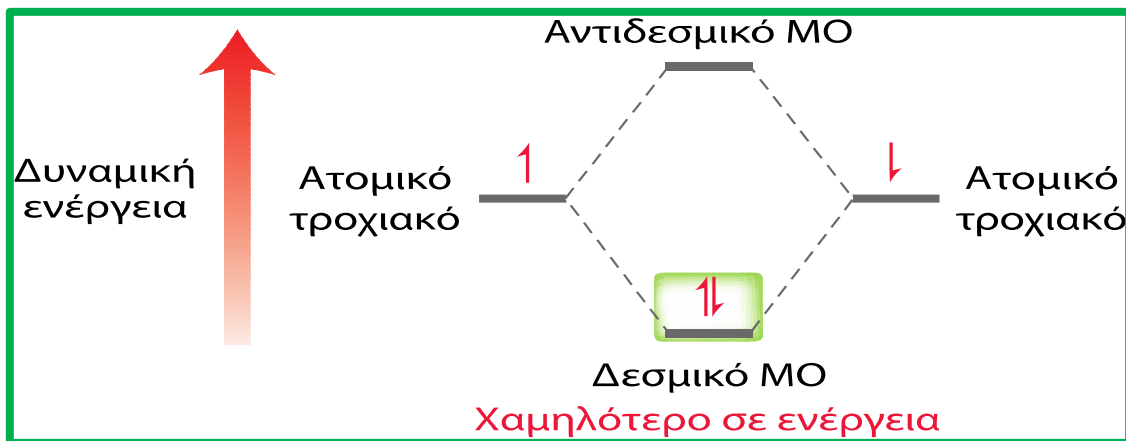


ΧΗΜΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ-ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Ενθαλπία, ΔH



Με μεταφορά κινητικής ενέργειας από το περιβάλλον στο σύστημα μπορεί να διασπαστεί ένας δεσμός.

Η ενθαλπία ($\Delta H = q$, θερμότητα) είναι η ανταλλαγή της **κινητικής ενέργειας** μεταξύ του συστήματος της αντίδρασης και του περιβάλλοντος υπό σταθερή πίεση.

Ενθαλπία (ΔH) είναι το απαιτούμενο ποσό ενέργειας για τη διάσπαση ενός δεσμού ομολυτικά.



Η ενέργεια διάστασης δεσμού (ΔH°) είναι η απαιτούμενη ενέργεια για να διασπαστεί ένας ομοιοπολικός δεσμός ομολυτικά.

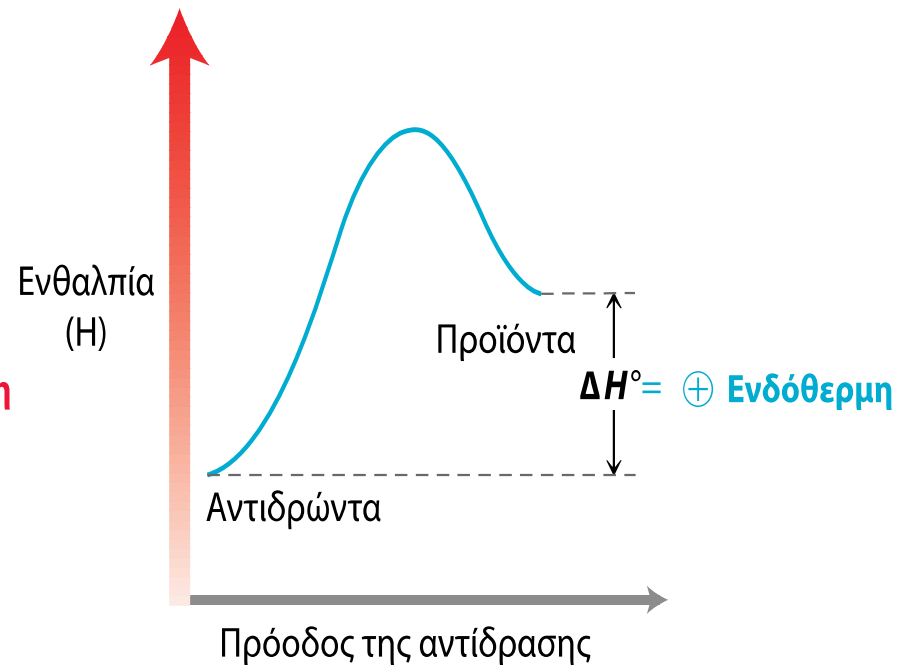
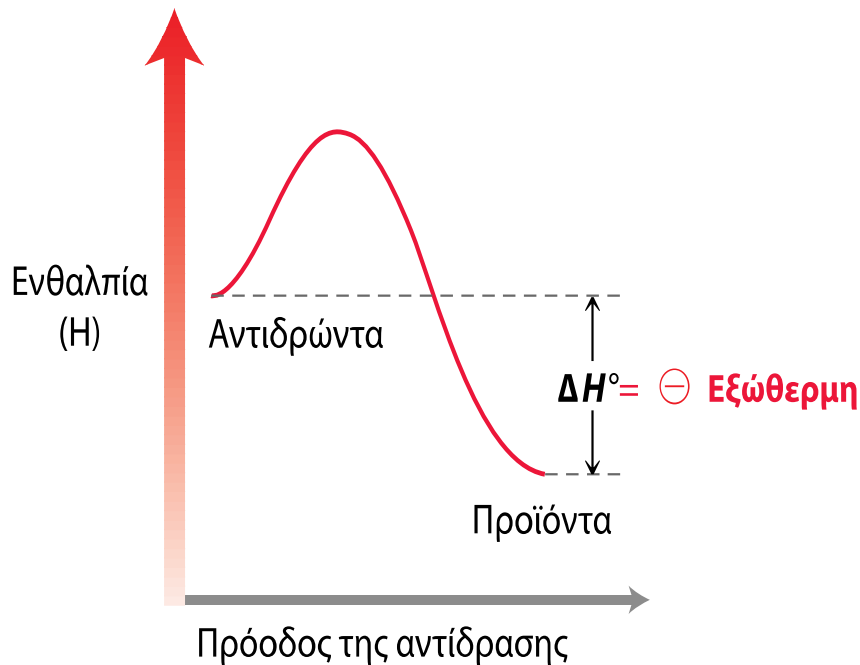
	KJ / MOL	KCAL / MOL
Δεσμοί του H		
H—H	435	104
H—CH ₃	435	104
H—CH ₂ CH ₃	410	98
H—F	569	136
H—Cl	431	103
H—Br	368	88
H—I	297	71
H—OH	498	119

	KJ / MOL	KCAL / MOL
Δεσμοί του C—C		
CH ₃ —CH ₃	368	88
CH ₃ CH ₂ —CH ₃	356	85
(CH ₃) ₂ CH—CH ₃	351	84
CH ₃ —Br	293	70
CH ₃ —I	234	56
CH ₃ —OH	381	91
X—X δεσμοί		
F—F	159	38
Cl—Cl	243	58

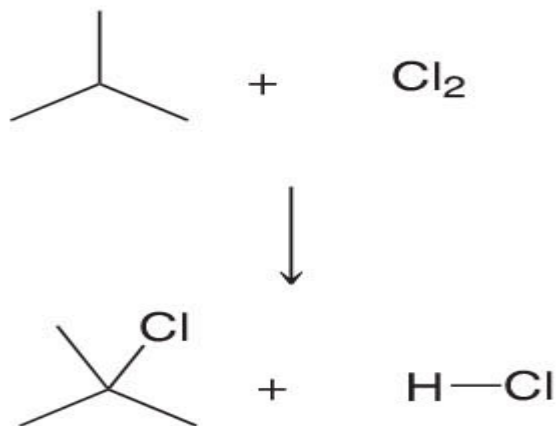
Θερμότητα της αντίδρασης είναι η ολική μεταβολή στην ενθαλπία (ΔH°) από τη διάσπαση και το σχηματισμό όλων των δεσμών.

Στην **εξώθερμη διεργασία** το σύστημα δίνει ενέργεια στο περιβάλλον (ΔH° αρνητική).

Στην **ενδόθερμη διεργασία** το σύστημα παίρνει ενέργεια από το περιβάλλον (ΔH° θετική).



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Υπολογίστε τη ΔH° της παρακάτω αντίδρασης.

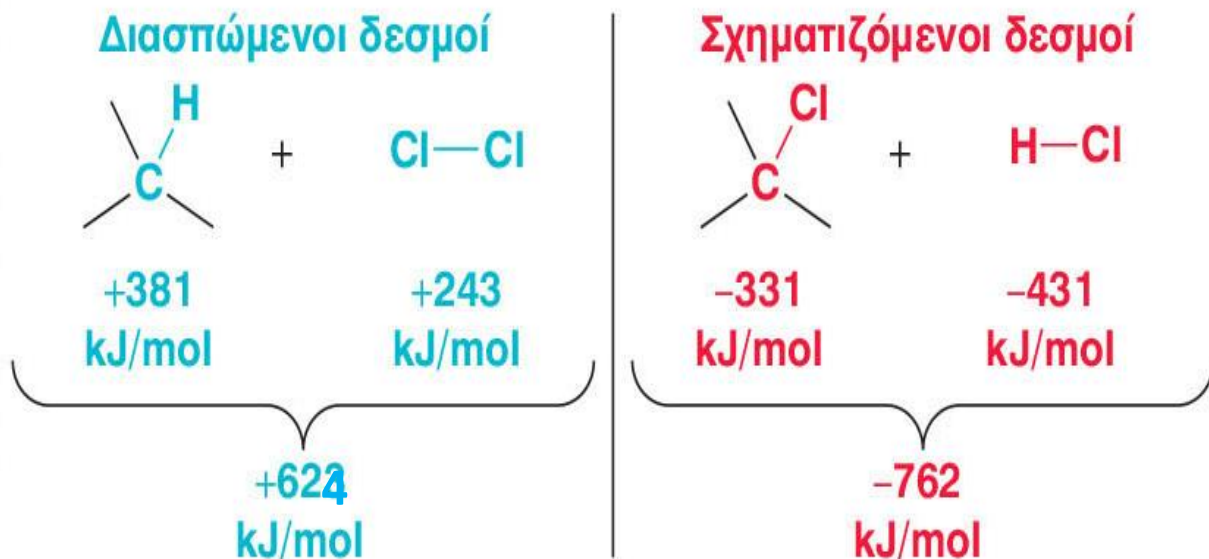


ΒΗΜΑ 3 Βρείτε το άθροισμα των βημάτων 1 και 2.

$$\left(+624 \text{ kJ/mol} \right) + \left(-762 \text{ kJ/mol} \right) = -138 \text{ kJ/mol}$$

Εξώθερμη

ΒΗΜΑΤΑ 1 ΚΑΙ 2 Προσδιορίστε την ενέργεια διάσπασης δεσμού για κάθε δεσμό που διασπάται και σχηματίζεται και μετά προσδιορίστε το κατάλληλο πρόσημο για κάθε τιμή.



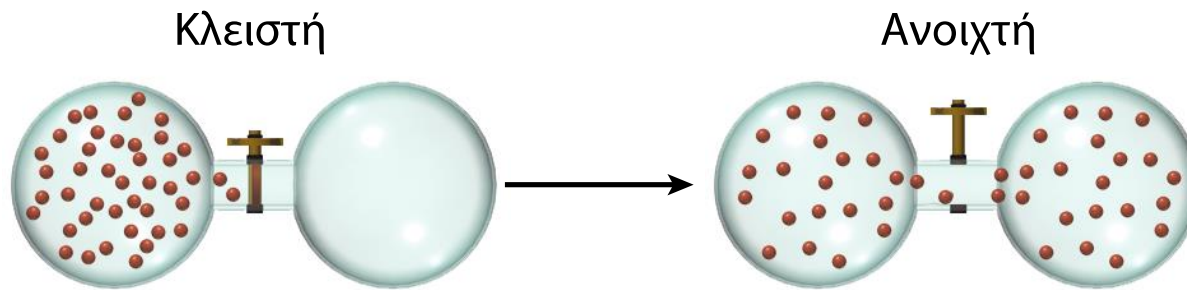
ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΜΕ
ΠΡΟΣΛΗΨΗ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕ
ΑΠΟΔΟΣΗ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Εντροπία, ΔS

Η **ΕΝΤΡΟΠΙΑ** (ΔS) μπορεί να θεωρηθεί ως **μοριακή αταξία**, ή **ελευθερία** του συστήματος.

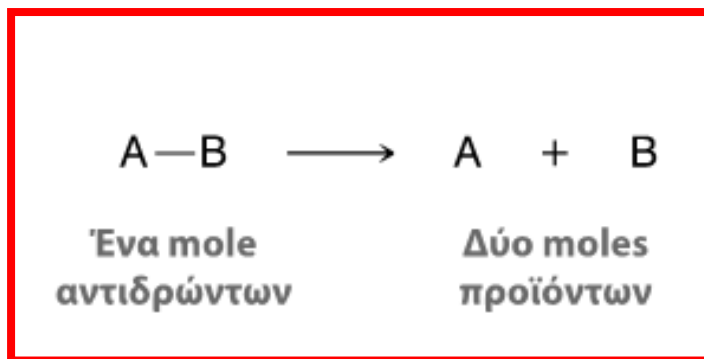
Η εντροπία θα μπορούσε να χαρακτηριστεί με σχετική ακρίβεια ως ο αριθμός των καταστάσεων ανάμεσα στις οποίες μπορεί να διαμοιραστεί η ενέργεια ενός μορίου.



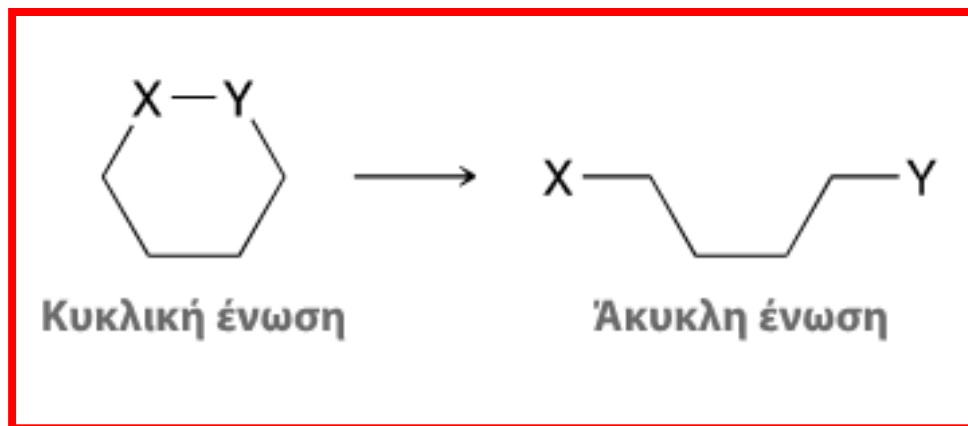
Μια διεργασία όπου αυξάνεται η εντροπία ονομάζεται **αυθόρμητη**
και καθορίζεται από τη συνολική αλλαγή της εντροπίας.

$$\Delta S_{\text{ολική}} = \Delta S_{\text{συστήματος}} + \Delta S_{\text{περιβάλλοντος}}$$

Υπάρχει αύξηση της εντροπίας του συστήματος λόγω αύξησης των μορίων, οπότε υπάρχουν περισσότεροι τρόποι διευθέτησής τους:



Υπάρχει αύξηση της εντροπίας του συστήματος επειδή στις άκυκλες ενώσεις υπάρχουν περισσότεροι βαθμοί ελευθερίας και μεγαλύτερος αριθμός διαμορφώσεων:



Ελεύθερη Ενέργεια κατά Gibbs ΔG

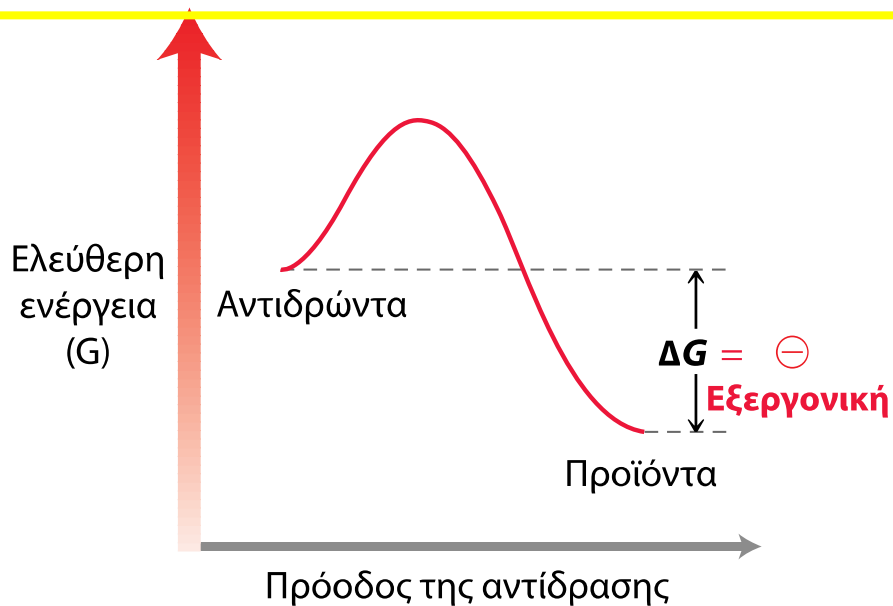
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Σχετίζεται με τη
μεταβολή εντροπίας
του περιβάλλοντος

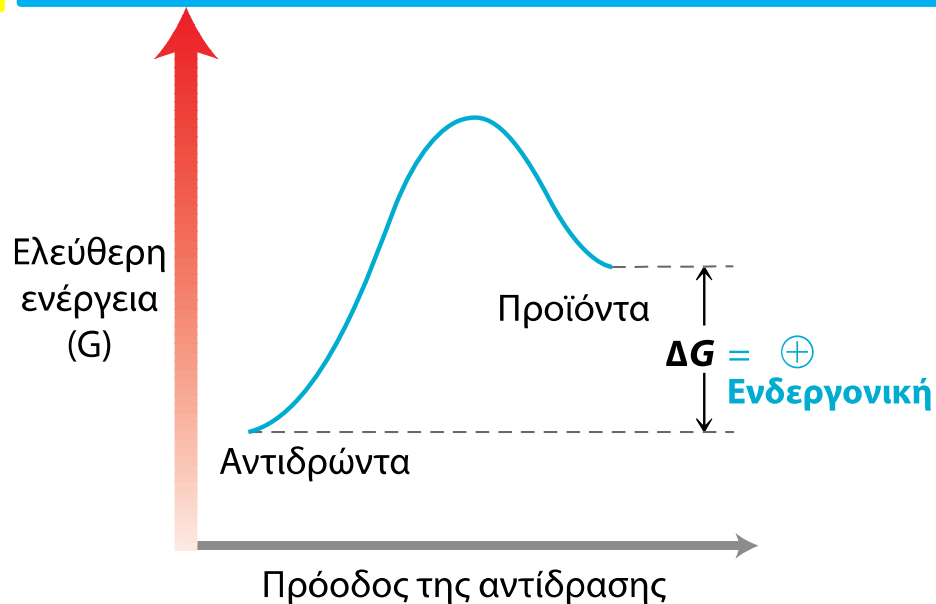
Σχετίζεται με τη
μεταβολή εντροπίας
του συστήματος

Για να είναι μια διεργασία αυθόρμητη η ΔG
πρέπει να είναι αρνητική
(Δεύτερο Θερμοδυναμικό Αξίωμα).

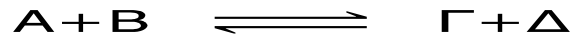
Η διεργασία με ΔG αρνητική σε συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι **εξεργονική, αυθόρμητη** και **ευνοεί τα προϊόντα**.



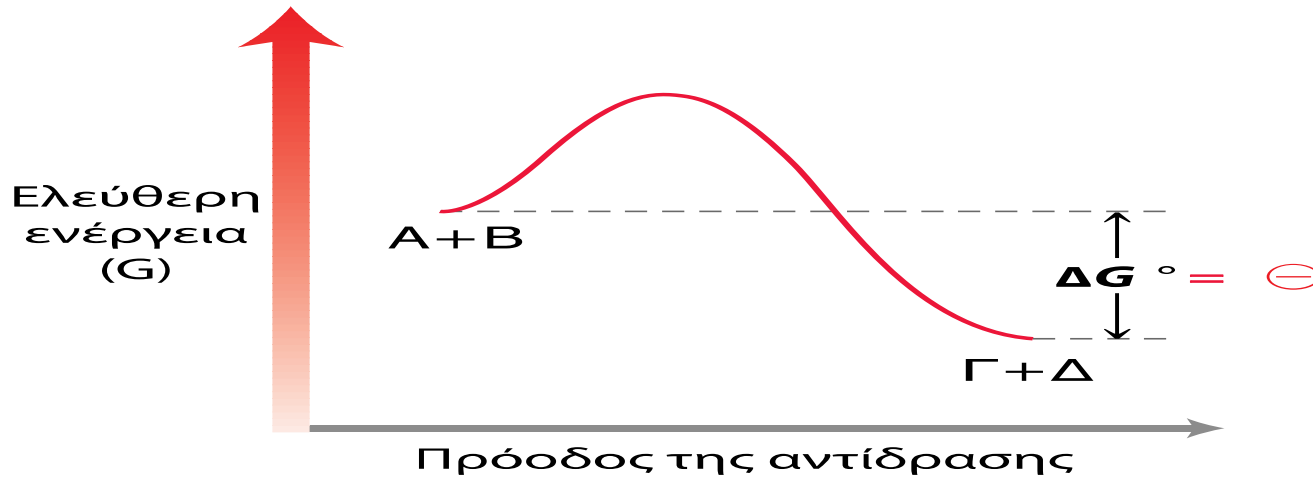
Η διεργασία με ΔG θετική σε συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι **ενδεργονική, μη αυθόρμητη** και **ευνοεί τα αντιδρώντα**.



Ισορροπία



ΟΧΙ ΠΛΗΡΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ



Κάποια στιγμή θα επιτευχθεί μια ισορροπία.

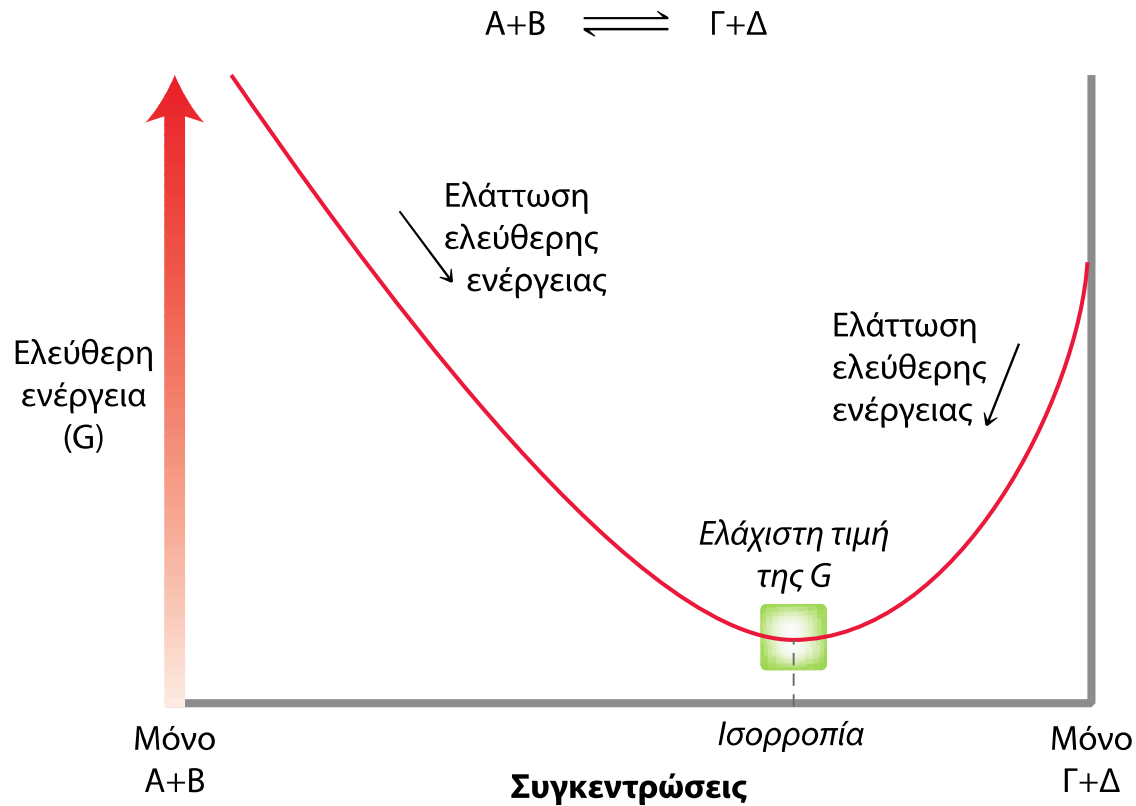
Όσο μεγαλύτερη η τιμή της (-) ΔG , τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συγκέντρωση των προϊόντων στην ισορροπία.

Καθώς οι $[A]$ και $[B]$ μειώνονται, οι συγκρούσεις ανάμεσα στα A και B θα πραγματοποιούνται πιο σπάνια.

Καθώς οι $[\Gamma]$ και $[\Delta]$ αυξάνονται, οι συγκρούσεις ανάμεσα στα Γ και Δ θα πραγματοποιούνται πιο συχνά.

Η ισορροπία είναι δυναμική και επιτυγχάνεται όταν οι ταχύτητες αντίδρασης προς τα δεξιά και τα αριστερά είναι ίσες.

Η ισορροπία είναι η κατάσταση με την ελάχιστη συνολική ελεύθερη ενέργεια.



Μια σταθερά ισορροπίας (K_{eq}) χρησιμοποιείται για να υποδείξει το βαθμό που ευνοούνται τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα σε μια αντίδραση.

$$K_{eq} = \frac{[\text{προϊόντα}]}{[\text{αντιδρώντα}]} = \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq}$$

$R=8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K},$
Παγκόσμια σταθερά αερίων

Οι K_{eq} , ΔG , ΔH , και ΔS είναι θερμοδυναμικοί όροι. Δεν περιγράφουν την κινητική της αντίδρασης.

Η θερμοδυναμική βασίζεται στη διαφορά ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων

Ευνοούνται
τα προϊόντα.



Ευνοούνται τα
αντιδρώντα.



ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΔG ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ K_{eq}

ΔG° (KJ/MOL)	K_{eq}	% ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΣΤΗΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ
-17	10^3	99,9%
-11	10^2	99%
-6	10^1	90%
0	1	50%
+6	10^{-1}	10%
+11	10^{-2}	1%
+17	10^{-3}	0,1%

Κινητική

Το **αυθόρμητο** μιας αντίδρασης σημαίνει, ότι **ευνοείται** **θερμοδυναμικά** και **δεν σχετίζεται με την ταχύτητα**.

Η μελέτη της ταχύτητας των αντιδράσεων ονομάζεται **κινητική των αντιδράσεων**.

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης μας λέει πόσα μόρια αντιδρούν σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο.

$$\text{Ταχύτητα} = k [\text{αντιδρώντα}]$$

Σταθερά
ταχύτητας

Συγκεντρώσεις
αντιδρώντων

ΤΑΞΗ

$$\text{Ταχύτητα} = k [A]^x [B]^y$$

$$\text{Ταχύτητα} = k [A]$$

Πρώτης τάξης

$$\text{Ταχύτητα} = k [A] [B]$$

Δεύτερης τάξης

$$\text{Ταχύτητα} = k [A]^2 [B]$$

Τρίτης τάξης

X + Y

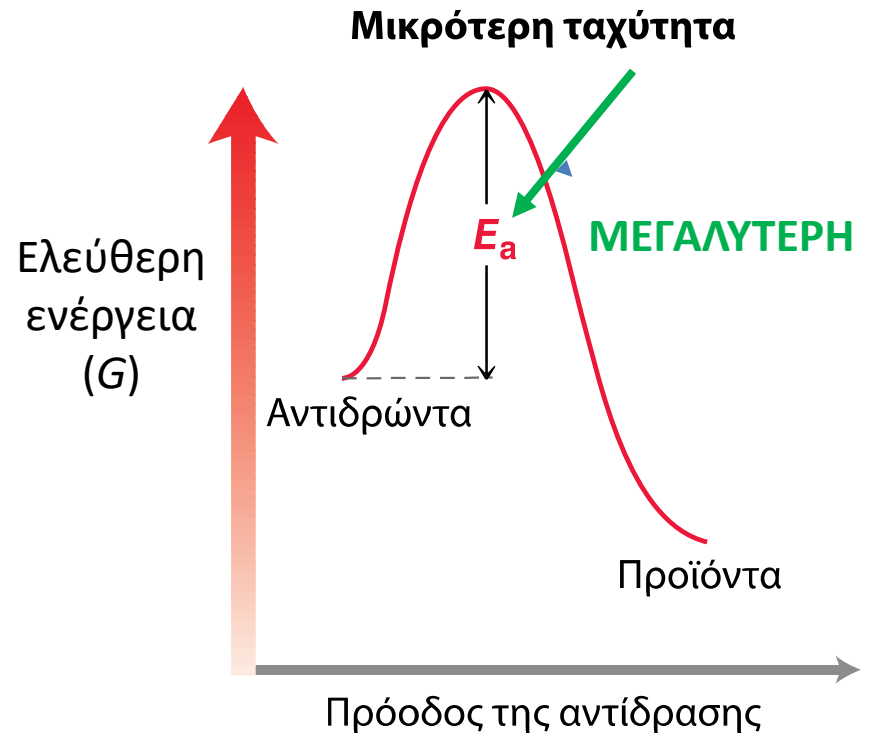
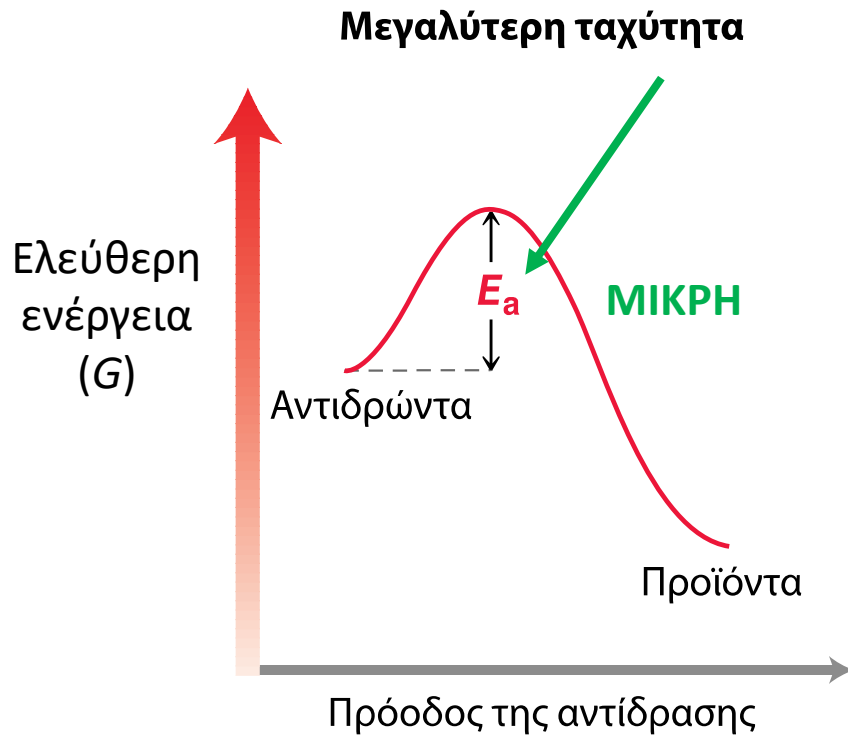
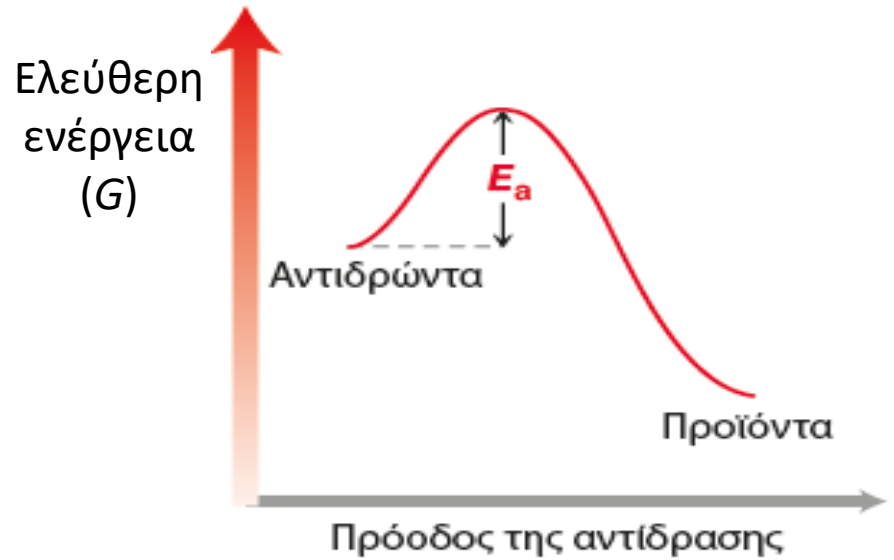
Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερά ταχύτητας

Η ταχύτητα αντίδρασης (ο αριθμός συγκρούσεων που θα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο) επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες

1. Τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων
2. Την Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a
3. Τη Θερμοκρασία
4. Τη Γεωμετρία και Στερεοχημικές Αιτίες
5. Την Παρουσία ενός Καταλύτη

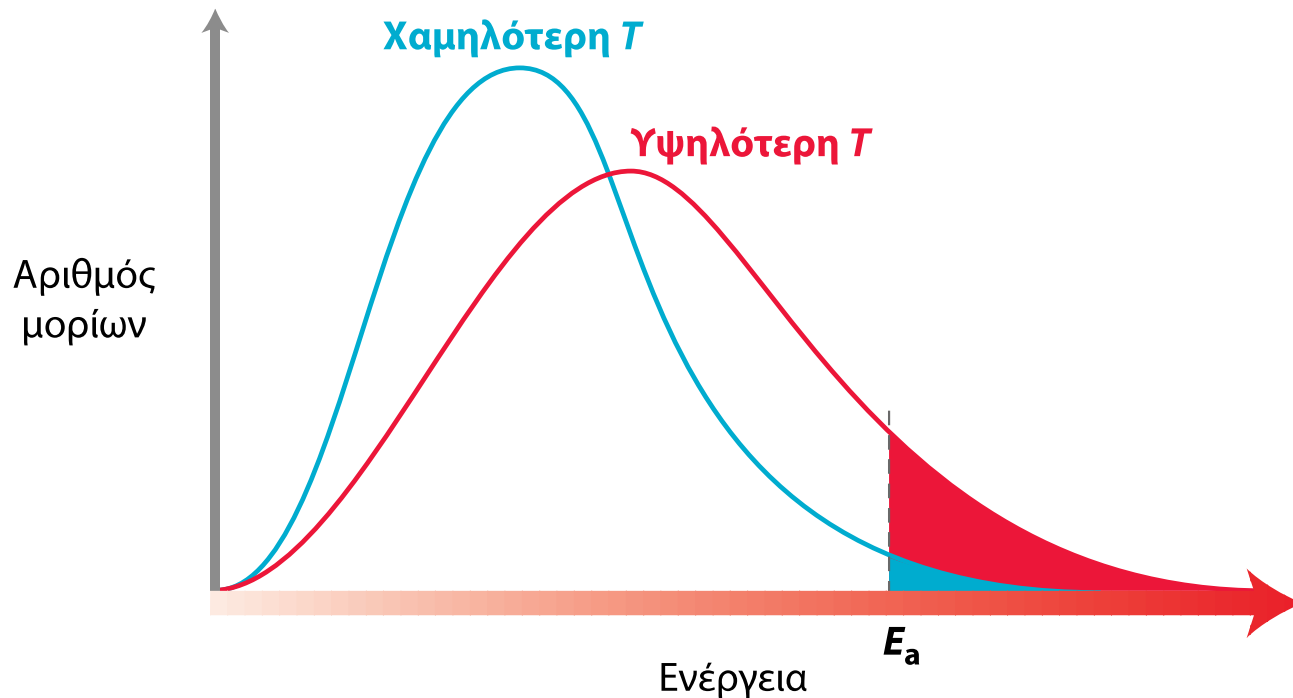
Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a

Η ταχύτητα αντίδρασης εξαρτάται από την E_a



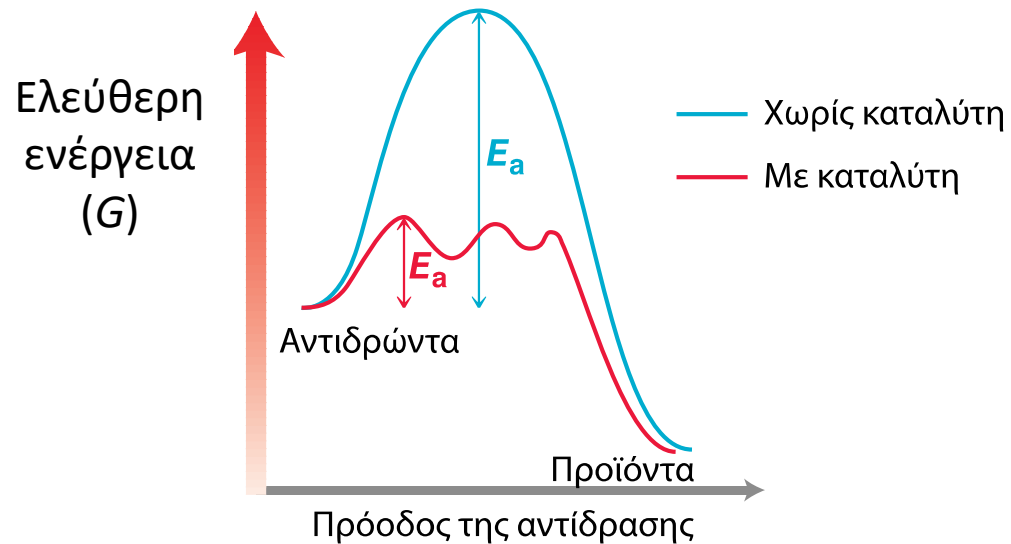
Θερμοκρασία

Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης γιατί τα μόρια αποκτούν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια. **Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C διπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης.**



Καταλύτες και Ένζυμα

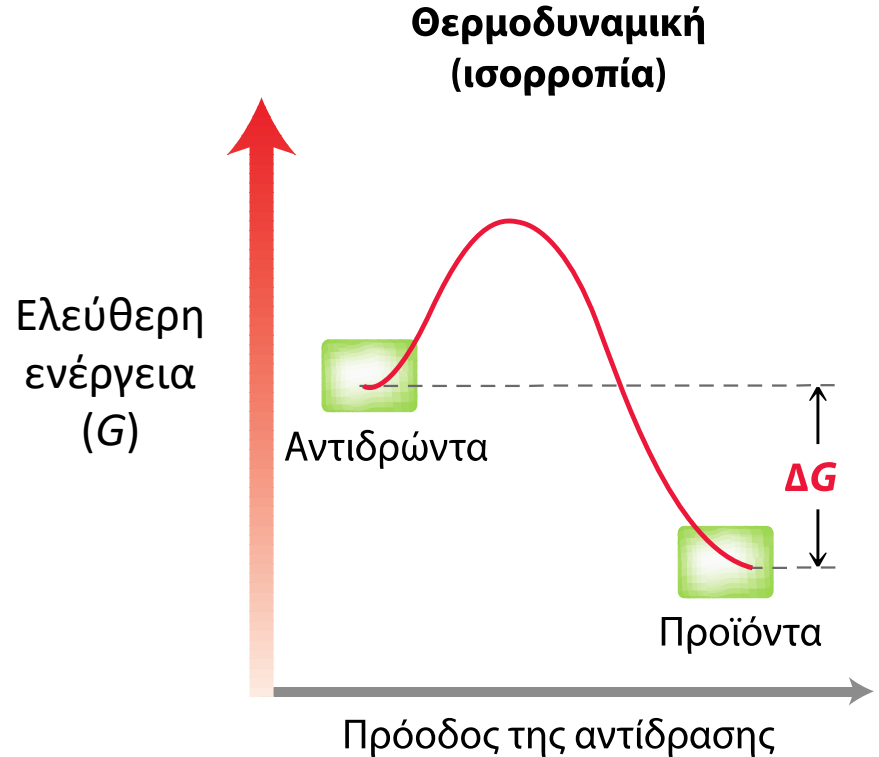
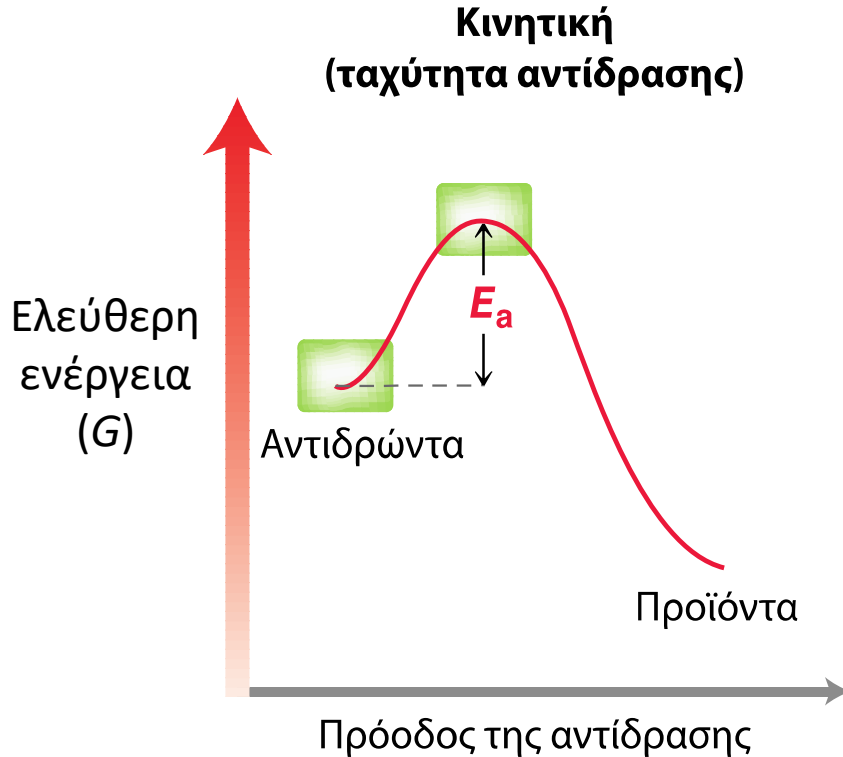
Ένας καταλύτης είναι μια ουσία που μπορεί να επιταχύνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης χωρίς να καταναλωθεί ο ίδιος.



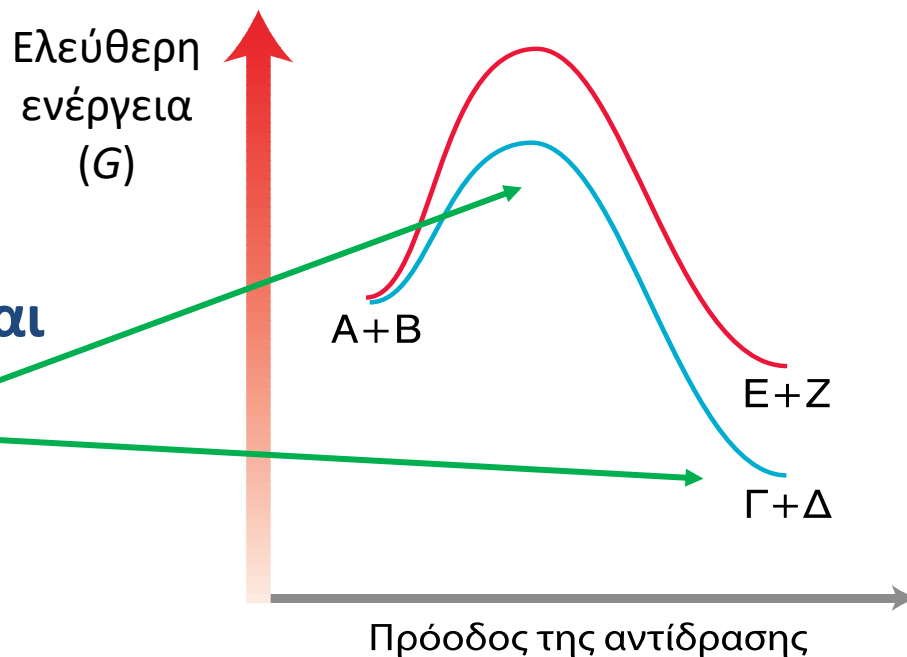
Ενεργειακά Διαγράμματα

Κινητική έναντι Θερμοδυναμικής

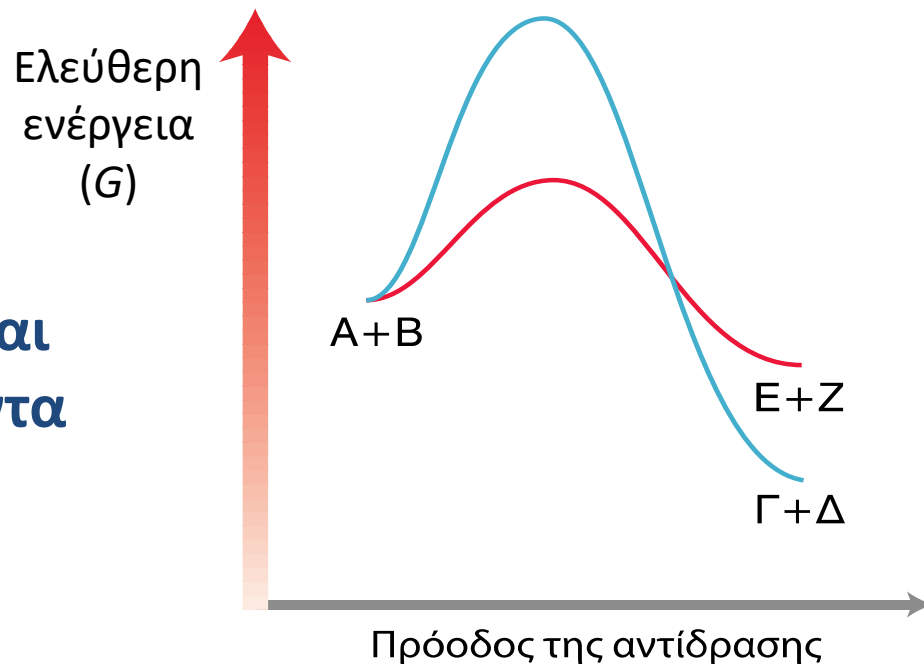
Η κινητική αναφέρεται στην ταχύτητα της αντίδρασης και η θερμοδυναμική στις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων.



Τα προϊόντα Γ και Δ ευνοούνται
θερμοδυναμικά και κινητικά.

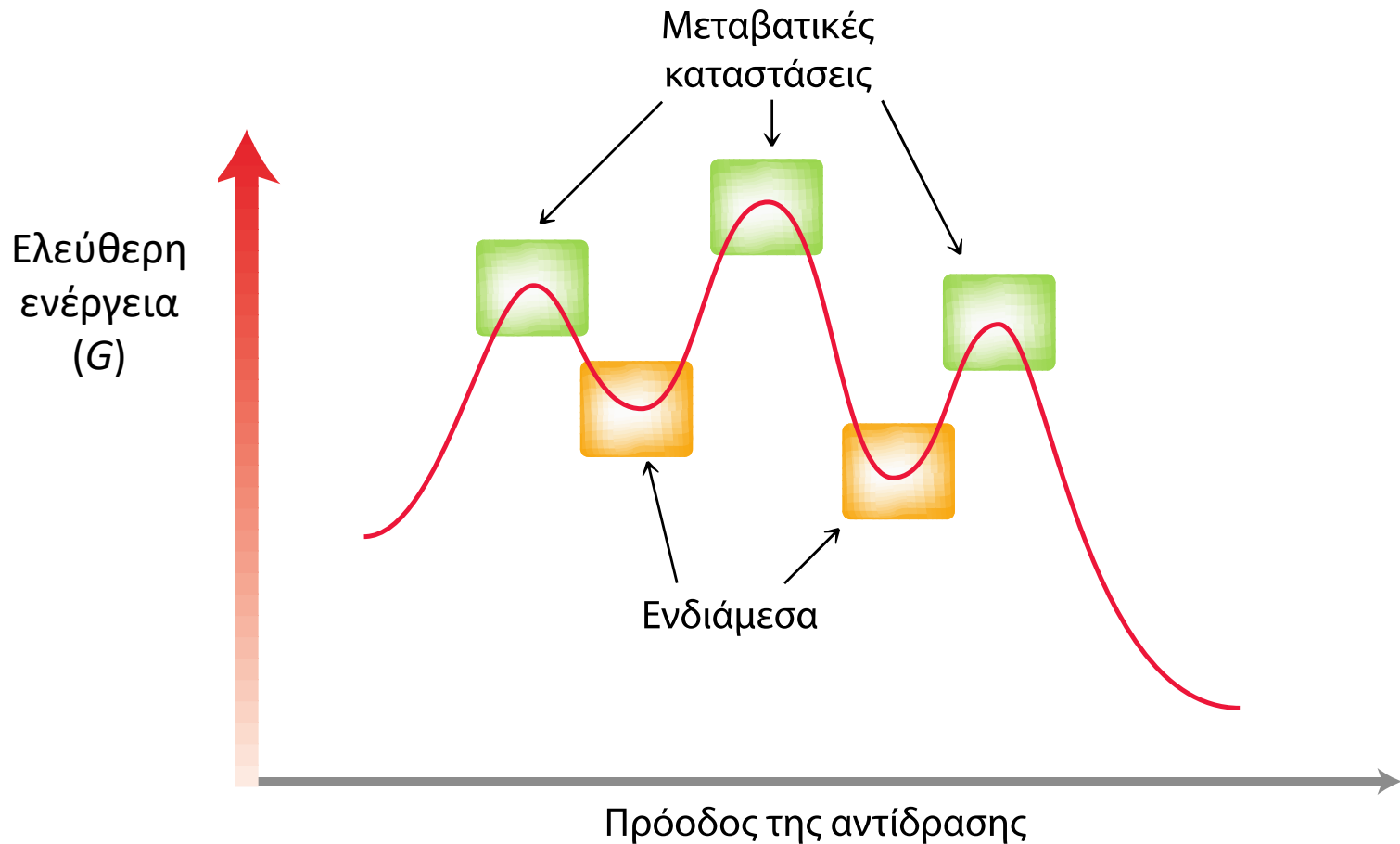


Τα προϊόντα Γ και Δ ευνοούνται
θερμοδυναμικά και τα προϊόντα
 E και Z κινητικά.

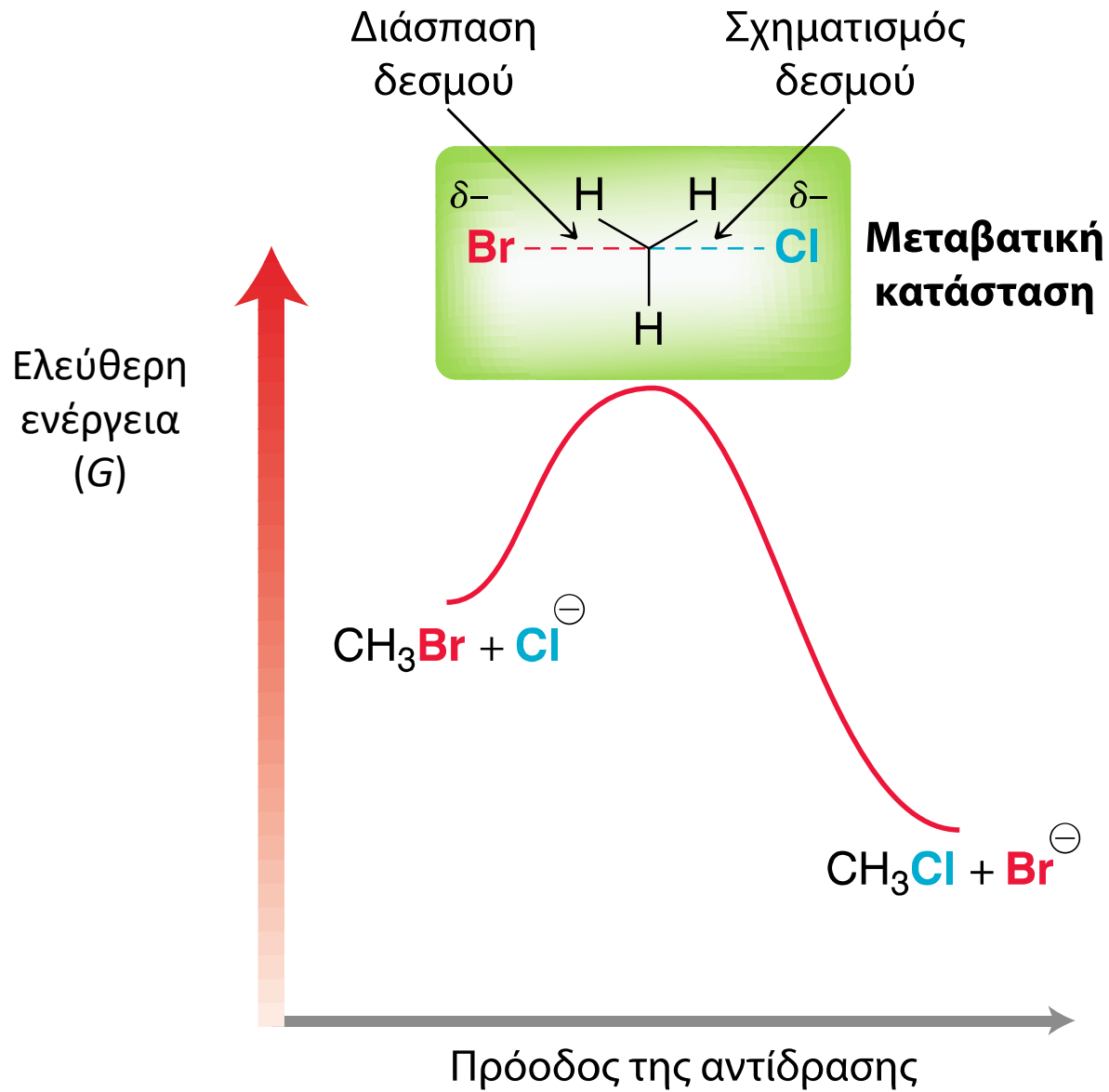


Μεταβατικές Καταστάσεις έναντι Ενδιάμεσων

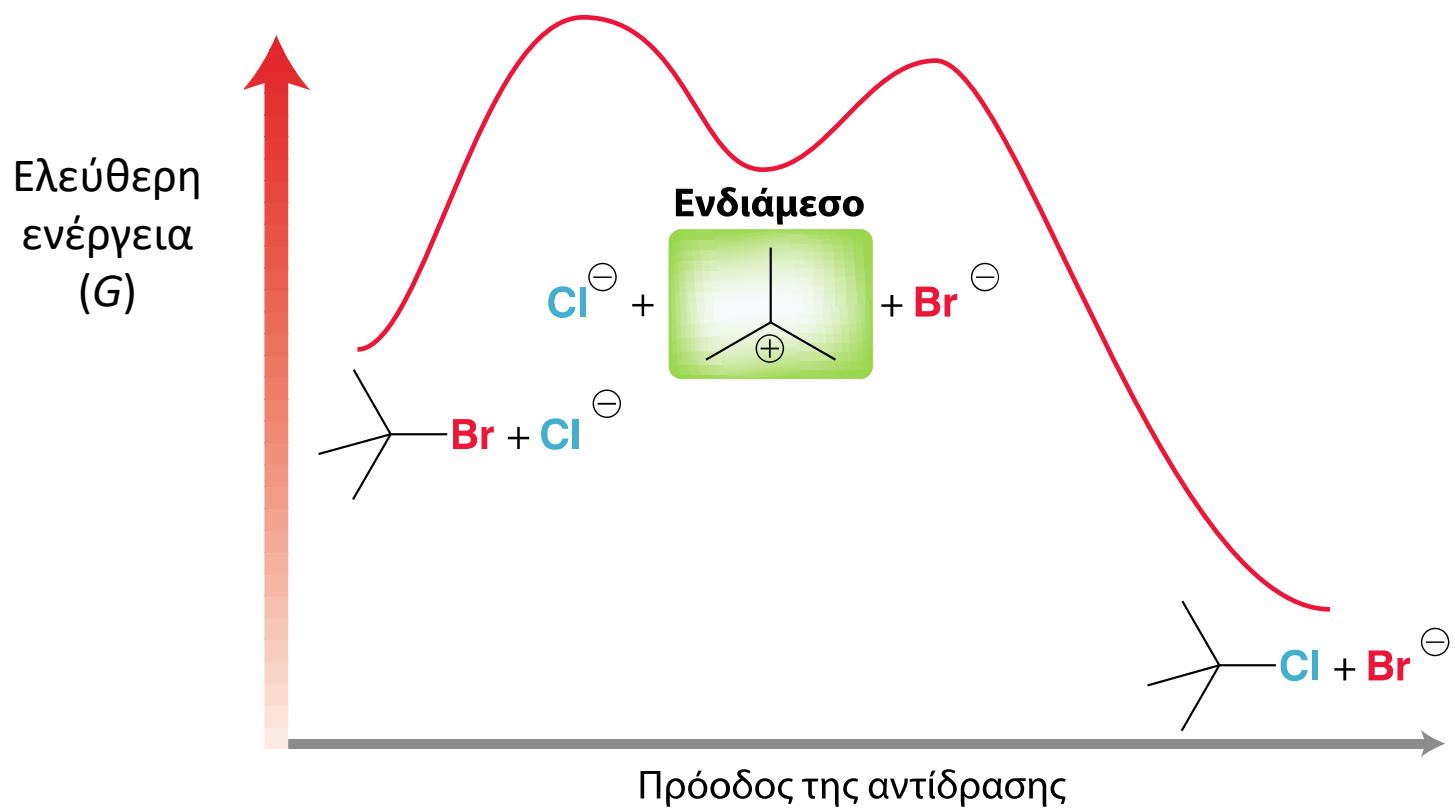
Οι μεταβατικές καταστάσεις υφίστανται στιγμιαία, δεν μπορούν να απομονωθούν ή να παρατηρηθούν άμεσα.



Ταυτόχρονα

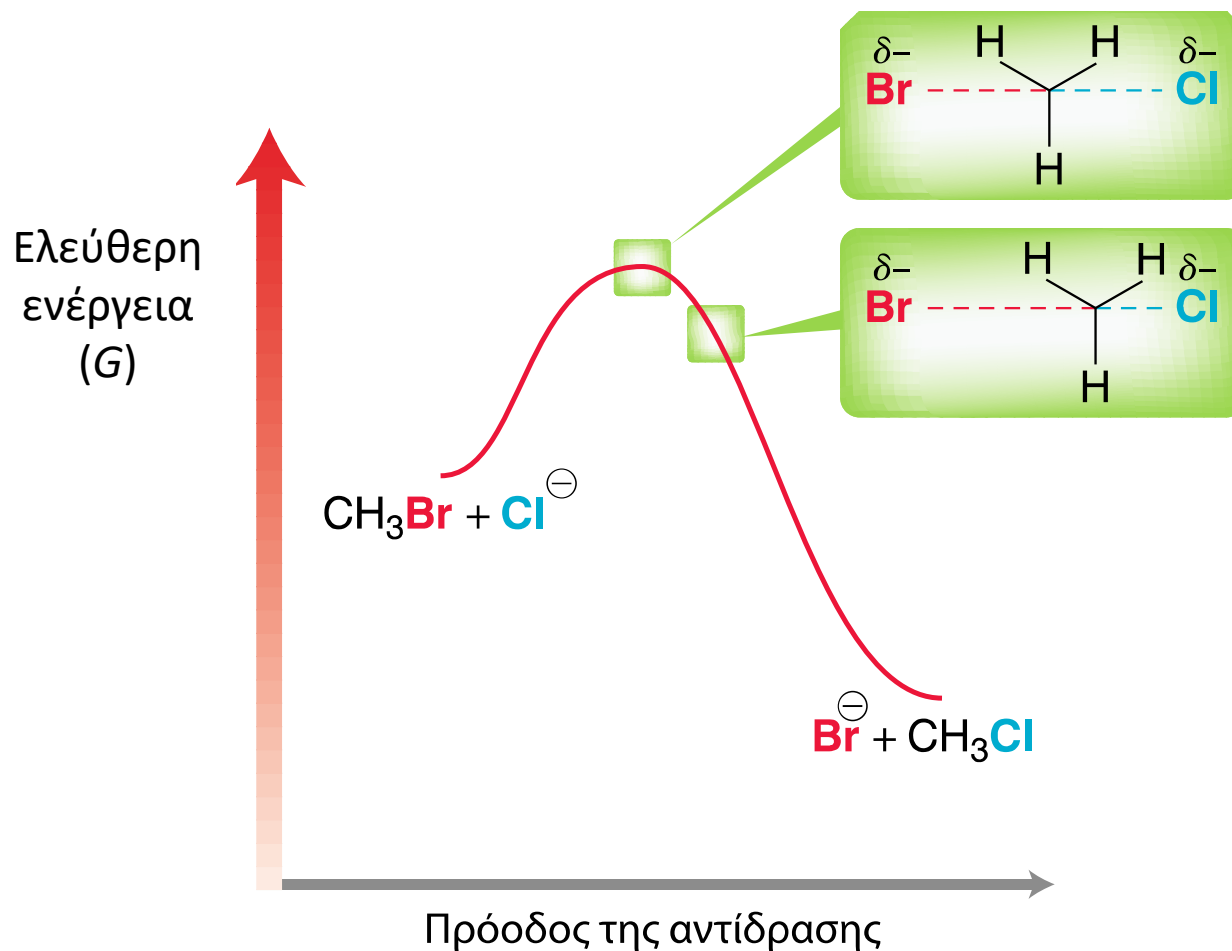


Ένα **ενδιάμεσο** υφίσταται σε ενεργειακό ελάχιστο.
Τα ενδιάμεσα συχνά υφίστανται αρκετό χρόνο ώστε να παρατηρηθούν διότι οι δεσμοί ΔΕΝ είναι στη διαδικασία διάσπασης ή σχηματισμού.

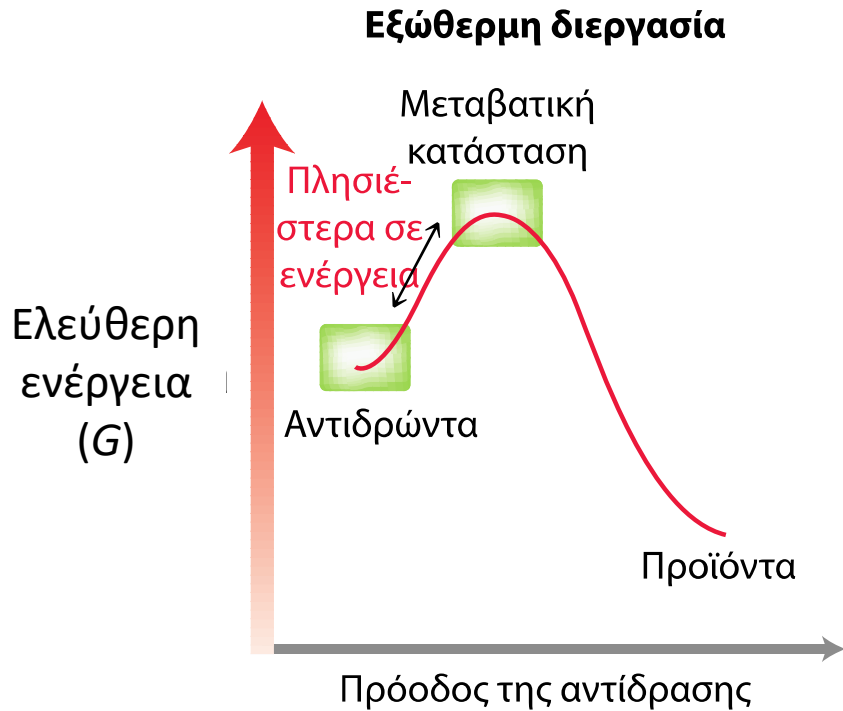


Το Αξίωμα Hammond

Δύο σημεία σε ένα ενεργειακό διάγραμμα που είναι ενεργειακά κοντά θα πρέπει να είναι παρόμοια σε δομή.



Η μεταβατική κατάσταση θα μοιάζει περισσότερο με τα αντιδρώντα στις εξώθερμες αντιδράσεις.



Η μεταβατική κατάσταση θα μοιάζει περισσότερο με τα προϊόντα στις ενδόθερμες αντιδράσεις.

