



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837

Χημική κινητική



Δρ. Ανθή Πανάρα
Χημικός, MSc, PhD

ΒΑΣΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Χημική θερμοδυναμική: η μελέτη των ενεργειακών μεταβολών στη Χημεία

Πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής

- η ενέργεια δεν καταστρέφεται ούτε δημιουργείται
- όμως μεταβάλλεται από μια μορφή σε μια άλλη

Τι είναι οι βασικές παράμετροι (καταστατικές εξισώσεις) συστήματος;

Ιδιότητες που εξαρτώνται μόνο από την κατάσταση του συστήματος – ανεξάρτητες από το μονοπάτι που χρησιμοποιήσαμε για να φτάσουμε ως αυτές

Ποιες είναι?

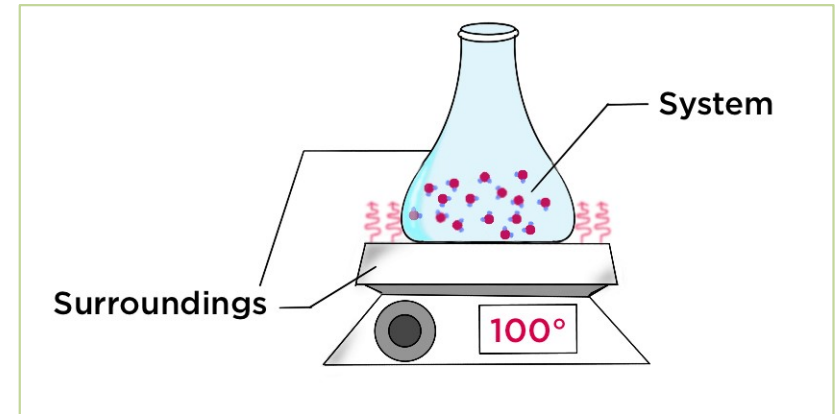
- Θερμοκρασία
 - Πίεση
 - Εντροπία
 - Ενθαλπία
- Από αυτές προκύπτουν και άλλες εξισώσεις



Σύστημα και περιβάλλον

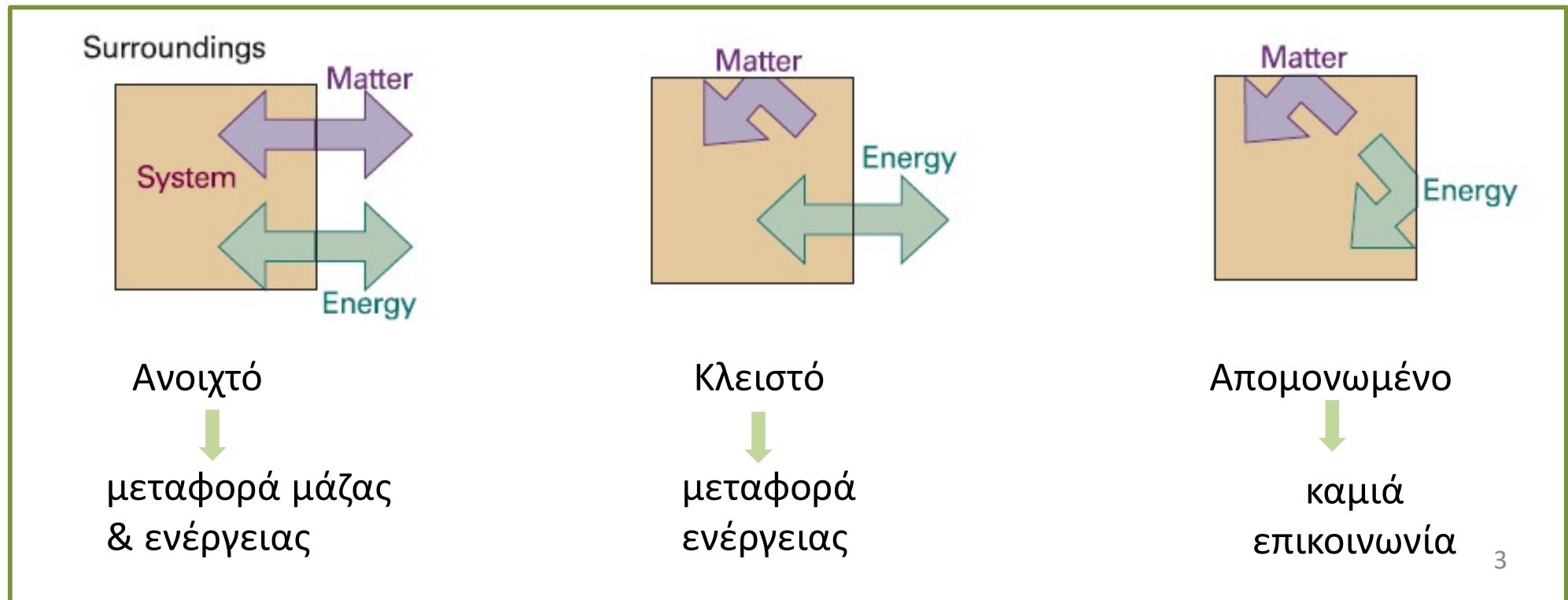
Σύστημα : ένα κομμάτι του «σύμπαντος» που θέλουμε να μελετήσουμε

Περιβάλλον : όλο το υπόλοιπο «σύμπαν»



Είδη συστημάτων

- Ανοιχτό
- Κλειστό
- Απομονωμένο

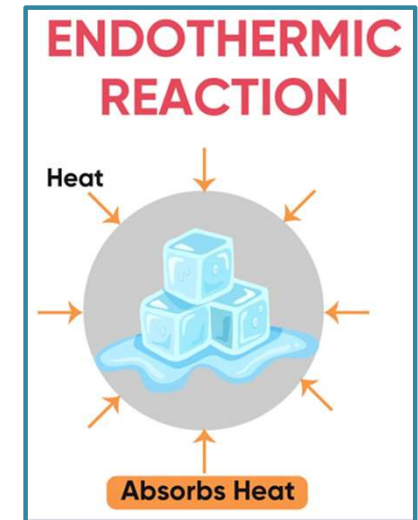


Ενδόθερμη αντίδραση

Μεταφορά θερμότητας από το περιβάλλον στο σύστημα

Περιβάλλον $\xrightarrow{\text{Μεταφορά θερμότητας}}$ Σύστημα

Αν είμαστε το σύστημα **κερδίζουμε** θερμότητα – το περιβάλλον χάνει θερμότητα και αισθάνεται **ΨΥΧΡΟΤΕΡΟ**

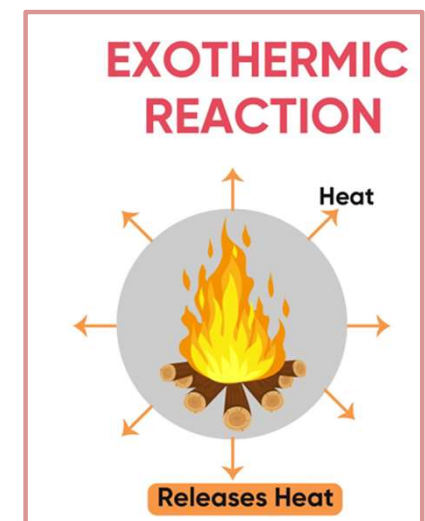


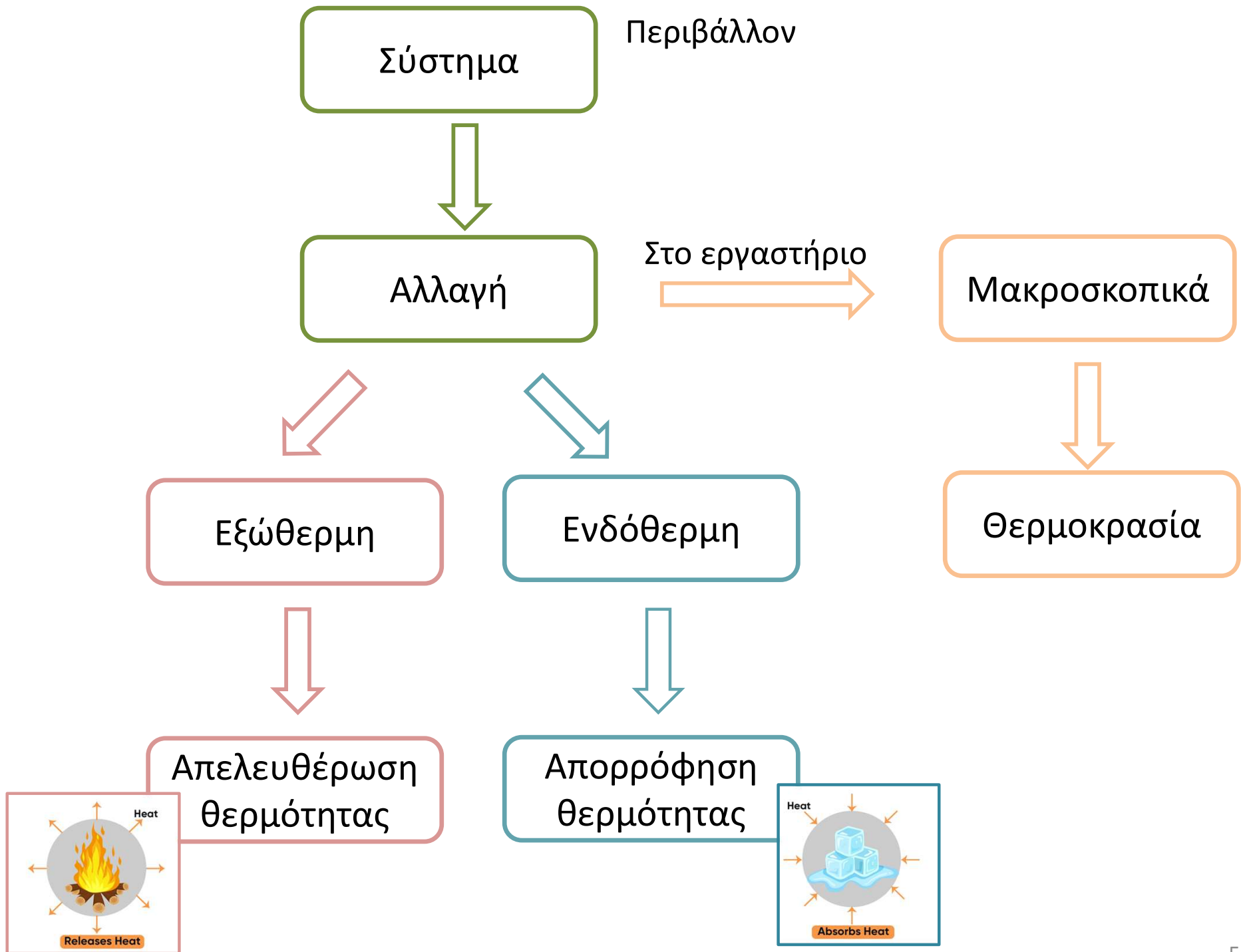
Εξώθερμη αντίδραση

Μεταφορά θερμότητας από το σύστημα προς το περιβάλλον

Σύστημα $\xrightarrow{\text{Μεταφορά θερμότητας}}$ Περιβάλλον

Αν είμαστε το σύστημα **χάνουμε** θερμότητα – το περιβάλλον κερδίζει θερμότητα και αισθάνεται **ΘΕΡΜΟΤΕΡΟ**







Τι είναι έργο;

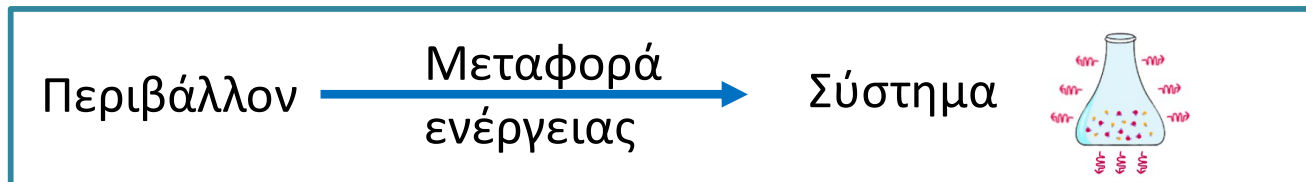
Η **κίνηση** ενάντια σε μια αντιτιθέμενη δύναμη

Η ικανότητα να αλλάξουμε τη φυσική κατάσταση της ύλης
ή να την κινήσουμε

Τι απαιτείται για να παραχθεί έργο;

Για να παραχθεί απαιτείται κατανάλωση ενέργειας

Θετικό έργο → αυτό που γίνεται **ΠΡΟΣ** το σύστημα
ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ το σύστημα κερδίζει



Αρνητικό έργο → αυτό που γίνεται **ΑΠΟ** το σύστημα
ΕΞΩΘΕΡΜΗ το σύστημα χάνει



Τι είναι ενέργεια;

- Η ικανότητα ενός συστήματος να παράξει έργο.
- Η ικανότητα να μεταβάλουμε κάτι (να αλλάξουμε τη φυσική του κατάσταση) ή να κινήσουμε κάτι.

Είδη ενέργειας

- **Κινητική ενέργεια** → ενέργεια που οφείλεται στην κίνηση
- **Δυναμική ενέργεια** → η «αποθηκευμένη» ενέργεια ενός συστήματος
- **Εσωτερική ενέργεια**

Το άθροισμα όλων των πιθανών ενεργειακών μορφών ενός συστήματος

- ✓ εξαρτάται μόνο από την κατάσταση του συστήματος
- ✓ είναι ανεξάρτητη από την οδό που χρησιμοποιήσαμε για να φτάσουμε στην τελική κατάσταση
- ✓ εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση

$$\Delta E = E_{\text{τελ}} - E_{\text{αρχ}}$$



ΕΝΘΑΛΠΙΑ

Enthalpy is all energy associated with something at its current position; it is internal energy **and** the work (found as pV) required to place it where ever it is.

$$H = U + pV$$



Daniel V. Schroeder, "*Thermal physics*", Addison-Wesley, 2000 (page 34)

To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to pV , to push the atmosphere out of the way to make room.

ΕΝΘΑΛΠΙΑ

Η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) υπολογίζεται από την εξίσωση:

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

Όπου:

ΔE : μεταβολή ενέργειας

p : πίεση

ΔV : μεταβολή όγκου

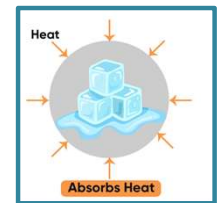


Για **υγρά** και **στερεά** που $\Delta V \sim 0 \rightarrow \Delta H = \Delta E$

Αν τα προϊόντα έχουν περισσότερη ενέργεια από τα αντιδρώντα

\rightarrow θετική μεταβολή ΔE ($\Delta E > 0$)

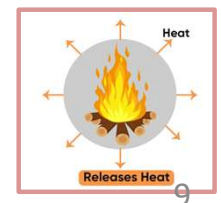
ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ



Αν τα προϊόντα έχουν λιγότερη ενέργεια από τα αντιδρώντα

\rightarrow αρνητική μεταβολή ΔE ($\Delta E < 0$)

ΕΞΩΘΕΡΜΗ



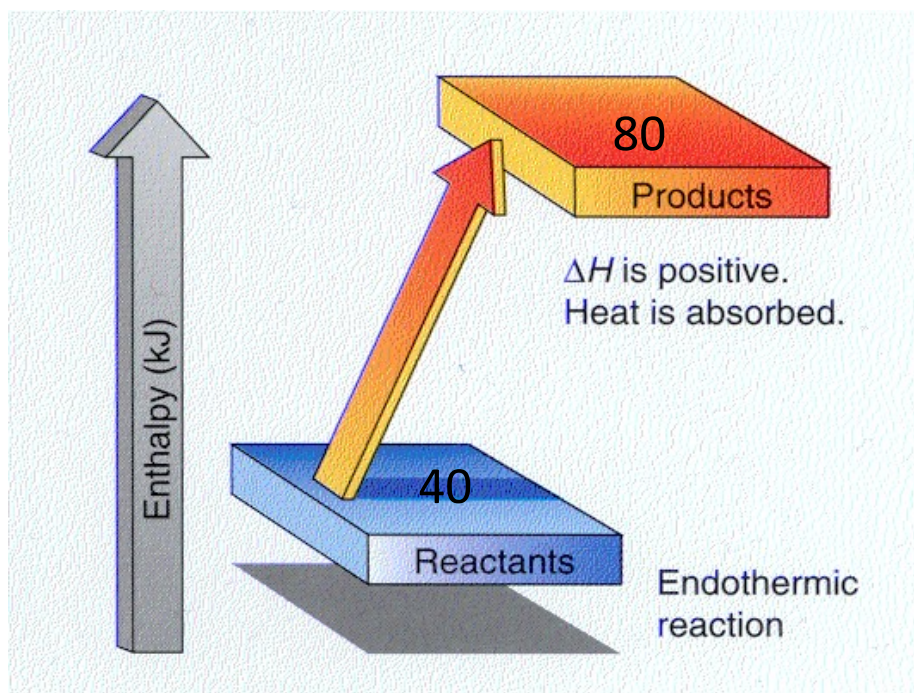
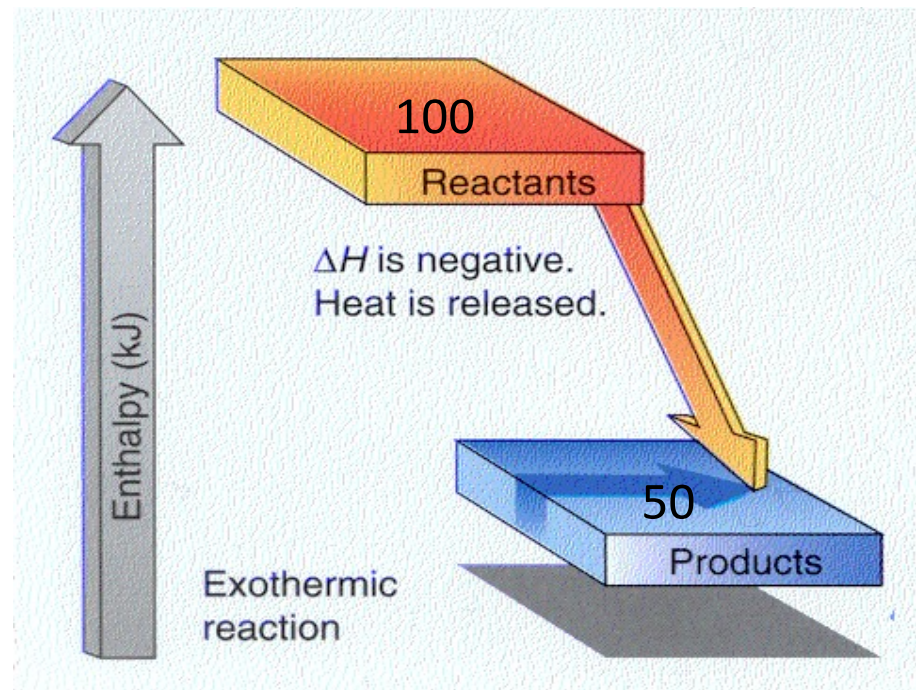
Αν τα προϊόντα έχουν λιγότερη ενέργεια από τα αντιδρώντα → αρνητική μεταβολή ΔH ($\Delta H < 0$)

ΕΞΩΘΕΡΜΗ

$$\Delta H = H_{\text{τελ}} - H_{\text{αρχ}}$$

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

$$\Delta H = 50 - 100 = -50 < 0$$



Υπολογίστε την ΔH στο διπλανό παράδειγμα

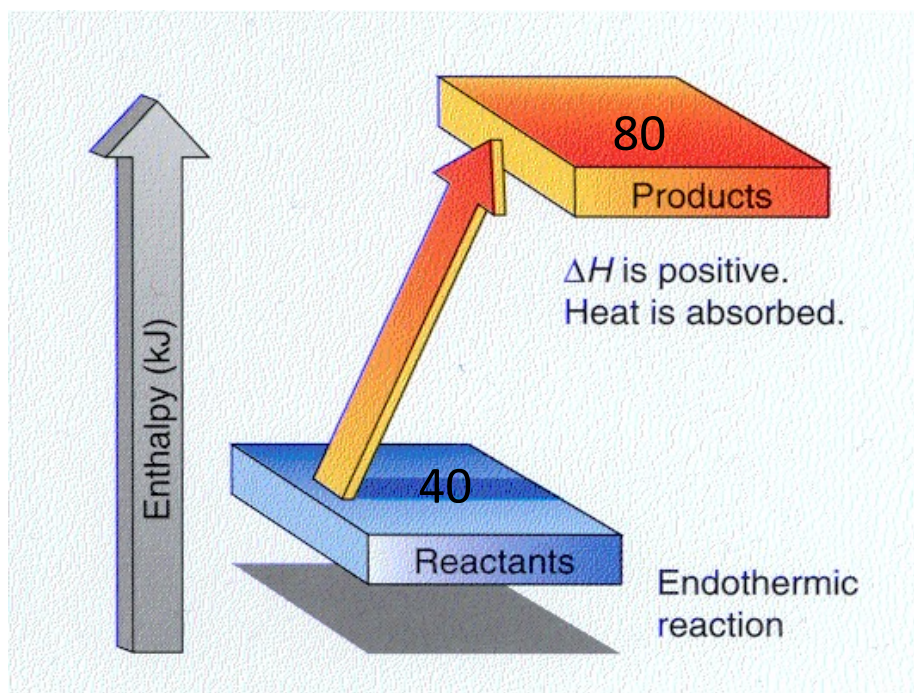
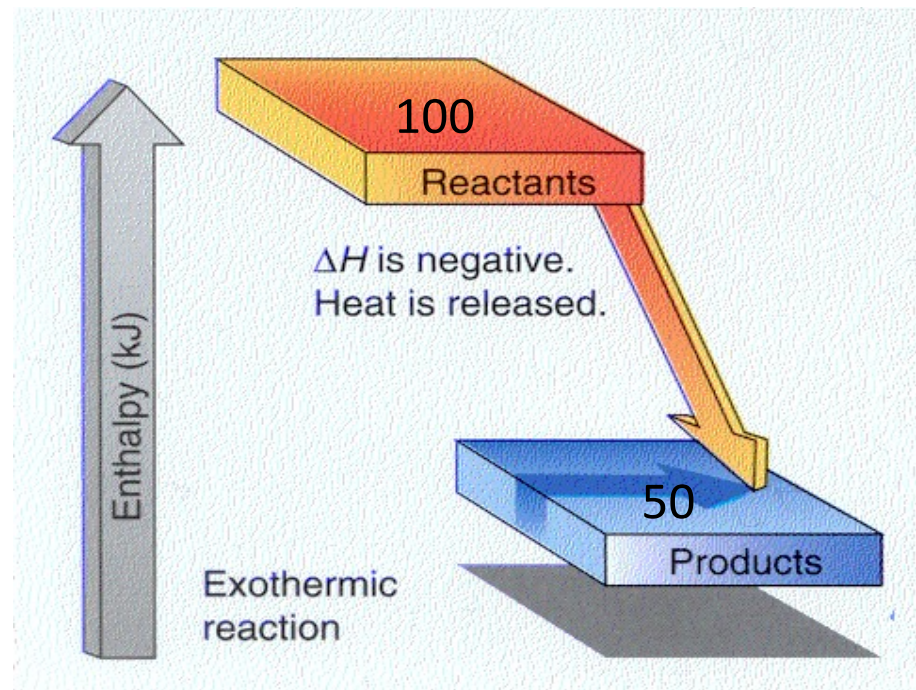
Αν τα προϊόντα έχουν λιγότερη ενέργεια από τα αντιδρώντα → αρνητική μεταβολή ΔH ($\Delta H < 0$)

ΕΞΩΘΕΡΜΗ

$$\Delta H = H_{\text{τελ}} - H_{\text{αρχ}}$$

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

$$\Delta H = 50 - 100 = -50 < 0$$



Αν τα προϊόντα έχουν περισσότερη ενέργεια από τα αντιδρώντα → θετική μεταβολή ΔH ($\Delta H > 0$)

ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ

$$\Delta H = H_{\text{τελ}} - H_{\text{αρχ}}$$

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

$$\Delta H = 80 - 40 = 40 > 0$$

Τι θα θέλαμε να μας δείχνει η μεταβολή της ενθαλπίας;

Να προβλέψουμε αν μια διαδικασία είναι αυθόρμητη ή όχι

Τι σημαίνει αυθόρμητη διαδικασία;

- Συμβαίνει χωρίς εξωτερικό εξαναγκασμό
- Δεν απαιτεί κάποιο συνδυασμό συνθηκών
 - Μπορεί να είναι αργή ή γρήγορη
 - Ενδόθερμη (λιώσιμο του πάγου) ή εξώθερμη (καύση υγραερίου)



Αυθόρμητη ΔΕΝ σημαίνει απαραίτητα γρήγορη... ο πάγος λιώνει αργά





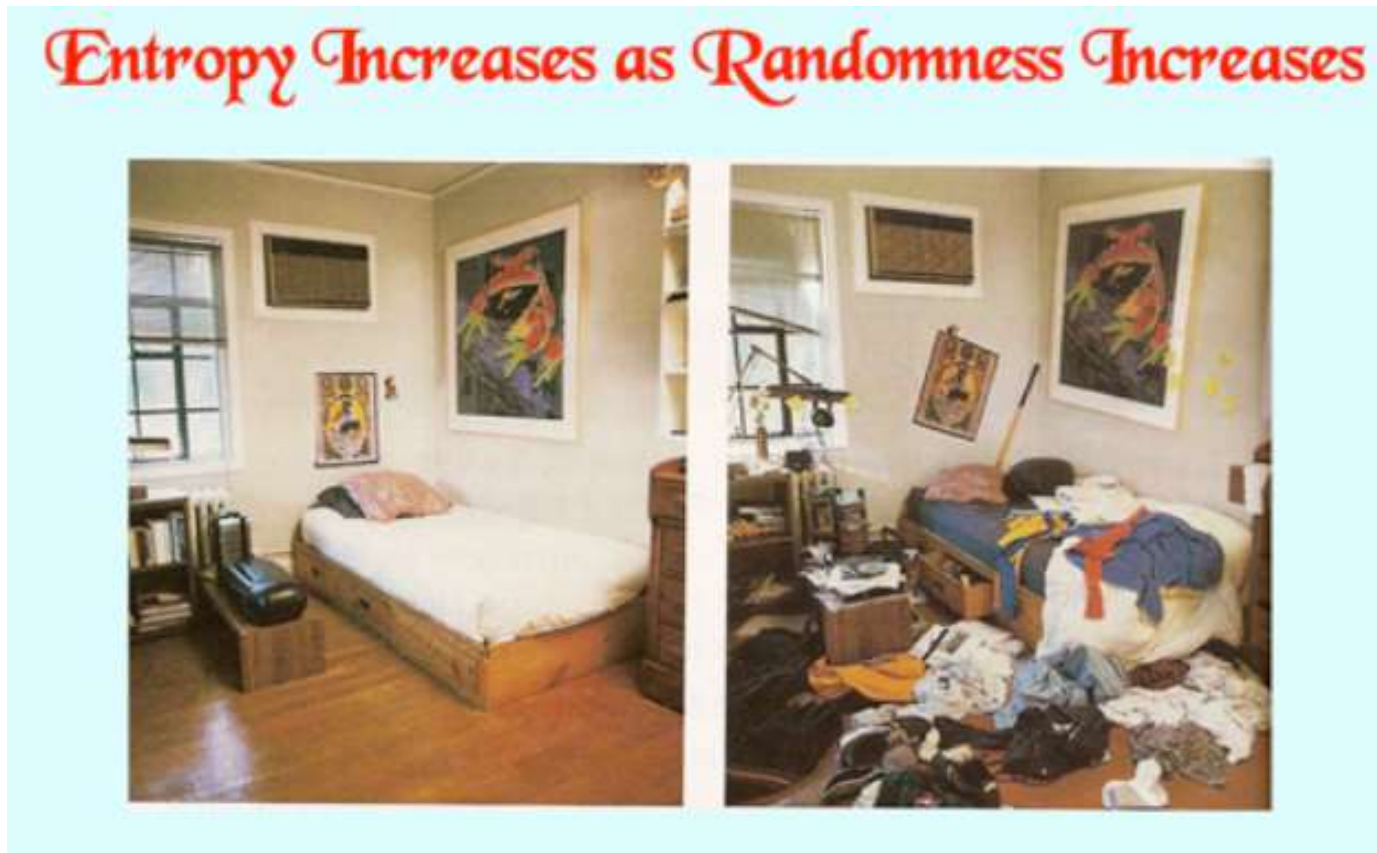
Προσοχή! Δεν αρκεί η μέτρηση της μεταβολής της ενθαλπίας για να προβλέψουμε αν μια αντίδραση είναι **ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ!**
Χρειαζόμαστε και την **εντροπία!**

ΕΝΤΡΟΠΙΑ → Μέτρο της αταξίας ενός συστήματος

Όσο μεγαλύτερη είναι η εντροπία τόσο μεγαλύτερη είναι η αταξία του συστήματος

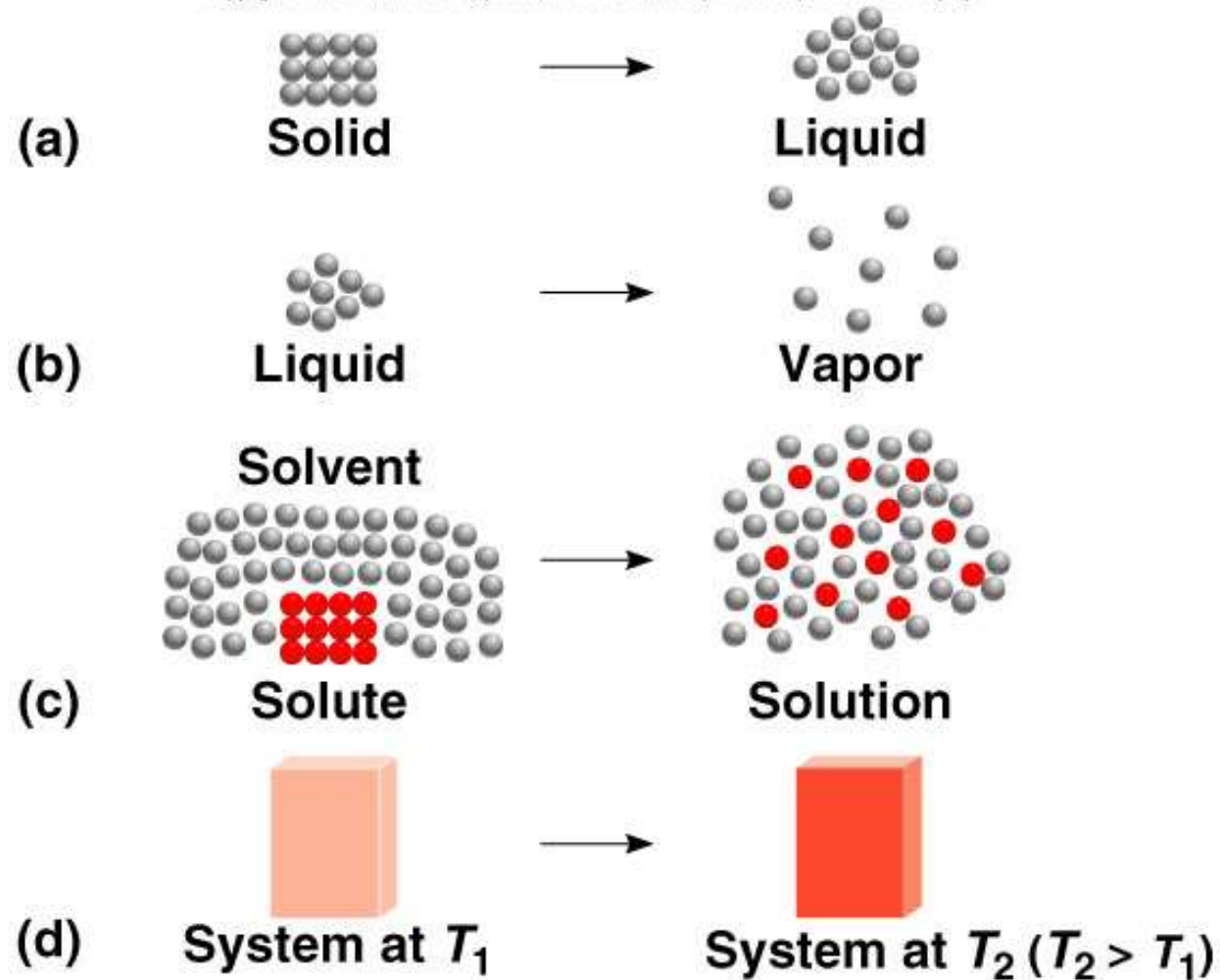
Δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής – η εντροπία του σύμπαντος αυξάνεται

Αν το σύστημα χάνει, το περιβάλλον ξοδεύει και αντίστροφα ώστε πάντοτε **ΓΙΑ ΤΟ ΣΥΜΠΑΝ** να αυξάνεται η εντροπία

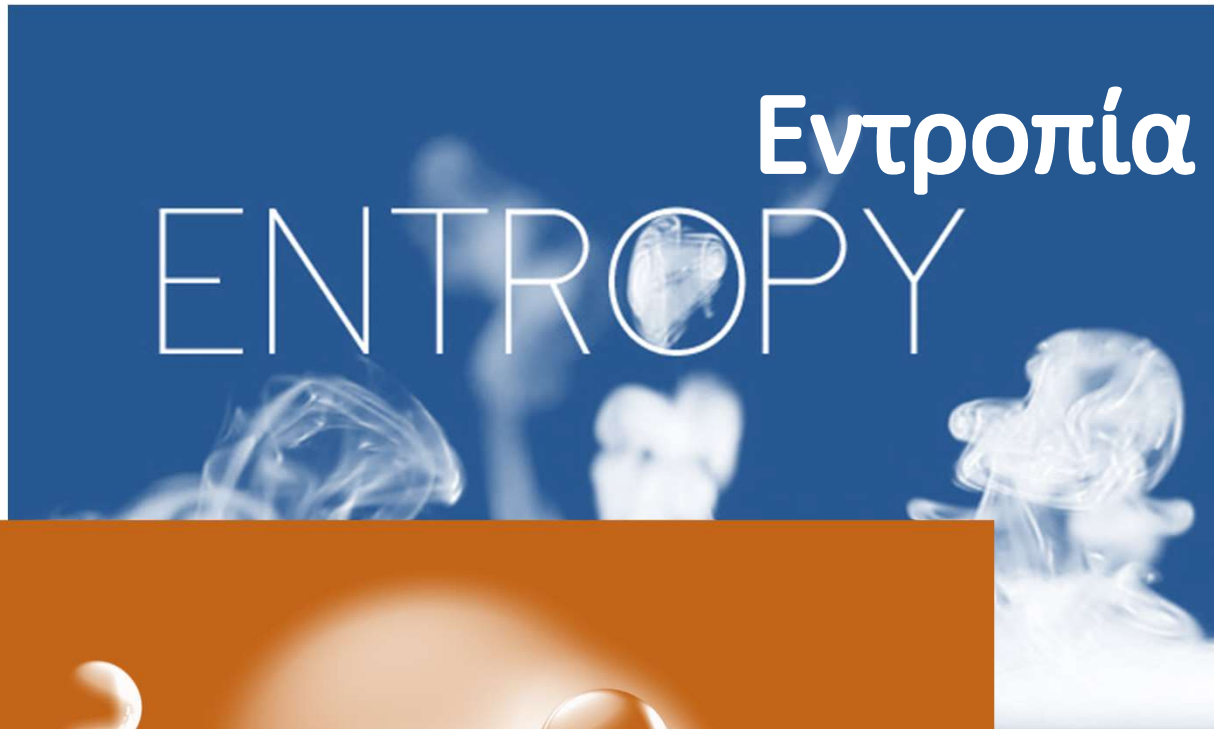


Η εντροπία είναι διαφορετική μεταξύ των διαφόρων καταστάσεων της ύλης

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Πως μετράμε πόσο αυθόρμητη είναι μια αντίδραση;

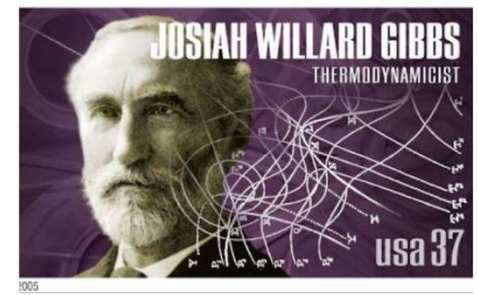


Πως συνδέονται μεταξύ τους;
→ Ελεύθερη ενέργεια Gibbs

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

Δύο δυνάμεις καθορίζουν λοιπόν τη αυθορμητικότητα ενός συστήματος:

- **Ενθαλπία** (μεταβολή)
- **Εντροπία** (μεταβολή)
- και η σχέση μεταξύ τους

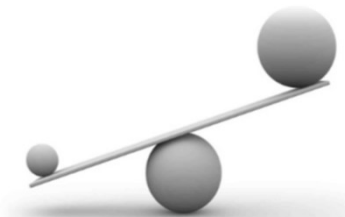


Για σταθερή θερμοκρασία:

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$$

Και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (free energy G)

- $\Delta G = 0$ Ισορροπία
- $\Delta G < 0$ Αυθόρμητη
- $\Delta G > 0$ Μη- αυθόρμητη



Ενθαλπία
(ΔH)

Θερμοκρασία
(T)

Εντροπία
(ΔS)

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

Ενέργεια Gibbs (ΔG)

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G > 0$$

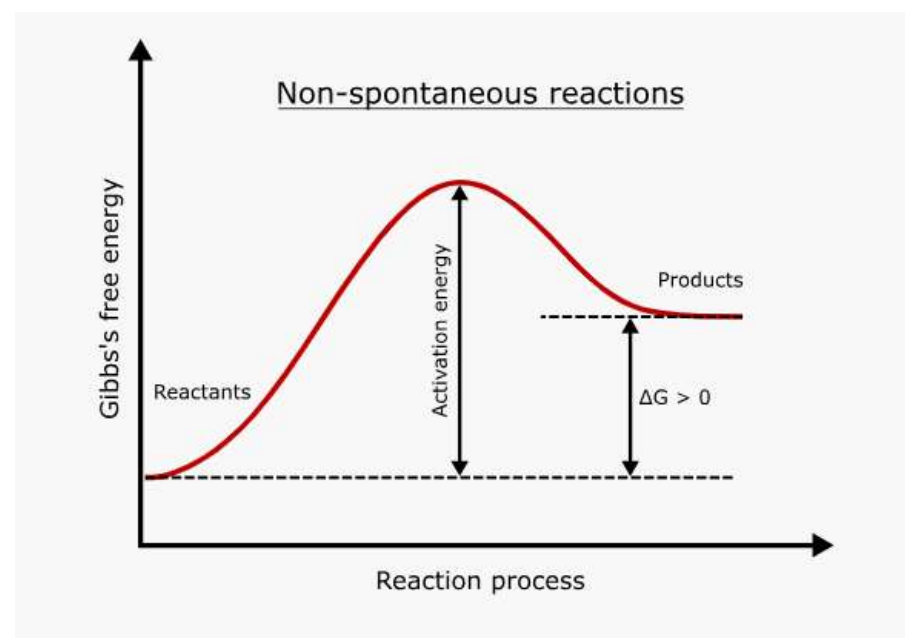
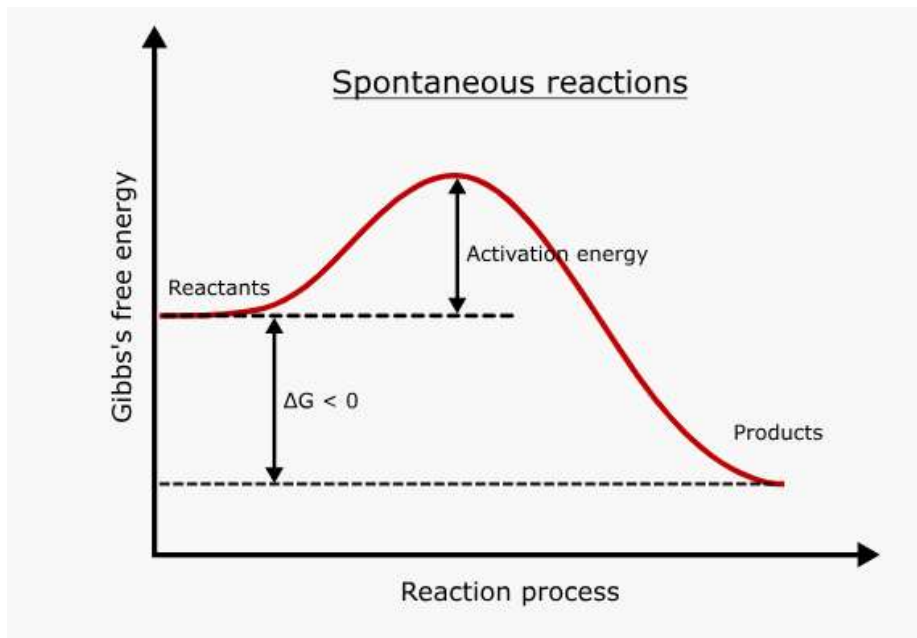
Αυθόρμητη

Ισορροπία

Μη-
αυθόρμητη

Ενθαλπία & Εντροπία

Ενθαλπία	Εντροπία
Είναι μέτρο της ενέργειας	Είναι μέτρο της αταξίας ενός συστήματος
Συμβολίζεται με το H	Συμβολίζεται με το S
Είναι το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας και του PV έργου	Είναι το ποσό της θερμότητας που μεταφέρεται αντιστρεπτά μέσα και έξω από ένα σύστημα σε δεδομένη θερμοκρασία
$H = U + PV$	$dS = dQ/T$
Μονάδα μέτρησης kilojoules/mole	Μονάδα μέτρησης joules/Kelvin*mole
Σύμφωνα με τον 1 ^ο νόμο της θερμοδυναμικής, η ενέργεια του σύμπαντος είναι σταθερή	Σύμφωνα με τον 2 ^ο νόμο της θερμοδυναμικής, η εντροπία του συστήματος πάντοτε αυξάνεται
Τα συστήματα προτιμούν την ελάχιστη ενθαλπία	Τα συστήματα προτιμούν τη μέγιστη εντροπία



Τύπος Αντίδρασης	Μεταβολή ενθαλπίας (ΔH)	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG)	Αυθормητότητα αντίδρασης
Ενδόθερμη	Θετική	Θετική	Μη-αυθόρμητη
		Αρνητική	Αυθόρμητη
Εξώθερμη	Αρνητική	Αρνητική	Αυθόρμητη

Ελεύθερη ενέργεια και χημική ισορροπία

- Οι αντιδράσεις βρίσκονται συνήθως σε κάποια κατάσταση εκτός ισορροπίας
- Η ελεύθερη ενέργεια G χρησιμοποιείται για να καταλάβουμε αν κάποια αντίδραση είναι αυθόρμητη ή όχι
- Πως μεταβάλλεται η ελεύθερη ενέργεια μεταβάλλοντας την συγκέντρωση;

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

ΔG = non-standard free energy

ΔG° = standard free energy της αντίδρασης (from tables at STP)

$R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mole}$

T = θερμοκρασία K

Q = λόγος των συγκεντρώσεων (ή των μερικών πιέσεων) των προϊόντων προς αντιδρώντα υψωμένα στη στοιχειομετρική τους αναλογία

Δεδομένα από πίνακες για το ΔG°

<https://www2.chem.wisc.edu/deptfiles/genchem/netorial/modules/thermodynamics/table.htm>

https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Thermodynamics_Tables/T1%3A_Standard_Thermodynamic_Quantities

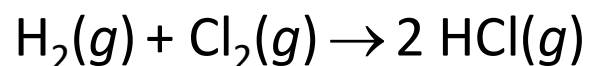
Selected Thermodynamic Values (at 298.15 K)*				
Species		ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/K·mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
Chlorine				
	Cl(g)	121.679	165.198	105.68
	Cl ⁻ (g)	-233.13		
	Cl ₂ (g)	0	223.066	0
	HCl(g)	-92.307	186.908	-95.299
	HCl(aq)	-167.159	56.5	-131.228
Hydrogen				
	H ₂ (g)	0	130.684	0
	H(g)	217.965	114.713	203.247
	H ⁺ (g)	1536.202		
	H ₂ O(ℓ)	-285.83	69.91	-237.129
	H ₂ O(g)	-241.818	188.825	-228.572
	H ₂ O ₂ (ℓ)	-187.78	109.6	-120.35



Ελεύθερη ενέργεια και ισορροπία



- Ποια είναι η μεταβολή της ΔG στην αντίδραση μεταξύ H_2 και Cl_2 προς HCl ;



Αν έχουμε τις ακόλουθες μερικές πιέσεις (ανάλογες των συγκεντρώσεων, νόμος Raoult) στους $25^\circ C$; Δίνονται: $H_2 = 0.25 \text{ atm}$; $Cl_2 = 0.45 \text{ atm}$; $HCl = 0.30 \text{ atm}$.

Είναι αυθόρμητη ή μη-αυθόρμητη η αντίδραση;

Δεδομένα από πίνακες

Selected Thermodynamic Values (at 298.15 K)*				
Species		ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/K·mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
Chlorine				
	Cl(g)	121.679	165.198	105.68
	Cl ⁻ (g)	-233.13		
	Cl ₂ (g)	0	223.066	0
	HCl(g)	-92.307	186.908	-95.299
	HCl(aq)	-167.159	56.5	-131.228
Hydrogen				
	H ₂ (g)	0	130.684	0
	H(g)	217.965	114.713	203.247
	H ⁺ (g)	1536.202		
	H ₂ O(l)	-285.83	69.91	-237.129
	H ₂ O(g)	-241.818	188.825	-228.572
	H ₂ O ₂ (l)	-187.78	109.6	-120.35

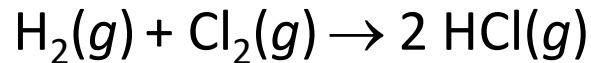


1. Για να τη υπολογίσουμε χρησιμοποιούμε την εξίσωση:

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



2. Υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού ΔG°



$$\Delta G^\circ = [(\Delta G^\circ_{\text{προϊόντων}}) \times \text{στοιχειομετρική τους αναλογία}] - [(\Delta G^\circ_{\text{αντιδρώντων}}) \times \text{στοιχειομετρική τους αναλογία}]$$

$$\Delta G^\circ = [2(-95.30 \text{ kJ/mol})] - [0 + 0]$$

$$\Delta G^\circ = -190.54 \text{ kJ/mol}$$

3. Βρίσκουμε το Q :

$$Q_P = \frac{(P_{\text{HCl}})^2}{(P_{\text{H}_2})(P_{\text{Cl}_2})} = \frac{(0.30)^2}{(0.25)(0.45)} = 0.80$$

4. Λύνοντας την εξίσωση $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

$$\Delta G = -190.540 \text{ J/mol} + (8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298 \text{ K}) \ln (0.80)$$

$$\Delta G = -743.39 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G < 0$
αυθόρμητη

Σχέση μεταξύ ΔG° και K

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



- Σε ισορροπία, $\Delta G = 0$ και $Q = K$
- Η αντίδραση μεταβάλλεται:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

ή

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$