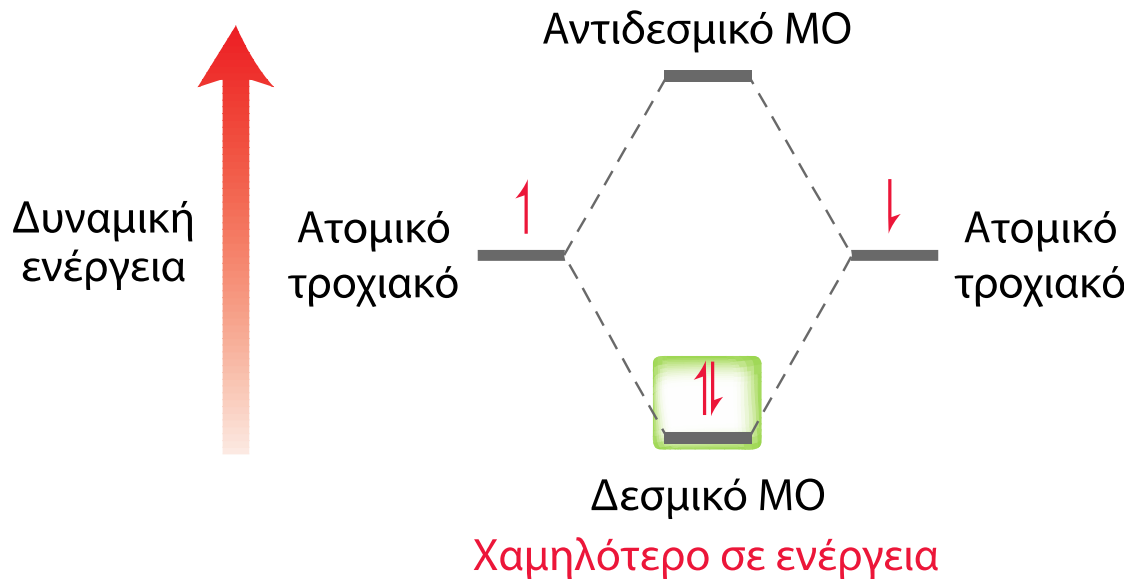


Ενθαλπία, ΔH

Η ενθαλπία ($\Delta H = q$) είναι η ανταλλαγή της **κινητικής** ενέργειας μεταξύ 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—CH₃ 435 104

H—CH₂CH₃ 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

CH₃—CH₃ 368 88

CH₃CH₂—CH₃ 356 85

(CH₃)₂CH—CH₃ 351 84

CH₃—Br 293 70

CH₃—I 234 56

CH₃—OH 381 91

X—X δεσμοί

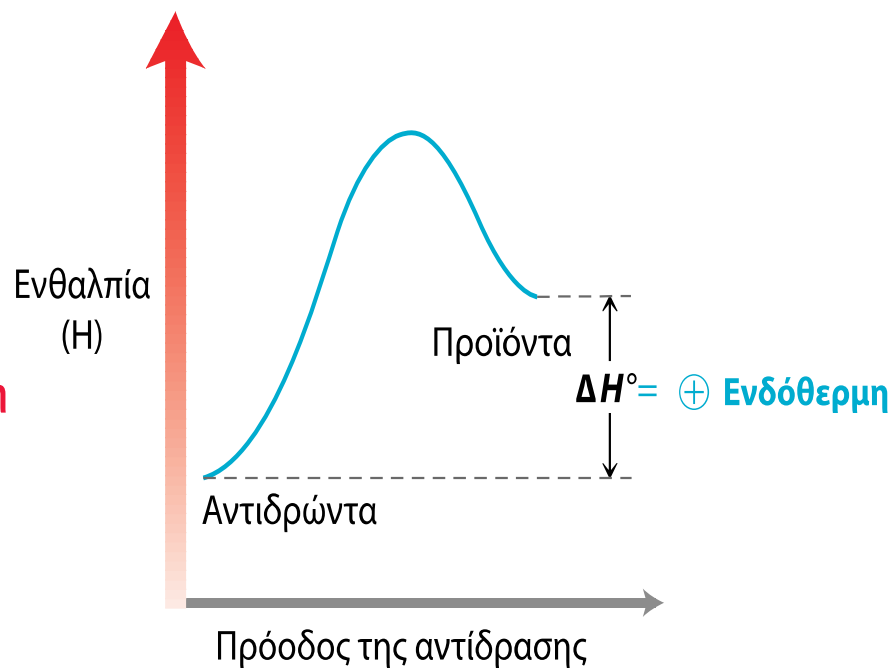
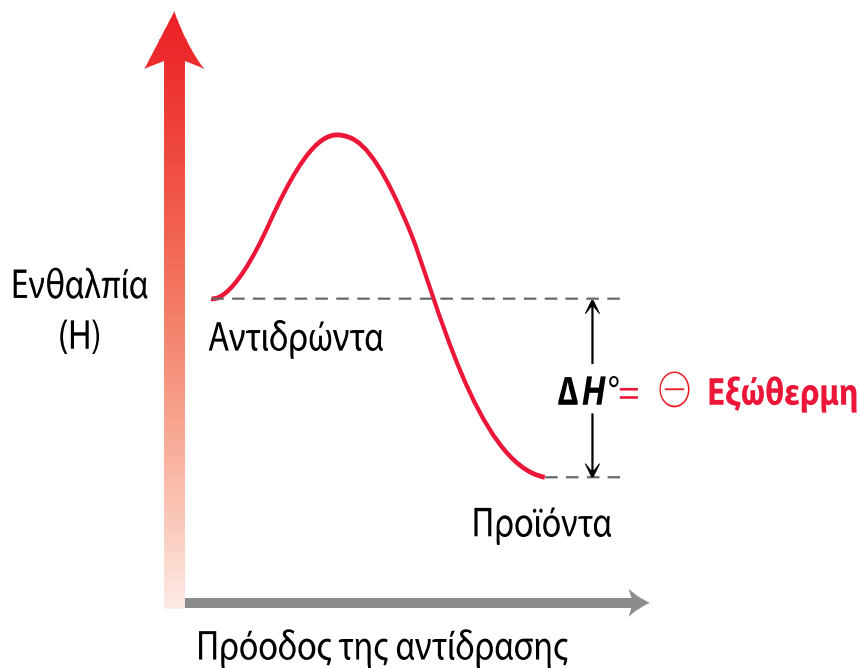
F—F 159 38

Cl—Cl 243 58

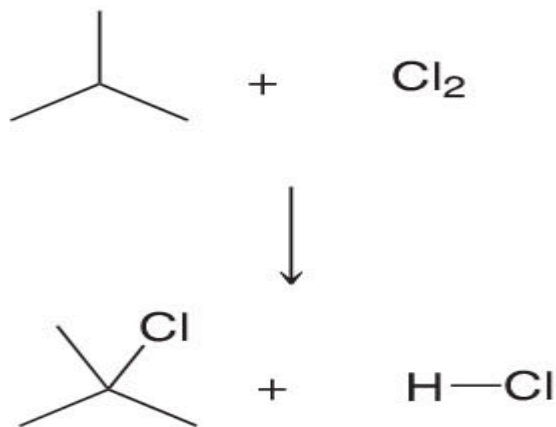
Θερμότητα της αντίδρασης είναι η ολική μεταβολή στην ενθαλπία (ΔH°) από τη διάσπαση και το σχηματισμό όλων των δεσμών.

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

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

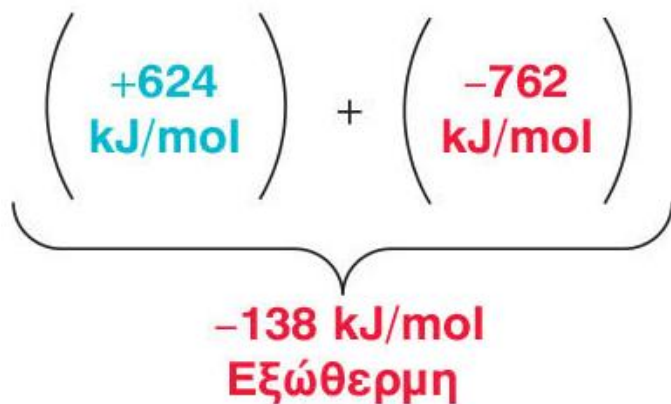
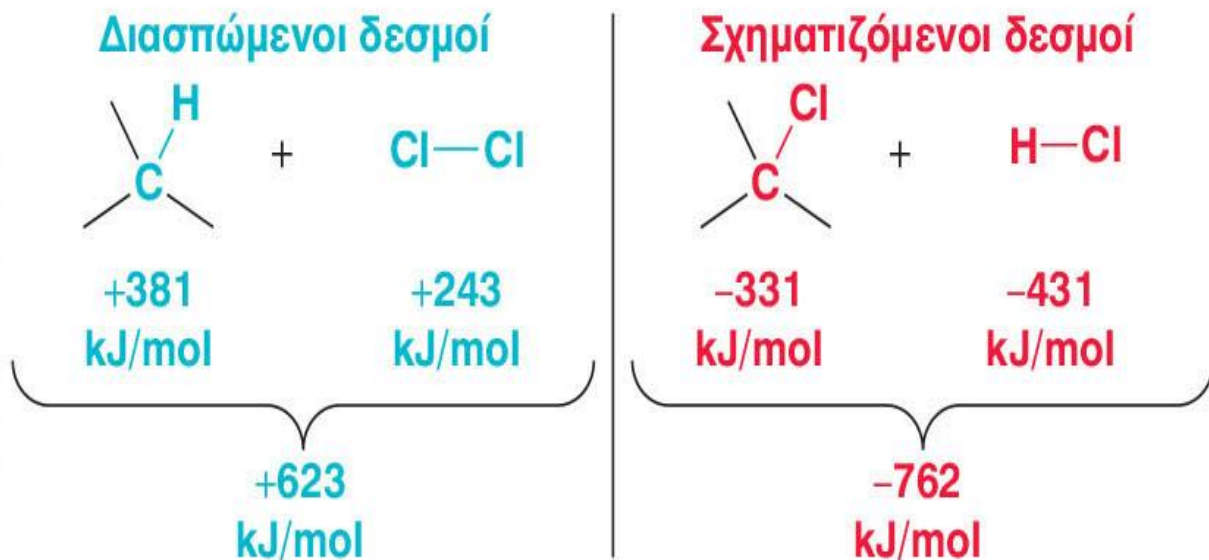


ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ Υπολογίστε τη ΔH° της παρακάτω αντίδρασης.



ΒΗΜΑ 3 Βρείτε το άθροισμα των βημάτων 1 και 2.

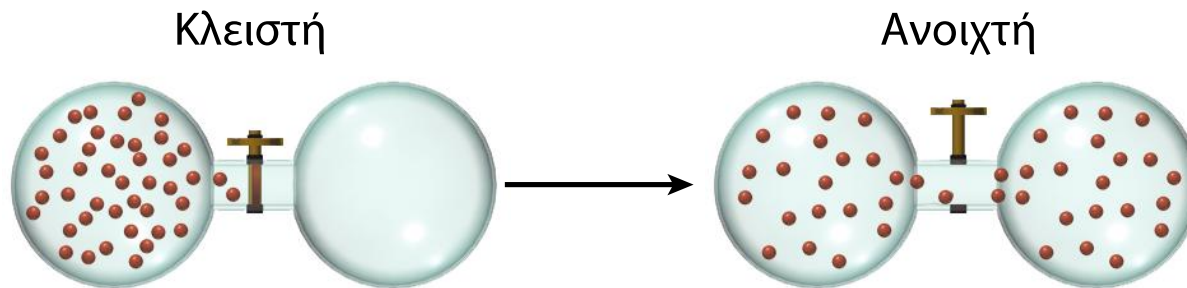
ΒΗΜΑΤΑ 1 ΚΑΙ 2 Προσδιορίστε την ενέργεια διάσπασης δεσμού για κάθε δεσμό που διασπάται και σχηματίζεται και μετά προσδιορίστε το κατάλληλο πρόσημο για κάθε τιμή.



Εντροπία, ΔS

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

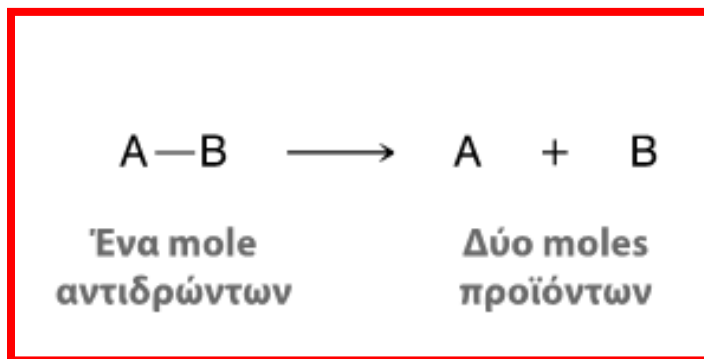
Η εντροπία θα μπορούσε να χαρακτηριστεί με σχετική ακρίβεια ως ο αριθμός των καταστάσεων ανάμεσα στις οποίες μπορεί να διαμοιραστεί η ενέργεια ενός μορίου.



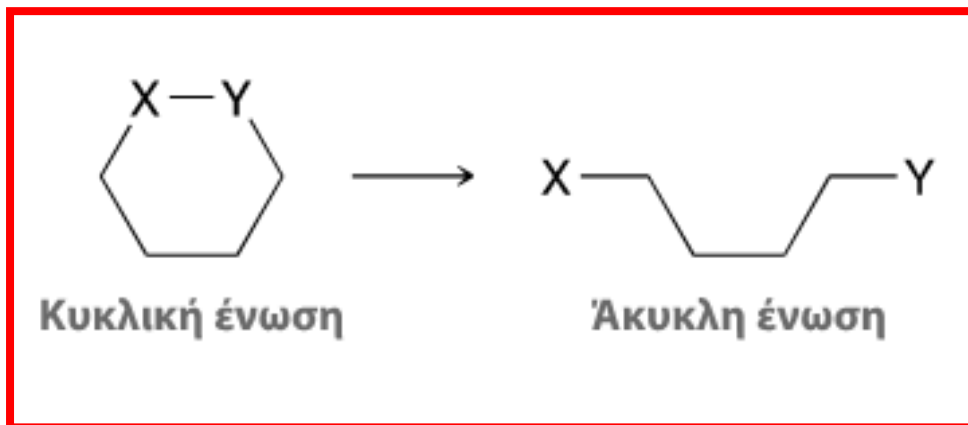
Μια διεργασία όπου αυξάνεται η εντροπία ονομάζεται **αυθόρμητη** και καθορίζεται από τη συνολική αλλαγή της εντροπίας.

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

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

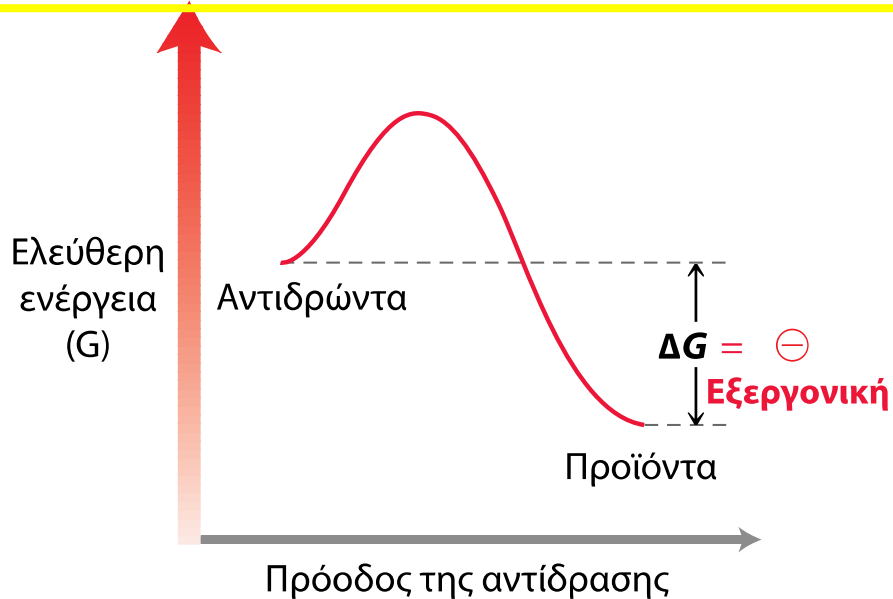
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Σχετίζεται με τη μεταβολή εντροπίας του περιβάλλοντος

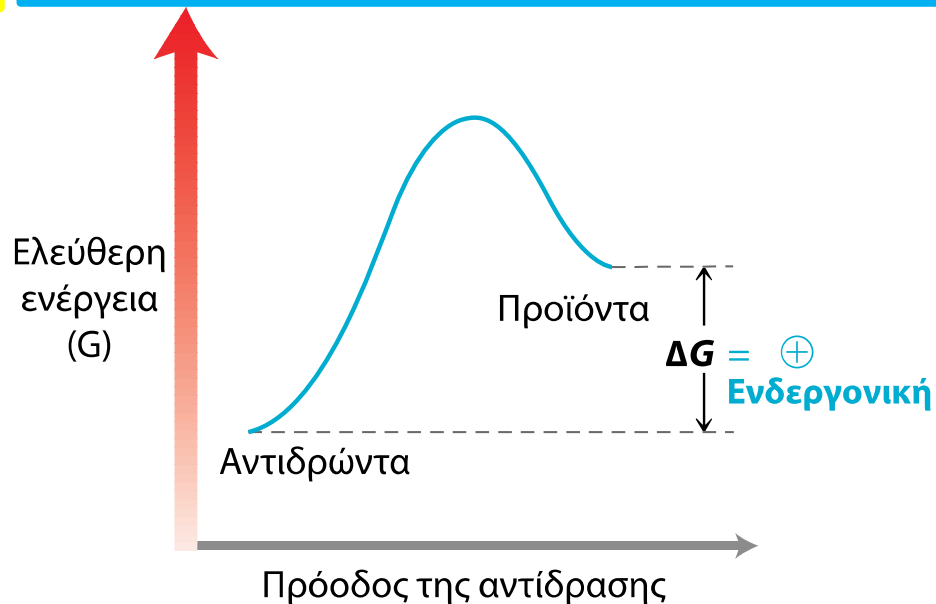
Σχετίζεται με τη μεταβολή εντροπίας του συστήματος

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

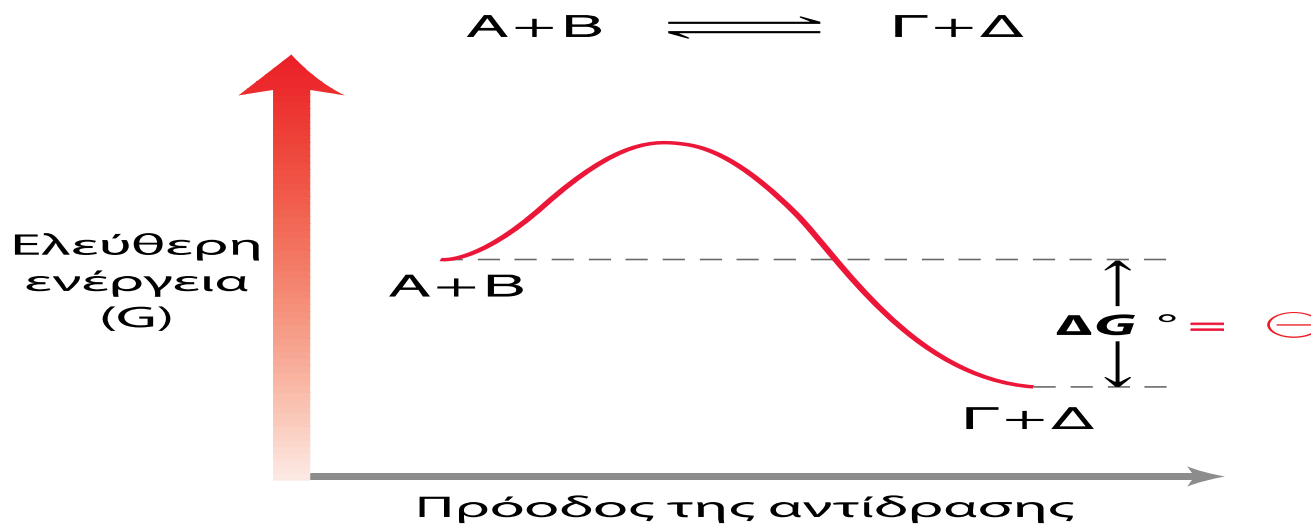
Η διεργασία με ΔG αρνητική σε συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι **εξεργονική, αυθόρμητη** και **ευνοεί τα προϊόντα**.



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



Ισορροπία



Κάποια στιγμή θα επιτευχθεί μια ισορροπία.

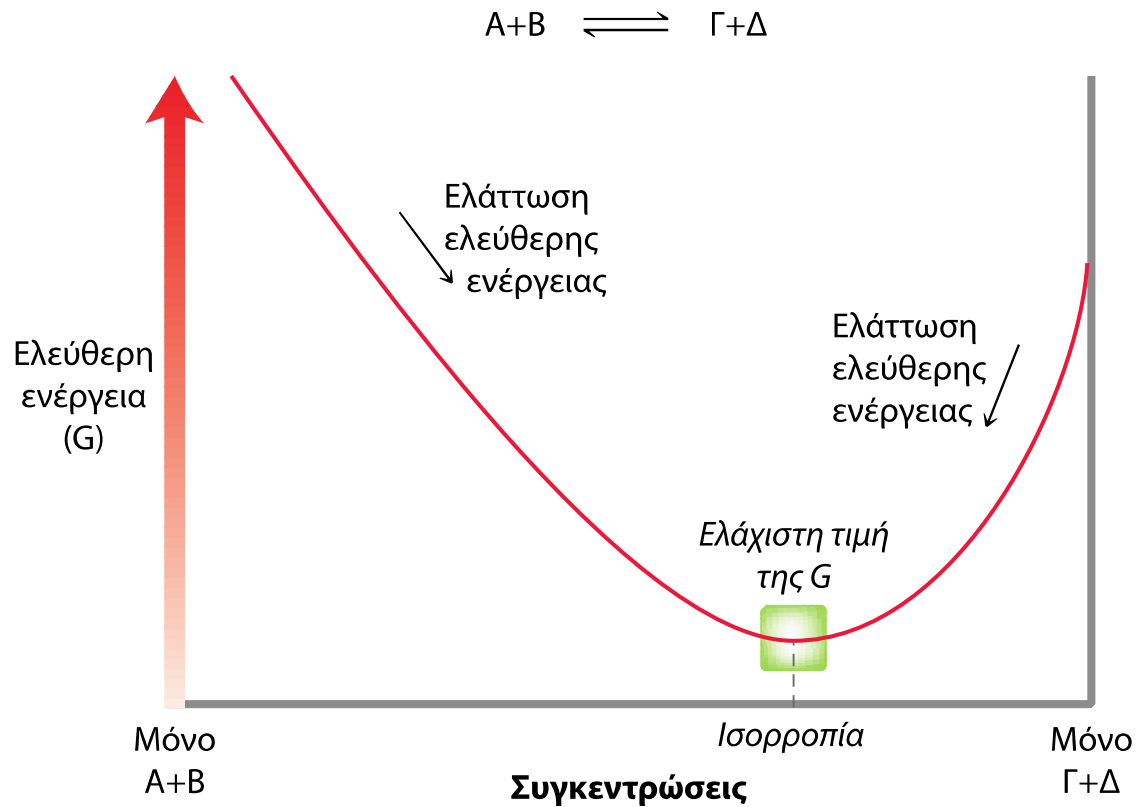
Όσο μεγαλύτερη η τιμή της (-) ΔG , τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συγκέντρωση των προϊόντων στην ισορροπία.

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

Καθώς οι [Γ] και [Δ] 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.

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

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad R=8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K},$$

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

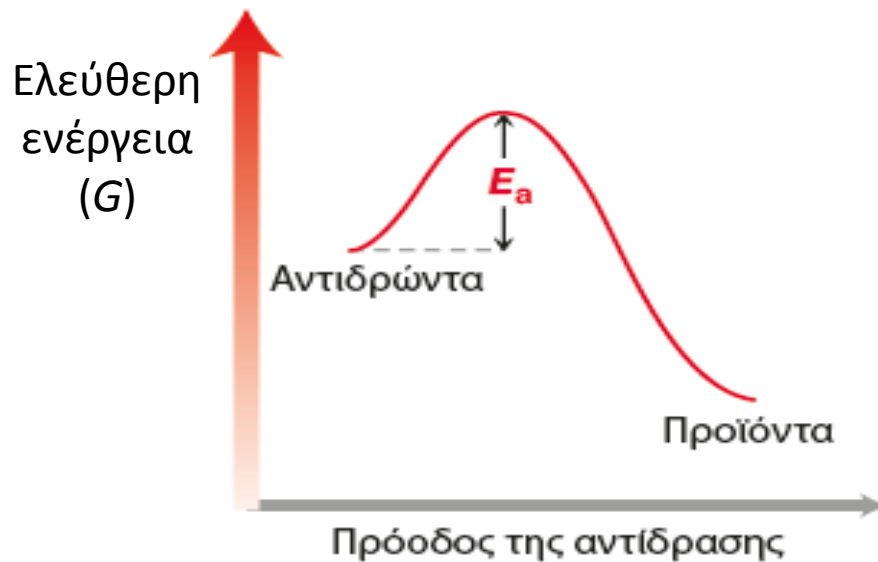
Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερά ταχύτητας

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

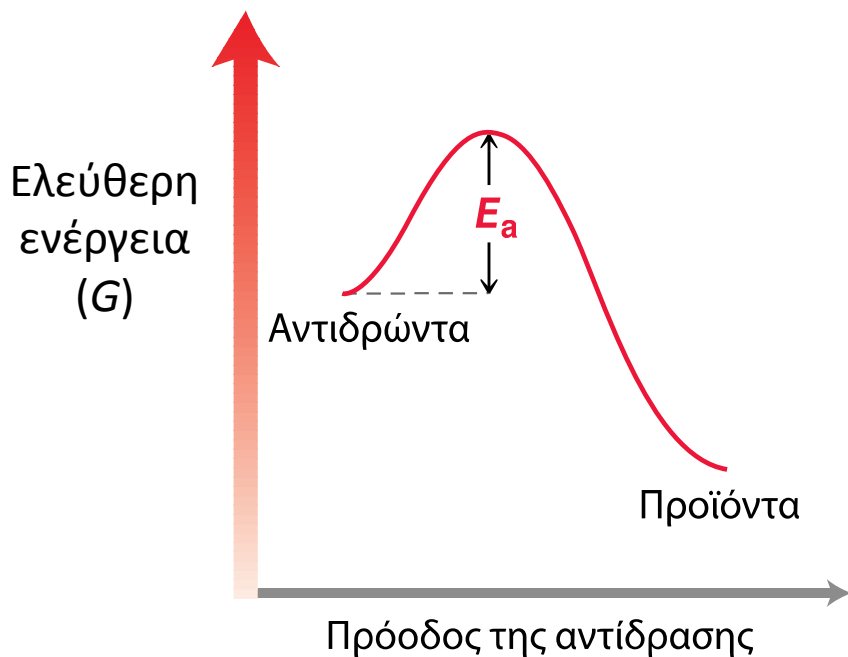
1. Τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων
2. Την Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a
3. Τη Θερμοκρασία
4. Τη Γεωμετρία και Στερεοχημικές Αιτίες
5. Την Παρουσία ενός Καταλύτη

Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a

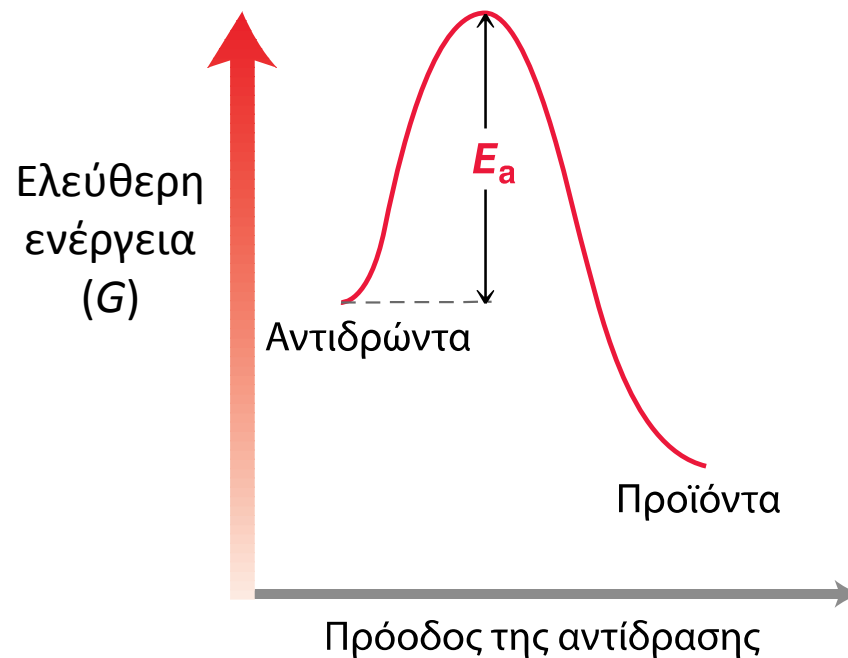
Η ταχύτητα αντίδρασης εξαρτάται από την E_a



Μεγαλύτερη ταχύτητα

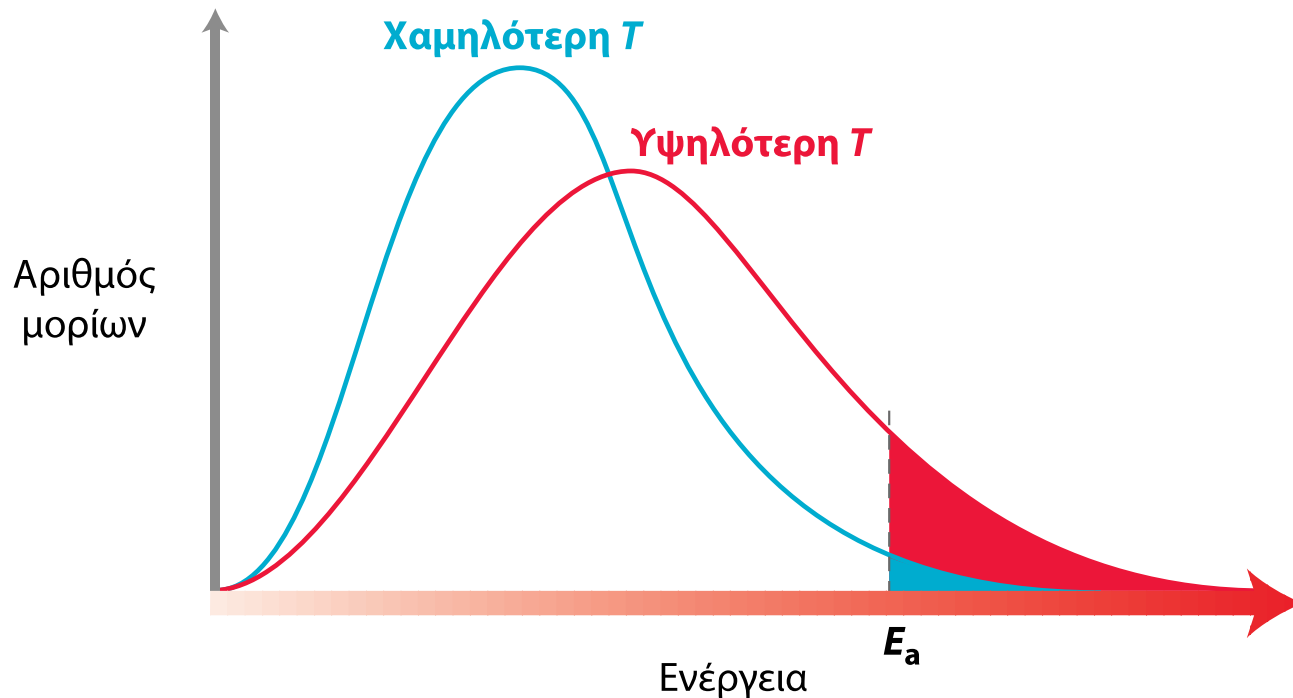


Μικρότερη ταχύτητα



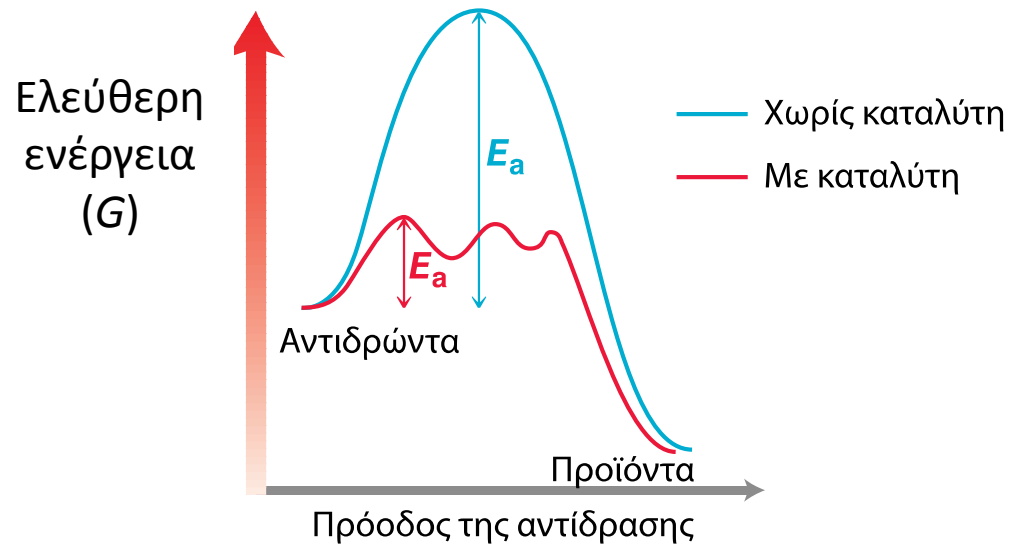
Θερμοκρασία

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

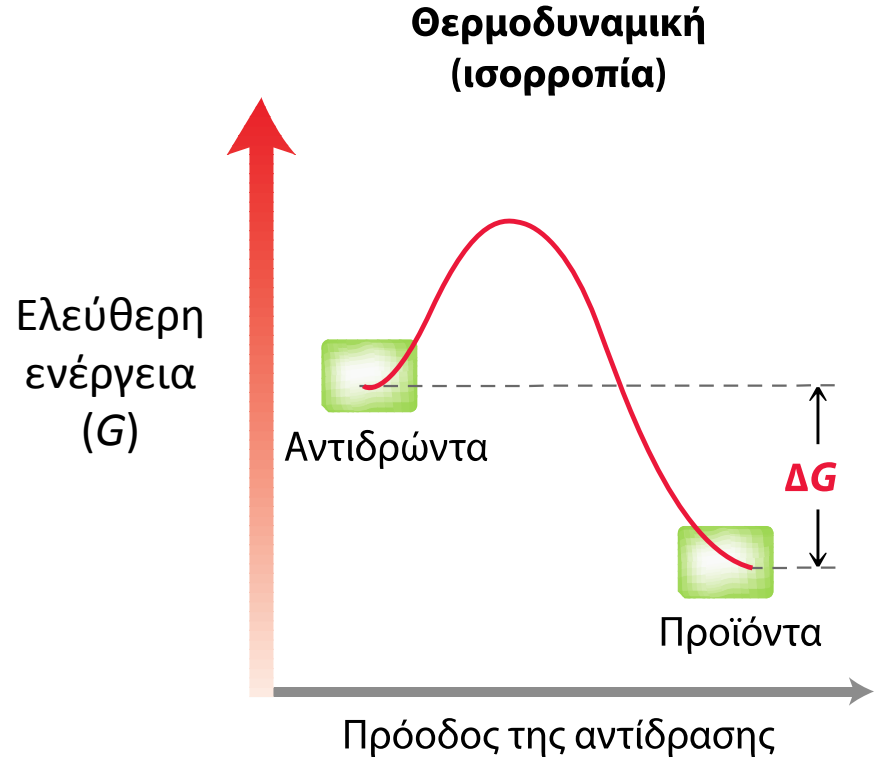
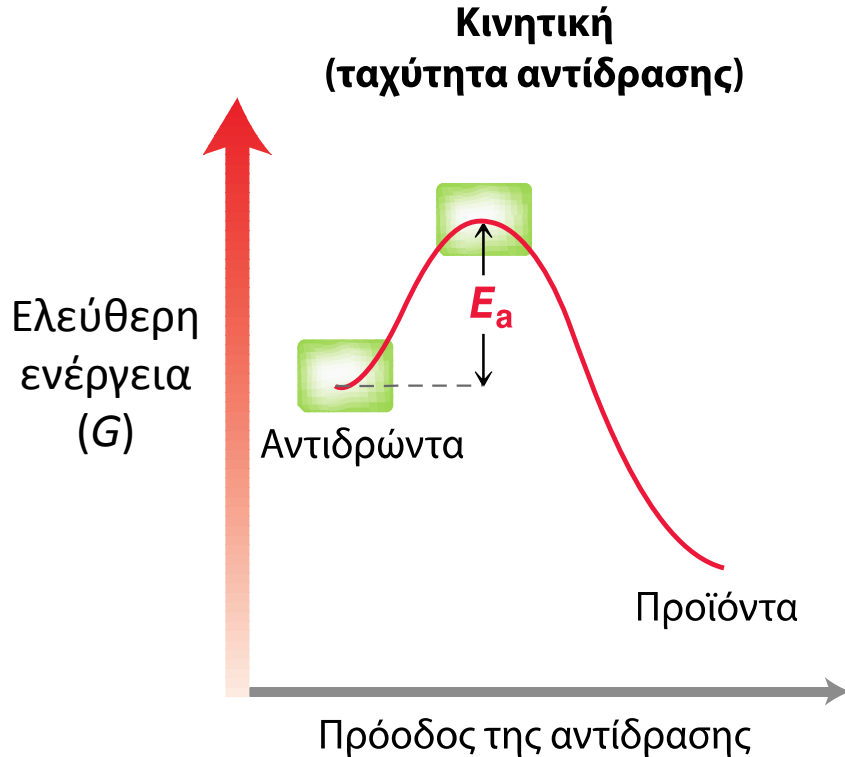
Ένας καταλύτης είναι μια ουσία που μπορεί να επιταχύνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης χωρίς να καταναλωθεί ο ίδιος.



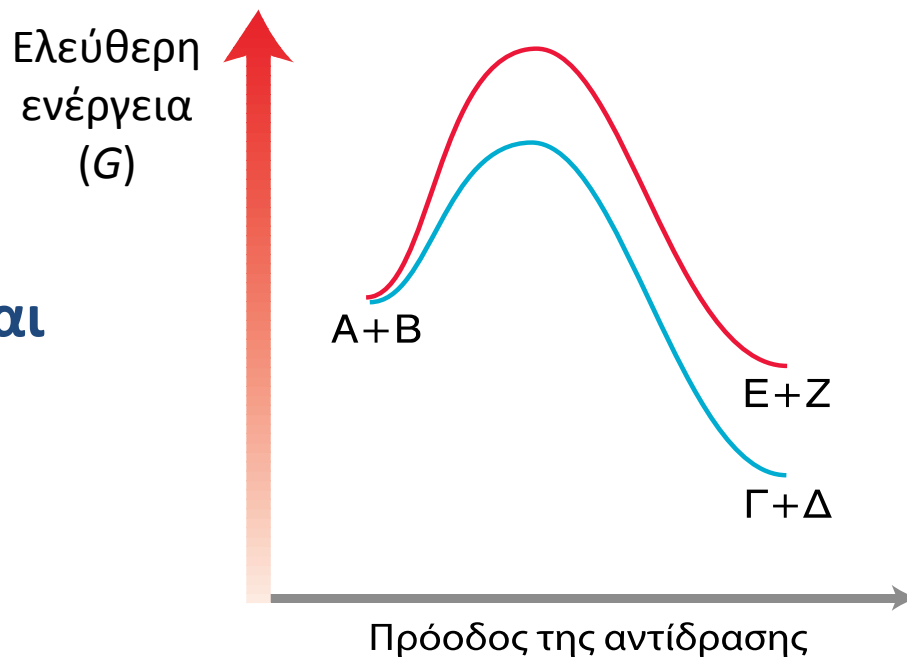
Ενεργειακά Διαγράμματα

Κινητική έναντι Θερμοδυναμικής

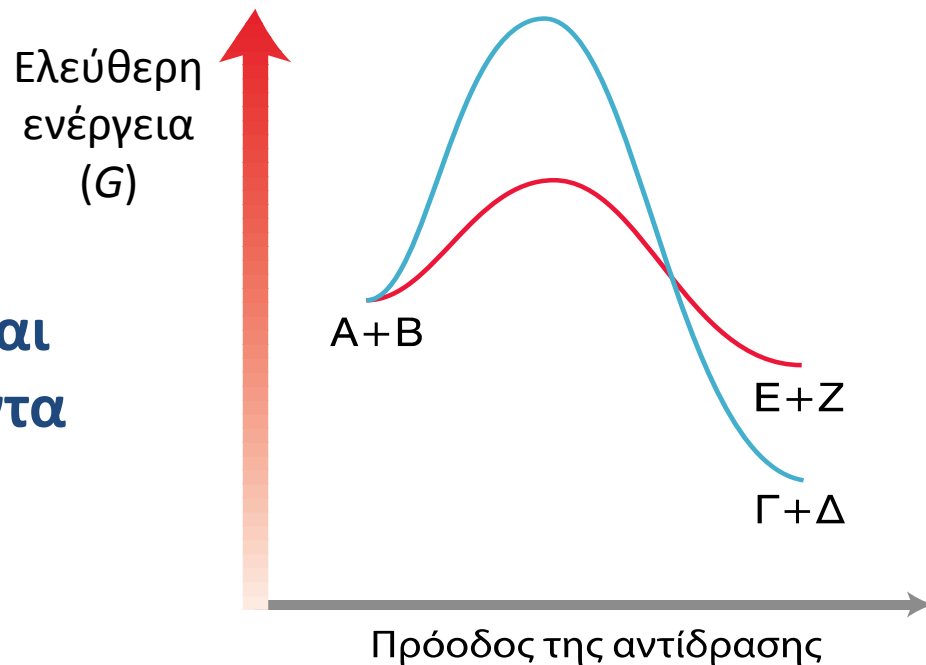
Η κινητική αναφέρεται στην ταχύτητα της αντίδρασης και η θερμοδυναμική στις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων.



Τα προϊόντα Γ και Δ ευνοούνται
θερμοδυναμικά και κινητικά.

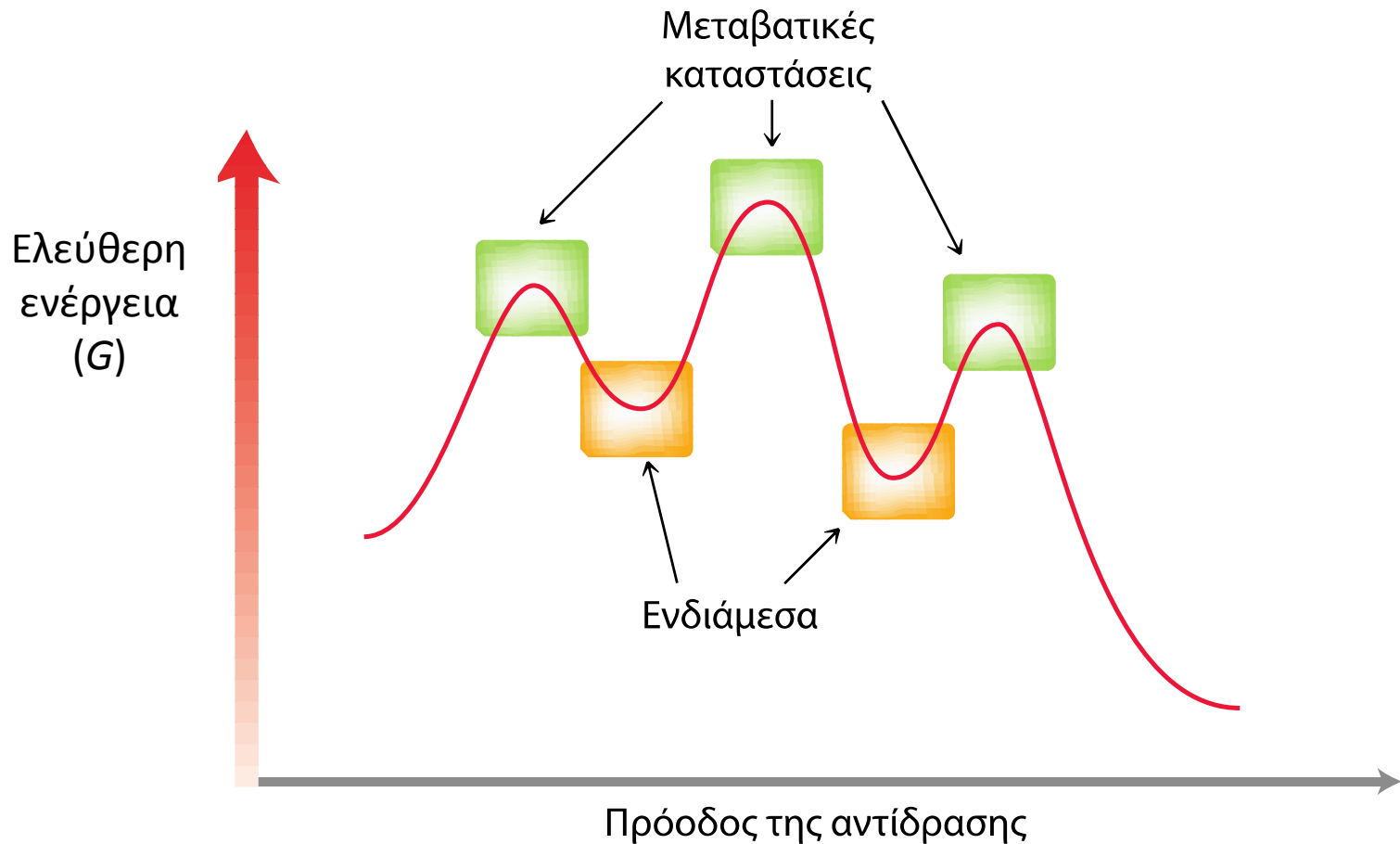


Τα προϊόντα Γ και Δ ευνοούνται
θερμοδυναμικά και τα προϊόντα
Ε και Ζ κινητικά.

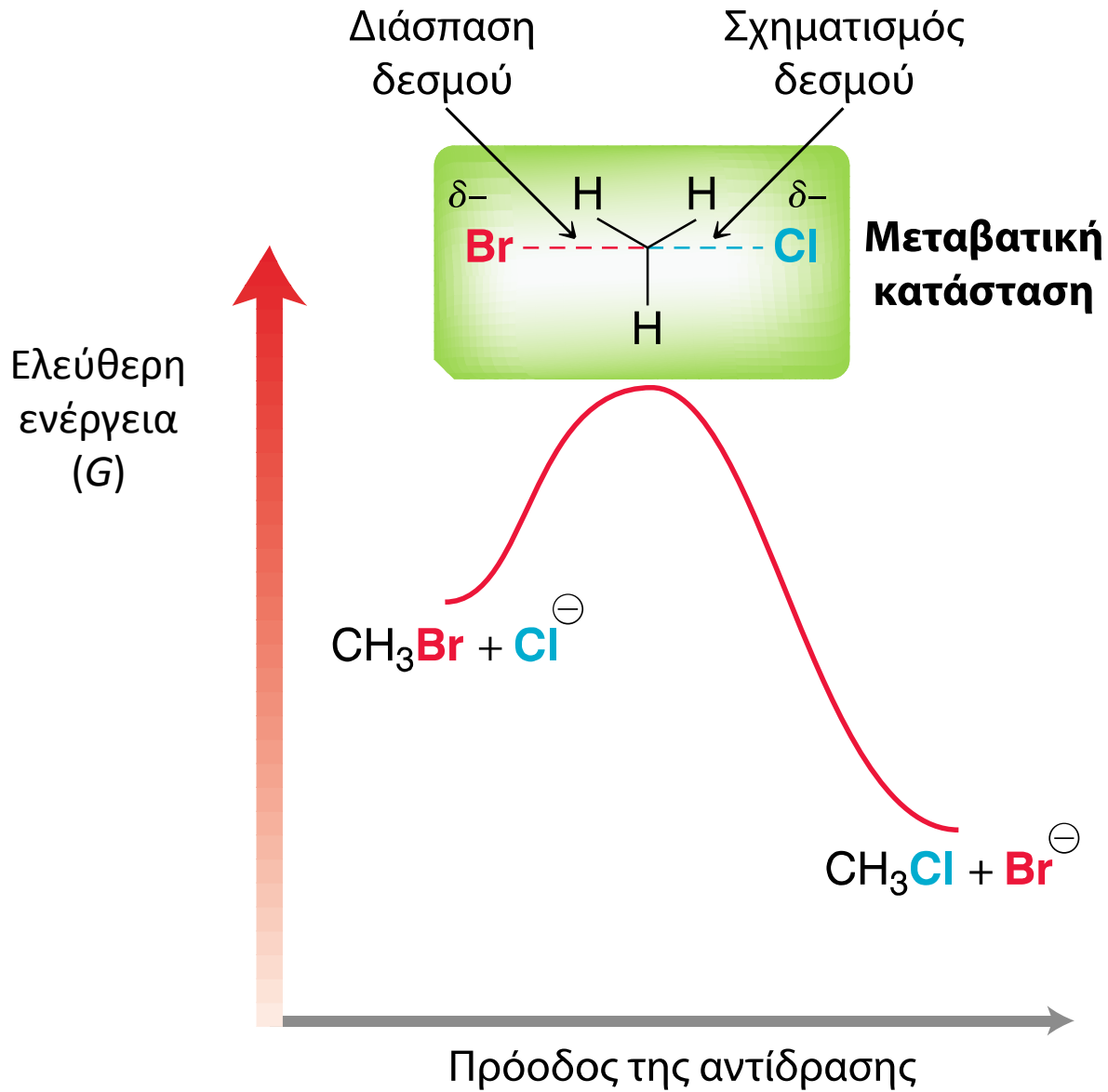


Μεταβατικές Καταστάσεις έναντι Ενδιάμεσων

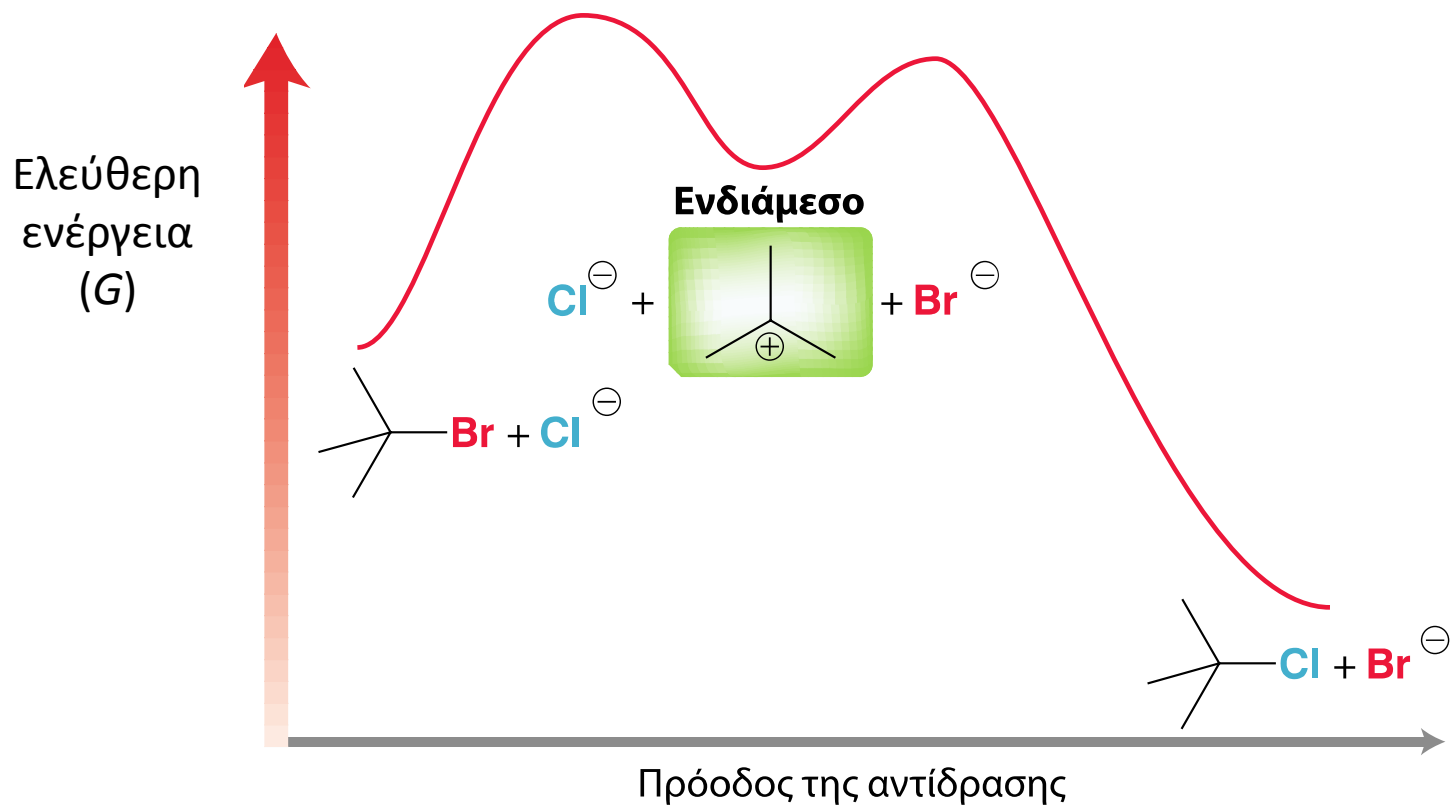
Οι μεταβατικές καταστάσεις υφίστανται στιγμιαία, δεν μπορούν να απομονωθούν ή να παρατηρηθούν άμεσα.



Ταυτόχρονα

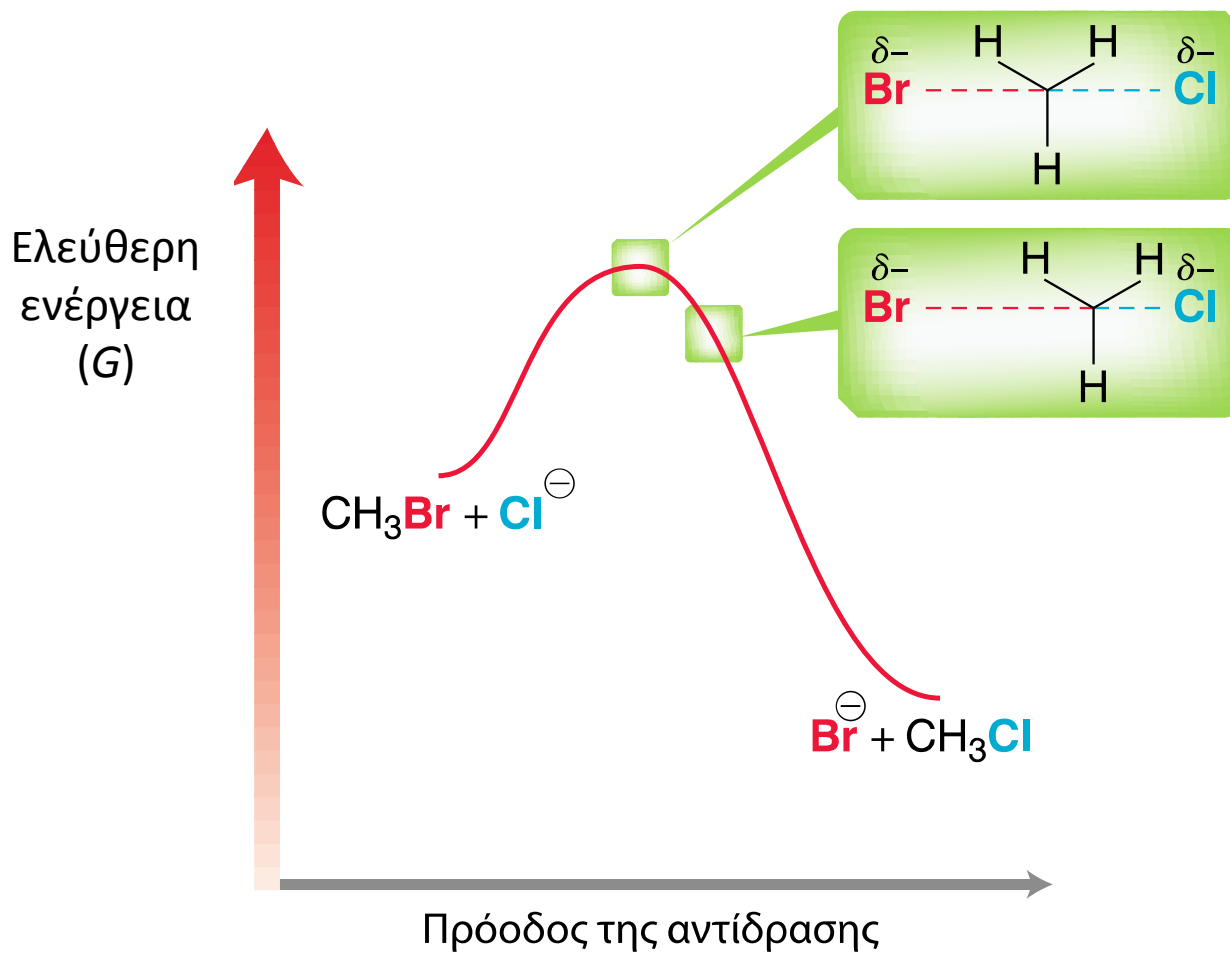


Ένα **ενδιάμεσο** υφίσταται σε ενεργειακό ελάχιστο.
Τα ενδιάμεσα συχνά υφίστανται αρκετό χρόνο ώστε να παρατηρηθούν διότι οι δεσμοί ΔΕΝ είναι στη διαδικασία διάσπασης ή σχηματισμού.

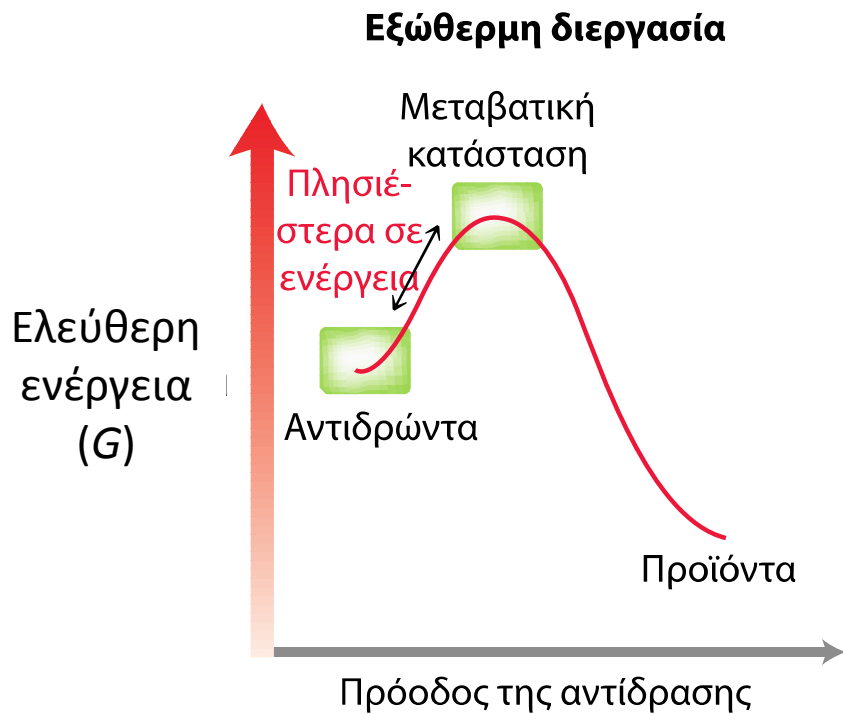


Το Αξίωμα Hammond

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.

