

Χημική Θερμодυναμική

Σε μία χημική αντίδραση η οποία πραγματοποιείται υπό συνθήκες σταθερής πίεσης (P) (δηλ. ισοβαρής μεταβολής) ο Α' Νόμος της Θερμодυναμικής εφαρμόζεται ως εξής:

$$\Delta U = Q_{(P)} - W = \Delta H - P \cdot \Delta V \quad (Q_p = \Delta H)$$

ΔH : ενθαλπία αντίδρασης = $H_{τελ}$ - $H_{αρχ}$ = $H_{προϊόντων}$ - $H_{αντιδρώντων}$

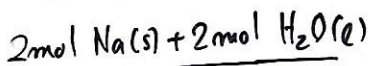
Αν αντίδραση εξώθερμη: $Q = Q_{in} - Q_{out} < 0 \Rightarrow \Delta H < 0$
(δηλ. Q_{out})

Αν αντίδραση ενδόθερμη: $Q = Q_{in} - Q_{out} > 0 \Rightarrow \Delta H > 0$
(δηλ. Q_{in})

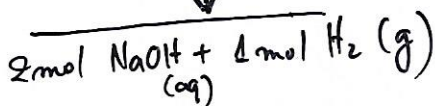
Παράδειγμα: Κατά την παρακάτω αντίδραση παράγονται 368,6 kJ θερμότητας.
Να υπολογιστούν ΔH και ΔU



Δίνεται ότι η αντίδραση γίνεται σε $P = 1 \text{ atm}$ και $T = 298 \text{ K}$ και $R_u = 0,082 \frac{\text{lt} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
 $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$



$$\Delta H = -368,6 \text{ kJ}$$



Θερμότητα παράγεται \rightarrow εξώθερμη αντίδραση

$$\rightarrow \Delta H < 0 \rightarrow \Delta H = -368,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - P \cdot \Delta V$$

Η μεταβολή του όγκου οφείλεται στον όγκο που καταλαμβάνει το προϊόν δηλ. το 1 mol $H_2(g)$. Εφαρμόζουμε καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων. $P \cdot V_{H_2} = N \cdot R_u T \rightarrow V_{H_2} = \frac{N \cdot R_u T}{P} = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 298}{1} \text{ lt}$

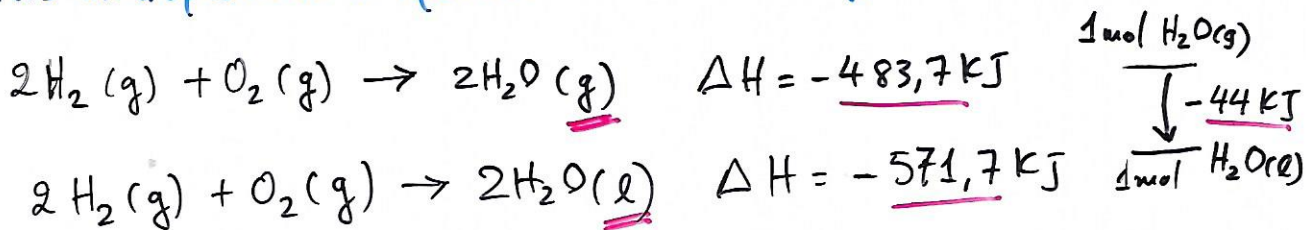
$$\rightarrow V_{H_2} = 24,4 \text{ lt.} \rightarrow \Delta V = 24,4 \text{ lt}$$

$$\begin{aligned} \text{Άρα } \Delta U &= \Delta H - P \cdot \Delta V = -368,6 \text{ kJ} - 1 \text{ atm} \cdot 24,4 \text{ lt} = -368,6 \text{ kJ} - 101 \text{ kPa} \cdot 24,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= -368,6 \text{ kJ} - 101 \cdot 10^3 \cdot 24,4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = \underline{\underline{-371,1 \text{ kJ}}} \end{aligned}$$

Θερμοχημικές εξισώσεις

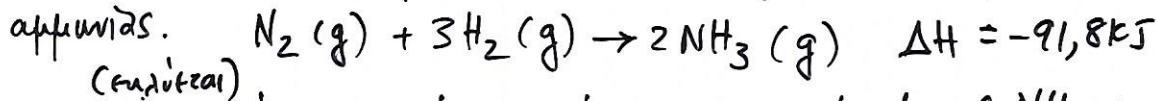
106

Η χημική εξίσωση που περιγράφει μία αντίδραση που συνοδεύεται και από την ενθαλπία της αντίδρασης (ΔH) για τις συγκεκριμένες γραμμομοριακές ποσότητες αντιδρώντων ή προϊόντων. Επίσης αναγράφονται και οι φάσεις



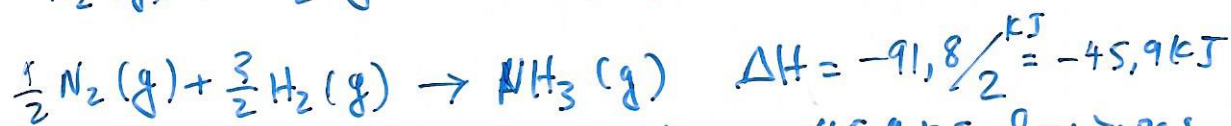
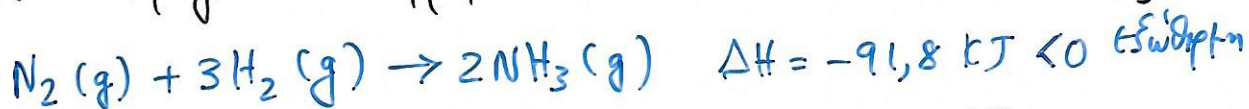
Κανόνες:
α) Όταν μια θερμοχημική εξίσωση πολλαπλασιάζεται επί ένα παράγοντα, το ίδιο συμβαίνει και για την τιμή της ΔH
β) Όταν μια θερμοχημική εξίσωση αντιστρέφεται, η ΔH αλλάζει πρόσημο.

Παράδειγμα 1 Δίνεται η παρακάτω θερμοχημική εξίσωση για τη σύνθεση της αμμωνίας.

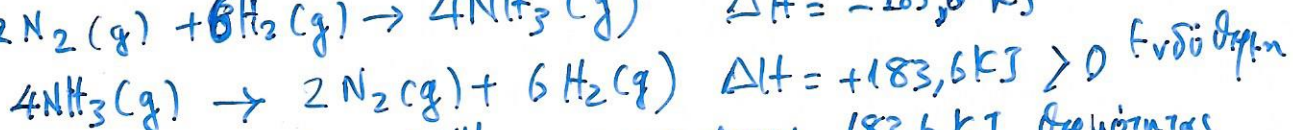
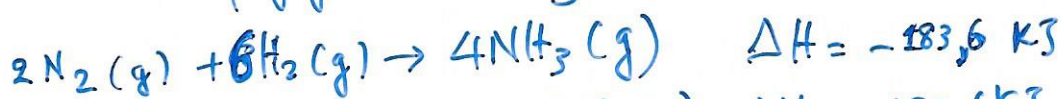


Πόση θερμότητα παράγεται ή απορροφάται κατά την παραγωγή 1 mol NH_3 ;

Πόση θερμότητα παράγεται ή απορροφάται κατά τη διάσπαση 4 mol NH_3 ;

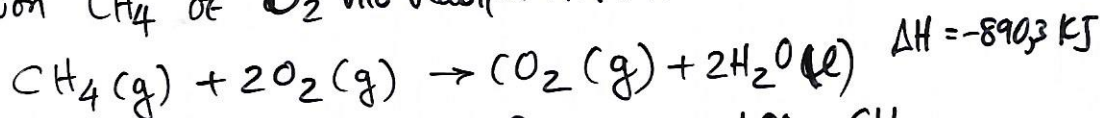


Άρα κατά την παραγωγή 1 mol NH_3 εκλύονται 45,9 kJ θερμότητας



Άρα κατά τη διάσπαση 4 mol NH_3 απορροφώνται 183,6 kJ θερμότητας

Παράδειγμα 2: Καύση CH_4 σε O_2 υπό υδροπνιήση.



Πόση θερμότητα μπορεί να παραχθεί από 100g CH_4 αν υπάρχει περίσσεια οξυγόνου;

Χρήση στοιχειομετρικών υπολογισμών

Γραμμάρια CH₄ $\xrightarrow{\frac{\text{mol CH}_4}{16\text{g CH}_4}}$ moles CH₄ $\xrightarrow{\frac{\text{kJ}}{\text{mol CH}_4}}$ KJ θερμότητα

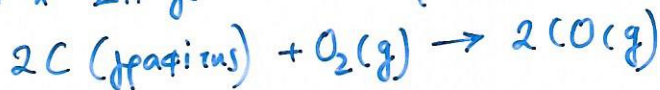
$$10,0 \text{ g CH}_4 \times \frac{1 \text{ mole CH}_4}{16,0 \text{ g CH}_4} \times \frac{-890,3 \text{ KJ}}{1 \text{ mol CH}_4} = -556 \text{ KJ}$$

Νόμος του Hess

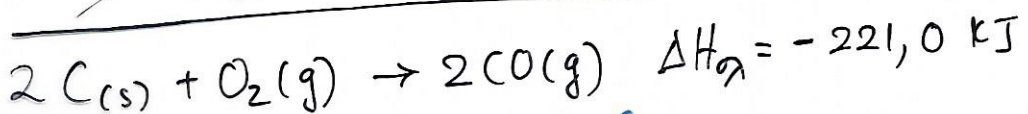
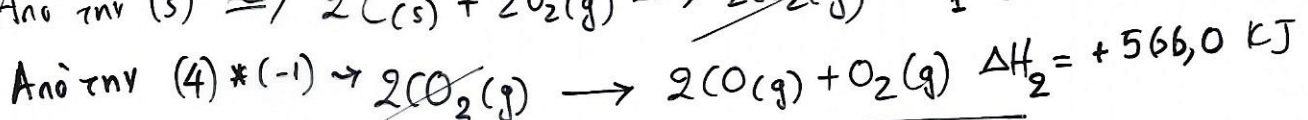
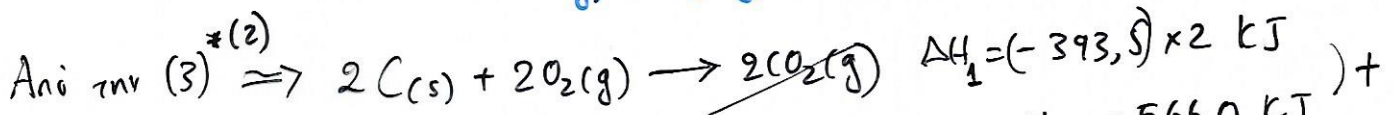
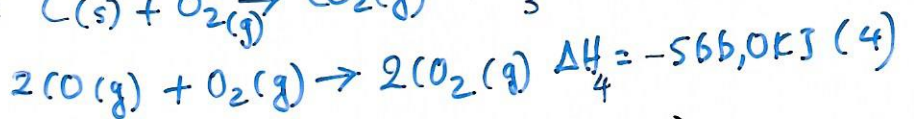
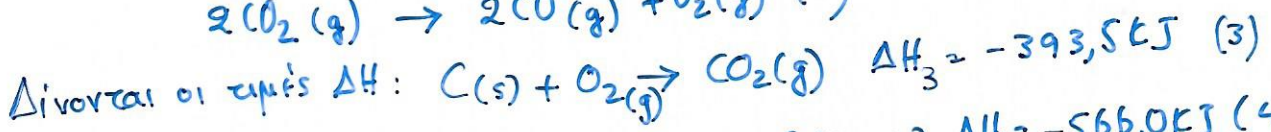
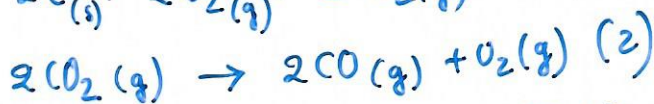
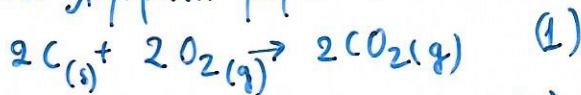
Η ενθαλπία είναι ιδιότητα του συστήματος \rightarrow Η ΔH μιας χημικής αντίδρασης είναι ανεξάρτητη από την πορεία με την οποία λαμβάνονται τα προϊόντα

Νόμος του Hess (1840): Για μία χημική εξίσωση που μπορεί να γραφτεί ως άθροισμα δύο ή περισσότερων σταδίων, η μεταβολή της ενθαλπίας με τη συνολική αντίδραση ισούται με το άθροισμα των μεταβολών της ενθαλπίας των σιμέτρων σταδίων.

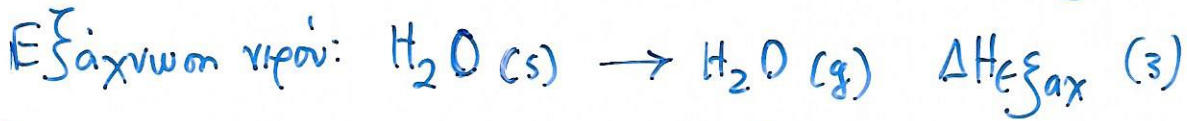
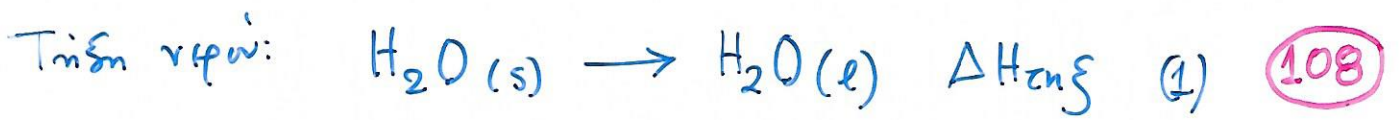
Εφαρμογή: Να υπολογιστεί η ΔH για την αντίδραση



αν γνωρίζουμε ότι λαμβάνει μέρος σε δύο στάδια:



Έλεγχος ισοτιμίας: Πως ανδέεται η θερμότητα εξάχνωσης του νερού ($\Delta H_{\text{εξάχ}}$) με τις θερμότητες τήξης ($\Delta H_{\text{τήξ}}$) και εξάχνωσης ($\Delta H_{\text{εξά}}$) του νερού;



Παρατηρούμε ότι η αντίδραση της εξάχνωσης (3) είναι το άθροισμα των (1) και (2). Κατά συνέπεια $\Delta H_{\text{εξάχν.}} = \Delta H_{\text{τηξ}} + \Delta H_{\text{εξάχν.}}$

Πρώτες ενθαλπίες σχηματισμού

Πρώτη κατάσταση⁽⁰⁾: Πρώτες θερμοδυναμικές συνθήκες που έχουν επιλεγεί για την καταγραφή ή τη σύγκριση θερμοδυναμικών δεδομένων:

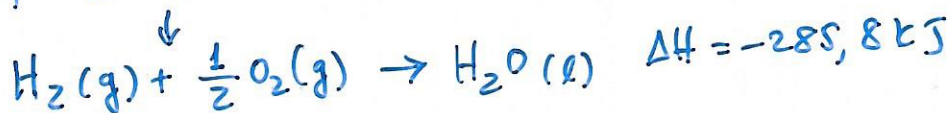
Πίεση 1 atm, Θερμοκρασία συνήθως 25°C

Πρώτη ενθαλπία αντίδρασης: $\Delta H_{\text{αντ.}}^{\circ}$: Αντιδρώντα και προϊόντα στις πρώτες συνθήκες

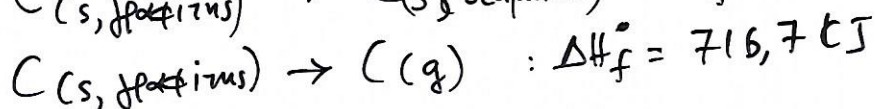
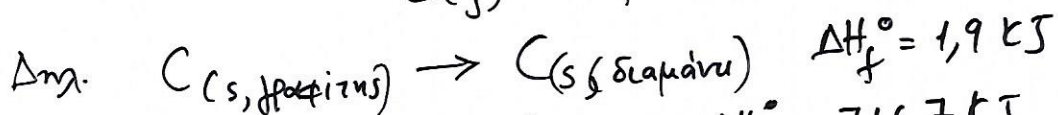
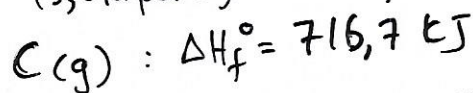
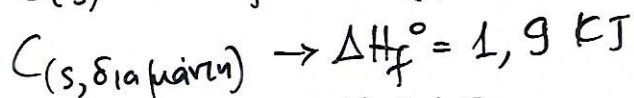
Πρώτη ενθαλπία σχηματισμού μιας ουσίας, ΔH_f° :

Μεταβολή ενθαλπίας για τον σχηματισμό ενός mole της ουσίας στην πρώτη κατάσταση της από τα στοιχεία της, τα οποία βέβαια βρίσκονται στις πρώτες καταστάσεις τους και στην μορφή αναφοράς τους (η σταθερότερη μορφή του στοιχείου π.χ. $O_2(g)$).

Παράδειγμα: $\Delta H_f^{\circ}(H_2O(l)) = -285,8 \text{ kJ}$



Οι ΔH_f° δίνονται σε πίνακες. Οι μορφές αναφοράς των στοιχείων έχουν $\Delta H_f^{\circ} = 0$. Π.χ. για $C(s) \rightarrow \Delta H_f^{\circ} = 0$ (γραφίτη)



Γενικά για μία χημική αντίδραση λογύμ ότι:

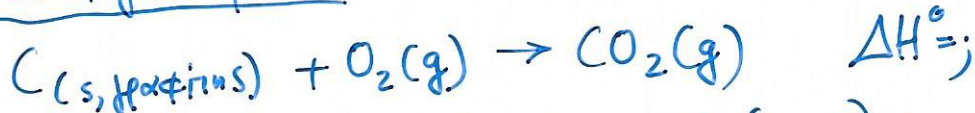
109

$$\Delta H^\circ = \sum m \cdot \Delta H_f^\circ (\text{προϊόντα}) - \sum n \cdot \Delta H_f^\circ (\text{αντιδρώντα})$$

Αριθμητικοί συντελεστές

Εφαρμογή: Εύρεση τιμών καυσίμου δηλ. θερμικών αποδόσεων καυσίμων

α) Καύση γαιάνθρακα



$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ (CO_2(g)) - \Delta H_f^\circ (C_{(s)}) - \Delta H_f^\circ (O_2(g)) =$$

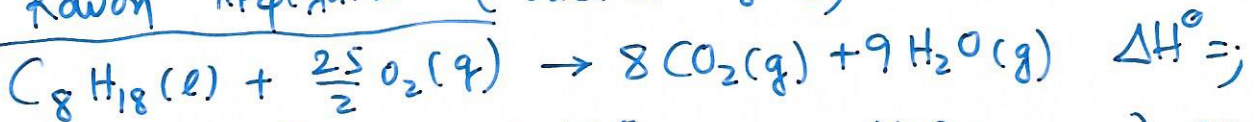
$$= -393,5 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = -393,5 \text{ kJ}$$

Καύση 1 mol C(s) απελευθερώνει θερμότητα 393,5 kJ \Rightarrow
 \rightarrow 393,5 kJ \Rightarrow

$$\rightarrow 12 \text{ g C}$$

$$\rightarrow \frac{393,5}{12} = 32,8 \text{ kJ/g}$$

β) Καύση πετρελαίου (Ουζάνιο: C_8H_{18})



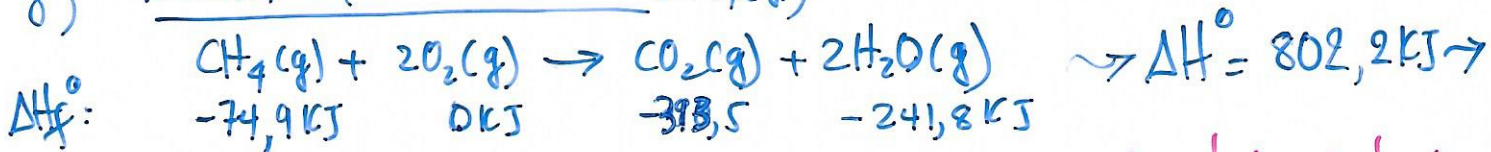
$$\Delta H^\circ = 8 \Delta H_f^\circ (CO_2(g)) + 9 \cdot \Delta H_f^\circ (H_2O(g)) - \Delta H_f^\circ (C_8H_{18}(l)) - \frac{25}{2} \Delta H_f^\circ (O_2(g))$$

$$\begin{matrix} -393,5 \text{ kJ} & -241,8 \text{ kJ} & 250,2 \text{ kJ} \end{matrix}$$

$$\Delta H^\circ = -5074 \text{ kJ} \text{ ανά } 1 \text{ mol } C_8H_{18}(l) \Rightarrow$$

$$\rightarrow \text{Απελευθέρωση } \frac{5074 \text{ kJ}}{114 \text{ g } C_8H_{18}(l)} = 44,5 \text{ kJ/g } C_8H_{18}$$

γ) Καύση φυσικού αερίου ($CH_4(g)$)



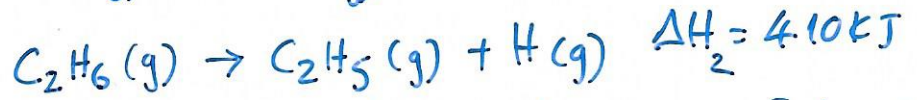
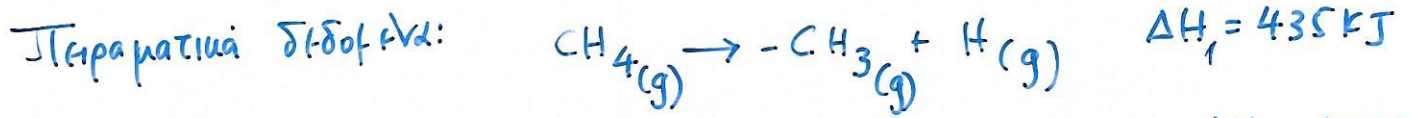
$$\rightarrow \frac{802,2 \text{ kJ}}{16 \text{ g } CH_4(g)} = 50,1 \text{ kJ/g } CH_4$$

Προσά κλήση εύχων
 περισσότερο θερμότητα / g σε
 σχέση με γαιάνθρακα (αερεό)

Ενθαλπία Δεσμού (Bond Enthalpy, BE)

110

Μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) κατά τη διάσπαση ενός ορισμένου τύπου δεσμού μιας οποιασδήποτε ένωσης.



Παρατηρούμε ότι $\Delta H_1 \approx \Delta H_2$ γιατί και οι δύο αναφέρονται σε διάσπαση ενός δεσμού C-H.

Ενθαλπία Δεσμού A-B : Η μέση μεταβολή ενθαλπίας για τη διάσπαση ενός δεσμού A-B που υπάρχει σε μόριο το οποίο βρίσκεται σε αέρια φάση.

Υπάρχουν πίνακες που δίνουν τιμές ενθαλπίας δεσμών που βασίζονται σε γνωστά πειραματικά δεδομένα.

Π.χ. BE (C-H) : 413 kJ/mol

BE (C-C) : 348 kJ/mol

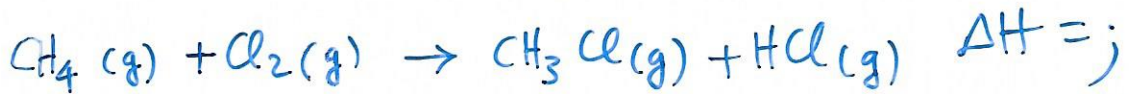
BE (C=C) : 614 kJ/mol

BE (C≡C) : 839 kJ/mol

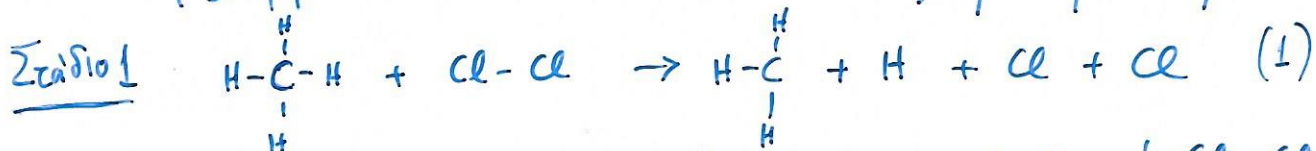
BE > 0 \rightarrow Ενδόθετη αντίδραση ή διάσπαση ενός δεσμού.

Όσο μεγαλύτερη η BE τόσο μεγαλύτερη ενέργεια απαιτείται για να σπάσει ο δεσμός.

Χρήση ενθαλπίας δεσμών για υπολογισμό ΔH αντιδράσεων σε αέρια φάση



"Φανταζόμαστε" την παραπάνω αντίδραση να λαμβάνει χώρα σε στάδια που περιλαμβάνουν τη διάσπαση και τον σχηματισμό δεσμών.

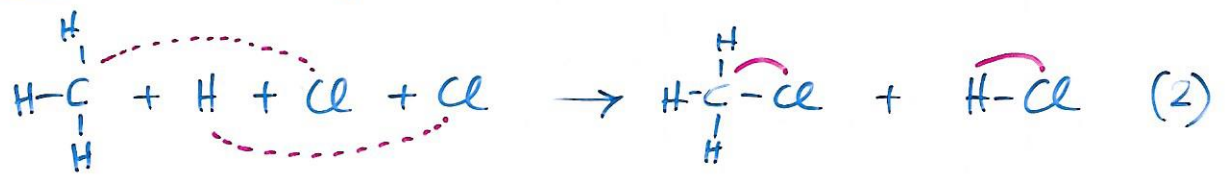


Διάσπαση ενός δεσμού C-H και ενός δεσμού Cl-Cl

$\Delta H_1 = \text{BE}(\text{C-H}) + \text{BE}(\text{Cl-Cl}) = 413 + 242 = 655 \text{ kJ}$

Τιμές γνωστές από πίνακες

Στάδιο 2: Δημιουργία ενός δεσμού C-Cl και ενός δεσμού H-Cl (111)



$$\Delta H_2 = -BE(\text{C}-\text{Cl}) - BE(\text{H}-\text{Cl}) = -328 \text{ KJ} - 431 \text{ KJ} = -759 \text{ KJ}$$

Θέτουμε την αρνητική τιμή του BE μαζί δεν έχουμε διάσπαση αλλά δημιουργία των αντίστοιχων δεσμών. (δηλ. $\Delta H < 0$ είναι ενέργεια κατά το σχηματισμό δεσμού)

Το άθροισμα των (1) και (2) δίνει την αρχική αντίδραση.

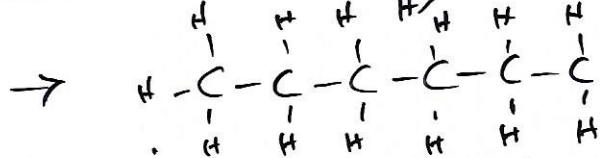
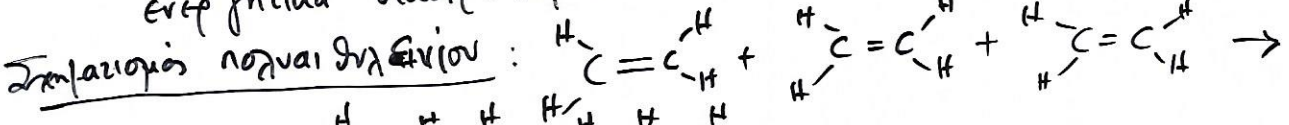
Άρα $\Delta H_{\text{αντίδρασης}} \approx BE(\text{C}=\text{H}) + BE(\text{Cl}-\text{Cl}) - BE(\text{C}-\text{Cl}) - BE(\text{H}-\text{Cl}) = -104 \text{ KJ}$
 $\Delta H_{\text{αντίδρασης}} \approx -104 \text{ KJ}$ (Παραμαγνητική τιμή: -101 KJ)
 ↑
 πολύ κοντά. Καλή προσέγγιση

Γενικά, η ενθαλπία αντίδρασης είναι (κατά προσέγγιση) ίση με το άθροισμα των ενθαλπιών των δεσμών που διασπώνται μείον το άθροισμα των ενθαλπιών των δεσμών που σχηματίζονται.

Οι ενθαλπικές δεσμοί χρήσιμοι για την επιμέτρηση της θερμότητας μιας αντίδρασης αν δει υπάρχουν θερμοχημικά δεδομένα.

Γενικά, μια αντίδραση είναι εξώθερμη όταν ασθενείς δεσμοί αντικαθίστανται από ισχυρότερους δεσμούς (βλ. προηγούμενο παράδειγμα)

Επιπλέον παράδειγμα: Ένας ισχυρός δεσμός (C=C) αντικαθίσταται από δύο ασθενέστερους (C-C). Δύο δεσμοί C-C δημιουργούν μαζί μια ενεργητικώς σταθερότερη κατάσταση από ότι ένας δεσμός C=C



BE = 614 KJ

Σε μία μακρά αλυσίδα, κατά μέσο όρο ένας C=C αντικαθίσταται από δύο C-C → BE = 348 KJ

Κατά συνέπεια, η ΔH για τον σχηματισμό του λοθμφορύν
παραιδρυένιο εκτιμάται ως εξής:

$$\Delta H \approx BE(C=C) - (2 \times BE(C-C)) = 614 \text{ kJ} - (2 \times 348 \text{ kJ}) = -82 \text{ kJ}$$

$\rightarrow \Delta H \approx -82 \text{ kJ} < 0$ δηλαδή η αντίδραση μηώνεται \rightarrow

\rightarrow η αντιστάσταση ενός $C=C$ από δύο $C-C$ οδηγεί ενθαρμια σε μία σταθ ερότερη κατάσταση.

Η Έννοια της Ελεύθερης Ενέργειας (G)

Θεωρούμε ένα σύστημα σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον σε
θερμοκρασία T . Κατά συνέπεια $dq_{\text{συστ}} = -dq_{\text{περιβ}}$

Για το ανοχικό σύστημα + περιβάλλον $\rightarrow dS_{\text{συστ}} = dS_{\text{συστ}} + dS_{\text{περιβ}} \geq 0 \Rightarrow$
(β' νόμος θερμοδυναμικής)

$$\Rightarrow dS_{\text{συστ}} + \frac{dq_{\text{περιβ}}}{T} \geq 0 \Rightarrow dS_{\text{συστ}} - \frac{dq_{\text{συστ}}}{T} \geq 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dS_{\text{συστ}} \geq \frac{dq_{\text{συστ}}}{T} \xrightarrow{\text{αν } P = \text{σταθ}} dS_{\text{συστ}} \geq \frac{dH_{\text{συστ}}}{T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T \cdot dS_{\text{συστ}} \geq dH_{\text{συστ}} \Rightarrow \boxed{dH_{\text{συστ}} - T \cdot dS_{\text{συστ}} \leq 0}$$

Ορίζουμε την συνάρτηση $G = H - T \cdot S$ την οποία ονομάζουμε
ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ή απλά "ελεύθερη ενέργεια")

$$\text{Αν } T = \text{σταθερή} \rightarrow dG = dH - T \cdot dS \rightarrow$$

$$\rightarrow dG_{\text{συστ}} = dH_{\text{συστ}} - T \cdot dS_{\text{συστ}} \leq 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow dG_{\text{συστ}} \leq 0 \Rightarrow \begin{cases} \rightarrow dG_{\text{συστ}} < 0 & \text{Αυθόρμητη διεργασία} \\ \rightarrow dG_{\text{συστ}} = 0 & \text{Σύστημα σε ισορροπία} \end{cases}$$

για $T, P = \text{σταθερά}$

H $G = H - T \cdot S$ είναι ιδιότητα του συστήματος
(αφού H , T , S ιδιότητες)

Συμπεριμένα, στο σύστημα μιας χημικής αντίδρασης έχουμε:
Κάθως η αντίδραση προχωρά σε δεδομένη T και P , τα αντιδρώντα σχηματίζουν προϊόντα και οι ιδιότητες H και S μεταβάλλονται \rightarrow Μεταβολή της G κατά $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Αν $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \rightarrow$ Η αντίδραση προχωρά αυθόρμητα

Αν ο υπολογισμός της ΔG εφικτός \Rightarrow πρόβλημα για το αν μία αντίδραση είναι αυθόρμητη

Πρώτη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG°)

ΔG° : Όταν αντιδρώντα και προϊόντα στις πρώτες καταστάσεις τους
 $P = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$ και για διαλύματα συγκέντρωση 1 M

Ισχύει $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$

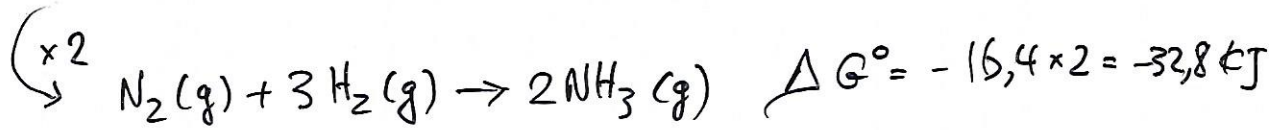
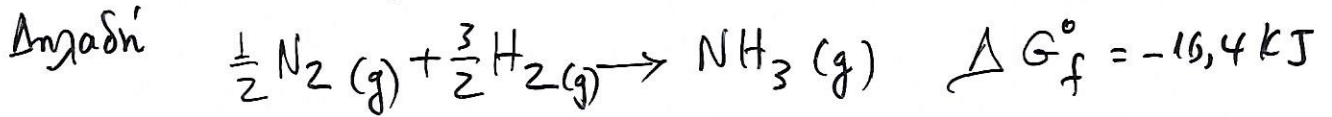
όπου $\Delta H^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{προϊόντων}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{αντιδρώντων})$

Πρώτη μεταβολή της H : $\Delta S^\circ = \sum n S^\circ (\text{προϊόντων}) - \sum m S^\circ (\text{αντιδρώντων})$
Πρώτη μεταβολή της S

ΔH_f° και S° δίνονται σε πίνακες για διάφορες ουσίες.
από αυτές ενέργειες

Πρώτη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού μιας ουσίας (ΔG_f°): Η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας που λαμβάνει χώρα όταν 1 mol της ουσίας σχηματίζεται από τα στοιχεία της στις πρωτότερες καταστάσεις τους υπό πίεση 1 atm και σε καθορισμένη θερμοκρασία (συνήθως 25°C)

Π.χ. $\Delta G_f^\circ (\text{NH}_3(\text{g})) = -16,4 \text{ kJ/mol}$



Οι ΔG_f° των στοιχείων στις σταθερότερες καταστάσεις τους είναι 0

Π.χ. $\Delta G_f^\circ (\text{N}_2(\text{g})) = 0$, $\Delta G_f^\circ (\text{H}_2(\text{g})) = 0$

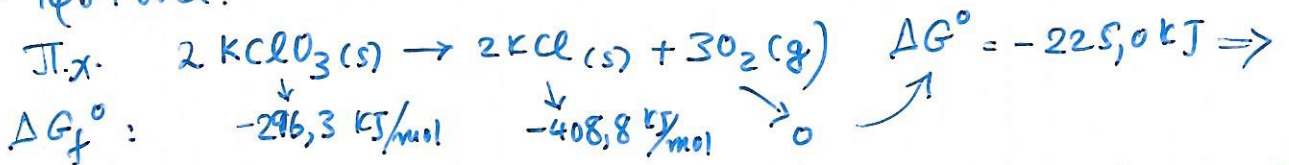
Γενικά για μία αντίδραση ισχύει:

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{προϊόντων}) - \sum m \Delta G_f^\circ (\text{αντιδρώντων})$$

Η ΔG° ως κριτήριο αυθόρμητης αντίδρασης

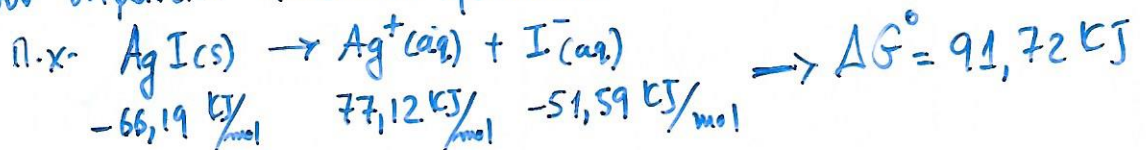
Κανόνες: 1. Αν $\Delta G^\circ < \approx -10 \text{ kJ}$ δηλ. με μία αρνητική αξία

Αντίδραση αυθόρμητη όπως είναι γραμμένη και όταν φτάσει σε ισορροπία τα αντιδρώντα μετατρέπονται σχεδόν ε ∞ σε προϊόντα.



\Rightarrow Η ΔG° πολύ αρνητική \Rightarrow κυριαρχούν τα προϊόντα (σε ισορροπία)

2. Αν ΔG° με μία θετική αξία ($> \sim 10 \text{ kJ}$) \Rightarrow όχι αυθόρμητη αντίδραση όπως είναι γραμμένη. Στην θέση ισορροπίας τα αντιδρώντα δεν είναι σημαντική ποσότητα προϊόντων



3. Αν ΔG° έχει μικρή αρνητική ή θετική αξία (μικρότερη από 10 kJ) \Rightarrow

\rightarrow στο μίγμα ισορροπίας υπάρχουν σημαντικές ποσότητες αντιδρώντων κ' προϊόντων



Ερμηνεία Ελεύθερης Ενέργειας

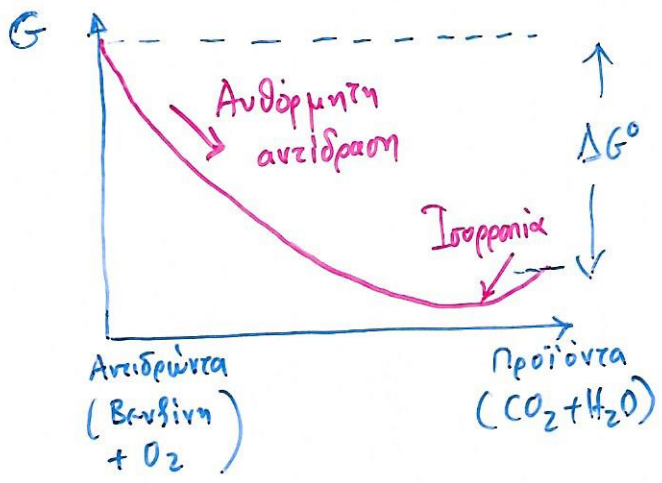
Η μεταβολή ΔG της ελεύθερης ενέργειας κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης εκφράζει το μέγιστο ωφέλιμο έργο (W_{max}) το οποίο μπορεί να παράγει η εν λόγω αντίδραση

Π.χ. Έργο κίνησης κατά την καύση της βενζίνης

Στην πράξη δεν παράγεται ποτέ όλο το μέγιστο ωφέλιμο έργο γιατί έχουμε και παραγωγή εντροπίας (S_{gen})

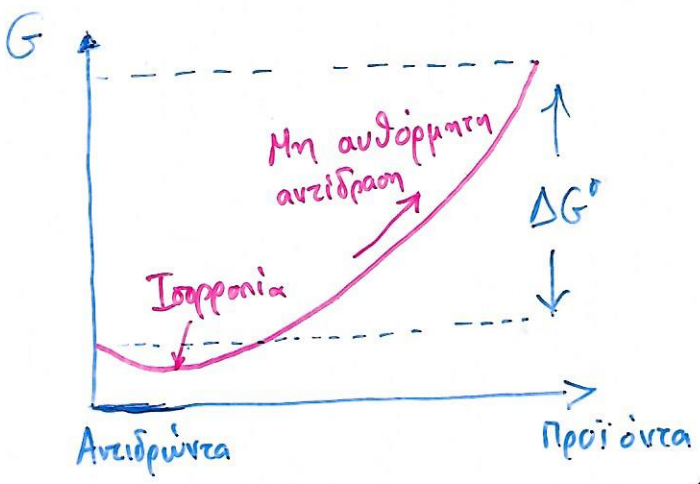
Η χημική ενέργεια σε μια μπαταρία ή έργο κίνησης ενός μυ σε μια βιοχημική αντίδραση

Πως μεταβάλλεται η G κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης



Σε μια αυθόρμητη αντίδραση ($\Delta G < 0$) η αρχική ελεύθερη ενέργεια (μόνο αντιδρώντα) έχει υψηλή τιμή και σταδιακά ελαττώνεται φθάνει στην ελάχιστη τιμή της ($\Delta G \leq 0$)

Αντίδραση σε ισορροπία όπου $[Προϊόντα] \gg [Αντιδρώντα]$



Σε μια μη-αυθόρμητη αντίδραση υπάρχει μια μικρή ελάττωση στην αρχή καθώς το σύστημα οδώνει προς την ισορροπία.

Όταν φθάσει στην ελάχιστη τιμή της το μίγμα ισορροπίας αποτελείται κυρίως από αντιδρώντα

Η πηχής μετατροπή αντιδρώντων σε προϊόντα είναι μη αυθόρμητη αντίδραση γιατί η ελεύθερη ενέργεια προϊόντων \gg ελεύθερη ενέργεια αντιδρώντων ($\Delta G^\circ > 0$)

Σχέση της ΔG° με την σταθερά ισορροπίας μιας αντίδρασης

Γενική χημική αντίδραση



Πηχίο αντίδρασης: $Q = \frac{[\Delta]^\delta [\epsilon]^\epsilon [\zeta]^\zeta \dots}{[A]^a [B]^b [\Gamma]^\gamma \dots}$ όπου οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων δεν είναι γενικά αυτές σε ισορροπία αλλά ενός τυχαιού μίγματος.

Αποδεικνύεται ότι σε ένα τέτοιο μίγμα αντιδρώντων και προϊόντων πριν την αποκατάσταση ισορροπίας ισχύει η σχέση

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (1)$$

\downarrow
 $G_{\text{προϊόντα}} - G_{\text{αντιδρώντα}}$
 όχι σε πρότυπη κατάσταση

\swarrow
 $G^\circ_{\text{προϊόντα}} - G^\circ_{\text{αντιδρώντα}}$
 σε πρότυπη κατάσταση

Καθώς μια χημική αντίδραση πλησιάζει σε ισορροπία η G ελαττώνεται μέχρι την ελάχιστη ισορροπία όπου και ελαχιστοποιείται και δεν μεταβάλλεται πια δηλ. $G_{\text{πρ. (ισ)}} = G_{\text{αντ. (ισ)}} \Rightarrow$

$\Rightarrow \Delta G = 0$ σε ισορροπία

Επίσης σε ισορροπία το $Q = K \leftarrow$ σταθερά ισορροπίας

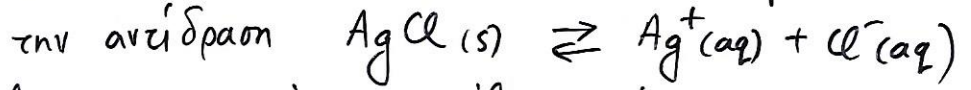
Άρα (1) $\Rightarrow 0 = \Delta G^\circ + RT \ln K \Rightarrow$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Διακρίση: Αν $K > 1 \Rightarrow \ln K > 0 \Rightarrow \Delta G^\circ < 0$ η ισορροπία μετατοπίζεται προς προϊόντα
 Αν $K < 1 \Rightarrow \ln K < 0 \Rightarrow \Delta G^\circ > 0$ η ισορροπία μετατοπίζεται προς αντιδρώντα.

Αν βάλουμε $\Delta G^\circ = \pm 10 \text{ KJ}$ βρίσκουμε $K = (0,018 - 57) \rightarrow$
 \rightarrow σε αυτές τις τιμές K το μίγμα ισορροπίας αποτελείται σημαντικώς ποσότητες αντιδρώντων αλλά και προϊόντων

Εφαρμογή: Υπολογίστε την σταθερά ισορροπίας K_{sp} στους 25°C για



αν γνωρίζετε ότι οι πρότυπες ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού είναι:

$\Delta G_f^\circ (\text{AgCl (s)}) = -109,8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ (\text{Ag}^+(\text{aq})) = 77,1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^\circ (\text{Cl}^-(\text{aq})) = -131,3 \text{ kJ/mol}$
 $R_u = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Υπολογίσατε την $\Delta G^\circ = [(77,1 - 131,3) - (-109,8)] \text{ kJ} = 55,6 \text{ kJ}$

Κατά συνέπεια $K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R_u T}} \Rightarrow K = e^{-22,45} = 1,8 \cdot 10^{-10} \ll 1$

όπως αναμένεται αφού $\Delta G^\circ > 0$ και αρκετά μεγαλύτερο από 10 kJ/mol

Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας με τη θερμοκρασία

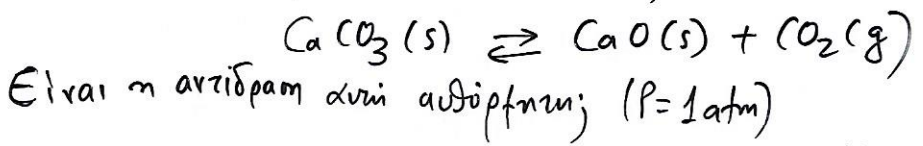
Μπορούμε κατά προσέγγιση για μια μικρή περιοχή θερμοκρασιών να θεωρήσουμε ότι ΔH° και ΔS° είναι πρακτικά σταθερές \rightarrow

$\rightarrow \Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ μας δίνει την εξάρτηση του ΔG° από την T .

Επίδραση της T στον αυθόρμητισμό μιας αντίδρασης

ΔH°	ΔS°	ΔG°	Περιγραφή	Παράδειγμα
-	+	-	Αντίδραση αυθόρμητη σε κάθε T	Γλυκόζη αιθανόλη $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
+	-	+	Αντίδραση μη αυθόρμητη σε κάθε T	$3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
-	-	+ ή -	Αυθόρμητη για $T < \frac{ \Delta H }{\Delta S}$ χαμηλές T Μη αυθόρμητη για $T > \frac{ \Delta H }{\Delta S}$ υψηλές T	$2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ ουρία
+	+	+ ή -	Αυθόρμητη για $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$ υψηλές T Μη αυθόρμητη για $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$ χαμηλές T	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ Προσέξτε ότι η εντροπία αυξάνεται ($\Delta S^\circ > 0$) Επίσης για σχηματισμό NO_2 έχουμε σπασίμο δεσμών $\rightarrow \Delta H^\circ > 0$

Εφαρμογή α) Πόση είναι η ΔG° για την αόζουδη αντίδραση στους 1000°C ;



β) Πόση είναι η κριτική πίεση K_p στους 1000°C ; Πόση είναι η μέγιστη πίεση του οξυγόνου;

Δίνονται: ΔH_f° : $-1206,9 \text{ kJ}$, $-635,1 \text{ kJ}$ και $-393,5 \text{ kJ}$ για $\text{CaCO}_3(s)$, $\text{CaO}(s)$ και $\text{CO}_2(g)$
 S° : $92,9 \text{ J/K}$, $38,2 \text{ J/K}$ και $213,7 \text{ J/K}$ αντίστοιχα

α) Υπολογίζουμε $\Delta H^\circ = (-635,1 - 393,5) - (-1206,9) = 178,3 \text{ kJ}$
 $\Delta S^\circ = (38,2 + 213,7) - 92,9 = 159,0 \text{ J/K}$

Κατά συνέπεια $\Delta G^\circ_{(1000^\circ\text{C})} = 178,3 \text{ kJ} - (1273\text{K})(0,1590 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}) = -24,1 \text{ kJ}$

Άρα $\Delta G^\circ_{(1000^\circ\text{C})} < 0 \rightarrow$ Αυθόρμητη αντίδραση

β) $\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{+24,1 \cdot 10^3 \text{ J}}{8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 1273\text{K}} = 2,278 \rightarrow K_p = e^{2,278} = 9,8$

$K_p = P_{\text{CO}_2} \rightarrow P_{\text{CO}_2} = 9,8 \text{ atm}$

Μπορούμε να βρούμε την θερμοκρασία όπου $\Delta G^\circ = 0 \rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \Rightarrow$

$\Rightarrow T = \frac{178,3 \text{ kJ}}{0,1590 \text{ kJ/K}} \Rightarrow T = 1121 \text{ K} (848^\circ\text{C})$

Για $T > 1121 \text{ K} (848^\circ\text{C})$ η αντίδραση είναι αυθόρμητη ενώ

για $T < 1121 \text{ K}$ το $\text{CaCO}_3(s)$ είναι σταθερό έναντι της θερμικής διάσπασης σε CaO και CO_2 (σε $P=1\text{atm}$)

Κατά προσέγγιση αποίχτομα δεδωμένων ότι υποθέτατε είναι εάν οι ΔH° και ΔS° είναι σταθερά με την θερμοκρασία

Σημείωση: Σε $25^\circ\text{C} \rightarrow \Delta G^\circ = +130,9 \text{ kJ} \rightarrow K_p = 1,1 \cdot 10^{-23} \text{ atm} \ll 1$

$\rightarrow P_{\text{CO}_2} = 1,1 \cdot 10^{-23} \text{ atm}$ παρά πολύ μικρή τιμή \rightarrow το $\text{CaCO}_3(s)$ είναι σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου.

Εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από την θερμοκρασία

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^\circ &= -R_u T \cdot \ln K \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -R_u T \cdot \ln K \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R_u} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R_u} \quad \left(\begin{array}{l} \text{θεωρούμε} \\ \Delta H^\circ \text{ και } \Delta S^\circ \\ \text{ανεξάρτητα της } T \end{array} \right)$$

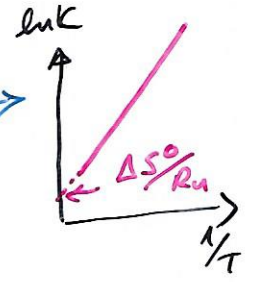
Η γραμμική παράσταση $\ln K$ σε ανάρτηση με $\frac{1}{T}$ έχει υψίστη $-\frac{\Delta H^\circ}{R_u}$ και τεταγμένη επί την αρχή $= \frac{\Delta S^\circ}{R_u}$

Αν $\Delta H^\circ > 0$ (ενδόθετη αντίδραση) $\Rightarrow -\frac{\Delta H^\circ}{R_u} < 0 \rightarrow$
 Αν $T_2 > T_1 \Rightarrow \frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \ln K_2 > \ln K_1$



Άνοδος $T \Rightarrow$ Άνοδος K για ενδόθετη αντίδραση

Αν $\Delta H^\circ < 0$ (εξώθετη αντίδραση) $\Rightarrow -\frac{\Delta H^\circ}{R_u} > 0 \rightarrow$
 Άνοδος $T \rightarrow$ Μείωση K



Αν $\Delta H^\circ = 0 \Rightarrow \ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R_u} = \text{σταθερή}$



Επιπλέον σχέση: $\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{R_u} \frac{1}{T_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R_u}$
 $\ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{R_u} \frac{1}{T_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R_u}$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^\circ}{R_u} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- \rightarrow Αν μετρήσουμε την K σε δύο θερμοκρασίες μπορούμε να υπολογίσουμε την ΔH°
- \rightarrow Αν είναι γνωστή η τιμή των ΔH° και η K σε μια θερμοκρασία μπορούμε να υπολογίσουμε την K σε μία άλλη θερμοκρασία