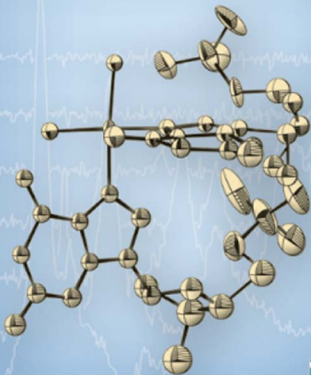


ΠΕΡΙΚΛΗΣ ΑΚΡΙΒΟΣ

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ



Κάθε γνήσιο αντίτυπο υπογράφεται από τον συγγραφέα

ISBN 960-431-933-7

© Copyright: Περικλής Ακρίβος, Εκδόσεις Ζήτη, Σεπτέμβριος 2004, Θεσσαλονίκη

Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του Ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη και συγγραφέα κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.



Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαίας

Τ.Θ. 4171 • Περαία Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19

Τηλ.: 23920 72.222 (6 γραμ.) - Fax: 23920 72.229

e-mail: info@ziti.gr

Βιβλιοπωλείο

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη

Τηλ. 2310 203.720, Fax 2310 211.305

e-mail: sales@ziti.gr

www.ziti.gr

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	7
----------------	---

Μέρος Α Προαπαιτούμενα

1. Στοιχεία θερμοδυναμικής.....	13
1.1 Εσωτερική ενέργεια και ενθαλπία.....	14
1.2 Νόμος του Έξ	17
1.3 Εντροπία	18
1.4 Ελεύθερη Ενέργεια.....	20
2. Στοιχεία χημικής κινητικής	25
2.1 Αμφίδρομες αντιδράσεις	27
2.3 Ελεύθερη ενέργεια και σταθερά ισορροπίας.....	29
2.4 Μελέτη του μηχανισμού των αντιδράσεων.....	30
3. Περιγραφή του ατόμου και του χημικού δεσμού	33
3.1 Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων	33
3.2 Περιγραφή του χημικού δεσμού.....	40

Μέρος Β Συναπαιτούμενα

4. Στοιχεία μοριακής συμμετρίας	51
4.1 Μερικές μαθηματικές έννοιες	51
4.2 Πίνακας πολλαπλασιασμού ομάδας.....	52
5. Βασικές αρχές φασματοσκοπίας.....	63

Μέρος Γ Στοιχεία για τις Ενώσεων Συναρμογής

6. Ορισμοί	77
7. Γενικές ιδιότητες μετάλλων	85
7.1 Τα μεταβατικά στοιχεία.....	85
7.2 Τα μέταλλα του τομέα s	89
7.3 Τα μέταλλα του τομέα p.....	91
8. Κατάταξη των ενώσεων συναρμογής	93
8.1 Κατάταξη σύμφωνα με τον αριθμό συναρμογής.....	93
8.2 Κατάταξη κατά γεωμετρία πολυέδρου.....	96
8.3 Κατάταξη κατά κατηγορία δοτών	97
8.4 Ισομέρεια στις ενώσεις συναρμογής	100
8.4.1 Στερεοϊσομέρεια.....	100
8.4.2 Ισομέρεια δομής.....	102
8.5 Ομάδες ενώσεων συναρμογής.....	104
8.5.1 Αλογονούχα σύμπλοκα	104
8.5.2 Υδατο σύμπλοκα (aquo complexes).....	106
8.5.3 Υδρίδο σύμπλοκα.....	108
8.5.4 Σύμπλοκα του διοξυγόνου (O ₂) και του διαζώτου (N ₂).....	109
8.5.5 Καρβονυλο σύμπλοκα.....	111
8.5.6 Νιτροζυλο σύμπλοκα	115
8.5.7 Οργανομεταλλικά σύμπλοκα	116
8.5.8 Διάφορες άλλες κατηγορίες συμπλόκων.....	122
9. Ονοματολογία ενώσεων συναρμογής	127
10. Θεωρίες για το δεσμό στις ενώσεις συναρμογής	137
10.1 Ιστορικά στοιχεία	137
10.2 Οι σύγχρονες θεωρίες για τις ενώσεις συναρμογής	139
10.2.1 Θεωρία του δεσμού σθένους (Valence Bond Theory)	139
10.2.2 Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbital Theory).....	143
10.2.3 Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου (Crystal Field Theory)	147
10.2.4 Θεωρία του Πεδίου των Δοτών (Ligand Field Theory).....	154
Ο π-δεσμός στις ενώσεις συναρμογής.....	154
Εκτίμηση της ηλεκτρονιακής δομής των συμπλόκων.....	157

α. Περίπτωση ασθενούς πεδίου	157
β. Περίπτωση ισχυρού πεδίου.....	161
γ. Περίπτωση ενδιάμεσου πεδίου	163
11. Σύνθεση ενώσεων συναρμογής	167
11.1 Αντιδράσεις προσθήκης	167
11.2 Αντιδράσεις Διάσπασης	169
11.3 Αντιδράσεις Οξειδοαναγωγής.....	170
11.4 Αντιδράσεις Αντικατάστασης	171
11.5 Σταθερότητα των ενώσεων συναρμογής.....	173
12. Αντιδράσεις ενώσεων συναρμογής.....	183
12.1 Αντιδράσεις στο μεταλλικό κέντρο.....	186
Οξείδωση – αναγωγή εξωτερικής σφαίρας	186
Μεταβολή του αριθμού συναρμογής χωρίς οξειδοαναγωγή	187
Οξειδωτική προσθήκη και αναγωγική απόσπαση.....	189
12.2 Αντιδράσεις στους συναρμοσμένους δότες.....	191
Αντιδράσεις υδρόλυσης.....	191
Πυρηνόφιλες – Ηλεκτρονιόφιλες προσβολές.....	192
Πυρηνόφιλη συμπεριφορά του δότη	193
Ηλεκτρονιόφιλη συμπεριφορά του δότη	194
Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	196
Αντιδράσεις υποκατάστασης στον συναρμοσμένο δότη.....	196
12.3 Αντιδράσεις στο σύμπλοκο	201
Μεταβολή στερεοχημείας	201
Παρεμβολή του εισερχόμενου δότη.....	203
Αντιδράσεις αντικατάστασης των δοτών	204
Τα σύμπλοκα ως δότες	210
13. Μελέτη και ταυτοποίηση των ενώσεων συναρμογής	211
13.1 Δονητική φασματοσκοπία	211
13.1.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου	213
13.1.2 Φασματοσκοπία Raman	220
13.2 Ηλεκτρονική φασματοσκοπία	222
13.2.1 Σύζευξη δονητικών – ηλεκτρονικών καταστάσεων.....	227
13.2.2 Το φαινόμενο Γιαν - Τέλερ	228
13.2.3 Η σύζευξη τροχιάς – σπιν	230
13.2.4 Η αποτίμηση ενός ηλεκτρονικού φάσματος	231
13.3 Άλλες φασματοσκοπικές μέθοδοι	235

13.3.1	Φασματοσκοπία Mossbauer	235
13.3.2	Φασματοσκοπία ακτίνων Χ.....	239
	α Περίθλαση ακτίνων Χ	240
	β Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία.....	244
13.4	Μαγνητικές μετρήσεις.....	246
13.4.1	Μαγνητική επιδεκτικότητα	246
13.4.2	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός.....	251
13.4.3	Ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός.....	258
13.5	Άλλες μέθοδοι	262
14.	Μελέτη αντιδράσεων των ενώσεων συναρμογής	265
15.	Οι ενώσεις συναρμογής στη ζωή μας	277
15.1	Τα ένζυμα	277
15.2	Αγωγοί και ημιαγωγοί	281
15.3	Μαγνητικά υλικά.....	286
15.4	Καταλύτες.....	289
15.5	Φαρμακευτική	292
15.6	Οργανική σύνθεση	295
	<i>Βιβλιογραφία</i>	<i>301</i>
	Παράρτημα	
Π-1	Κατάλογος ονομάτων και σύντομα βιογραφικά στοιχεία.....	303
Π-2	Υπολογισμός της μαγνητικής επιδεκτικότητας.....	309
Π-3	Υπολογισμός παραμέτρων B και Dq από φασματοσκοπικά δεδομένα	310
Π-4	Στοιχεία για τις ενώσεις συναρμογής των λανθανίδων και ακτινίδων	312
	<i>Ευρετήριο Όρων.....</i>	<i>317</i>

Εισαγωγή

Μέσα από τον κορμό των Φυσικών επιστημών “σχηματοποιήθηκαν” και στην συνέχεια “αποσπάστηκαν” οι σύγχρονες επιστήμες (Φυσική, Χημεία, Γεωλογία, Βιολογία) και καθεμία τους αναπτύχθηκε είτε σε συνεργασία είτε σε αντιδιαστολή με τις υπόλοιπες για να σχηματίσουν ένα ευρύ φάσμα ερευνητικών αντικειμένων και δραστηριοτήτων, οι οποίες απαιτήθηκε κάποια στιγμή να αναδιοργανωθούν και να “τακτοποιηθούν”. Στην περίπτωση της Χημείας η αναδιοργάνωση ήταν προφανής εξ αρχής αφού οι μεν κανόνες και νόμοι και οι διάφορες σχέσεις που συνδέουν τις χημικές ενώσεις μεταξύ τους και οι οποίες προσδιορίζουν την πορεία των χημικών αντιδράσεων ήταν παρόντες εξ αρχής, η συστηματική όμως παρατήρηση και καταγραφή τους καθώς και η συνειδητή χρήση τους ήρθε με σχετική αργοπορία, όταν ο περιβάλλον κόσμος μπορούσε να διακριθεί στον έμβιο και τον άβιο. Η Χημεία των οργανισμών χαρακτηρίστηκε ως **Οργανική** και κατ’ αντιδιαστολήν το υπόλοιπο τμήμα της επιστήμης ονομάστηκε **Ανόργανη**. Το αρχικό αντικείμενο λοιπόν της Ανόργανης Χημείας ήταν η μελέτη των ουσιών οι οποίες υποτίθεται ότι δεν απαντούν στους εμβίους οργανισμούς ή πάντως δεν σχετίζονται με την ύπαρξη και την ανάπτυξή τους και ως τέτοιο εντοπιζόταν κυρίως στα μέταλλα και τις απλές ενώσεις τους.

Τα μέταλλα, ως καθαρά ή ως κράματα, έπαιξαν αποφασιστικό ρόλο στην διαμόρφωση της ιστορίας του ανθρώπου. Είναι γνωστή και πανδήμως αποδεκτή η σχέση του Χαλκού, κυρίως με την μορφή κραμάτων του με Ψευδάργυρο ή Κασσίτερο, στην διαμόρφωση της “αυγής” του σύγχρονου πολιτισμού με την απομόνωση και εκτενή του χρήση για μια περίοδο την οποία και οι ιστορικοί και οι ανθρωπολόγοι χαρακτηρίζουν ως περίοδο του ορειχάλκου (ο όρος “εποχή του χαλκού” όπως είναι γνωστός στην Ελλάδα είναι εσφαλμένος επειδή δεν αποδίδει ούτε την πραγματικότητα ούτε την κατά λέξιν μετάφραση του Λατινικού όρου bronze age). Η επόμενη σημαντική διαφοροποίηση του πολιτισμού, τουλάχιστον όπως αυτός είναι γνωστός, διερευνημένος και παραδομένος για την λεκάνη της Μεσογείου, εξαρτήθηκε στην συνέχεια από την ανάπτυξη της χύτευσης του Σι-

δήρου και την διάδοση της χρήσης του, ενώ ο σύγχρονος άνθρωπος εξαρτήθηκε καταρχήν από τα κράματα του Σιδήρου (χάλυβες) για την ανάπτυξη της σύγχρονης τεχνολογίας καθώς και από άλλα πιο ελαφριά μέταλλα όπως Αργίλλιο και Τιτάνιο για την εξέλιξη των επικοινωνιών του (σκάφη πλοίων και αεροπλάνων) και Αρσενικό και Πυρίτιο για την υποστήριξη της ποιότητας ζωής του (ημιαγωγοί, τσιπ υπολογιστών), ενώ δεν είναι άγνωστα και παραδείγματα μετάλλων τα οποία συνέτειναν στην κατάπτωση πολιτισμών όπως κατηγορείται ο Μόλυβδος και η χρήση του στις αποχετεύσεις της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας.

Στην περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης και ακολούθως, αρκετές ανόργανες ουσίες αποτελούσαν εκτός από πηγή εσόδων και βασικές πρώτες ύλες για την συντήρηση και εξέλιξη της ποιότητας ζωής και ως εκ τούτου επείχαν θέση δείκτη της ισχύος όσων τις κατείχαν ή τις παρασκεύαζαν. Τέτοιες ουσίες είναι κυρίως το θειικό και το νιτρικό οξύ, η αμμωνία και η σόδα. Ωστόσο η ανάγκη για την παρασκευή υλικών συμβατών με τις νέες ανάγκες του συνεχώς “βελτιούμενου” βιωτικού επιπέδου οδήγησαν στην υποχρέωση της χημικής βιομηχανίας να οργανώσει σε πιο αποτελεσματική βάση τις διαδικασίες της καθώς και την έρευνα να στοχεύσει στην σύνθεση νέων σύνθετων υλικών. Οι διαδοχικές ενεργειακές κρίσεις που πέρασαν καθώς και οι πολύ σοβαρότερες και ίσως μη αναστρέψιμες οι οποίες προβλέπονται για το μέλλον, αναγκάζουν τις βιομηχανίες να ερευνούν για διαδικασίες παραγωγής οι οποίες θα μειώνουν εκτός από το κόστος και τις ενεργειακές απαιτήσεις, κάτι το οποίο δίνει νέα ώθηση στην έρευνα για την **κατάλυση**, όπου τον κύριο ρόλο παίζουν περίπλοκα συστήματα με κεντρικό σημείο αναφοράς την ύπαρξη ενός ή περισσότερων μεταλλικών κέντρων καθώς και οι δομικές και ηλεκτρονιακές μεταβολές που συμβαίνουν στην γειτονιά τους κατά την πορεία των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται.

Έχει διαπιστωθεί ακόμη η ουσιαστική συμβολή της ύπαρξης και της σημασίας των αντίστοιχων δομικών και ηλεκτρονιακών μεταβολών στα μεταλλικά κέντρα τα οποία ανιχνεύθηκαν σε πολλές περιπτώσεις στα λεγόμενα ενεργά κέντρα των ενζύμων τα οποία θεωρούνται υπεύθυνα για το σύνολο σχεδόν των βιολογικών δράσεων. Τα ένζυμα αυτά, εκτός των άλλων, “υποφέρουν” από την έλλειψη των απειροελάχιστων ποσοτήτων των μετάλλων (ιχνοστοιχεία) τα οποία είναι απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία του οργανισμού παρόλο που αυτό αρχικώς είχε παραβλεφθεί εξαιτίας πιθανότατα του μεγάλου μοριακού βάρους των ενζύμων, στο οποίο η συμμετοχή του μεταλλικού κέντρου είναι μικρότερη από 0,1%. Έτσι, τα μέταλλα “επανήλθαν” και εντός των οργανισμών όπως έδειξαν οι μελέτες της **Βιοχημείας** η οποία σταδιακά “κατέλαβε” το αρχικό αντικείμενο της Οργανικής οδηγώντας την “καθαρή” Οργανική Χημεία στην κατεύθυνση περισσότερο της τεχνολογίας αλλά και στην διαμόρφωση της ζωής ειδικότερα των ανθρώπων.

Η διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών τέλος, είναι μια από τις διαδικασίες

οι οποίες συμβαίνουν αυθορμήτως στην περίπτωση των περισσοτέρων μετάλλων και απαιτεί τεράστιες δαπάνες για την καταπολέμηση ή την αποφυγή της. Στο αντικείμενο αυτό φάνηκε ότι η αντίδραση του μετάλλου με κάποιο οργανικό μόριο και ο σχηματισμός μιας “οργανομεταλλικής” ένωσης αποτελεί αρκετές φορές το αποτελεσματικότερο μέτρο προστασίας, συνήθως δε το πιο οικονομικό και πρακτικό σε σχέση με την ηλεκτρολυτική ή άλλου τύπου απόθεση ενός άλλου μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια που μπορεί να υποστεί οξείδωση καθώς και από την ανοδική προστασία, η οποία πάντως συνεπάγεται την ύπαρξη μιας ποσότητας μετάλλου με την μορφή του “θυσιαζομένου” ηλεκτροδίου.

Με την έννοια αυτή, η **Οργανομεταλλική** Χημεία έρχεται να γεφυρώσει τα αντικείμενα της Οργανικής και της Ανόργανης και αποτελεί είτε υποσύνολο είτε υπερσύνολο (αναλόγως του τρόπο θεώρησής της) της Χημείας των μεταλλικών ιόντων όταν βρίσκονται σε περιβάλλον όπου έχουν σχηματίσει δεσμούς με χημικά είδη τα οποία δεν είναι μέταλλα. Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται **ενώσεις συναρμογής** ή **σύμπλοκες ενώσεις** και παρουσιάζουν τυπικές ομοιότητες και διαφορές σε σχέση με τις γνωστές απλές οργανικές ενώσεις καθώς και τις απλές ανόργανες ενώσεις των μη μεταλλικών στοιχείων. Όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες εμφανίζουν ένα εξαιρετικώς μεγάλο φάσμα το οποίο τις καθιστά ουσιαστικώς γέφυρα μεταξύ των τυπικών οργανικών ενώσεων και των καθαρών μετάλλων. Η χημική τους συμπεριφορά εμφανίζει επίσης σημαντικές διακυμάνσεις ενώ υπάρχουν χαρακτηριστικές ομοιότητες και διαφορές από την χημεία των στοιχείων στις απλές τους ενώσεις. Για παράδειγμα, το υδρογόνο στις τυπικές οργανικές ενώσεις βρίσκεται ομοιοπολικώς συνδεδεμένο με τα άλλα άτομα ενώ στα οξέα μπορεί να απαντά και ως κατιόν, ενώ στις περισσότερες από τις ενώσεις των μετάλλων απαντά με την μορφή του υδριδίου. Ακόμη, τα κεντρικά άτομα στις ενώσεις των στοιχείων των κυρίων ομάδων σπανίως σχηματίζουν περισσότερους από 4 ομοιοπολικούς δεσμούς ενώ στην περίπτωση των ενώσεων συναρμογής ο σχηματισμός 5 ή 6 δεσμών είναι ο κανόνας. Ακόμη, παρατηρείται μια δυνατότητα των ενώσεων συναρμογής να εμφανίζουν πολλαπλούς δεσμούς μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων οι οποίοι ξεπερνούν και τους 4 (π.χ. περιπτώσεις Οσμίου και Ρουθηνίου) ενώ στις ενώσεις των στοιχείων των κυρίων ομάδων ο αριθμός 3 είναι ο μέγιστος δυνατός (π.χ. $C \equiv C$, $N \equiv N$).

Ο κύριος όγκος των μεταλλικών στοιχείων βρίσκεται στο μέσον του πίνακα περιοδικότητας των στοιχείων, ή στον τομέα d όπως συχνά αναφέρεται για να φανερώνεται η συμμετοχή των d τροχιακών σθένους των στοιχείων στον σχηματισμό των χημικών δεσμών τους. Τα στοιχεία του τομέα s δηλαδή των ομάδων οι οποίες είναι γνωστές ως αλκάλια και αλκαλικές γαίες χαρακτηρίζονται συνήθως από τον σχηματισμό ιοντικών ενώσεων ενώ από τα στοιχεία του τομέα p λίγα μόνον έχουν σαφή μεταλλικό χαρακτήρα ενώ μερικά χαρακτηρίζονται ως μεταλ-

λοιειδή. Τα στοιχεία του τομέα f έχουν σαφή μεταλλικό χαρακτήρα αλλά η ραδιενεργός φύση των ακτινίδων έχει αποτρέψει την εκτενή τους μελέτη. Συνεπώς στην συνέχεια το κύριο ενδιαφέρον θα εντοπισθεί στην μελέτη του τρόπου σχηματισμού ενώσεων συναρμογής από μέταλλα τα οποία κυρίως χρησιμοποιούν τα d τροχιακά τους για τον σχηματισμό δεσμών ενώ όπου απαιτείται θα γίνονται και αναφορές σε ενώσεις συναρμογής των άλλων μεταλλικών στοιχείων.

Η μελέτη της δομής με κάθε φυσική ή χημική μέθοδο, και η συσχέτισή της με την δραστικότητα της ένωσης καθώς και η διερεύνηση του μηχανισμού μέσω του οποίου συντίθεται η ένωση ή εμφανίζεται η χημική της δραστικότητα είναι το κύριο αντικείμενο της Χημείας και στην κατεύθυνση αυτή στοχεύει και η μελέτη της χημείας των ενώσεων συναρμογής, όπως αυτές προσδιορίστηκαν προηγουμένως.

Στη συνέχεια παρατίθενται μια σειρά από στοιχεία τα οποία, κατά τη γνώμη του συγγραφέα, είναι απαραίτητα για την ορθότερη παρουσίαση από μέρους του, και την πληρέστερη κατανόηση από μέρους των αναγνωστών, του περιεχομένου των κυρίως κεφαλαίων. Υποτίθεται ότι τα στοιχεία αυτά έχουν διδαχθεί στα πλαίσια μαθημάτων προηγουμένων εξαμήνων, στην περίπτωση που το βιβλίο χρησιμοποιείται από κάποιο σπουδαστή σχολής της τριτοβάθμιας εκπαίδευσης. Αν αυτό έχει πράγματι συμβεί, τότε ο συγκεκριμένος αναγνώστης μπορεί να προχωρήσει καταρχήν στο Β μέρος, όπου υπάρχουν ορισμένα συναπαιτούμενα στοιχεία. Αν και στο συγκεκριμένο μέρος βρίσκει σημεία που γνωρίζει ή κατανοεί εύκολα, μπορεί άνετα να προχωρήσει στην ανάγνωση του Γ μέρους. Οπωσδήποτε, η περιγραφή των προαπαιτούμενων και συναπαιτούμενων στοιχείων δεν είναι λεπτομερής, εφόσον υπάρχουν, και μάλιστα αναφέρονται συγκεκριμένα ξενόγλωσσα συγγράμματα, όπου ο κάθε ενδιαφερόμενος μπορεί ν' αναζητήσει τις βαθύτερες φυσικές σημασίες καθώς και τις μαθηματικές αποδείξεις που συνδέουν με σχέσεις και εξισώσεις τα διάφορα παρατηρούμενα φυσικά μεγέθη.

Στη συνέχεια δίνεται μια περιεκτική περιγραφή των ενώσεων συναρμογής, η κατάταξή τους σε κατηγορίες και η περιγραφή τόσο του θεωρητικού υποβάθρου όσο και των πρακτικών (φυσικών και χημικών) μεθόδων παρατήρησης και μέτρησης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών. Σημαντικά στοιχεία, η γνώση των οποίων βοηθάει στην καλύτερη κατανόηση του συγγράμματος, δίνονται συνοπτικώς στο Παράρτημα.

Στοιχεία Θερμοδυναμικής

Οι χημικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται, εκτός από τη φάση στην οποία συμβαίνουν, και από τη στοιχειομετρία των αντιδρώντων σωμάτων καθώς και από τα τελικά τους προϊόντα. Για την πλήρη κατανόησή τους όμως, πρέπει να εξετασθούν ο αυθόρμητος ή όχι χαρακτήρας τους, η ταχύτητα με την οποία ολοκληρώνονται καθώς και η απόδοσή τους. Τέλος, για να ολοκληρωθεί η μελέτη μιας χημικής αντίδρασης πρέπει να διερευνηθούν οι παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα και την απόδοσή της με σκοπό να επιτευχθούν οι ιδανικές συνθήκες για την πραγματοποίησή της. Η διερεύνηση αυτή επιτυγχάνεται με βάση τις θεωρίες της **θερμοδυναμικής** και της **κινητικής**.

Για την πλήρη θερμοδυναμική μελέτη μιας χημικής αντίδρασης απαιτείται η εκτίμηση του μέσου όρου των ιδιοτήτων ενός μεγάλου αριθμού μορίων, όπως π.χ. στην κινητική θεωρία των αερίων. Με την εφαρμογή ορισμένων βασικών εμπειρικών νόμων της θερμοδυναμικής είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα για ένα χημικό σύστημα χωρίς να ληφθούν υπόψη οι ιδιότητες των επί μέρους μορίων.

Ένας βασικός περιορισμός της θερμοδυναμικής είναι ότι δεν εξετάζει ένα συγκεκριμένο μόριο αλλά το στατιστικό μέσο όρο των μορίων ενός συστήματος και μάλιστα όχι στην πορεία του χρόνου αλλά μόνο όταν το σύστημα βρίσκεται σε μια ορισμένη θερμοδυναμική κατάσταση. Ως **θερμοδυναμική κατάσταση** θεωρείται κάθε μακροσκοπική κατάσταση ενός συστήματος του οποίου οι ιδιότητες έχουν μονότιμα προσδιορισθεί και είναι αμετάβλητες με το χρόνο.

Στη θερμοδυναμική **σύστημα** είναι το εξεταζόμενο μέρος του υλικού κόσμου το οποίο περικλείεται μέσα σε ορισμένα όρια ή υπακούει σε ορισμένους μαθηματικές συνθήκες. Για παράδειγμα, το αέριο που περιέχεται σε ένα κλειστό δοχείο

μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύστημα, αλλά και το αέριο που θεωρείται σε ένα ιδιαίτερο ξεχωριστό κυβικό εκατοστό του χώρου, μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως ένα διακριτό σύστημα. Τα όρια στην πρώτη περίπτωση είναι φυσικά ενώ στη δεύτερη περίπτωση είναι νοητά ή μαθηματικά. Το υπόλοιπο μέρος του υλικού κόσμου εκτός του συστήματος ονομάζεται **περιβάλλον**. Ένα σύστημα που ανταλλάσσει με το περιβάλλον ύλη και ενέργεια ονομάζεται **ανοικτό** ενώ στην αντίθετη περίπτωση χαρακτηρίζεται απομονωμένο ή **κλειστό σύστημα**. Γενικά δύο νόμοι αποτελούν τη βάση της θερμοδυναμικής.

1.1 Εσωτερική ενέργεια και ενθαλπία

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής είναι ισοδύναμος με το νόμο της διατήρησης της ενέργειας και αναφέρεται στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος. Ως **εσωτερική ενέργεια**, U , ενός συστήματος ορίζεται το σύνολο της δυναμικής (απόσεις - έλξεις) και κινητικής (μεταφορική - δονητική - περιστροφική) των συνιστόντων μερών του συστήματος καθώς η κινητική και δυναμική ενέργεια του συστήματος ως συνόλου. Δυστυχώς δεν υπάρχει τρόπος για την μέτρηση της ακριβούς τιμής του U , μπορεί όμως να μετρηθεί η μεταβολή ΔU της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος κατά την πορεία φυσικών ή χημικών διεργασιών.

Η διατύπωση του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής ισοδυναμεί με την σταθερότητα της εσωτερικής ενέργειας ενός κλειστού συστήματος, ή ισοδύναμα με την αποδοχή ότι άθροισμα του έργου W το οποίο παράγει το σύστημα και της θερμότητας Q που παρέχεται σ' αυτό ισούνται με την μεταβολή ΔU της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

$$\Delta U = Q + W \quad (1.1)$$

Οι χημικές διαδικασίες διακρίνονται σ' εκείνες που πραγματοποιούνται σε σταθερό όγκο ή σταθερή πίεση, ενώ το έργο που ένα σύστημα παράγει, καταρχήν τουλάχιστον, εξετάζοταν σε διαδικασίες εκτόνωσης σε περιορισμένα δοχεία με έμβολα διευθετημένα έτσι ώστε να διατηρείται σταθερή η πίεση ή ο όγκος του συστήματος. Το θερμικό αποτέλεσμα μιας διαδικασίας σε συνθήκες σταθερού όγκου και σταθερής πίεσης χαρακτηρίζονται ως Q_V και Q_P αντίστοιχα. Για μια ισόχωρη αντίδραση ($V = \text{σταθερός}$) το παραγόμενο έργο είναι μηδενικό και κατά συνέπεια $\Delta U = Q_V$, ενώ για μια ισοβαρή αντίδραση ($P = \text{σταθερή}$), $W = -P\Delta V$ και κατά συνέπεια

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V$$

$$\text{ή } U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$\text{ή } Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (1.2)$$

Το έργο θεωρείται θετικό εάν έχει κατεύθυνση προς το σύστημα ($\Delta V < 0$) και αρνητικό αν εξάγεται από αυτό ($\Delta V > 0$) προς το περιβάλλον. Η ποσότητα $U + PV$ που έχει διαστάσεις ενέργειας ονομάζεται **ενθαλπία** και με βάση τον ορισμό της αυτό προκύπτει ότι $Q_p = \Delta H$, δηλαδή η ενθαλπία ενός συστήματος αποτελεί το θερμικό αποτέλεσμα μιας διαδικασίας την οποία το σύστημα εκτελεί σε σταθερή πίεση.

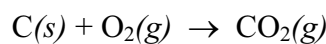
Με βάση τα ανωτέρω προκύπτει ότι

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \quad \text{ή} \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\text{ή ισοδύναμα} \quad Q_p = Q_v + P\Delta V.$$

Στην περίπτωση βέβαια κατά την οποία μελετάται μια αντίδραση σε διάλυμα χωρίς την παρουσία αερίων όπως συμβαίνει στις περισσότερες χημικές αντιδράσεις, προφανώς $\Delta V \rightarrow 0$ άρα $\Delta H \rightarrow \Delta U$, δηλαδή η μεταβολή στην ενθαλπία και η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια μπορεί να θεωρηθούν ότι είναι περίπου ίσες.

Για να είναι δυνατή η σύγκριση διαφόρων διαδικασιών πρέπει σε κάθε περίπτωση να αναφέρονται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες αυτές έχουν μετρηθεί. Για το λόγο αυτό έχουν γίνει αποδεκτές οι λεγόμενες πρότυπες ή κανονικές συνθήκες οι οποίες είναι για την θερμοκρασία οι 298 K και για την πίεση η 1 at ή τυπικώς τα 101 kPa. Σύμφωνα με αυτά λοιπόν, η σταθερή ενθαλπία σχηματισμού μιας ουσίας είναι η ενθαλπία η οποία συνοδεύει την αντίδραση σχηματισμού ενός γραμμομορίου της ουσίας στις κανονικές συνθήκες και μάλιστα στην φυσική κατάσταση η οποία είναι η “κανονική” για την ουσία στις συνθήκες αυτές. Η ποσότητα αυτή συμβολίζεται ως ΔH_f^0 και για το διοξείδιο του άνθρακα υπολογίζεται ως ίση με -396 kJ mol^{-1} σύμφωνα με την αντίδραση



στις κανονικές συνθήκες.

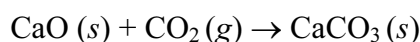
Για τα στοιχεία θεωρείται ότι η κανονική **ενθαλπία σχηματισμού** τους είναι ίση με μηδέν. Η κανονική ενθαλπία σχηματισμού αποτελεί κριτήριο για την σταθερότητα των ουσιών καθώς η πιο αρνητική τιμή της συνεπάγεται μεγαλύτερη ενεργειακή ωφέλεια για τον σχηματισμό του προϊόντος από τα αντιδρώντα σώματα. Ακόμη, ακολουθείται η σύμβαση να συμβολίζεται δίπλα σε κάθε ουσία η

κανονική της κατάσταση ως αέρια (*g*), υγρή (*l*), επιδιαλυτωμένη (*soln*, ειδικά για το νερό, εφυδατωμένη, δηλ. *aq*) ή στερεή αντίστοιχα (*s*).

Με ανάλογο τρόπο μπορεί να ορισθεί η ενθαλπία μιας αντίδρασης. Στην περίπτωση αυτή πρόκειται για την μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού κατά την πορεία της αντίδρασης, υπολογίζεται δηλαδή ως $\Delta H_{\text{προϊόντων}} - \Delta H_{\text{αντιδρώντων}}$ και η τιμή της συνοδεύει την αντίδραση.

Ο αυθόρμητος χαρακτήρας μιας αντίδρασης, δηλαδή η τάση της να πραγματοποιηθεί σχετίζεται άμεσα με το πρόσημο της ενθαλπίας της. Αντιδράσεις στις οποίες συμβαίνει έκλυση ενέργειας, δηλαδή $\Delta H < 0$, ονομάζονται **εξώθερμες** και είναι αυθόρμητες, ενώ εκείνες στις οποίες συμβαίνει απορρόφησης ενέργειας από το περιβάλλον, δηλαδή $\Delta H > 0$, χαρακτηρίζονται ως **ενδόθερμες** και δεν είναι αυθόρμητες.

Η ενθαλπία σχηματισμού της αντίδρασης



υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{CaCO}_3} - \Delta H_{\text{CaO}} - \Delta H_{\text{CO}_2} = -1210 - (-636) - (-394) = -180 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Βέβαια το ΔH_{CaCO_3} αναφέρεται στην ενθαλπία σχηματισμού του CaCO_3 από τα στοιχεία Ca(s) , C(s) και $\text{O}_2 \text{ (g)}$. Παρόμοια, τα ΔH_{CO_2} και ΔH_{CaO} παριστάνουν τις ενθαλπίες σχηματισμού αυτών των ενώσεων σε σχέση με τα στοιχεία τους.

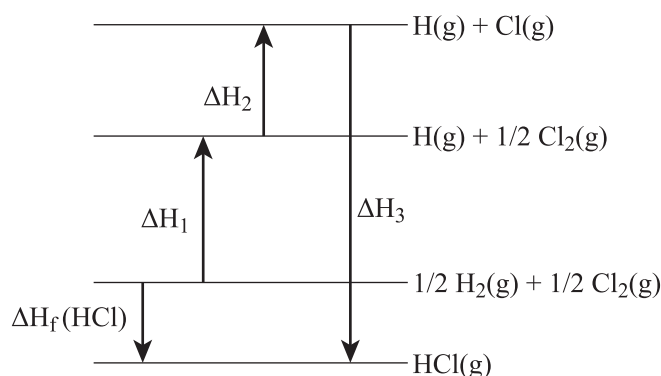
Θερμοχημική εξίσωση είναι αυτή που παριστάνει τη χημική μεταβολή αλλά ταυτόχρονα αναφέρει και την κανονική ενθαλπία της αντίδρασης. Ωστόσο οι αντιδράσεις σπάνια διεξάγονται στις κανονικές συνθήκες οπότε προκύπτει ανάγκη αναγωγής των αποτελεσμάτων στις κανονικές συνθήκες. Αυτή η αναγωγή πραγματοποιείται με την βοήθεια της **θερμοχωρητικότητας** η οποία ορίζεται ως το ποσό της θερμότητας που απαιτείται για την ανύψωση κατά ένα βαθμό Κέλβιν η θερμοκρασία ενός γραμμομορίου μιας ουσίας.

Η θερμοχωρητικότητα σε σταθερή πίεση παριστάνεται ως C_p και η τιμή της εξαρτάται από την κατάσταση και την θερμοκρασία της ουσίας. Για τις περισσότερες ουσίες, η υγρή κατάσταση έχει υψηλότερη τιμή σε σχέση με τη στερεή και αυτή από την αέρια. Πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμοχωρητικότητα μπορεί επίσης να δοθεί ανά γραμμάριο αντί ανά γραμμομόριο οπότε σ' αυτήν την περίπτωση ονομάζεται **ειδική θερμοχωρητικότητα**. Η μεταβολή της ενθαλπίας μιας ουσίας για ένα εύρος θερμοκρασιών ΔT υπολογίζεται ως

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (1.3)$$

1.2 Νόμος του Ές

Ο νόμος αυτός προτάθηκε από τον Ές και εκφράζει το γεγονός ότι η ενθαλπία είναι μια καταστατική ποσότητα δηλαδή εξαρτάται από την αρχική και τελική κατάσταση μιας αντίδρασης ανεξάρτητα από τα πιθανά ενδιάμεσα στάδια που αυτή θα ακολουθήσει για την ολοκλήρωσή της. Η διατύπωση αυτή βοηθάει στην εκτίμηση της ενθαλπίας σχηματισμού ορισμένων ουσιών ή αντιδράσεων όταν η απευθείας μέτρησή τους δεν είναι εφικτή. Μπορεί ακόμη να καταστρωθεί ένα απλό γραμμικό διάγραμμα ενθαλπιών, το οποίο με τη χρήση του νόμου του Ές μπορεί να δώσει σημαντικά στοιχεία για ενέργειες που αναφέρονται σε αντιδράσεις ή διαδικασίες που δεν έχουν σχέση με τον σχηματισμό προϊόντων. Για παράδειγμα, για την αντίδραση στην αέρια φάση υδρογόνου και χλωρίου προς σχηματισμό αερίου υδροχλωρίου, το διάγραμμα αυτό παίρνει την ακόλουθη μορφή:



Σχήμα 1.1. Διάγραμμα ενθαλπίας. Οι τιμές ΔH_1 και ΔH_2 ανταποκρίνονται στις ενθαλπίες ατομοποίησης του υδρογόνου και του χλωρίου ενώ η ΔH_3 παριστάνει την ενέργεια του δεσμού H-Cl.

Με βάση το διάγραμμα αυτό η ενθαλπία σχηματισμού του HCl προκύπτει ως

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 .$$

Όμως οι ενθαλπίες σχηματισμού του HCl καθώς και οι ενθαλπίες ατομοποίησης των H και Cl μπορούν σχετικώς εύκολα να μετρηθούν και βρέθηκε ότι είναι ίσες με -92 , $+215,5$ και $+119,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ αντίστοιχα. Αυτό σημαίνει ότι από το διάγραμμα αυτό μπορεί να υπολογισθεί ότι

$$\Delta H_3 = \Delta H_f - \Delta H_1 - \Delta H_2 = -92 - 215,5 - 119,5 = -427 \text{ kJ mol}^{-1} .$$

Από την εξέταση της αντίδρασης προκύπτει ότι η τιμή της ΔH_3 αντιστοιχεί στην ενθαλπία του δεσμού H–Cl, συνεπώς αν επρόκειτο να ζητηθεί η ενθαλπία διάσπασης του δεσμού H–Cl δεν απαιτείται να πραγματοποιηθεί καμία νέα μέτρηση αλλά αμέσως η τιμή της μπορεί να δοθεί ως $+427 \text{ kJ mol}^{-1}$, από το παραπάνω διάγραμμα, αφού η διάσπαση είναι διαδικασία αντίστροφη του σχηματισμού ενός δεσμού.

1.3 Εντροπία

Η βασική θεώρηση της θερμοδυναμικής είναι ότι η εσωτερική ενέργεια ενός μονωμένου συστήματος είναι σταθερή, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι μέσα στο σύστημα αποκλείεται οποιαδήποτε μεταβολή. Το σύστημα περιγράφεται από μία μακροκατάσταση η οποία αποτελεί τον μέσο όρο πολλών πιθανών μικροκαταστάσεων. Ακόμη και για ένα ομοιογενές σύστημα που περιλαμβάνει π.χ. μόνον μόρια αζώτου, το καθένα από τα μόρια έχει την δική του διακριτή ενέργεια. Επειδή όμως οι ενέργειες που είναι διαθέσιμες για το μόριο του αζώτου είναι κβαντισμένες, είναι πιθανή οποιαδήποτε κατανομή του αριθμού των μορίων αζώτου μεταξύ των περιορισμένων αυτών σε αριθμό καταστάσεων. Η ολική ενέργεια του συστήματος σύμφωνα με την θερμοδυναμική είναι ο μέσος όρος των ενεργειών στις ενεργειακές καταστάσεις στην συγκεκριμένη κατανομή των μορίων και αυτή η ενέργεια παριστάνει την ενέργεια της μακροκατάστασης. Ωστόσο, αν τύχει να μεταβληθεί η ενεργειακή κατάσταση μερικών μορίων κατά τρόπο που η συνολική ενέργεια του συστήματος δεν μεταβάλλεται, έχει προκύψει ήδη μια νέα μικροκατάσταση. Η κάθε μικροκατάσταση έχει ορισμένη πιθανότητα να υπάρχει στο σύστημα και συμβάλλει κατά το ποσοστό που της αναλογεί στην συνολική του ενέργεια. Την συμμετοχή αυτή καθόρισε ο Μπόλτςμαν με την σχέση

$$S = k \log P \quad (1.4)$$

όπου k μία σταθερά η οποία φέρει το όνομά του, P η θερμοδυναμική πιθανότητα, δηλαδή ο αριθμός των πιθανών μικροκαταστάσεων μιας μακροκατάστασης και S μια συνάρτηση του συστήματος, η λεγόμενη **εντροπία**, η οποία συνδέεται με την αταξία του συστήματος.

Η εντροπία είναι μια επίσης καταστατική ιδιότητα του συστήματος και κατά συνέπεια μπορεί, όπως και για την ενθαλπία, αν ορισθούν με εντελώς ανάλογο τρόπο η κανονική εντροπία ενός σώματος όπως και η εντροπία μίας αντίδρασης ή μίας διαδικασίας.

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής συνδέεται με την εντροπία και προβλέπει ότι αυθόρμητη διαδικασία είναι εκείνη κατά την πορεία της οποίας η εντροπία του συστήματος αυξάνει, δηλαδή $\Delta S > 0$. Εάν ένα σύστημα δεν είναι απομονωμένο από το περιβάλλον του και μπορεί ν' ανταλλάσσει θερμότητα, τότε κριτήριο για μια αυθόρμητη μεταβολή η αύξηση της ολικής εντροπίας του συστήματος και του περιβάλλοντος

$$\Delta S_{ολ} = \Delta S_{συστ.} + \Delta S_{περ.} > 0 \quad (1.5)$$

Όταν, για παράδειγμα, μια υγρή ουσία στερεοποιείται τότε η εντροπία της ελαττώνεται επειδή η διάταξη των σωματιδίων στην στερεή κατάσταση είναι πιο ομοιόμορφη. Η εντροπία, όμως, του περιβάλλοντος αυξάνει επειδή κατά την κρυστάλλωση εκλύεται θερμότητα που προκαλεί μεγαλύτερη θερμική κίνηση των σωματιδίων του περιβάλλοντος και κατά συνέπεια μεγαλύτερη αταξία. Το ίδιο ακριβώς ισχύει και για την περίπτωση της υγροποίησης των αερίων.

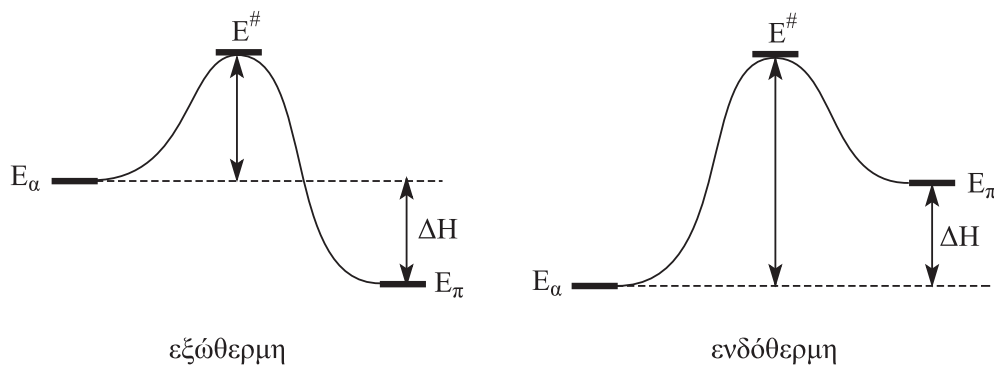
Σε αντίθεση με την εσωτερική ενέργεια και την ενθαλπία, για την εντροπία υπάρχει απόλυτη κλίμακα και μάλιστα το μηδέν της κλίμακας αυτής καθορίζεται ως η εντροπία ενός απολύτως καθαρού συστατικού σε μορφή τέλειου κρυστάλλου στο απόλυτο μηδέν. Σύμφωνα με την διατύπωση αυτή που αποτελεί τον τρίτο νόμο της θερμοδυναμικής, η κανονική εντροπία κανενός στοιχείου δεν είναι μηδενική, σε αντίθεση με τις κανονικές ενθαλπίες τους και μάλιστα η κανονική εντροπία αυξάνει κατά σειρά από τα κρυσταλλικά στα άμορφα στερεά καθώς από τα στερεά προς τα αέρια σώματα. Προκύπτει και μια συσχέτιση μεταξύ των δύο μεγεθών, αφού τυπικώς και με βάση τις μονάδες μέτρησής τους $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$.

Αυτό αποτελεί άμεση συνέπεια όσων προαναφέρθηκαν. Η παροχή ενέργειας σε ένα σύστημα αυξάνει την θερμική του κίνηση και κατά συνέπεια και την αταξία του. Ωστόσο για το ίδιο ποσό θερμότητας η μεταβολή στην εντροπία γίνεται λιγότερο σημαντική όσο μεγαλύτερη είναι η ήδη υπάρχουσα αταξία, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική θερμοκρασία του συστήματος. Με βάση αυτή την παρατήρηση η εξίσωση 1.5 μπορεί να τροποποιηθεί και να λάβει την μορφή

$$\Delta S_{ολ} = \frac{\Delta S_{συστ} - \Delta H_{συστ}}{T} > 0 \quad (1.6)$$

1.4 Ελεύθερη Ενέργεια

Για τον χαρακτηρισμό μιας αντίδρασης ως αυθόρμητης προτάθηκε ως κριτήριο η χρήση της τιμής της ενθαλπίας της αντίδρασης. Ωστόσο είναι γνωστή η ύπαρξη ενδόθερων αντιδράσεων για τις οποίες το κριτήριο αυτό δεν ευσταθεί. Επιπλέον, το κριτήριο της αύξησης της εντροπίας δεν είναι απόλυτο εφόσον δεν συνυπολογίζεται και η μεταβολή της εντροπίας στο περιβάλλον κατά την πορεία της αντίδρασης μέσα στα όρια του μελετώμενου συστήματος.



Σχήμα 1.2. Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα για εξώθερμη και ενδόθερμη αντίδραση αντίστοιχα. Η διαφορά μεταξύ των ενεργειών των αντιδρώντων E_{α} και των προϊόντων E_{π} αποτελεί την μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης. Σε κάθε περίπτωση πρέπει πρώτα το σύστημα να αποκτήσει μία ενδιάμεση ενεργοποιημένη κατάσταση. Η διαφορά ενέργειας της κατάστασης αυτής από τα αντιδρόντα ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης.

Ο συνδυασμός των δύο καταστατικών ιδιοτήτων μπορεί να δώσει ένα πιο ακριβές κριτήριο και αυτό προτάθηκε από τον Γκιμπς με την μορφή της νέας καταστατικής ιδιότητας που ονομάζεται **ελεύθερη ενέργεια**. Γκιμπς και υπολογίζεται ως

$$G = H - TS \quad (1.7)$$

Το αρνητικό πρόσημο στον εντροπικό παράγοντα συμβολίζει εκτός των άλλων την αντίθετη κατεύθυνση των δύο συνιστωσών της ελεύθερης ενέργειας καθώς ο αυθόρμητος χαρακτήρας μιας αντίδρασης σημαίνει μείωση της ενθαλπίας και αύξηση της εντροπίας του συστήματος μετά το πέρας της αντίδρασης. Αφού η ελεύθερη ενέργεια είναι καταστατική ιδιότητα, τότε προφανώς ισχύει

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T.$$

Φυσικά, για ισόθερμες διαδικασίες ισχύει

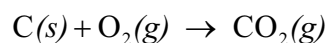
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S .$$

Η μεταβολή των ΔH και ΔS με την θερμοκρασία είναι μικρή συνεπώς μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά σημαντικά στον παράγοντα $T\Delta S$. Αυτό εξηγεί την πιθανότητα πραγματοποίησης μιας ενδόθερμης αντίδρασης σε υψηλές θερμοκρασίες και κατ' αντιστοιχία την πραγματοποίηση μερικών διαδικασιών όπως κρυσταλλώσεις ενώσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες παρόλη την παρατηρούμενη μείωση της εντροπίας. Συνοπτικά μπορεί να δοθεί ο ακόλουθος πίνακας ποιοτικής πρόβλεψης της πορείας μιας αντίδρασης.

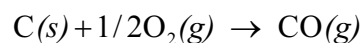
Πίνακας 1.1. Ποιοτική πρόβλεψη της πορείας μιας αντίδρασης.

Πρόσημο της			Πρόβλεψη της πορείας της αντίδρασης
ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Αυθόρμητη σε οποιαδήποτε θερμοκρασία
-	-	-+	Αυθόρμητη σε χαμηλές θερμοκρασίες
+	+	+ -	Αυθόρμητη σε υψηλές θερμοκρασίες
+	-	+	Αδύνατη. Αυθόρμητη προς την αντίθετη κατεύθυνση

Πάντως, παρόλη την γενική εφαρμογή του κριτηρίου της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας το τελικό συμπέρασμα για την πορεία μιας αντίδρασης πρέπει να περιλαμβάνει και την μελέτη όλων των παραγόντων που επηρεάζουν την πορεία της. Για παράδειγμα, η καύση του άνθρακα μπορεί να προχωρήσει στο σχηματισμό είτε του μονοξειδίου είτε του διοξειδίου του.

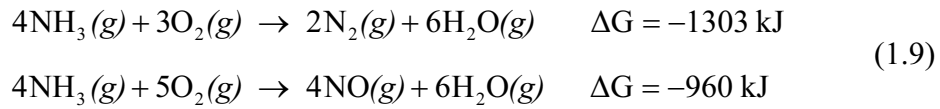


(1.8)



Για τις δύο αυτές αντιδράσεις οι μεταβολές ελεύθερης ενέργειας είναι -394 και $-137 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ενώ οι αντίστοιχες μεταβολές εντροπίας είναι $+3$ και $+89 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ αντίστοιχα. Έτσι, ενώ από πρώτη άποψη και οι δύο προβλέπεται ότι είναι αυθόρμητες, μόνο η πρώτη συμβαίνει σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ η δεύτερη ευνοείται σε θερμοκρασίες που προσεγγίζουν τους 1000 K .

Ακόμη, οι δύο παρακάτω αντιδράσεις καύσης της αμμωνίας φαίνεται να είναι αυθόρμητες αλλά η δεύτερη, για κινητικούς λόγους, μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο με τη χρήση κατάλληλου καταλύτη.



Σε αναλογία με τις προηγούμενες καταστατικές ιδιότητες μπορεί να ορισθεί και η κανονική ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού μιας ένωσης.

Τέλος, η ελεύθερη ενέργεια επιτρέπει τον καθορισμό της κατάστασης ισορροπίας ενός συστήματος. Στην κατάσταση αυτή το σύστημα έχει αποκτήσει την ελάχιστη ενθαλπία και την μέγιστη εντροπία ή ισοδύναμα, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειάς του είναι μηδενική.

Η Στατιστική Θερμοδυναμική, με την χρήση των μέσων όρων των παρατηρούμενων μεγεθών και την εφαρμογή στατιστικών μεθόδων επεξεργασίας των αποτελεσμάτων γεφυρώνει τις μοριακές ιδιότητες όπως αυτές γίνονται κατανοητές με βάση τις θεωρίες περί ατόμων και μορίων με τις μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος του εξετάζεται και το οποίο, στην καλύτερη περίπτωση, περιλαμβάνει έναν εξαιρετικά μεγάλο αριθμό από επιμέρους μόρια. Ένα από τα κύρια σημεία ενδιαφέροντος στην Στατιστική Θερμοδυναμική είναι η αντιμετώπιση της κατανομής των επιμέρους σωματιδίων κάθε συστήματος στις διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις όπως αυτές προκύπτουν από την εφαρμογή των θεωριών της Κβαντικής Φυσικής. Στο σημείο αυτό διακρίνονται διάφορες περιπτώσεις αναλόγως της διακριτής ή όχι φύσης των σωματιδίων και της δυνατότητας να καταλαμβάνουν τις διακριτές ενεργειακές καταστάσεις του συστήματος. Σε κάθε περίπτωση ορίζεται ο αριθμός κατοχής που παριστάνει τον αριθμό των δυνατών μικροκαταστάσεων στις οποίες η συγκεκριμένη ενεργειακή στάθμη είναι κατειλημμένη από σωματίδια. Στην περίπτωση κατά την οποία πρέπει να αντιμετωπισθεί η κατανομή ν σωματιδίων σε μ καταστάσεις, διακρίνονται οι ακόλουθες περιπτώσεις:

- Σωματίδια διακριτά και κάθε κατάσταση διαθέσιμη σε όλα τα σωματίδια. Η περίπτωση αυτή ανταποκρίνεται πλήρως στα αέρια καθώς και στα αραιά διαλύματα. Στην περίπτωση αυτή ακολουθείται η στατιστική ανάλυση των Μάξουελ-Μπόλτςμαν και η σχέση που δίνει το πλήθος των πιθανών μικροκαταστάσεων.

$$\omega = \mu^\nu$$

με τον πληθυσμό της πιθανότερης μικροκατάστασης, έστω της i να δίνεται από την εξίσωση

$$N_i = A e^{-\frac{E_i}{RT}} \tag{1.10}$$

- Στην περίπτωση κατά την οποία τα σωματίδια δεν είναι διακριτά ενώ η κάθε κατάσταση είναι διαθέσιμη σε όλα τα σωματίδια, ακολουθείται η στατιστική Μπόζε - Αϊνστάιν η οποία προσδιορίζει ως πλήθος πιθανών μικροκαταστάσεων το

$$\omega = \frac{(\mu + \nu - 1)!}{\nu!(\mu - 1)!}$$

Η περίπτωση αυτή αντιστοιχεί σε σωματίδια με ακέραιο σπιν, τυπικότερο παράδειγμα των οποίων αποτελούν τα φωτόνια. Σύμφωνα με την κατανομή αυτή, ο πληθυσμός των μη διακριτών σωματιδίων τα οποία κατέχουν την ενεργειακή κατάσταση με ενέργεια E υπολογίζεται ως

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{\frac{E}{kT}} - 1} \quad (1.11)$$

όπου η παράμετρος A για τα φωτόνια είναι ίση με 1 και είναι εκείνη που επιτρέπει την κατοχή της κάθε ενεργειακής κατάστασης από θεωρητικώς άπειρο αριθμό σωματιδίων.

- Τέλος, στην περίπτωση κατά την οποία μόνο ένα από τα μη διακριτά σωματίδια μπορεί να καταλαμβάνει κάθε ενεργειακή κατάσταση, ακολουθείται η στατιστική Φέρμι-Ντιράκ η οποία προσδιορίζει το πλήθος των πιθανών μικροκαταστάσεων σε

$$\omega = \frac{\mu!}{\nu!(\mu - \nu)!}$$

και εφαρμόζεται σε σωματίδια με ημιακέραιο σπιν όπως τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια. Η πιθανότητα κατοχής από ηλεκτρόνια μιας ενεργειακής κατάστασης με ενέργεια E , $f_e(E)$, καθώς και την κατοχή των αντίστοιχων ενεργειακών καταστάσεων των “οπών” από οπές, $f_h(E)$, περιγράφονται ως:

$$f_e(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_0}{kT}}} \quad \text{και} \quad f_h(E) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E_0 - E}{kT}}}$$

όπου $E_0 > 0$.

Για να υπάρξει συνέπεια μεταξύ των δύο διατυπώσεων θα πρέπει να ισχύει ότι

$$f_e(E) + f_h(E) = 1$$

εφόσον κάθε κατάσταση είναι είτε κατειλημμένη είτε κενή. Κατά βάση αυτό αποτελεί μια εφαρμογή της αρχής του Παουλί, η οποία αποκλείει την κατοχή μιας ενεργειακής κατάστασης από περισσότερα του ενός ηλεκτρόνια. Η προηγούμενη εξίσωση αποδεικνύεται εφόσον ορισθεί

$$e^{\frac{(E-E_0)}{kT}} = \mu \quad \text{οπότε ισχύει ότι} \quad e^{\frac{(E_0-E)}{kT}} = \frac{1}{\mu}$$

Η τελική διατύπωση της κατανομής Φέρμι-Ντιράκ δίνεται από την εξίσωση

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\alpha + \beta E}} \quad (1.12)$$

Μια πολύ σημαντική σχέση της στατιστικής θερμοδυναμικής είναι αυτή που περιγράφει την κατανομή των διακριτών μονάδων ενός χημικού συστήματος σε διάφορες ενεργειακές καταστάσεις. Εάν E_α και E_β είναι οι απόλυτες τιμές αυτών των ενεργειακών καταστάσεων και ΔE η διαφορά της ενέργειάς τους και εάν g_α και g_β είναι οι αντίστοιχοι εκφυλισμοί τους, η κατανομή των μονάδων του χημικού συστήματος μεταξύ των δύο αυτών καταστάσεων δίνεται από τη σχέση του Μπόλτζμαν

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \frac{g_\alpha}{g_\beta} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1.13)$$

όπου T η θερμοκρασία του παρατηρούμενου συστήματος στην απόλυτη κλίμακα θερμοκρασιών και k η σταθερά του Μπόλτζμαν.