

ΧΗΜ 201-ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

2^ο Εξάμηνο - 4^ο Εξάμηνο

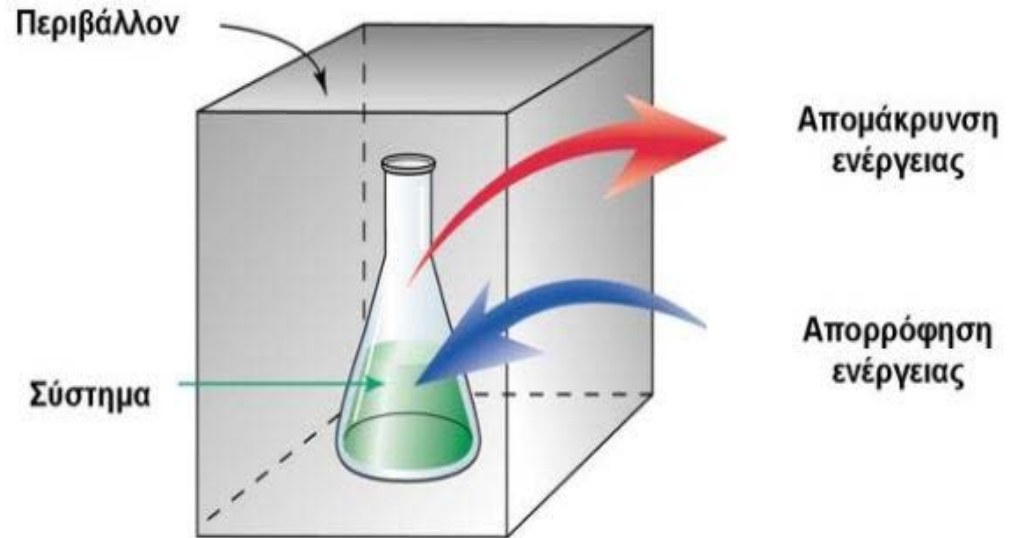
**Πρώτος νόμος:
Εσωτερική ενέργεια- Ενθαλπία**

**Δρ. Πέτρος Γκίκας, Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνείο Κρήτης**

Σύστημα-Περιβάλλον (1/2)

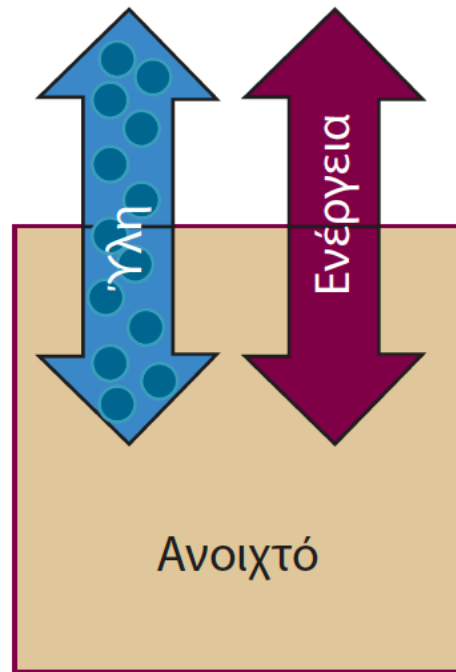
- **Σύστημα:** το μέρος του κόσμου που ενδιαφερόμαστε (π.χ. δοχείο αντίδρασης, μια μηχανή, ένα βιολογικό κύτταρο).
- **Περιβάλλον:** η περιοχή του χώρου γύρω από το σύστημα.
- **Όριο:** η νοητή ή πραγματική επιφάνεια που χωρίζει το σύστημα από το περιβάλλον του.

Το σύστημα μπορεί να ανταλλάσσει μάζα και ενέργεια με το περιβάλλον του.

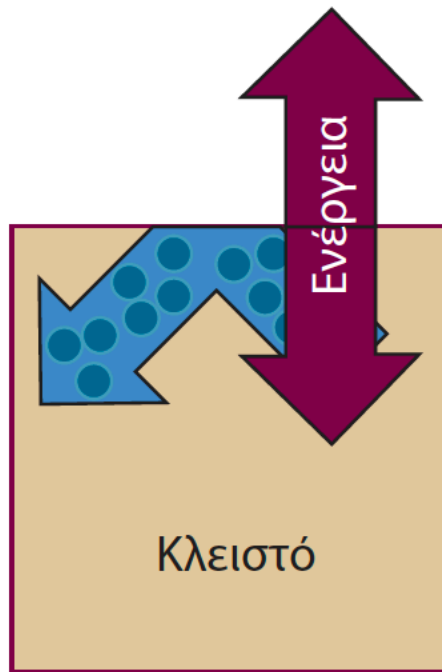


Σύστημα-Περιβάλλον (2/2)

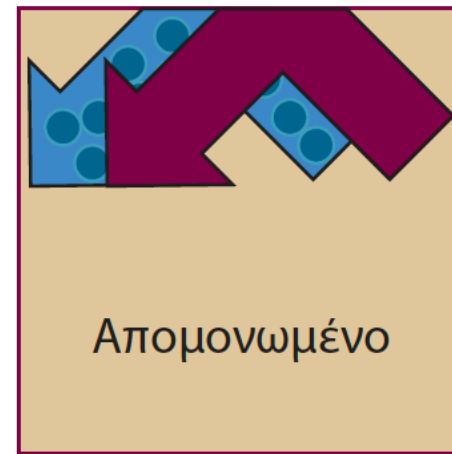
- **Ανοιχτό σύστημα:** ανταλλάσσει ύλη και ενέργεια με το περιβάλλον του.
- **Κλειστό σύστημα:** ανταλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον του, όχι όμως ύλη.
- **Απομονωμένο σύστημα:** δεν ανταλλάσσει ούτε ενέργεια ούτε ύλη με το περιβάλλον του.



(α)



(β)



(γ)

Έργο-Ενέργεια

- **Έργο:** Εκτελείται όταν επιτυγχάνεται κίνηση ενάντια σε μια αντιτιθέμενη δύναμη (π.χ. η ανύψωση ενός βάρους ενάντια στη βαρύτητα).
- Μια διεργασία εκτελεί έργο αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανύψωση ενός βάρους στο περιβάλλον, π.χ. η εκτόνωση ενός αερίου το οποίο μετατοπίζει ένα έμβολο προς τα έξω ή μία χημική αντίδραση κατά την οποία άγεται ρεύμα μέσω μιας αντίστασης.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

- **Ενέργεια** ενός συστήματος είναι η ικανότητά του να παράγει έργο.
- Όταν προσφέρεται έργο σε ένα σύστημα (π.χ. συσπειρώνοντας ένα ελατήριο ή συμπιέζοντας ένα αέριο), αυξάνεται η ενέργεια του συστήματος.
- Όταν το σύστημα παράγει έργο (π.χ. αποσυσπείρωση ελατηρίου, κίνηση εμβόλου προς τα έξω), τότε η ενέργεια του συστήματος μειώνεται (και άρα μειώνεται η ικανότητά του για παραγωγή έργου).

Ισχύς-Ενέργεια

- **Ισχύς:** Ορίζεται ως ο ρυθμός παροχής ενέργειας, και μετράται σε Watt (W).

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

- Αντίστοιχα, η ενέργεια μπορεί να μετρηθεί σε Wh (kWh ή MWh)
- 1 kWh ισούται με την ενέργεια που παράγει όταν ένα σύστημα με ισχύ 1 kW εργαστεί για 1 h.
- 1 kWh = 3600 kJ

Πρόβλημα:

Να υπολογίσετε πόσο θα κοστίσει η ενέργεια που θα δαπανηθεί για τη λειτουργία ενός λαμπτήρα ισχύος 20W, εάν λειτουργήσει για μία ημέρα.

Λύση:

- $20\text{W} \times 24\text{h} = 480 \text{ Wh} = 0,48 \text{ kWh} (=1728 \text{ kJ})$
- Εάν η kWh κοστίζει 0,15 €, τότε: $0,48 \text{ kWh} \times 0,15 \text{ €/kWh} = 0,072 \text{ €}$
- Για ΦΠΑ 24% $\rightarrow 0,072 \text{ €} \times 1,24 = 0,089 \text{ €}$

Δυναμική-Κινητική ενέργεια

- Η **ολική Ενέργεια**, E , ενός σώματος είναι το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής του ενέργειας.
- **Κινητική ενέργεια**, E_k , είναι η ενέργεια που έχει ένα σώμα ως αποτέλεσμα της κίνησής του. Για σώμα μάζας m το οποία κινείται με ταχύτητα u , είναι:
- **Δυναμική ενέργεια**, E_p ενός σώματος είναι η ενέργεια που διαθέτει το σώμα λόγω της θέσης του. Απουσία απωλειών η δυναμική Ενέργεια, E_p , ενός ακίνητου σώματος ισούται με το έργο, d_w , που πρέπει να δώσουμε για να φέρουμε το σώμα στη θέση που βρίσκεται.

$$E = E_k + E_p$$

$$E_k = \frac{1}{2} m u^2$$

$$d_w = -F_X dx$$

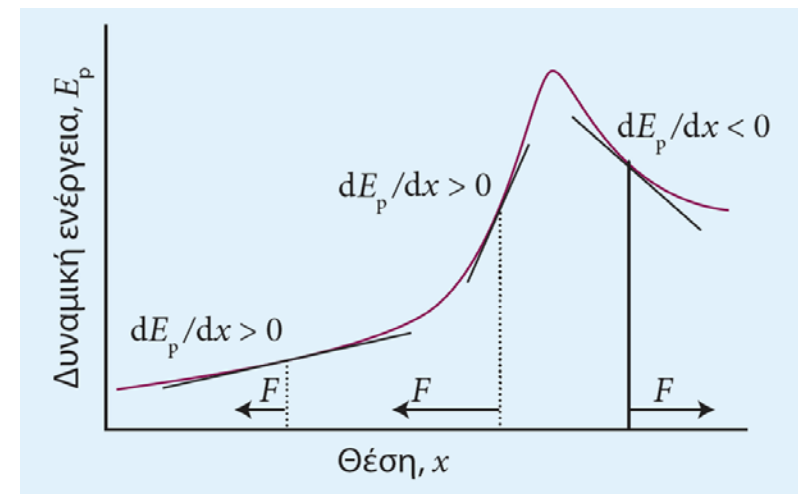
$$F_X = -\frac{dE_p}{dx}$$

**Βαρυτική
δυναμική ενέργεια:**

$$E_p(h) = E_p(0) + mgh$$

**Δυναμική ενέργεια
Coulomb:**

$$E_p = -\frac{Q_1 Q_2}{4 \pi \epsilon r}$$

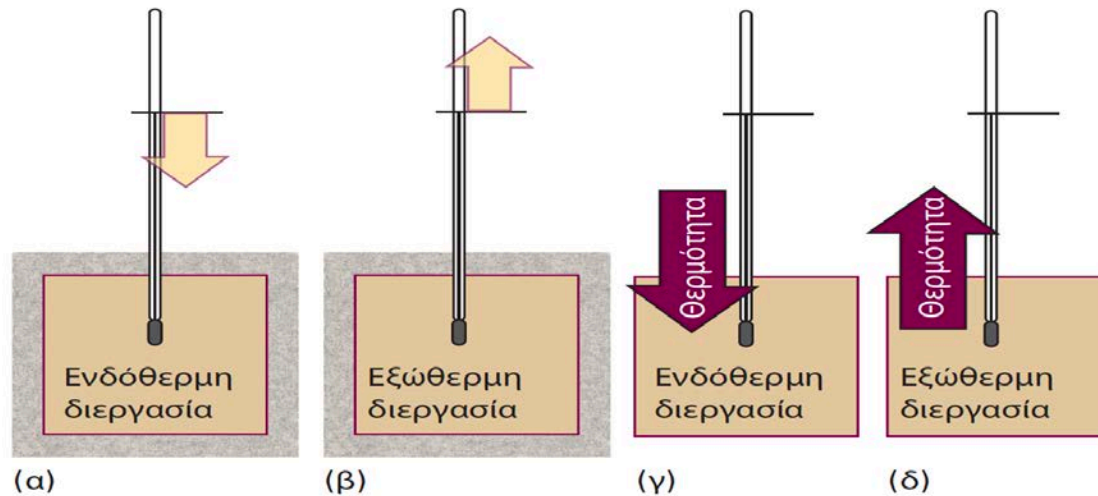


Θερμότητα (1/2)

- Η ενέργεια μεταφέρεται ως θερμότητα ως αποτέλεσμα της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος.
- **Παράδειγμα:** Αν μια αντίσταση που διαρρέεται από ρεύμα (θερμαντικό σώμα) βυθιστεί σε ένα δοχείο με νερό (σύστημα), θα αυξήσει την ικανότητά του συστήματος να παράγει έργο και άρα θα μεγαλώσει την ενέργειά του.
- Τα σύνορα ενός συστήματος που επιτρέπουν τη μεταφορά θερμότητας ονομάζονται **διαθερμικά**, ενώ εκείνα που δεν την επιτρέπουν **αδιαβατικά**.
- **Εξώθερμη διεργασία:** Η διεργασία που απελευθερώνει ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον (π.χ. καύση).
- **Ενδόθερμη διεργασία:** Η διεργασία που απορροφά ενέργεια υπό μορφή θερμότητας στο περιβάλλον (π.χ. εξάτμιση νερού).

Θερμότητα (2/2)

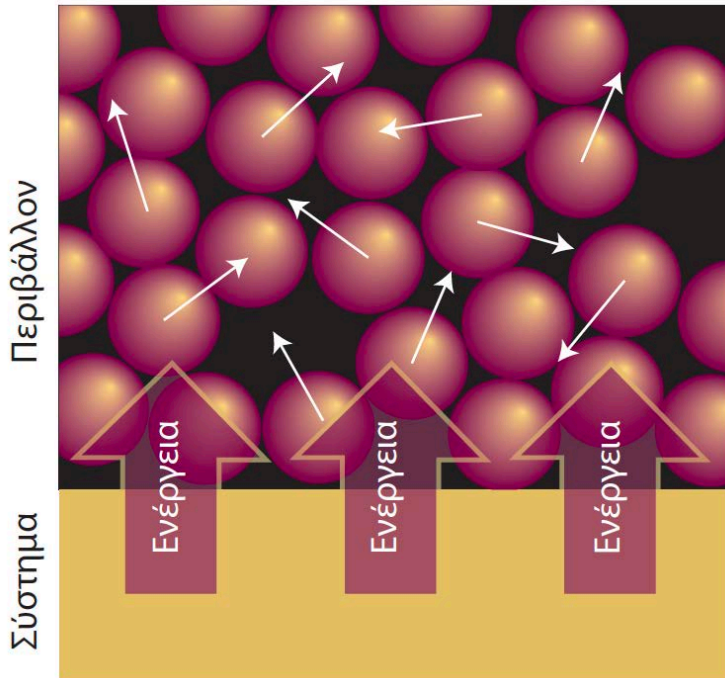
- α) Σε μία ενδόθερμη διεργασία σε ένα αδιαβατικό δοχείο η θερμοκρασία του συστήματος μειώνεται.
- β) Αν (σε αδιαβατικό δοχείο) η διεργασία είναι εξώθερμη, τότε η θερμοκρασία του συστήματος ανεβαίνει.



- γ) Όταν μία ενδόθερμη διεργασία συμβαίνει σε ένα διαθερμικό δοχείο, ενέργεια εισέρχεται ως θερμότητα από το περιβάλλον ώστε τελικά η θερμοκρασία του συστήματος να παραμένει σταθερή.
- δ) Αν (σε διαθερμικό δοχείο) η διεργασία είναι εξώθερμη, τότε ενέργεια διαφεύγει ως θερμότητα, και η διεργασία είναι ισόθερμη.

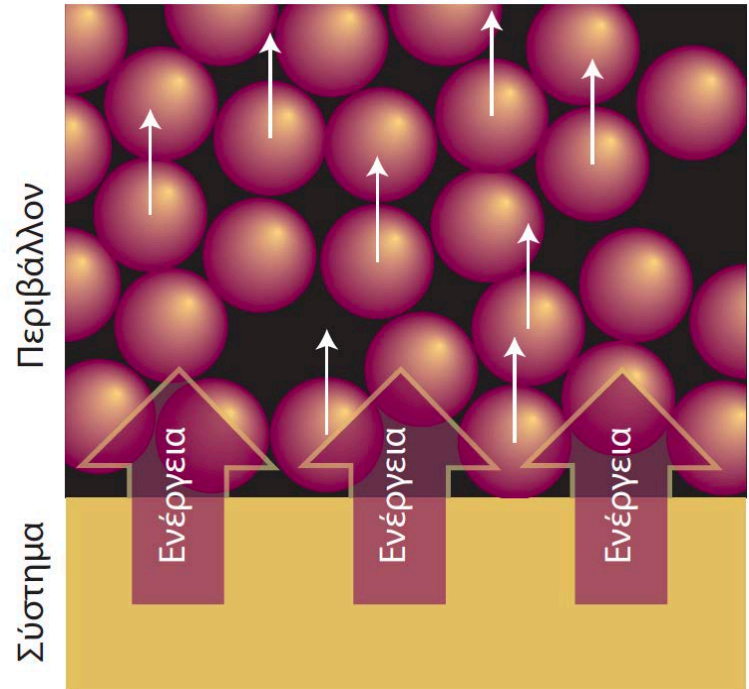
Τι παρατηρείται σε μοριακό επίπεδο;

Μεταφορά θερμότητας από το σύστημα στο περιβάλλον



Διέγερση τυχαίων κινήσεων των ατόμων στο περιβάλλον

Εκτέλεση έργου από το σύστημα στο περιβάλλον



Διέγερση οργανωμένης κίνησης στο περιβάλλον (π.χ. ανύψωση βάρους, συσπείρωση ελατηρίου, ηλεκτρικό ρεύμα)

Εσωτερική Ενέργεια (1/2)

- **Εσωτερική ενέργεια**, U ενός συστήματος ορίζεται ως η ολική κινητική και δυναμική ενέργεια των μορίων, ατόμων ή ιόντων που αποτελούν το σύστημα.
- Η εσωτερική ενέργεια είναι μια **καταστατική συνάρτηση** με την έννοια ότι η τιμή της εξαρτάται μόνο από την τρέχουσα κατάσταση του συστήματος και είναι ανεξάρτητη του τρόπου με τον οποίο το σύστημα έφτασε σε αυτή την κατάσταση.
- Η εσωτερική ενέργεια είναι **εκτατική ιδιότητα** του συστήματος με την έννοια ότι εξαρτάται από την ποσότητα ουσίας του συστήματος
- Η εσωτερική ενέργεια έχει ίδιες μονάδες με το έργο και γτη θερμότητα και άρα μετριέται σε **joule (J)**.

Εσωτερική Ενέργεια (2/2)

- Με ΔU συμβολίζεται η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας όταν ένα σύστημα μεταβαίνει από μια αρχική (initial) κατάσταση i σε μια τελική (final) κατάσταση f :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

- Ως γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια U_m ορίζεται το πηλίκο της εσωτερικής ενέργειας προς την ποσότητα ουσίας n του συστήματος:

$$U_m = \frac{U}{n}$$

- η U_m είναι εντατική ιδιότητα (ανεξάρτητη από την ποσότητα ουσίας) και συνήθως αναφέρεται σε kJ mol^{-1}

Θεώρημα ισοκατανομής ενέργειας

- Ένα άτομο σε ένα αέριο μπορεί να κινείται στις **3 διαστάσεις** (x,y,z), έτσι η μεταφορική κινητική του ενέργεια είναι:

$$E_{\text{κιν}} = \frac{1}{2} m u_x^2 + \frac{1}{2} m u_y^2 + \frac{1}{2} m u_z^2$$

- Αποδεικνύεται πως σε ένα δείγμα με θερμοκρασία T, όλες οι τετραγωνικές συνεισφορές στην ολική ενέργεια έχουν την ίδια μέση τιμή: $\boxed{\frac{1}{2} kT}$
- Με τον όρο τετραγωνική συνεισφορά εννοούμε τη συνεισφορά που εξαρτάται από το τετράγωνο της θέσης ή της ορμής ($E_k = \frac{1}{2} m u^2 = 2p^2/2m$). (όπου p η γραμμική ορμή του σώματος $p = m u$)
- Μέση κινητική ενέργεια ατόμων αερίου: $\boxed{3 \frac{1}{2} kT}$
- Ολική ενέργεια τέλει μονοατομικού αερίου: $\boxed{\frac{3}{2} kT N_A = \frac{3}{2} RT}$

Εφαρμογή: χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της συνεισφοράς στην εσωτερική ενέργεια κάθε τρόπου κίνησης με κλασσική συμπεριφορά.

Πρώτος νόμος της Θερμοδυναμικής

- Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να μεταβληθεί είτε εκτελώντας έργο επί του συστήματος είτε θερμαίνοντάς το. Θερμότητα και έργο είναι ισοδύναμοι τρόποι μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.
- **Πρώτος νόμος:** Η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή. Η μαθηματική έκφραση του πρώτου νόμου ορίζεται ως εξής:

$$\Delta U = q + w$$

- όπου **w** το έργο που εκτελείται επί του συστήματος και **q** η ενέργεια που μεταφέρεται στο σύστημα ως θερμότητα.
- Συνοψίζει την ισοδυναμία θερμότητας και έργου ως προς τις μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας και τη σταθερότητα της εσωτερικής ενέργειας σε ένα απομονωμένο σύστημα.
- **Πρόσημα q, w:** Θετικά αν ενέργεια μεταφέρεται προς το σύστημα ως έργο ή θερμότητα, αρνητικά αν ενέργεια χάνεται από το σύστημα.

Έργο εκτόνωσης-Παραγόμενο έργο

- **Έργο εκτόνωσης:** το έργο που οφείλεται σε κάποια μεταβολή όγκου (π.χ. εκτόνωση ενός αερίου στην ατμόσφαιρα).
- **Παραγόμενο έργο:** το έργο που απαιτείται για τη μετατόπιση αντικειμένου κατά dz ενάντια σε αντιτιθέμενη δύναμη F είναι:

$$dw = -Fdz$$

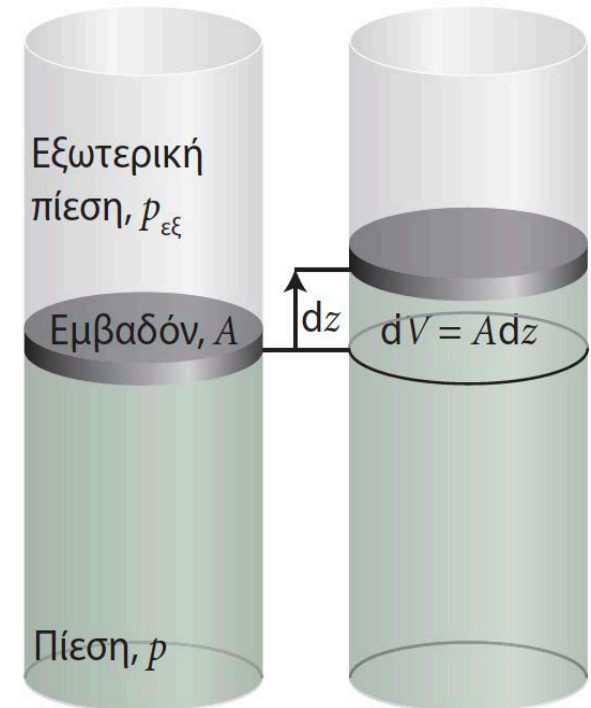
- Το έργο ενός εμβόλου εμβαδού A που εκτονώνεται προς τα έξω κατά dz ενάντια σε εξωτερική πίεση $p_{εξ}$ ισούται με:

$$dw = -p_{εξ}Adz \text{ ή } dw = -p_{εξ}dV$$

- Στην περίπτωση αυτή το ολικό έργο θα δίνεται από το ολοκλήρωμα:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{εξ} dV$$

- όπου V_i και V_f , ο αρχικός και τελικός όγκος αντίστοιχα κατά τη μεταβολή.

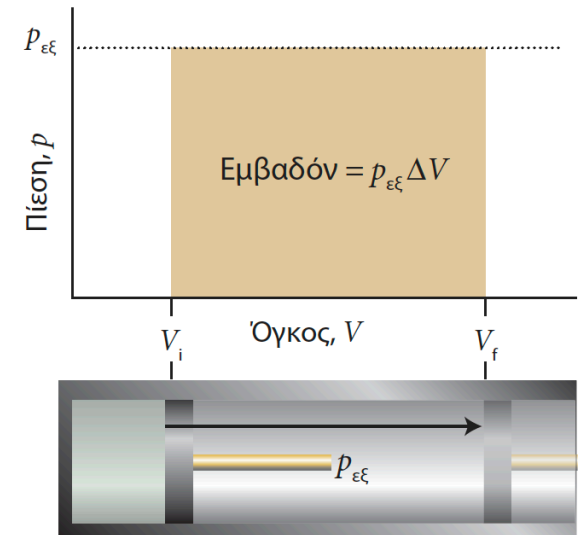


Ελεύθερη εκτόνωση-Εκτόνωση ενάντια σε σταθερή πίεση

- **Εκτόνωση ενάντια σε σταθερή πίεση:** $p_{εξ}$ = σταθερά (π.χ. εκτόνωση υπό ατμοσφαιρική πίεση)

$$w = -p_{εξ} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{εξ}(V_f - V_i) = -p_{εξ}\Delta V$$

Το έργο που εκτελείται από ένα αέριο όταν αυτό εκτονώνεται ενάντια σε μια σταθερή πίεση $p_{εξ}$ είναι ίσο με το σκιασμένο εμβαδό του σχήματος.



- **Ελεύθερη εκτόνωση:** είναι η εκτόνωση ενάντια σε μηδενική αντιτιθέμενη δύναμη. Προκύπτει όταν $p_{εξ}=0$, άρα $w=0$

Αντιστρεπτή εκτόνωση

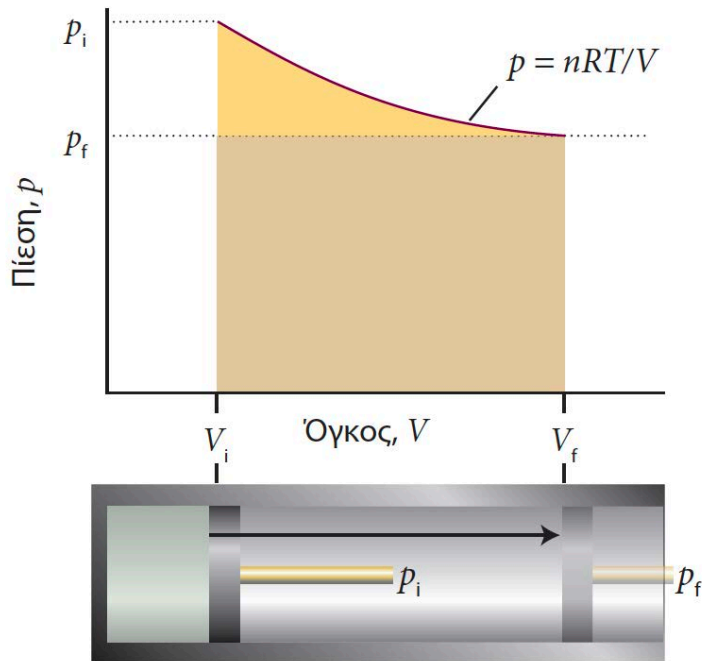
- Η αντιστρεπτή μεταβολή είναι μια μεταβολή που μπορεί να αντιστραφεί μέσω απειροστής τροποποίησης.
- **Παράδειγμα:** θερμική ισορροπία δύο συστημάτων A, B με την ίδια θερμοκρασία. Η μεταφορά ενέργειας ως θερμότητας μεταξύ των δύο είναι αντιστρεπτή. Αν η θερμότητα οποιουδήποτε συστήματος ελαττωθεί απειροστά, τότε η ενέργεια ρέει προς το σύστημα σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Αντιθέτως, αν η θερμοκρασία αυξηθεί απειροστά, τότε ενέργεια εκρέει από το θερμότερο σύστημα.
- Για να πετύχουμε την **αντιστρεπτή εκτόνωση** θα πρέπει $p_{εξ} = p$ για κάθε στάδιο της εκτόνωσης. Στην πράξη αυτό επιτυγχάνεται αφαιρώντας σταδιακά βάρη από το έμβολο ώστε οι πιέσεις να είναι συνεχώς ίσες.

$dw = - p_{εξ} dV = -pdV$	ολοκληρώνοντας προκύπτει	$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$
---------------------------	-----------------------------	-------------------------------

Ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση τέλειου αερίου

- Η εκτόνωση γίνεται ισόθερμα, διατηρώντας το σύστημα σε θερμική επαφή με το περιβάλλον του.
- Για τέλεια αέρια ισχύει: $pV = nRT \rightarrow p = nRT/V$, όπου n, R, T σταθερά
- Το έργο αντιστρεπτής-ισόθερμης εκτόνωσης ισούται με:

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$



- Το έργο σε ισόθερμη αντιστρεπτή εκτόνωση τέλειου αερίου είναι ίσο με το εμβαδόν κάτω από την ισόθερμη $p = nRT/V$.

αντιστρεπτικό έργο > μη αντιστρεπτικό.

Παράδειγμα υπολογισμού έργου

Παράδειγμα: Υπολογισμός του έργου που εκτελείται όταν 50 g σιδήρου αντιδρούν με υδροχλώριο σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $\text{Fe(s)} + 2\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$ για κλειστό δοχείο σταθερού όγκου και ανοιχτό δοχείο στους 25 °C.

Λύση

α) ο όγκος δεν μπορεί να μεταβληθεί, έτσι δεν εκτελείται έργο και $w=0$.

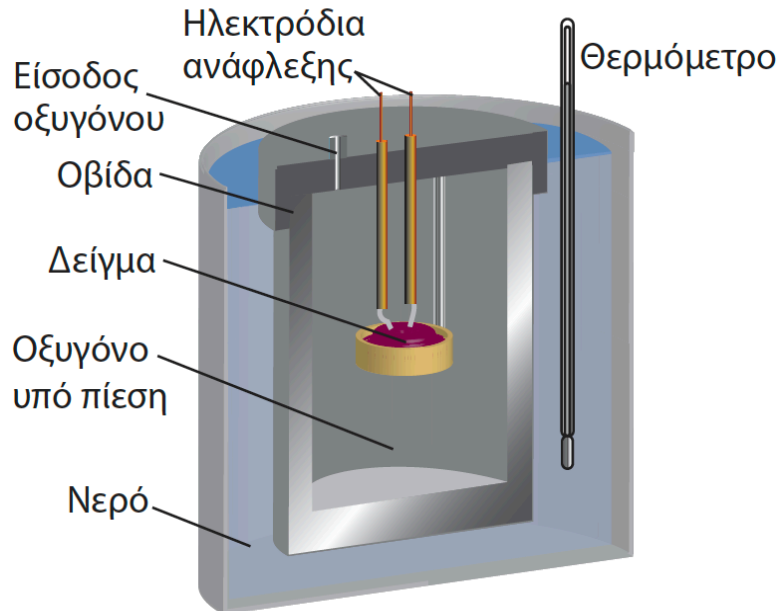
β) το αέριο εξωθεί την ατμόσφαιρα, επομένως ισχύει:

$$w = -p_{\text{εξ}} \Delta V = -p_{\text{εξ}} (V_f - V_i) = -p_{\text{εξ}} \frac{nRT}{p_{\text{εξ}}} = -nRT \rightarrow$$
$$w = - \frac{50 \text{ g}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K}) = -2,2 \text{ kJ}$$

Το σύστημα εκτελεί **2,2 kJ** έργου εξωθώντας την ατμόσφαιρα.

Θερμιδομετρία

- **Θερμιδομετρία** είναι η μελέτη των ανταλλαγών θερμότητας κατά τη διάρκεια μιας φυσικής ή χημικής διεργασίας.
- Σύμφωνα με τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο ($\Delta U = q + w$) και τη μελέτη του έργου κατά την εκτόνωση αερίου, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας σε ένα δοχείο σταθερού όγκου είναι ίση με την ενέργεια που προσφέρεται ή απελευθερώνεται ως θερμότητα, δηλαδή $\Delta U = q_v$ όπου ο δείκτης v δείχνει τη μεταβολή υπό σταθερό όγκο.

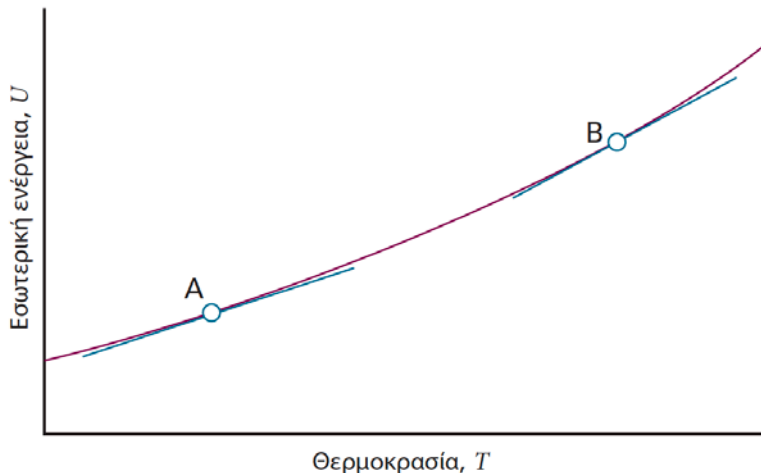


- Με ένα θερμιδόμετρο «οβίδας» σταθερού όγκου μπορούμε να μετρήσουμε την ενέργεια που μεταφέρεται ως θερμότητα κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας.
- Η μεταβολή της θερμοκρασίας, ΔT , του θερμιδομέτρου είναι ανάλογη της ενέργειας που η αντίδραση απελευθερώνει ή απορροφά ως θερμότητα.
- Η σχέση αναλογίας που συνδέει q και ΔT είναι η $q = C\Delta T$, όπου C η σταθερά του θερμιδομέτρου.

Η έννοια της θερμοχωρητικότητας

Η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Μεταβολή εσωτερικής ενέργειας
υπό σταθερό όγκο



- Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο συμβολίζεται με C_V και ορίζεται ως:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- Η C_V αντιστοιχεί στην κλίση της καμπύλης U-T. Παρατηρούμε πως η C_V αλλάζει με τη θερμοκρασία (ωστόσο, για μικρές διακυμάνσεις θερμοκρασίας: $C_V \approx$ σταθερό).

Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα (μονάδες $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) υπό σταθερό όγκου:

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

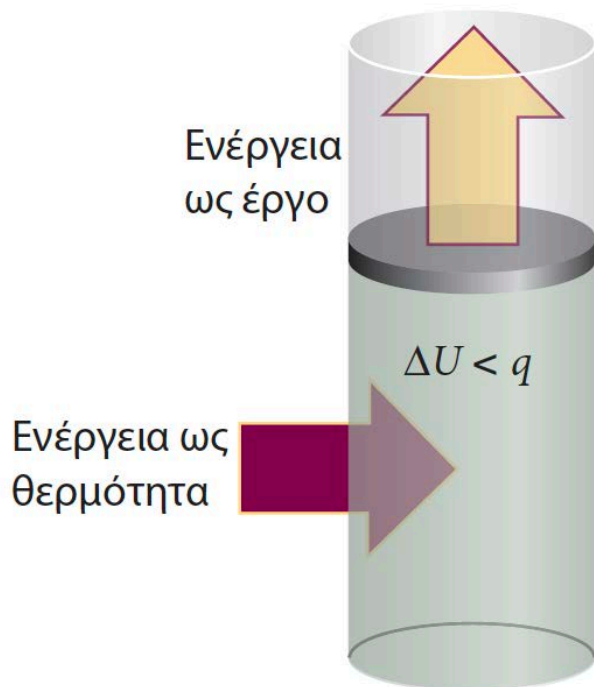
Ειδική θερμοχωρητικότητα (μονάδες $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$):

$$C_{V,s} = \frac{C_V}{m}$$

Για τέλεια αέρια υπολογίζεται: $C_{V,m} = 3/2 R = 12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Ενθαλπία (1/3)

- Είδαμε ότι κατά την εκτόνωση αερίου σε δοχείο **σταθερού όγκου**, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας δίνεται από τη σχέση $\Delta U = q_v$.
- Τι παρατηρείται όταν το αέριο είναι ελεύθερο να μεταβάλλει τον όγκο του (έργο εκτόνωσης) με την **πίεση είναι σταθερή**;



- Μέρος της προσφερόμενης υπό μορφή θερμότητας ενέργειας επιστρέφει στο περιβάλλον ως έργο. (Άρα $\Delta U < q$)
- Η ενέργεια που προσφέρεται ως θερμότητα, υπό σταθερή πίεση, ισούται με τη μεταβολή της ενθαλπίας.
- Η **ενθαλπία, H , ορίζεται ως:**

$$H = U + pV$$

- όπου p , V η πίεση και ο όγκος του συστήματος αντίστοιχα.

Ενθαλπία (2/3)

Για **απειροστή μεταβολή** της κατάστασης του συστήματος έχουμε:

$$H+dH=(U+dU)+(p+dp)(V+dV)=U+dU+pV+pdV+Vdp+dpdV$$



$$H+dH=H+dU+pdV+Vdp$$



$$dH=dq+dw+pdV+Vdp$$



$$dH=dq+Vdp$$



$$dH=dq_p$$



$$\Delta H=q_p$$

Από τον πρώτο Νόμο: **$dU=dq+dw$**

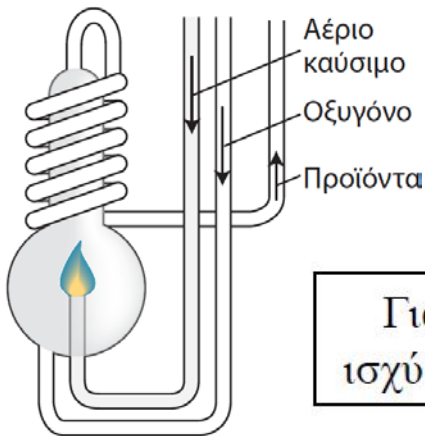
για σύστημα σε μηχανική ισορροπία με **$p=p_{\text{εξ}}$** , άρα **$dw=-pdV$**

Υπό σταθερή πίεση: **$dp=0$**

Ενθαλπία (3/3)

- Η μεταβολή της ενθαλπίας μπορεί να μετρηθεί θερμιδομετρικά παρακολουθώντας τη μεταβολή της θερμοκρασίας που συνοδεύει μια φυσική ή χημική μεταβολή που συμβαίνει υπό σταθερή πίεση.

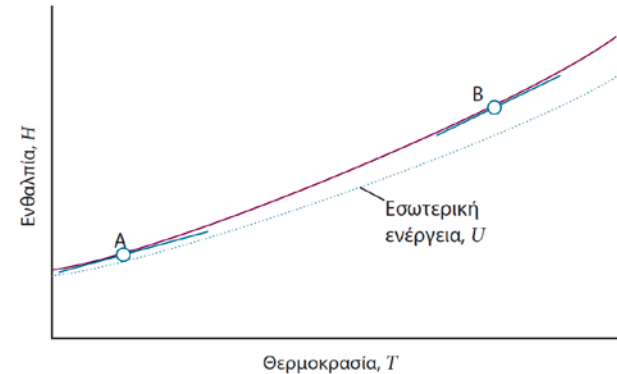
Θερμιδόμετρο φλόγας σταθερής πίεσης



Για τέλειο αέριο
ισχύει: $C_p - C_v = nR$

- Μετράται το ΔT κατά την καύση δεδομένης ποσότητας αερίου σε περίσσεια οξυγόνου.
- Το ΔT συσχετίζεται με τη θερμότητα q_p (και άρα του ΔH) μέσω της αντίστοιχης θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_p , όπου:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$



Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα
υπό σταθερή πίεση (εντατική ιδιότητα):

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{m}$$

Ισχύουν αντίστοιχα →

$$dH = C_p dT \text{ (υπό σταθερή πίεση)}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \text{ (υπό σταθερή πίεση, για σταθερό } C_p)$$

$$q_p = C_p \Delta T \text{ (υπό σταθερή πίεση, για σταθερό } C_p)$$