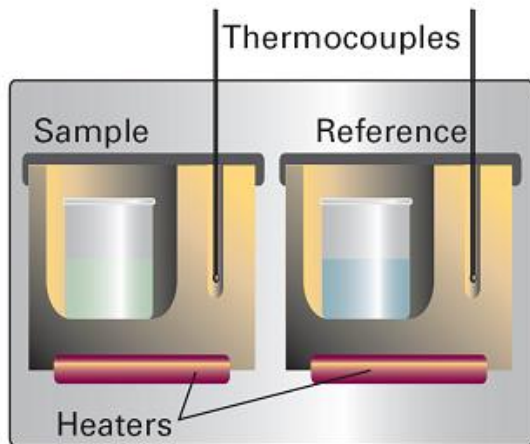
Θερμιδόμετρο φλόγας



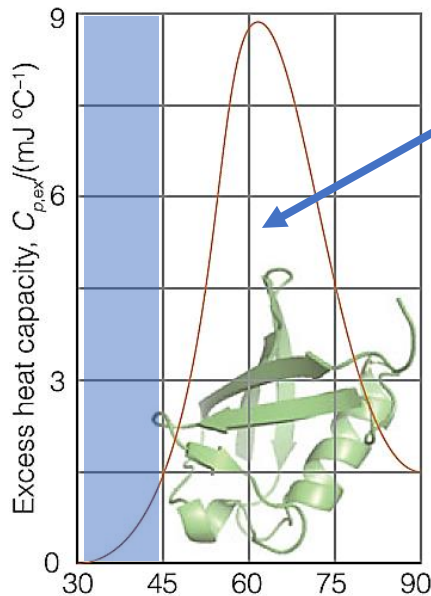
- Σταθερή πίεση p
- Μέτρηση q_p (ΔH) μέσω ΔT
- Τα q , ΔT συνδέονται μέσω της σταθεράς C του θερμιδομέτρου
- Αντίστοιχες διαδικασίες βαθμονόμησης όπως και στο θερμιδόμετρο οβίδας για τον προσδιορισμό του C



Διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης



Θερμόγραμμα ουβικιτίνης



Μετουσίωση
(αλλαγή στη δομή
της πρωτεΐνης /
σπάσιμο δεσμών)

- Σύγκριση συμπεριφοράς του δείγματος με ένα δείγμα αναφοράς (Reference) που δεν υπόκειται σε κάποια μεταβολή
- Θέρμανση με σταθερό ρυθμό έτσι ώστε $T = T_0 + \alpha t$, όπου T_0 η αρχική θερμοκρασία και α ο ρυθμός θέρμανσης (Ks^{-1})
- Όταν δεν συμβαίνει κάποια μεταβολή στο δείγμα, ισχύει πως $q_p = C_p \Delta T$ με $\Delta T = T - T_0 = \alpha t$
- Στην περίπτωση ενδόθερμης διεργασίας, θα πρέπει να δώσουμε επιπλέον ενέργεια για να πετύχουμε το ίδιο ΔT όπως στο δείγμα αναφοράς (Reference)
- Αυτή η επιπλέον ενέργεια μπορεί να γραφτεί μέσω μιας επιπλέον συνεισφοράς στη θερμοχωρητικότητα ως $q_{p,ex} = C_{p,ex} \Delta T$
- Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να γράψουμε ότι

$$C_{p,ex} = \frac{q_{p,ex}}{\Delta T} = \frac{q_{p,ex}}{\alpha t} = \frac{P_{ex}}{\alpha} \quad \text{όπου} \quad P_{ex} = q_{p,ex}/t$$

(επιπλέον ηλεκτρική ισχύς)

- Αποδεικνύεται πως η μεταβολή της ενθαλπίας που συνοδεύει τη διεργασία στο εξεταζόμενο δείγμα θα δίνεται από τη σχέση

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,ex} dT$$



Μεταβολές ενθαλπίας για φυσικές διεργασίες

H_m^\ominus Πρότυπη γραμμομοριακή ενθαλπία μιας ουσίας σε πίεση 1 bar (10^5 Pa)

- **Φάση** είναι μια συγκεκριμένη κατάσταση της ύλης που είναι ομοιογενής όσον αφορά τη σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες
- Για παράδειγμα, η υγρή φάση και οι υδρατμοί είναι **δύο διαφορετικές φάσεις** του νερού
- Μια ουσία μπορεί να έχει πολλές στερεές φάσεις (ο πάγος π.χ., έχει 12)
- Η μετατροπή μιας φάσης σε μια άλλη φάση ονομάζεται μετάπτωση φάσης (π.χ., εξάτμιση, τήξη) και συνήθως συνοδεύεται από **μεταβολή στην ενθαλπία**
- Η εξάτμιση ενός υγρού είναι ενδόθερμη διεργασία ($\Delta H > 0$) διότι απαιτείται η θέρμανση του δείγματος για να επέλθει η μεταβολή
- Για να διατηρήσει το σώμα σταθερή θερμοκρασία βασίζεται στην εξάτμιση (π.χ., ιδρώτας) έτσι ώστε να αποβληθεί ενέργεια από την επιδερμίδα



$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ Η ενέργεια που πρέπει να δοθεί υπό τη μορφή θερμότητας ανά mol μορίων που εξατμίζονται σε πρότυπες συνθήκες (1 bar) ονομάζεται πρότυπη ενθαλπία εξάτμισης

Για το νερό στους 25 °C...

$$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus = +44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Table 1.2 Standard enthalpies of transition at the transition temperature*

Substance	Freezing point, T_{fus}/K	$\Delta_{\text{fus}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	Boiling point, T_{b}/K	$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$
Ammonia, NH_3	195.3	5.65	239.7	23.4
Argon, Ar	83.8	1.2	87.3	6.5
Benzene, C_6H_6	278.7	9.87	353.3	30.8
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	158.7	4.60	351.5	43.5
Helium, He	3.5	0.02	4.22	0.08
Hydrogen peroxide, H_2O_2	272.7	12.50	423.4	51.6
Mercury, Hg	234.3	2.292	629.7	59.30
Methane, CH_4	90.7	0.94	111.7	8.2
Methanol, CH_3OH	175.5	3.16	337.2	35.3
Propanone, CH_3COCH_3	177.8	5.72	329.4	29.1
Water, H_2O	273.15	6.01	373.2	40.7
				44.02 at 25°C
				45.07 at 0°C



Η εξάτμιση στο νερό απαιτεί πολύ περισσότερη θερμότητα από ότι στο μεθάνιο

Μη πολικό
μόριο

Πολικό
μόριο

↓
Διατήρηση ωκεανών σε υγρή φάση / Χαμηλή υγρασία στην ατμόσφαιρα

Παρόμοια ορίζουμε...

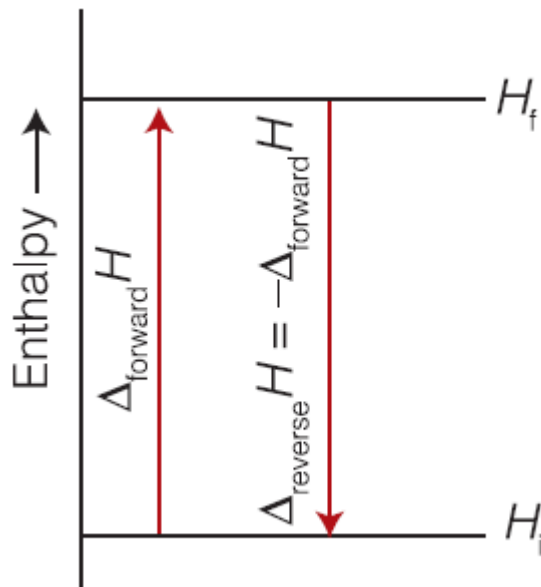
$\Delta_{\text{fus}}H^\ominus$ Πρότυπη ενθαλπία τήξης (στερεό → υγρό)

$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus$ Πρότυπη ενθαλπία εξαχνωσης (στερεό → αέριο)



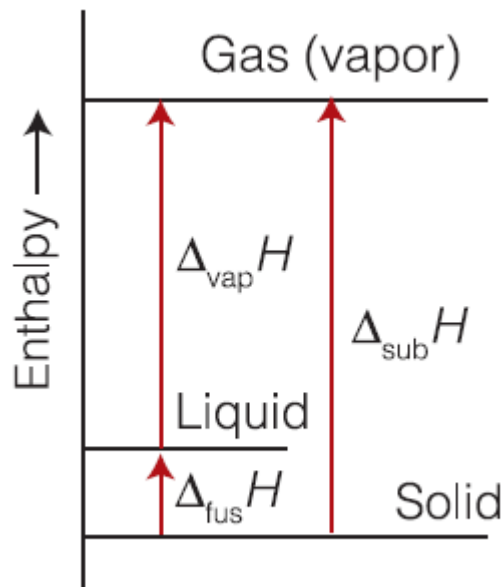
αέριο → υγρό: συμπύκνωση
υγρό → στερεό: πήξη
αέριο → στερεό: απόθεση





Γενικά ισχύει...

$$\Delta_{\text{forward}} H^{\ominus} = -\Delta_{\text{reverse}} H^{\ominus}$$

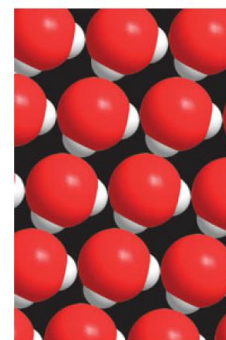


Ισχύει επίσης...

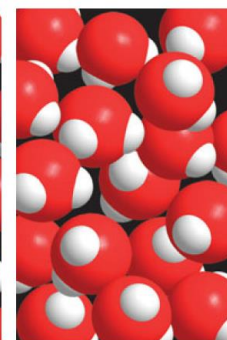
$$\Delta_{\text{sub}} H^{\ominus} = \Delta_{\text{fus}} H^{\ominus} + \Delta_{\text{vap}} H^{\ominus}$$

Η μεταβολή ενθαλπίας μιας διεργασίας είναι το **άθροισμα των επιμέρους βημάτων** στα οποία μπορεί να διαιρεθεί η διεργασία αυτή

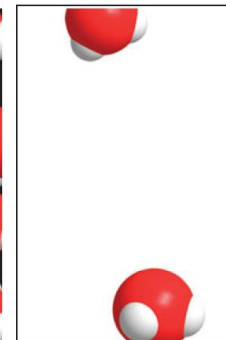
Στερεό



Υγρό



Αέριο

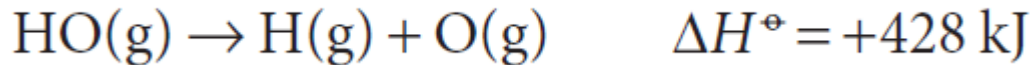


Στερεό → υγρό: τα μόρια χωρίζονται με μικρές αποστάσεις, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μειώνονται λίγο και άρα υπάρχει μικρή αλλαγή στην ενθαλπία

Υγρό → αέριο: τα μόρια χωρίζονται με μεγάλες αποστάσεις, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τείνουν στο μηδέν και άρα προκύπτει μεγάλη αλλαγή στην ενθαλπία

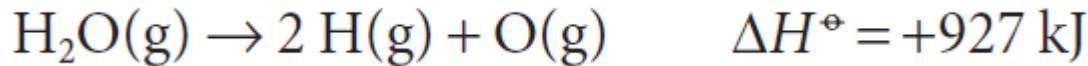


Ενθαλπία δεσμού



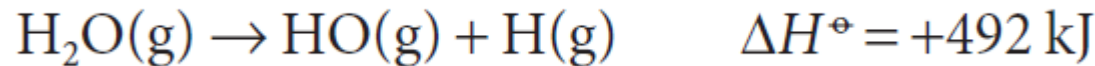
(μεταβολή πρότυπης
γραμμομοριακής ενθαλπίας
για τη διάσπαση του δεσμού)

Ωστόσο στη διάσπαση του μορίου του νερού...

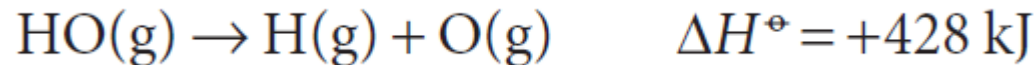


Η μεταβολή στην ενθαλπία ΔE_N ισούται με 2 φορές την αντίστοιχη μεταβολή για το σπάσιμο του δεσμού O-H

Υπάρχουν δύο επιμέρους βήματα για τη διάσπαση:



(Διάσπαση ενός O-H δεσμού
στο μόριο του νερού)



(Διάσπαση του O-H δεσμού
στο OH)



Η ενθαλπία δεσμού είναι διαφορετική στις 2 περιπτώσεις. Υπολογίζουμε λοιπόν τη **μέση ενθαλπία δεσμού** που είναι η μέση τιμή των ενθαλπιών για μια σειρά συστατικών



Παραδείγματα
O-H: 463 kJ/mol
H-H: 436 kJ/mol



Θερμοχημικές ιδιότητες καυσίμων

$\Delta_c H^\circ$: Πρότυπη ενθαλπία καύσης ονομάζεται η πρότυπη αλλαγή ενθαλπίας ανά mol μορίων που συμμετέχουν στην καύση

Table 1.5 Standard enthalpies of combustion

Substance	$\Delta_c H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
Carbon, C(s, graphite)	-394
Carbon monoxide, CO(g)	-283
Citric acid, C ₆ H ₈ O ₇ (s)	-1985
Ethanol, C ₂ H ₅ OH(l)	-1368
Glucose, C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-2808
Glycine, CH ₂ (NH ₂)COOH(s)	-969
Hydrogen, H ₂ (g)	-286
<i>iso</i> -Octane,* C ₈ H ₁₈ (l)	-5461
Methane, CH ₄ (g)	-890
Methanol, CH ₃ OH(l)	-726
Methylbenzene, C ₆ H ₅ CH ₃ (l)	-3910
Octane, C ₈ H ₁₈ (l)	-5471
Propane, C ₃ H ₈ (g)	-2220
Pyruvic acid, CH ₃ (CO)COOH(l)	-950
Sucrose, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-5645
Urea, CO(NH ₂) ₂ (s)	-632

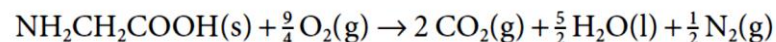
Ορισμός γραμμομοριακής ενθαλπίας $H_m = U_m + pV_m$

- Για συμπυκνωμένες φάσεις (υγρή / στερεή) το γινόμενο pV_m είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με την αέρια (~1000 φορές)
- Για τέλειο αέριο (χαμηλές πιέσεις), $pV_m = RT$, συνεπώς μπορούμε να γράψουμε

$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta v_{\text{gas}} RT$$

A brief illustration

The energy released at constant volume as heat by the combustion of the amino acid glycine is $-969.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 298.15 K, so $\Delta_c U = -969.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. From the chemical equation



we find that $\Delta v_{\text{gas}} = (2 + \frac{1}{2}) - \frac{9}{4} = \frac{1}{4}$. Therefore,

$$\begin{aligned}\Delta_c H &= \Delta_c U + \frac{1}{4}RT \\ &= -969.6 \text{ kJ mol}^{-1} + \frac{1}{4} \times (8.3145 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \\ &= -969.6 \text{ kJ mol}^{-1} + 0.62 \text{ kJ mol}^{-1} = -969.0 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$



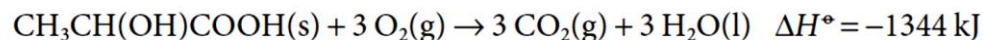
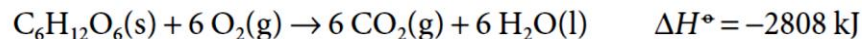
Νόμος του Hess



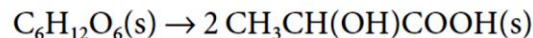
Η πρότυπη ενθαλπία μιας αντίδρασης είναι το άθροισμα των πρότυπων ενθαλπιών των επιμέρους αντιδράσεων στις οποίες η αντίδραση μπορεί να διαχωριστεί

Example 1.4 Using Hess's law

Given the thermochemical equations for the combustions of glucose and lactic acid:

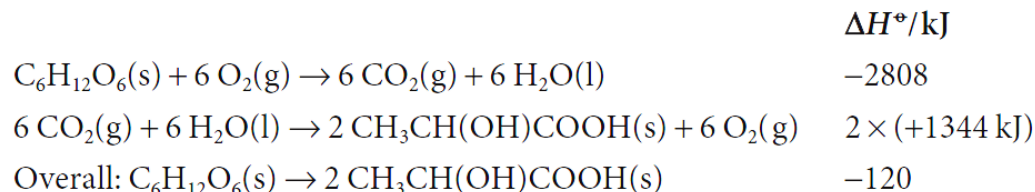


calculate the standard enthalpy for glycolysis:



Is there a biological advantage of complete oxidation of glucose compared with glycolysis? Explain your answer.

Solution We obtain the thermochemical equation for glycolysis from the following sum:



Η πρότυπη ενθαλπία για τη μετατροπή γλυκόζης σε γαλακτικό οξύ κατά τη γλυκόλυση είναι μόλις το **4%** της ενθαλπίας καύσης της γλυκόζης! Η γλυκόλυση είναι λιγότερο αποδοτική στην παραγωγή έργου.

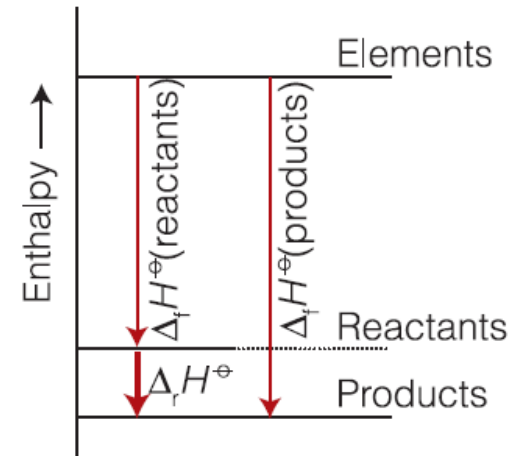




Πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης ονομάζεται η διαφορά ανάμεσα στις πρότυπες γραμμομοριακές ενθαλπίες των αντιδρώντων και των προϊόντων, όπου κάθε όρος είναι πολλαπλασιασμένος με το στοιχειομετρικό συντελεστή ν

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu H_m^\ominus(\text{products}) - \sum \nu H_m^\ominus(\text{reactants})$$

- Επειδή δε γνωρίζουμε τις απόλυτες τιμές ενθαλπίας, υπολογίζουμε την πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης μέσω της **πρότυπης ενθαλπίας σχηματισμού** $\Delta_f H^\ominus$
- Το $\Delta_f H^\ominus$ ορίζεται ως η πρότυπη ενθαλπία ανά mol για το σχηματισμό μιας ουσίας από τα στοιχεία που την αποτελούν στις καταστάσεις αναφοράς τους (δηλαδή την πιο σταθερή κατάσταση στις επικρατούσες συνθήκες)



$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu \Delta_f H^\ominus(\text{products}) - \sum \nu \Delta_f H^\ominus(\text{reactants})$$

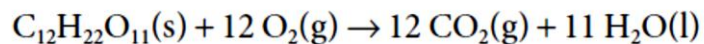


Table 1.8 Standard enthalpies of formation at 298.15 K*

Substance	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	Substance	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
<i>Inorganic compounds</i>		<i>Organic compounds</i>	
Ammonia, NH ₃ (g)	-46.11	Adenine, C ₅ H ₅ N ₅ (s)	+96.9
Carbon monoxide, CO(g)	-110.53	Alanine, CH ₃ CH(NH ₂)COOH(s)	-604.0
Carbon dioxide, CO ₂ (g)	-393.51	Benzene, C ₆ H ₆ (l)	+49.0
Hydrogen sulfide, H ₂ S(g)	-20.63	Butanoic acid, CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH(l)	-533.8
Nitrogen dioxide, NO ₂ (g)	+33.18	Ethane, C ₂ H ₆ (g)	-84.68
Nitrogen monoxide, NO(g)	+90.25	Ethanoic acid, CH ₃ COOH(l)	-484.3
Sodium chloride, NaCl(s)	-411.15	Ethanol, C ₂ H ₅ OH(l)	-277.69
Water, H ₂ O(l)	-285.83	α -D-Glucose, C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1268
H ₂ O(g)	-241.82	Guanine, C ₅ H ₅ N ₅ O(s)	-183.9
		Glycine, CH ₂ (NH ₂)COOH(s)	-528.5
		N-Glycylglycine, C ₄ H ₈ N ₂ O ₃ (s)	-747.7
		Hexadecanoic acid, CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH(s)	-891.5
		Leucine, (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH(NH ₂)COOH(s)	-637.4
		Methane, CH ₄ (g)	-74.81
		Methanol, CH ₃ OH(l)	-238.86
		Sucrose, C₁₂H₂₂O₁₁(s)	-2222
		Thymine, C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ (s)	-462.8
		Urea, (NH ₂) ₂ CO(s)	-333.1

Πρότυπη ενθαλπία για καύση σουκρόζης

Solution The chemical equation is

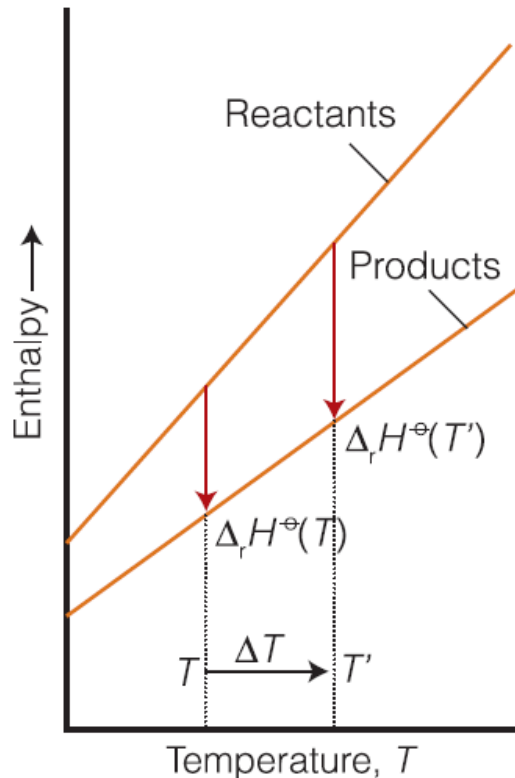


It follows that

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \{12\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 11\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} \\ &\quad - \{\Delta_f H^\circ(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{g}) + 12\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g})\} \\ &= \{12 \times (-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}) + 11 \times (-285.83 \text{ kJ mol}^{-1})\} \\ &\quad - \{(-2222 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0\} \\ &= -5644 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$



$H = U + pV$ Η ενθαλπία αυξάνεται με τη θερμοκρασία T (γιατί;)



Μπορούμε να υπολογίσουμε την πρότυπη ενθαλπία αντίδρασης σε μια θερμοκρασία T' αν γνωρίζουμε την αντίστοιχη τιμή σε θερμοκρασία T ;

$$dH_m^\ominus = C_{p,m}^\ominus dT \quad \rightarrow \quad \int_{H_m^\ominus(T)}^{H_m^\ominus(T')} dH = \int_T^{T'} C_{p,m}^\ominus dT$$

$$\rightarrow \quad H_m^\ominus(T') = H_m^\ominus(T) + \int_T^{T'} C_{p,m}^\ominus dT$$

τότε
$$\Delta_r H^\ominus(T') = \Delta_r H^\ominus(T) + \int_T^{T'} \Delta_r C_p^\ominus dT$$

εφόσον
$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu \Delta_f H^\ominus(\text{products}) - \sum \nu \Delta_f H^\ominus(\text{reactants})$$

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum \nu C_{p,m}^\ominus(\text{products}) - \sum \nu C_{p,m}^\ominus(\text{reactants})$$

$$\int_T^{T'} \Delta_r C_p^\ominus dT = \Delta_r C_p^\ominus \int_T^{T'} dT = \Delta_r C_p^\ominus \times (T' - T)$$

Νόμος Kirchoff

και άρα τελικά
$$\Delta_r H^\ominus(T') = \Delta_r H^\ominus(T) + (T' - T) \Delta_r C_p^\ominus$$

θεωρώντας πως οι θερμοχωρητικότητες δεν εξαρτώνται από τη θερμοκρασία

