



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

Οργανική Χημεία

ΕΝΟΤΗΤΑ 7:

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΧΕΣΗ
ΔΟΜΗΣ-ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Ε. Αμανατίδης

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

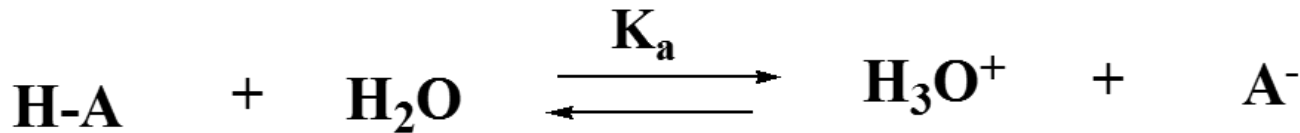
Περίληψη

- **Αντιδράσεις και οι μηχανισμοί τους:**
 - ✓ ΣΧΕΣΗ ΔΟΜΗΣ – ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
 - ✓ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
 - ✓ ΟΞΥΤΗΤΑ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΣΤΗΝ ΟΞΥΤΗΤΑ
 - ✓ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΩΣ ΒΑΣΕΙΣ
 - ✓ ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ ΣΕ ΜΗ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Σχέση Δομής - Δραστηκότητας

Ισχύς Οξέος: Σχέση δομής - δραστηκότητας

Υπάρχουν αρκετές σημαντικές σχέσεις μεταξύ της ισχύος του οξέος (K_a) και της δομής των ενώσεων

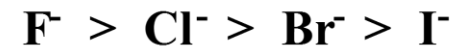


Ισχύς Δεσμού

Η οξύτητα του H-A ελαττώνεται καθώς η ισχύς του δεσμού αυξάνεται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η σειρά οξύτητας των υδραλογόνων (H-X)



	pK_a			
H-F	3.2	↓	Αύξηση ισχύος οξέος	
H-Cl	-7			
H-Br	-9			
H-I	-10			
			↑	Αύξηση ισχύος δεσμού

Σειρά Βασικότητας



Ηλεκτραρνητικότητα

Η οξύτητα της ένωσης A-H αυξάνεται καθώς η ηλεκτραρνητικότητα του A αυξάνει. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η σημαντική αύξηση της οξύτητας για τις ενώσεις A-H της 2^{ης} γραμμής του περιοδικού πίνακα.

	Αύξηση ηλεκτραρνητικότητας			
				
	C	N	O	F
	H₃C-H	H₂N-H	HO-H	F-H
pK_a	>50	38	15.7	3.2
				
	Αύξηση ισχύος οξέος			

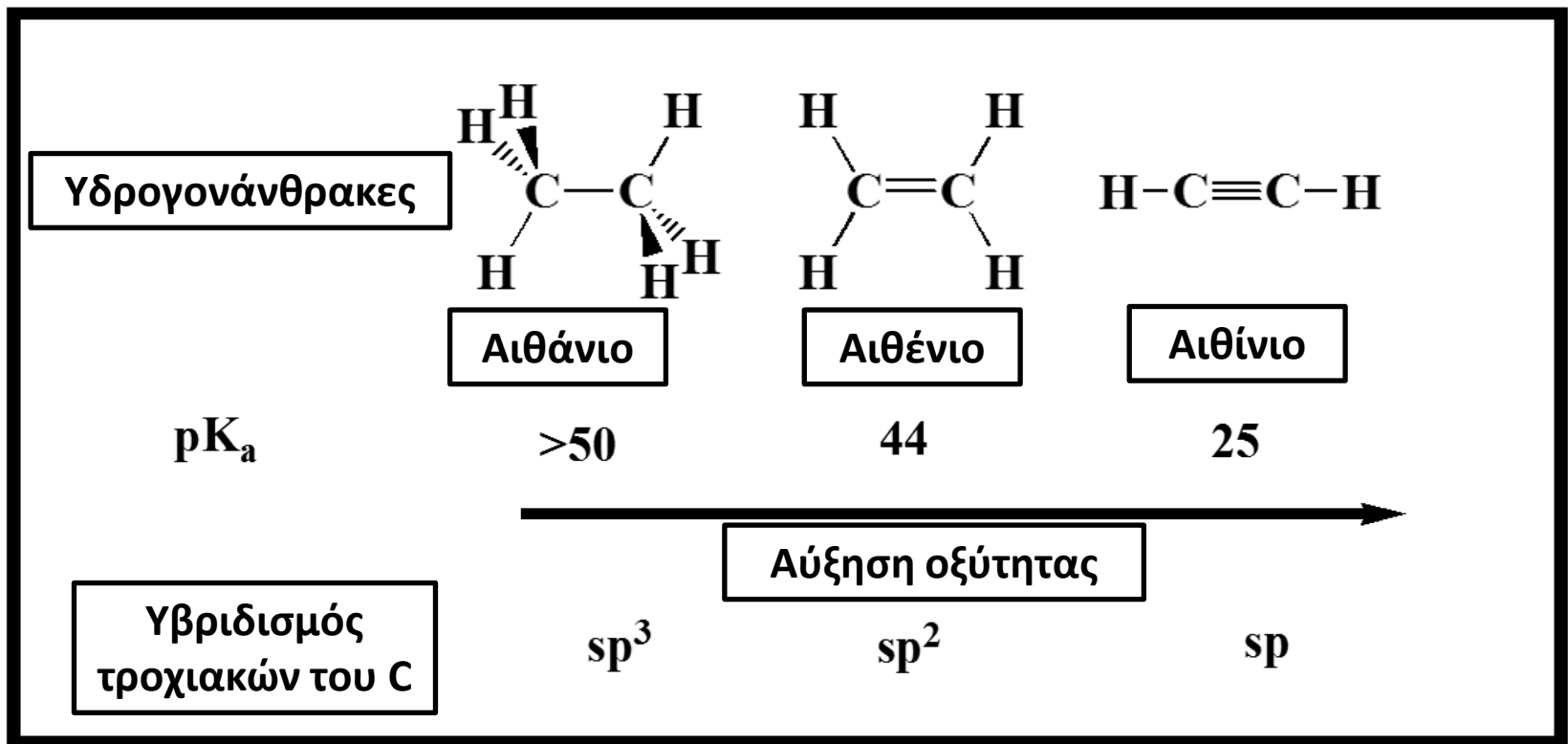
Επίδραση ηλεκτραρνητικότητας στην οξύτητα

Η ηλεκτραρνητικότητα του κεντρικού ατόμου μιας ένωσης επηρεάζει την οξύτητα με 2 τρόπους :

1. Η πολικότητα του ομοιοπολικού δεσμού A-H αυξάνει, όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου A οδηγώντας σε περισσότερο ηλεκτροθετικό H. Όσο το θετικό φορτίο του H αυξάνει, η δραστηριότητα του προς σχηματισμό μιας βάσης ενισχύεται
2. Όσο η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνει τόσο πιο σταθερό είναι το ανιόν A⁻ που σχηματίζεται οδηγώντας σε μεγαλύτερες τιμές K_a για την ισορροπία

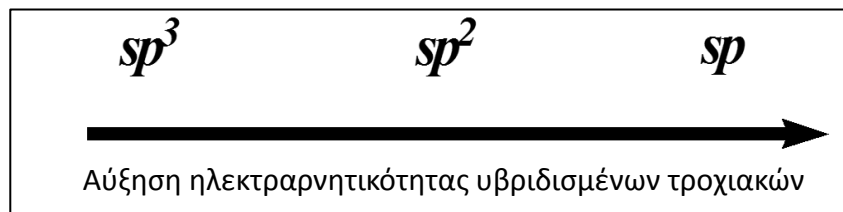
Επίδραση υβριδισμού τροχιακών στην οξύτητα

Η οξύτητα των υδρογονανθράκων μεταβάλλεται σημαντικά ανάλογα με τον υβριδισμό του άνθρακα που φέρει το προς απομάκρυνση υδρογόνο.



Ηλεκτραρνητικότητα υβριδισμένων τροχιακών

- Τα ηλεκτρόνια στα 2s τροχιακά είναι σταθερότερα από τα 2p ατομικά τροχιακά καθώς σταθεροποιούνται από το θετικό φορτίο του πυρήνα
- Η μορφή και η διεύθυνση των υβριδικών τροχιακών εξαρτάται από την αλληλεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών
- Όσο μεγαλύτερος είναι ο s χαρακτήρας των τροχιακών, τόσο μικρότερο σε μήκος είναι το υβριδικό τροχιακό και τόσο μεγαλύτερη η σταθεροποίηση των ηλεκτρονίων από το θετικό πυρήνα.
- Αυτή η επίδραση καθορίζει την ηλεκτραρνητικότητα των υβριδικών τροχιακών



Αποτέλεσμα ηλεκτραρνητικότητας υβριδισμένων τροχιακών

- Όσο πιο ηλεκτραρνητικό το υβριδικό τροχιακό του C (μεγαλύτερος s χαρακτήρας), τόσο πιο ηλεκτροθετικό το H που συνδέεται με τον C και τόσο μεγαλύτερη η οξύτητα της ένωσης
- Η αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας των υβριδισμένων τροχιακών σταθεροποιεί επίσης τα καρβο-ανιόντα δηλ. τις συζυγείς βάσεις των υδρογονανθράκων, ενισχύοντας έτσι την οξύτητα τους

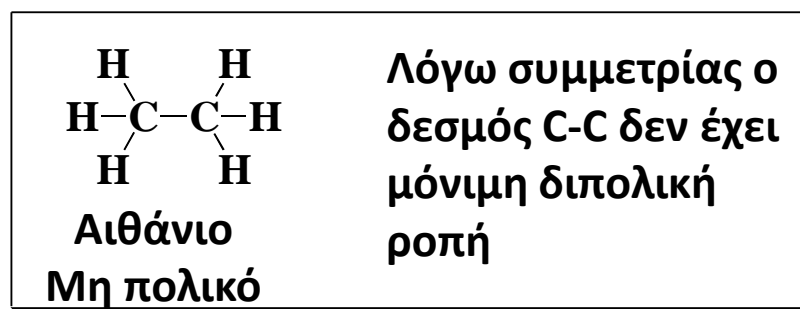
Αποτέλεσμα ηλεκτραρνητικότητας υβριδισμένων τροχιακών

1 Σχετική σειρά οξύτητας των υδρογονανθράκων
 $\text{HC}\equiv\text{CH} > \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{H}_3\text{CCH}_3$

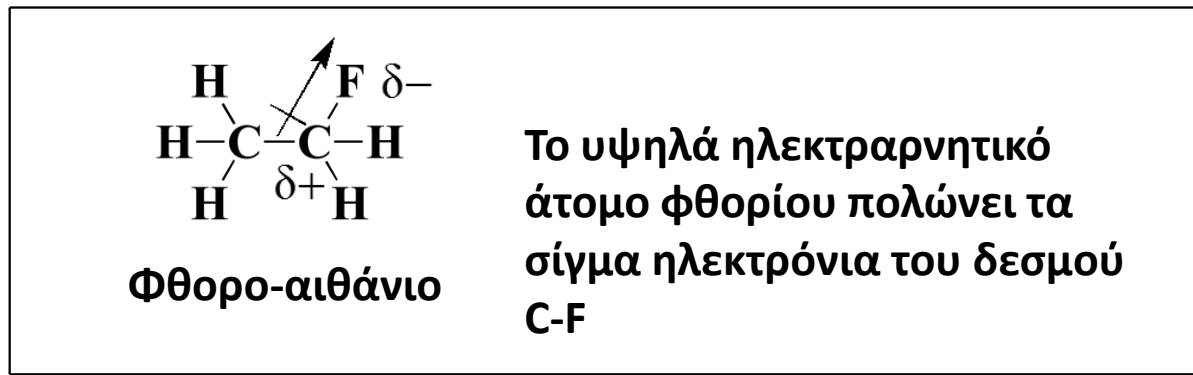
2 Σχετική σειρά βασικότητας των καρβο-ανιόντων
 $\text{H}_3\overset{\ominus}{\text{C}}\text{CH}_2 > \text{H}_2\overset{\ominus}{\text{C}}=\text{CH} > \text{HC}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}$

Φαινόμενα επαγωγής

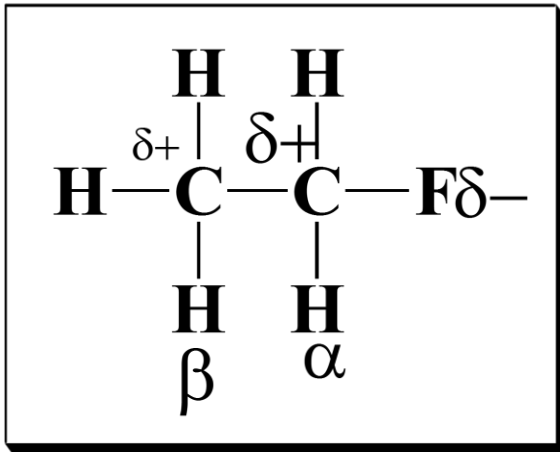
- Τα αλκάνια είναι μη πολικές ενώσεις. Π.χ ο δεσμός C-C στο αιθάνιο είναι μη πολικός.



- Εάν μια ηλεκτραρνητική ομάδα/στοιχείο προστεθεί στο αιθάνιο, τα ηλεκτρόνια του σ(ίγμα) δεσμού έλκονται από την ηλεκτραρνητική ομάδα.



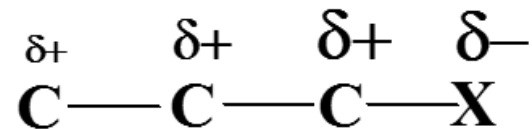
Πόλωση δεσμών μέσω των σ-ηλεκτρονίων



- Η πόλωση του δεσμού C-F επάγει ένα καθαρό θετικό φορτίο στον α-άνθρακα
- Με τη σειρά του το θετικό φορτίο του α-άνθρακα πολώνει τα ηλεκτρόνια του δεσμού C-C προσδίδοντας ένα μικρότερο θετικό φορτίο στο β-άνθρακα
- **Η πόλωση του φορτίου μέσω των σίγμα δεσμών λόγω των διαφορών ηλεκτραρνητικότητας ονομάζεται επαγωγικό φαινόμενο**

Επαγωγικό Φαινόμενο και ηλεκτραρνητικότητα

Τα επαγωγικά φαινόμενα
εξασθενούν καθώς
απομακρυνόμαστε από την
ηλεκτραρνητική ομάδα



Μεταβολές Ενέργειας κατά τις χημικές αντιδράσεις

Τύποι Ενέργειας

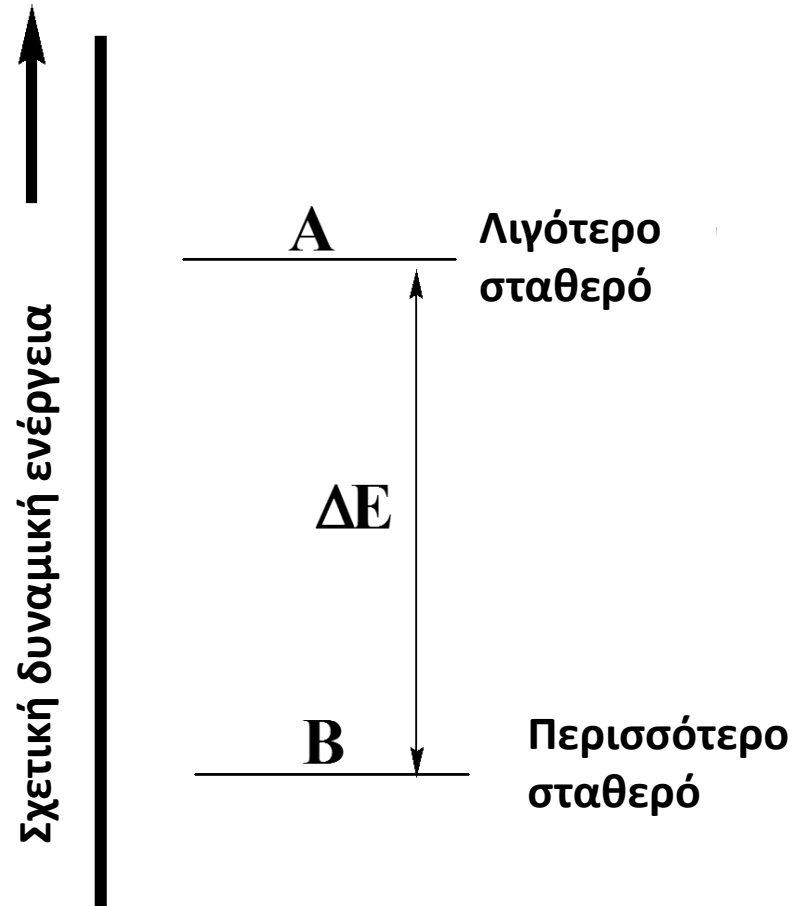
- Δυο μεγάλες κατηγορίες: Κινητική και δυναμική
 - Κινητική ενέργεια είναι η δυνατότητα παραγωγής έργου μέσω της κίνησης ενός σωματιδίου $KE=1/2mv^2$
 - όπου m η μάζα και v η ταχύτητα του σωματιδίου
 - Η δυναμική ενέργεια είναι αποθηκευμένη ενέργεια όπως για παράδειγμα η ενέργεια των χημικών δεσμών.
 - Η κινητική και η δυναμική ενέργεια μπορούν να εναλλάσσονται

Χημική Ενέργεια

- Η χημική ενέργεια είναι δυναμική ενέργεια.
- Μεγάλα ποσά δυναμικής ενέργειας είναι αποθηκευμένα στις ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις των ατόμων / μορίων, τους χημικούς δεσμούς και τις ενδομοριακές και διαμοριακές δυνάμεις

Σχετική δυναμική ενέργεια και σχετική σταθερότητα ενώσεων

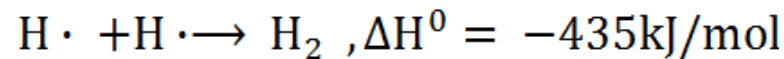
- Οι απόλυτες τιμές ενέργειας συνήθως δεν ενδιαφέρουν σε ένα χημικό σύστημα. Αντίθετα ιδιαίτερης σημασίας είναι οι σχετικές διαφορές δυναμικής ενέργειας διαφορετικών συστημάτων
- Με βάση το ενεργειακό διάγραμμα το σύστημα A είναι λιγότερο σταθερό από το σύστημα B λόγω της υψηλότερης δυναμικής ενέργειας που κατέχει



Δυναμική Ενέργεια και Ομοιοπολικοί Δεσμοί

- Η δυναμική ενέργεια που αποθηκεύεται σε χημικά συστήματα απελευθερώνεται συχνά ως θερμότητα στις αντιδράσεις.
- Η θερμότητα σχετίζεται με τη κίνηση των μορίων δηλαδή η δυναμική ενέργεια μετατρέπεται σε κινητική

Παράδειγμα : ο σχηματισμός H_2 από άτομα H



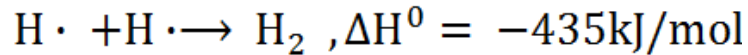
- Αυτή η αντίδραση απελευθερώνει 435 kJ/mol ενέργειας επειδή τα άτομα του υδρογόνου έχουν υψηλότερη δυναμική ενέργεια σε σχέση με το H_2
- Κατά το σχηματισμό του H_2 τα 435 kJ/mol απελευθερώνονται ως θερμότητα (κινητική ενέργεια).

Κανονικές Συνθήκες

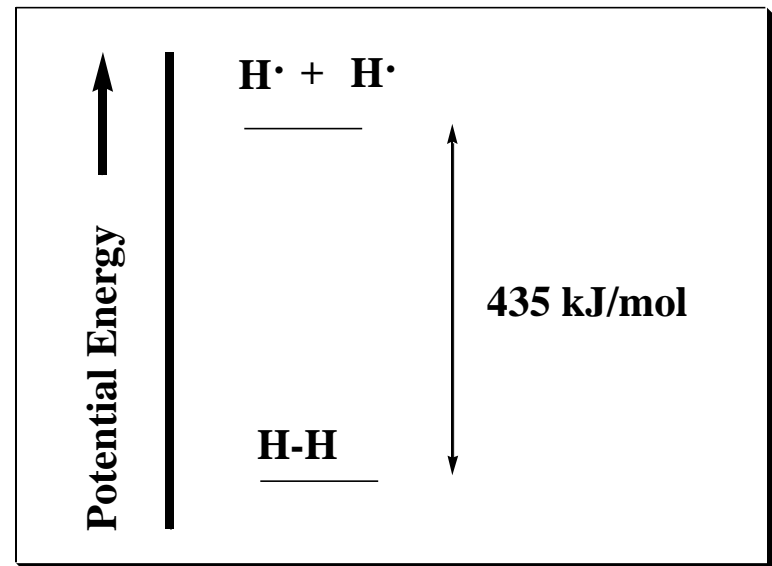
- Οι σχετικές δυναμικές ενέργειες των αντιδρώντων και των προϊόντων αντίδρασης δίνονται ως σχετικές μεταβολές της ενθαλπίας τους H . Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH ορίζεται ως η διαφορά της ενθαλπίας των προϊόντων από αυτήν των αντιδρώντων.
- Όταν η μεταβολή της ενθαλπίας δίνεται ως ΔH° , το σύμβολο $^\circ$ σημαίνει ότι η αντίδραση πραγματοποιείται σε κανονικές συνθήκες:
 - ✓ Κανονικές συνθήκες
 - ✓ Για αέριο πίεση 1 atm
 - ✓ Για δ/μα συγκέντρωση δ/μένης ουσίας 1 M
 - ✓ Για στερεό καθαρή ένωση

Επιπλέον Ορισμοί

- Μια αντίδραση που απελευθερώνει θερμότητα έχει αρνητικό ΔH° και καλείται εξώθερμη.



- Μια αντίδραση που απαιτεί θερμότητα έχει θετικό ΔH° και καλείται ενδόθερμη



Σχέση μεταξύ σταθερά ισορροπίας
και ελεύθερης ενέργειας Gibbs

Σταθερά Ισορροπίας και μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs

- Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG) υποδεικνύει αν μια αντίδραση είναι αυθόρμητη ή όχι, δηλαδή αν προχωρά χωρίς να απαιτείται έργο από το περιβάλλον.
 - ✓ Αν το **ΔG** είναι **αρνητικό**, η αντίδραση προχωράει **αυθόρμητα** προς την κατεύθυνση των προϊόντων
 - ✓ Αν το **ΔG** είναι **μηδέν**, η αντίδραση είναι σε **ισορροπία**
 - ✓ Αν το **ΔG** είναι **θετικό**, η αντίδραση **δεν προχωρά** προς την κατεύθυνση των προϊόντων **χωρίς τη προσθήκη ενέργειας** από το περιβάλλον.

Η συνάρτηση Gibbs

- Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G) συνδέεται με τα θερμοδυναμικά μεγέθη ενθαλπία H και εντροπία S , μέσω της σχέσης

$$G = -TS$$

- η μεταβολή της ενέργειας Gibbs (ΔG) μέσω της σχέσης

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

- ο συμβολισμός ΔG^0 αντιστοιχεί σε ΚΣ

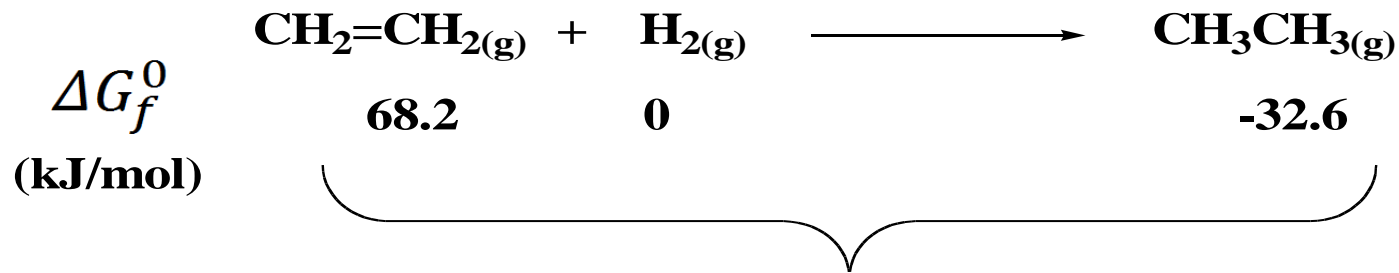
Ελεύθερη Ενέργεια σχηματισμού ΔG°_f

- Η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού ΔG°_f μιας ένωσης είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με το σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα επι μέρους στοιχεία της, με όλα τα προϊόντα και τα αντιδρώντα σε ΚΣ.
- Αντίστοιχα η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για μια χημική αντίδραση ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ των **ενεργειών σχηματισμού** των προϊόντων από τα αντιδρώντα.

$$\Delta G^{\circ} = \sum [n\Delta G^{\circ}_f]_{\text{products}} - \sum [m\Delta G^{\circ}_f]_{\text{reactants}}$$

- Όπου n και m τα moles των προϊόντων και των αντιδρώντων αντίστοιχα.

Παράδειγμα: Υδρογόνωση του αιθενίου προς αιθάνιο



Οι τιμές του ΔG_f^0 λαμβάνονται συνήθως από βάσεις δεδομένων

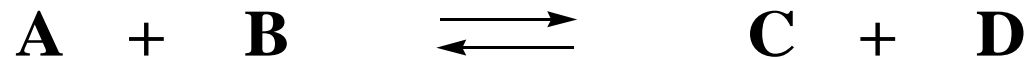
$$\Delta G^0 = \sum [n\Delta G_f^0]_{\text{products}} - \sum [m\Delta G_f^0]_{\text{reactants}}$$

$$\Delta G^0 = \left(-32.6 \text{ kJ/mol} \right) - \left(68.2 \text{ kJ/mol} + 0 \text{ kJ/mol} \right) \Rightarrow \Delta G^0 = -100.8 \text{ kJ/mol}$$

Αφού η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι αρνητική, η υδρογόνωση συμβαίνει αυθόρμητα. Εάν το ΔG^0 είναι περισσότερο αρνητικό από -3 kcal/mol (-12.5 kJ/mol) η αντίδραση προχωράει ποσοτικά δηλαδή περισσότερο από το 99 % των αντιδρώντων μετατρέπονται σε προϊόντα στην ισορροπία

Σταθερά Ισορροπίας και μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs

- Οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις δε λαμβάνουν χώρα υπό ΚΣ. Για μια τέτοια αντίδραση :



- Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG είναι

$$\Delta G = \Delta G^0 + \underbrace{2.303RT \log (Q)}_{\text{Διόρθωση για μη ΚΣ}}$$

Σταθερά Ισορροπίας και μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs

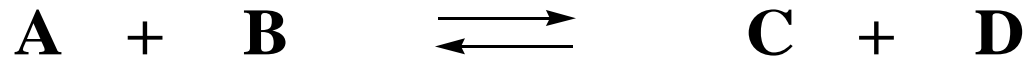
- Όπου Q είναι το πηλίκο των συγκεντρώσεων των προϊόντων προς τα αντιδρώντα:

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

- Σημείωση: Υπό ΚΣ $[A]=[B]=[C]=[D]=1$ M και $Q=1$. $\text{Log}Q=0$ και $\Delta G=\Delta G^\circ$

Ανάλυση της συνάρτησης Gibbs

- Έστω η αντίδραση:



- η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG είναι :

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2.303RT \log \left(\frac{[C][D]}{[A][B]} \right)$$

- ✓ Στην αρχή η συγκέντρωση των C, D είναι πολύ μικρή και το $Q \ll 1$. Ο όρος $2.3RT \log Q$ είναι αρνητικός και ενισχύει τη μετατόπιση της αντίδρασης προς τη μεριά των προϊόντων
- ✓ Όσο προχωράει η αντίδραση, συγκέντρωση των C, D μεγαλώνει και κάποια στιγμή το $Q > 1$. Ο όρος $2.3RT \log Q$ γίνεται θετικός και δεν ευνοεί πλέον τη μετατόπιση της αντίδρασης προς τα δεξιά
- ✓ Όταν το $\Delta G = 0$ η αντίδραση είναι σε ισορροπία και δεν υπάρχει κινητήριο δύναμη ούτε προς τη πλευρά των προϊόντων ούτε προς αυτή των αντιδρώντων.

Στην ισορροπία

Όταν $\Delta G = 0$

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + 2.303RT \log \left(\frac{[C][D]}{[A][B]} \right)$$

$$\Delta G^0 = -2.303RT \log(Q) = -2.303RT \log(K_{eq})$$

Όπου: $K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$ η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης

$$K_{eq} = 10^{-\Delta G^0 / 2.303RT} = e^{-\Delta G^0 / RT}$$

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^0 / RT}$$

- Η συνάρτηση αυτή μας δίνει να καταλάβουμε ότι πολύ μικρές μεταβολές στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs (~ 6 kcal/mol) μεταβάλλουν αντιδράσεις από αυθόρμητες σε μη αυθόρμητες σε θερμοκρασίες δωματίου.

Στους 298 K	
ΔG^0 (cal)	K_{eq}
-3000	161
-1000	5.4
1000	0.18
3000	0.0062

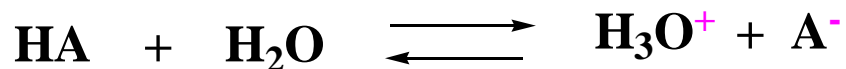
Οξύτητα καρβοξυλικών οξέων

Καρβοξυλικά οξέα και αλκοόλες

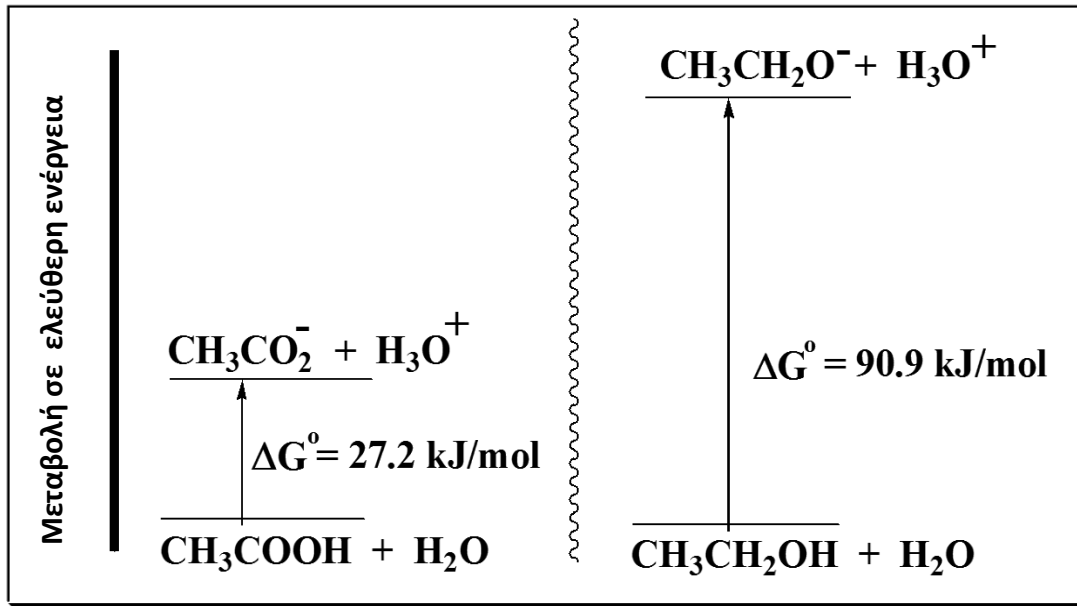
- Τα καρβοξυλικά οξέα είναι ισχυρότερα οξέα από τις αλκοόλες

$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Οξικό οξύ	Αιθανόλη
$K_a = 1.78 \times 10^{-5}$	$K_a = 1.0 \times 10^{-16}$
$\text{p}K_a = 4.75$	$\text{p}K_a = 16$
$\Delta G^\circ = 27.2 \text{ kJ/mol}$	$\Delta G^\circ = 90.9 \text{ kJ/mol}$

- Οι τιμές του ΔG° υπολογίζονται από τις τιμές του K_a που αντιστοιχούν στην ισορροπία :



Διαγράμματα Ελεύθερης Ενέργειας

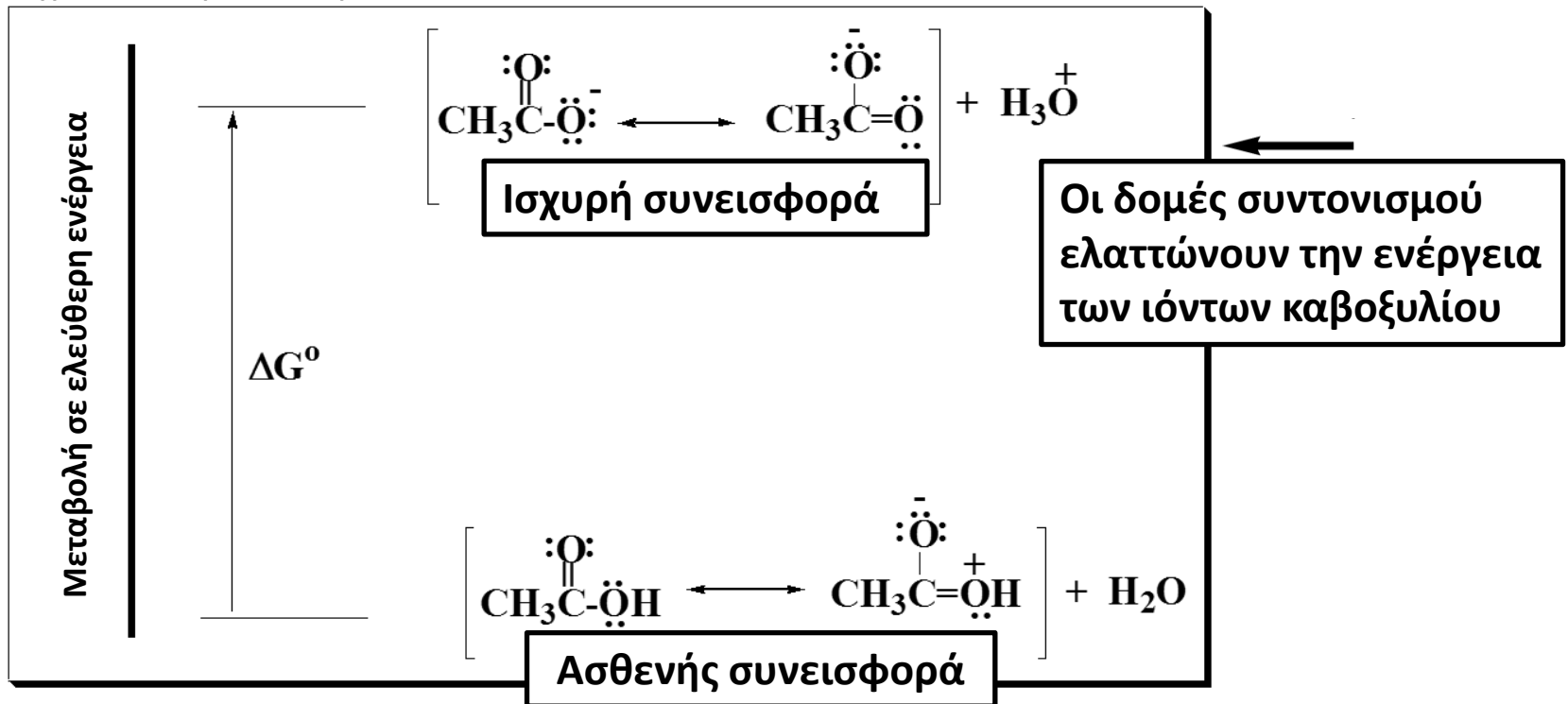


Οι τιμές του ΔG° υποδεικνύουν ότι ο ιονισμός του οξικού οξέα ευνοείται ενεργειακά σε σχέση με τον ιονισμό της αλκοόλης. Και στις δυο περιπτώσεις η αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη ($\Delta G^\circ > 0$).

Το ανιόν που σχηματίζεται από την αιθανόλη είναι σε πολύ υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με το ανιόν που σχηματίζεται από το ανιόν του οξικού οξέος. Αυτή η διαφορά ερμηνεύεται τόσο από τη θεωρία συντονισμού όσο και από το επαγωγικό φαινόμενο.

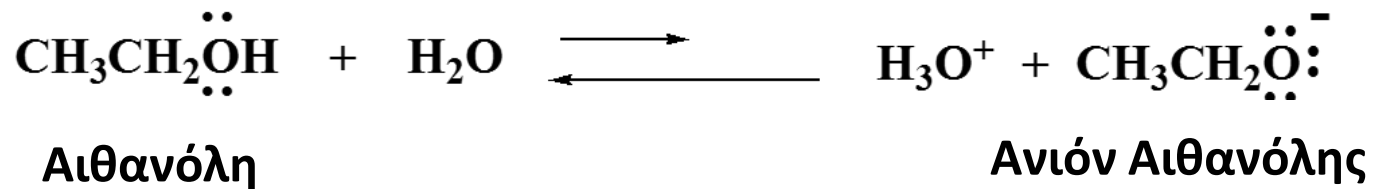
Ερμηνεία σχετικής οξύτητας αιθανόλης – οξικού οξέος

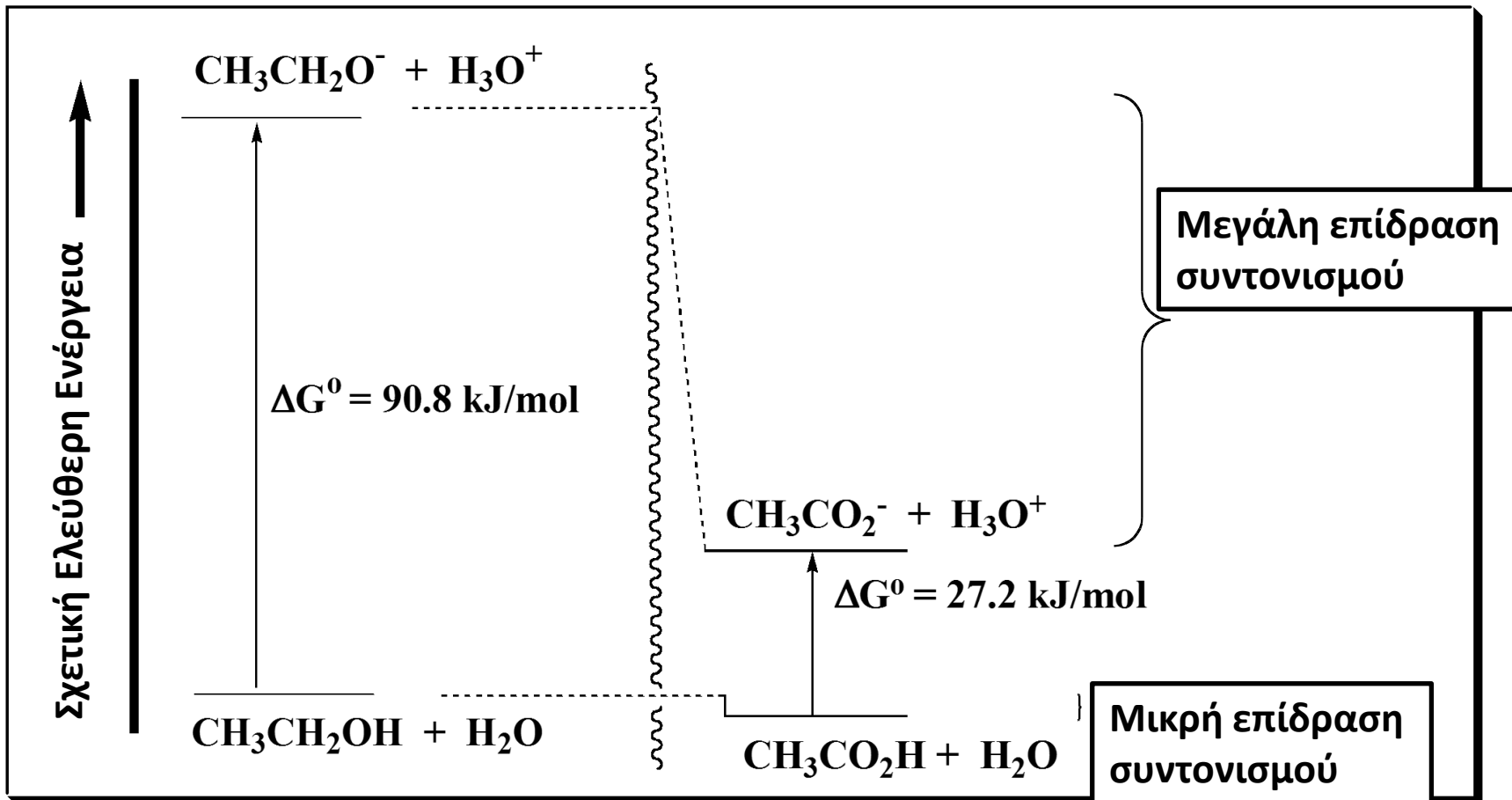
Οι δομές συντονισμού ευνοούν την οξύτητα των καρβοξυλικών οξέων. Οι δομές συντονισμού σταθεροποιούν τόσο τα αντιδρώντα όσα και τα προϊόντα. Ωστόσο, η επίδραση της σταθεροποίησης λόγω συντονισμού είναι πολύ πιο σημαντική στα προϊόντα (ανιόντα)



Συντονισμός στον ιονισμό της αιθανόλης ?

Ο συντονισμός ΔΕΝ συνεισφέρει ιδιαίτερα στη σταθεροποίηση του ανιόντος της αιθανόλης γιατί το αρνητικό φορτίο είναι εντοπισμένο στο ένα άτομο του οξυγόνου





Κάθε παράμετρος που σταθεροποιεί τα προϊόντα περισσότερο από ότι τα αντιδρώντα ελαττώνει το ΔG° και ευνοεί την αντίδραση

Επαγωγικό φαινόμενο

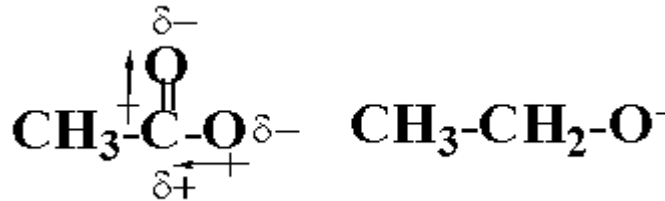
- Το επαγωγικό φαινόμενο πρέπει να εξετάζεται και για τα αντιδρώντα και για τα προϊόντα.
- Τόσο τα καρβοξυλικά οξέα όσο και οι αλκοόλες έχουν κοινό τον πολικό δεσμό O-H



- Η παρουσία της καρβonyλομάδας C=O στο καρβοξυλικό οξύ ενισχύει την πόλωση των ηλεκτρονίων οδηγώντας σε περισσότερο ηλεκτροθετικό H.
- Το περισσότερο ηλεκτροθετικό H στα καρβοξυλικά οξέα είναι πιο δραστικό στο σχηματισμό βάσεων.

Επαγωγικά φαινόμενα και σταθεροποίηση των ανιόντων

- Ενώ το αρνητικό φορτίο στο ιόν του αιθοξειδίου είναι εντοπισμένο στο 1 O, στο οξικό ανιόν κατανέμεται μεταξύ των δύο O.

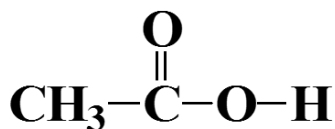


Περισσότερο σταθερό
Ασθενέστερη Βάση

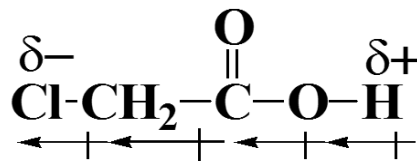
Λιγότερο σταθερό
Ισχυρότερη Βάση

Επαγωγικά φαινόμενα και σταθεροποίηση των ανιόντων

- Όταν αλογόνα αντικαταστήσουν H στα καρβοξυλικά οξέα, όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτραρνητικότητα του αλογόνου τόσο μεγαλύτερη και η αύξηση της οξύτητας λόγω του επαγωγικού φαινομένου



$$\text{pK}_a = 4.75$$



$$\text{pK}_a = 2.86$$

- Το καθαρό αποτέλεσμα της αντικατάστασης ενός υδρογόνου με π.χ χλώριο στο οξικό οξύ είναι η ενίσχυση της ηλεκτροθετικότητάς του H

Κουίζ

Επιλέξτε μεταξύ των παρακάτω ζευγών το ισχυρότερο καρβοξυλικό οξύ και εξηγήστε την επιλογή σας



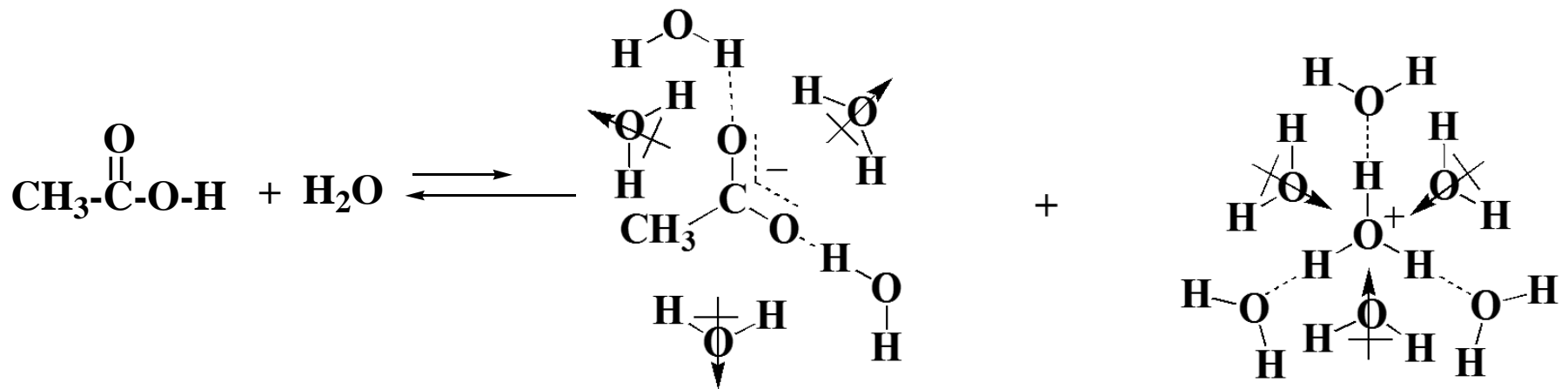
Η επίδραση του διαλύτη στην
οξύτητα οργανικών ενώσεων

Επίδραση διαλύτη στην οξύτητα

- Τα περισσότερα οξέα είναι ασθενέστερα στην αέρια φάση όπου δεν υπάρχει διαλύτης να σταθεροποιεί τα ιόντα που παράγονται
- Η σταθεροποίηση των ιόντων μέσω της αλληλεπίδρασης ιόντος – διπόλου λαμβάνει τιμές εκατοντάδων kcal/mol.

Επίδραση διαλύτη στην οξύτητα

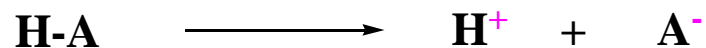
- Όταν το οξικό οξύ ιονίζεται στο νερό, τόσο το καρβοξυλικό ανιόν όσο και το οξόνιο σταθεροποιούνται από το διαλύτη (νερό) που είναι ισε περίσσεια



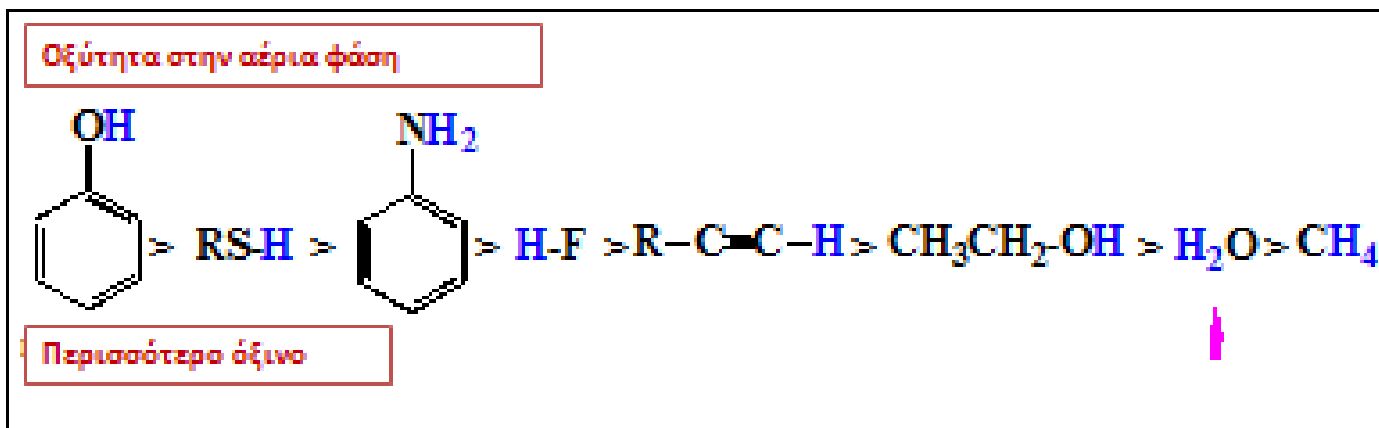
- Η διάλυση είναι ένας συνδυασμός δεσμών υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις ιόντων διπόλου

Οξύτητα στην αέρια φάση

- Οι οξυότητες πολλών ενώσεων στην αέρια φάση έχουν μετρηθεί



- Η οξύτητα στην αέρια φάση είναι πολύ διαφορετική από ότι η οξύτητα σε υδατικό διάλυμα

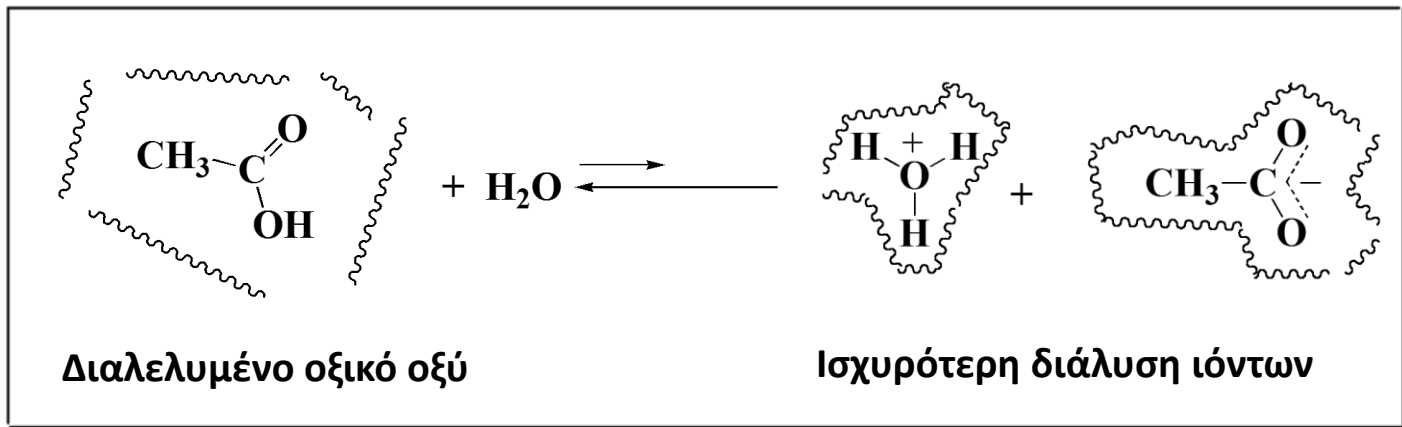


Οξύτητα στην αέρια φάση

- Επειδή η δημιουργία και ο διαχωρισμός φορτίων είναι εξαιρετικά ενεργοβόρες διεργασίες, κάθε παράγοντας που σταθεροποιεί τα ιόντα θα ελαττώνει την ενεργειακή απαίτηση.
- Απουσία διαλύτη, η δομή και η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ενώσεων καθορίζει τη σειρά οξύτητας.
- Η παρουσία πολωμένων ατόμων και ομάδων ενισχύουν την οξύτητα επειδή μπορούν ευκολότερα να κατανεύμουν το φορτίο σταθεροποιώντας τα ιόντα

Οξύτητα στο νερό

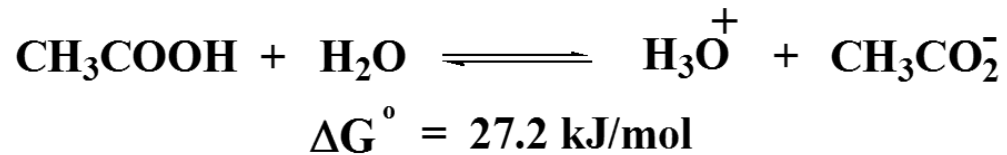
- Το νερό είναι διαλύτης με ικανότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλου – ιόντος με τα ιόντα. Για παράδειγμα, στο υδατικό δ/μα οξικού οξέος, τα μόρια του νερού αλληλεπιδρούν με τη διαλυμένη ουσία και τα προϊόντα της διάλυσης.



- Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλύτη – διαλυμένων μορίων ελαττώνουν την αταξία και κατά συνέπεια ελαττώνει την εντροπία. Κατά τη διάλυση του οξικού οξέος στο νερό η εντροπία ελαττώνεται και το $\Delta S < 0$

Θερμοδυναμικές Παράμετροι

- Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για την αντίδραση



- περιέχει ενθαλπικούς και εντροπικούς όρους. Η διαλυτοποίηση οδηγεί πάντα σε αρνητική μεταβολή της εντροπίας και ουσιαστικά θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ΔG° δηλαδή δεν ευνοεί την μετατόπιση της αντίδρασης προς τα δεξιά

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

- Το αν τελικά η διάλυση θα προχωρήσει αυθόρμητα εξαρτάται από τις μεταβολές στην ενθαλπία, οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται από την ισχύ των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων και των μορίων του νερού.

Σύγκριση οξύτητας οξικού οξέος και χλώρο-οξικού οξέος

- Η υψηλότερη οξύτητα του χλωρο-οξικού οξέος σε σχέση με το οξικό οξύ ερμηνεύεται με βάση το επαγωγικό φαινόμενο. Τα αντίστοιχα θερμοδυναμικά δεδομένα δίνονται στο πίνακα

Acid	pK _a	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K mol)	$-T\Delta S^\circ$ (kJ/mol) (at 298 K)
CH ₃ COOH	4.75	+27.2	-0.4	-92.5	+27.6
ClCH ₂ COOH	2.86	+16.3	-4.6	-70.3	+20.9

Σύγκριση οξύτητας οξικού οξέος και χλώρο-οξικού οξέος

- Η υψηλότερη οξύτητα του χλωρο-οξικού οξέος είναι το αποτέλεσμα της περισσότερο ευνοϊκής μεταβολής της ενθαλπίας $\Delta H^\circ = -4.6 \text{ kJ/mol}$ και της λιγότερο θετικής συνεισφοράς του όρου της εντροπίας κατά 6.7 kJ/mol σε σχέση με το οξικό οξύ
 - ✓ Η μεταβολή στην ενθαλπία εκφράζει: Το ηλεκτραρνητικό χλώριο σταθεροποιεί το ανιόν (περισσότερο ευνοϊκό ΔH°)
 - ✓ Η μεταβολή στην εντροπία εκφράζει: Η αλληλεπίδραση μεταξύ του ανιόντος του χλωροκαρβοξυλίου με το νερό είναι λιγότερο ισχυρή σε σχέση με αυτήν με το ανιόν του καρβοξυλίου (λιγότερο αρνητική τιμή του ΔS)

Τέλος ενότητας

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών, . Επίκουρος καθηγητής Ελευθέριος Αμανατίδης, «Οργανική Χημεία». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2116/>



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.