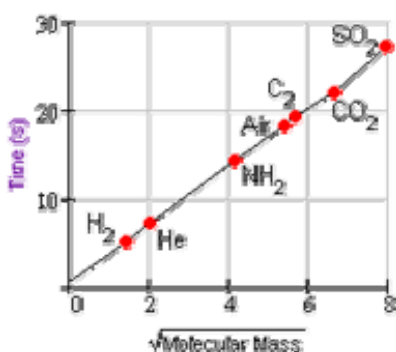


Νόμοι των αερίων

Νόμος της διάχυσης του Graham: Διάχυση είναι η ιδιότητα που έχει μια αέρια ουσία να καταλαμβάνει όλον τον χώρο που της διατίθεται. Ο ίδιος όρος χρησιμοποιείται και για την κίνηση αερίων διαμέσου πορωδών μέσων καθώς και για την κίνηση διαλυμένων ουσιών σε υγρή φάση. Έκχυση είναι η διάδοση ενός αερίου διαμέσου μιας μικρής οπής.



$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

u_1, u_2 οι ταχύτητες διάχυσης των αερίων 1 και 2, ρ_1, ρ_2 οι πυκνότητες και M_1, M_2 τα μοριακά τους βάρη.

Αέρια – Κινητική θεωρία

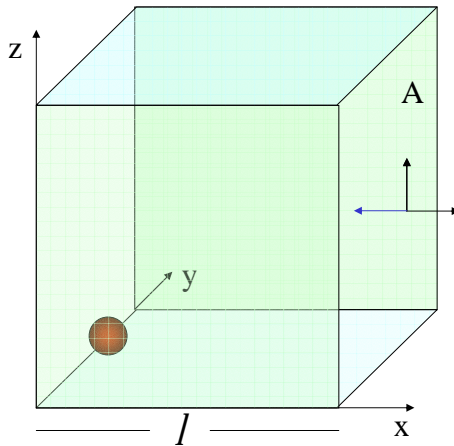
Νόμοι αερίων

Αρχές κινητικής θεωρίας:

- 1) Τα μόρια των αερίων βρίσκονται σε μια αέναη και τυχαία κίνηση, που υπακούει στους νόμους της στατιστικής
- 2) Η πίεση του αερίου οφείλεται αφενός μεν στις κρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα του δοχείου, αφετέρου δε στις αμοιβαίες κρούσεις μεταξύ των μορίων του αερίου.
- 3) Όλες οι κρούσεις θεωρούνται τέλεια ελαστικές (χωρίς μετατροπή της κινητικής ενέργειας σε άλλη μορφή ενέργειας).
- 4) Η απόσταση μεταξύ των μορίων σε χαμηλές πιέσεις είναι μεγάλη, σε σύγκριση με την διάμετρο των μορίων. Η μέση απόσταση που διανύει ένα μόριο πριν συγκρουσθεί με ένα άλλο, ονομάζεται μέση ελεύθερη διαδρομή. (10^{-5}cm).
- 5) Σε χαμηλές πιέσεις μεταξύ των μορίων του αερίου δεν ασκούνται ελκτικές δυνάμεις.
- 6) Η απόλυτη θερμοκρασία του αερίου είναι ανάλογη προς την κινητική ενέργεια των μορίων του.

$$T = \alpha \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle$$

Αέρια – Κινητική θεωρία



Καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων

$$P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$$

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \langle u^2 \rangle$$

$$P = \frac{F}{A}, \quad F = \frac{\Delta p}{\Delta t},$$

$$\Delta p_x = p_x - (-p_x) = 2p_x = 2mu_x$$

$$\Delta t = \frac{l}{u_x}, \quad F = \frac{2mu_x^2}{l}$$

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

Αέρια – Κινητική θεωρία

Συνολική δύναμη σε όλες τις 6 έδρες:

$$F_{tot} = \frac{2m \sum_j^N u_j^2}{l} = \frac{2m \cdot N \cdot \langle u^2 \rangle}{l}$$

Δύναμη σε μια έδρα:

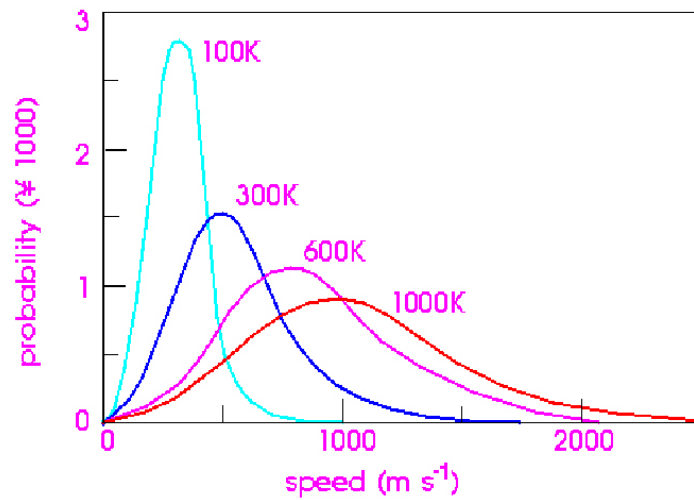
$$F = \frac{2m \cdot N \cdot \langle u^2 \rangle}{6l} = \frac{m \cdot N \cdot \langle u^2 \rangle}{3l}$$

$$P = \frac{F}{A} = \frac{N \cdot m \cdot \langle u^2 \rangle}{3A \cdot l} = \frac{N \cdot m \cdot \langle u^2 \rangle}{3V} \quad \longrightarrow \quad P \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \langle u^2 \rangle$$

$$K = \frac{1}{2} N \cdot m \cdot \langle u^2 \rangle \quad \longrightarrow \quad P \cdot V = \frac{2}{3} K \quad \longrightarrow \quad \frac{K}{N} = \frac{3}{2} k_B T$$

Θεώρημα ισοκατανομής

Κατανομή Maxwell - Boltzmann



Κατανομή Maxwell - Boltzmann

Απαραίτητες μερικές έννοιες της θεωρίας πιθανοτήτων

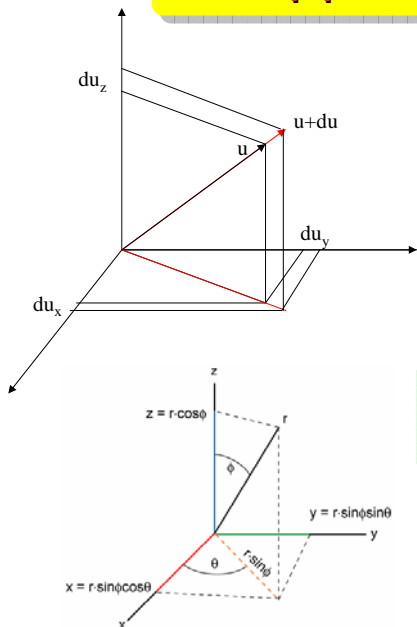
Πόση είναι η πιθανότητα να έχουν τα μόρια ταχύτητες από u_x μέχρι $u_x + du_x$;

$$dp = \frac{dN}{N} = f(u_x) du_x \quad f(u_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}}$$

Και για τις 3 διαστάσεις: $dp = \frac{dN}{N} = f(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x du_y du_z$

$$f(u_x) f(u_y) f(u_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)}{2kT}} \quad u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

Κατανομή Maxwell - Boltzmann



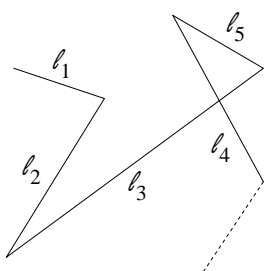
$$du_x du_y du_z = 4\pi u^2 du$$

$$dp = \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^2 du$$

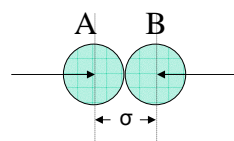
$$\frac{dp}{du} = \frac{dN/N}{du} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^2$$

$$\langle u \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}}$$

Μέση ελεύθερη διαδρομή – συχνότητα συγκρούσεων



$$\langle l \rangle = \frac{\sum_1^5 l_i}{5}$$



$$\langle u \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}} \rightarrow \text{mfp: } \langle l \rangle = \frac{m}{\pi \cdot \sigma^2 \cdot n}$$

Ενεργός
διατομή

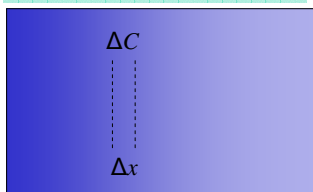
$$n = N/V$$

Συχνότητα συγκρούσεων :

$$\begin{cases} Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \cdot \sigma^2 \cdot \langle u \rangle \cdot n^2 \\ Z_{AB} = \sqrt{2} \pi \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \langle u \rangle \cdot n_A^2 n_B^2 \end{cases} \quad [\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}]$$

Φαινόμενα μεταφοράς

Διάχυση (Diffusion)



Πρώτος νόμος του Fick

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

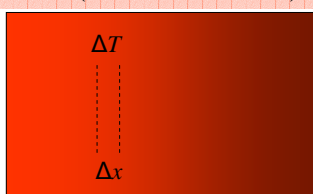
D : συντελεστής διάχυσης [m^2s^{-1}]

Βαθμίδα συγκέντρωσης (concentration gradient)

$$D \sim \frac{1}{P} \sqrt{\frac{T^3}{m}}$$

για αέρια

Θερμική αγωγιμότητα (heat conduction)



Νόμος του Fourier

$$J = -k_T \frac{dT}{dx}$$

k_T : συντελεστής θερμ. αγωγ. [m^2s^{-1}]

Βαθμίδα θερμοκρασίας (temperature gradient)

$$k_T = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{C_v \langle u \rangle}{\sigma^2}$$

Μετάδοση Θερμότητας

Αγωγή (conduction)

Ροή θερμότητας Q από ένα σώμα στο άλλο μέσω επαφής. Είναι ανάλογη με τη διαφορά θερμοκρασίας τους. $\Delta Q/\Delta t = -\lambda \times A \times \Delta T/\Delta x$

λ : θερμική αγωγιμότητα του θερμαινόμενου υλικού και εξαρτάται από το υλικό

A : επιφάνεια επαφής

Δx : πάχος του υλικού.

Μεταφορά ή συναγωγή (convection)

Στα υγρά και τα αέρια. Ποσότητες υγρού ή αερίου θερμαίνονται και μεταφέρονται σε ψυχρότερη περιοχή, όπου και προκαλούν την θέρμανσή της. Μπορεί να υπάρξει διάδοση μεταξύ στερεού και υγρού ή αερίου σώματος. $\Delta Q/\Delta t = h \times A \times [T(t) - T_{\text{επ}}]$

h : Συντελεστής μεταφοράς. Εξαρτάται από το ρευστό και από την ταχύτητα του

A : Εμβαδόν επιφάνειας με την οποία το ρευστό βρίσκεται σε επαφή

$T(t) - T_{\text{επ}}$: Διαφορά θερμοκρασιών ρευστού και επιφάνειας

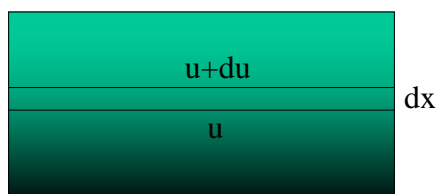
Ακτινοβολία (radiation)

Η θερμική ακτινοβολία διαδίδεται στο χώρο με ηλεκτρομαγνητικά κύματα (όμοια με τα φωτεινά), απορροφάται από τα διάφορα σώματα και τα θερμαίνει.

<u>Υλικό</u>	<u>Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (W/mK)</u>
Αέρας	0.026
Νερό	0.609
Ύαλος	0.8
Τσιμέντο	1.0
Χάλυβας	46
Χαλκός	401

Φαινόμενα μεταφοράς

Ιξώδες (viscosity)



Νόμος της ιξώδους ροής του Newton

$$F = -n \frac{du}{dz}$$

Συντελεστής ιξώδους [$\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$ (poise)] :
$$n = \frac{1}{\sigma^2} \sqrt{\frac{kTm}{\pi^3}}$$

<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/gasesv6.swf>

Μη ιδανικά αέρια

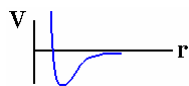
Δυναμική εξίσωση :
$$P\bar{V} = RT \left(1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \right)$$

B, C : δεύτερος, τρίτος δυναμικός συντελεστής

\bar{V} : γραμμομοριακός όγκος

Εξίσωση van der Waals :
$$\left[P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right] \cdot [\bar{V} - b] = RT$$

a, b : παράμετροι van der Waals



Αποκλειόμενος
όγκος

$$U(r) \sim \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6$$

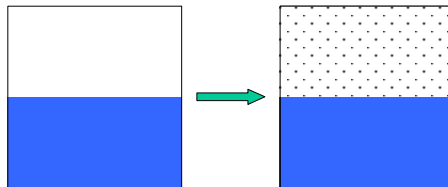
Ανάπτυγμα Virial

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots,$$

$\rho = N/V$

Υγρά

Ισοροπία φάσεων

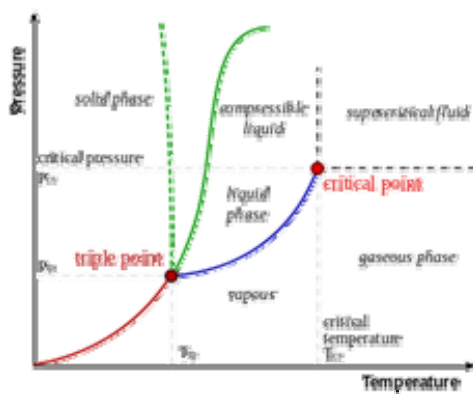


Τάση ατμών $P(T)$

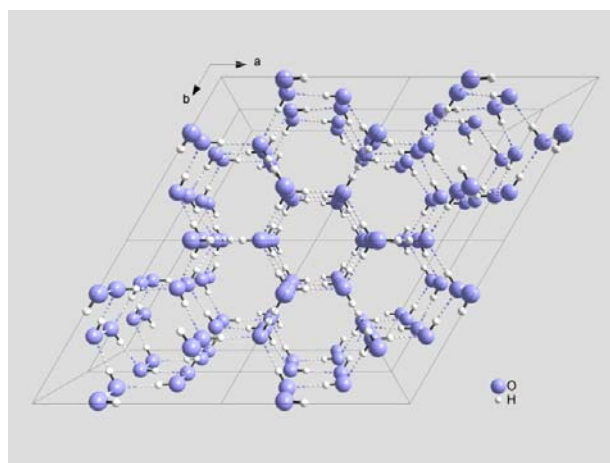
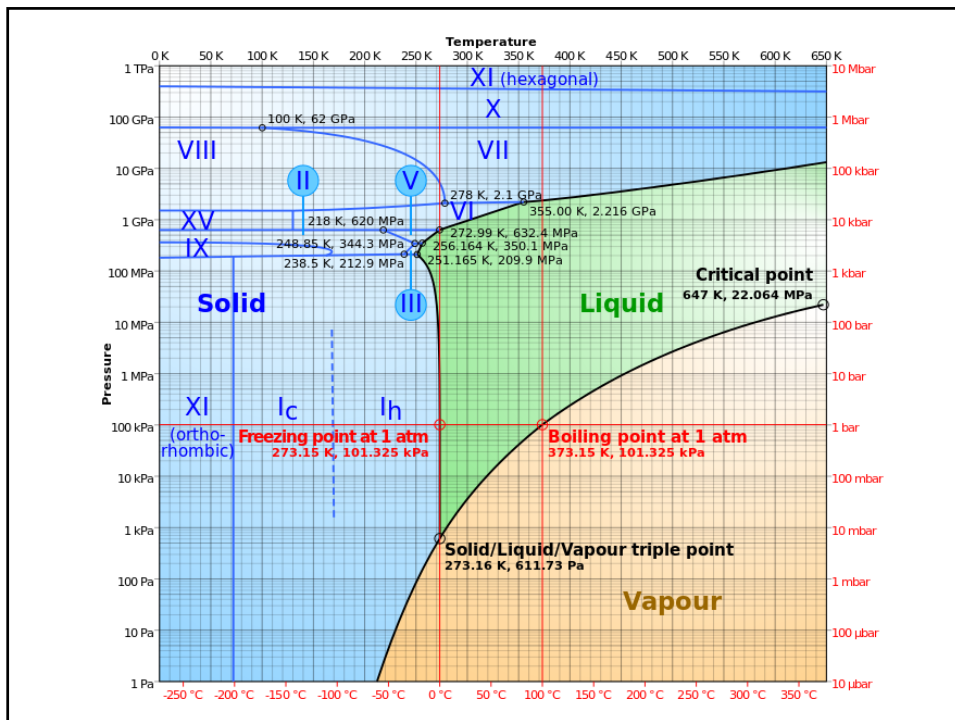
Κρίσιμο σημείο: Η κατάσταση στην οποία οι φυσικές ιδιότητες της υγρής φάσης ταυτίζονται με εκείνες του ατμού του.

Κρίσιμες σταθερές: T_c, P_c, \bar{V}_c

<http://www.chm.davidson.edu/ronutt/che115/phase/phase.htm>

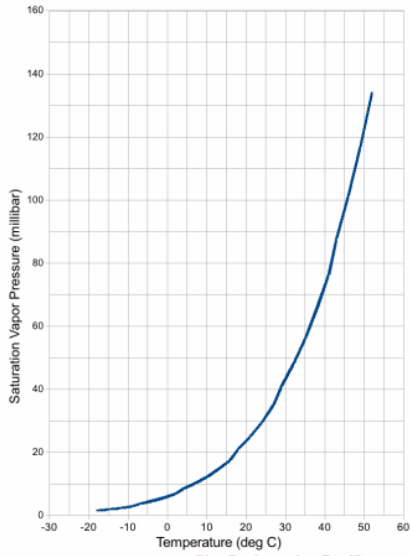


Substance	Critical temperature	Critical pressure (absolute)
Argon	-122.4 ° C (150.8 K)	48.1 atm (4,870 kPa)
Ammonia	132.4 ° C (405.6 K)	111.3 atm (11,280 kPa)
Chlorine	143.8 ° C (417.0 K)	76.0 atm (7,700 kPa)
Ethanol	241 ° C (514 K)	62.18 atm (6,300 kPa)
Fluorine	-128.85 ° C (144.30 K)	51.5 atm (5,220 kPa)
Helium	-267.96 ° C (5.19 K)	2.24 atm (227 kPa)
Hydrogen	-239.95 ° C (33.20 K)	12.8 atm (1,300 kPa)
Nitrogen	-146.9 ° C (126.3 K)	33.5 atm (3,390 kPa)
Oxygen	-118.6 ° C (154.6 K)	49.8 atm (5,050 kPa)
CO₂	31.04 ° C (304.19 K)	72.8 atm (7,380 kPa)
N₂O	36.4 ° C (309.6 K)	71.5 atm (7,240 kPa)
Water	373.946 ° C (647.096 K)	217.7 atm (22.06 MPa)



Κρυσταλλική δομή του πάγου **Ih** (συνήθης πάγος)

Air - Saturation Vapor Pressure



The Engineering ToolBox
www.EngineeringToolBox.com

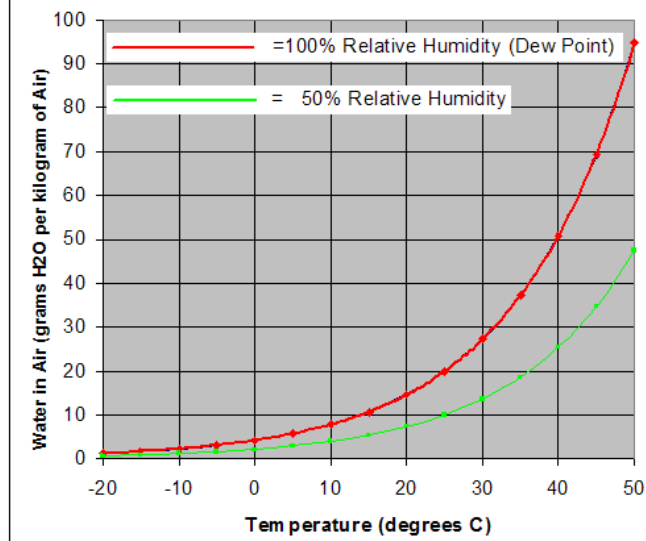
Σχετική υγρασία (relative humidity)

$$rh = \frac{P_w}{P_{ws}} \cdot 100$$

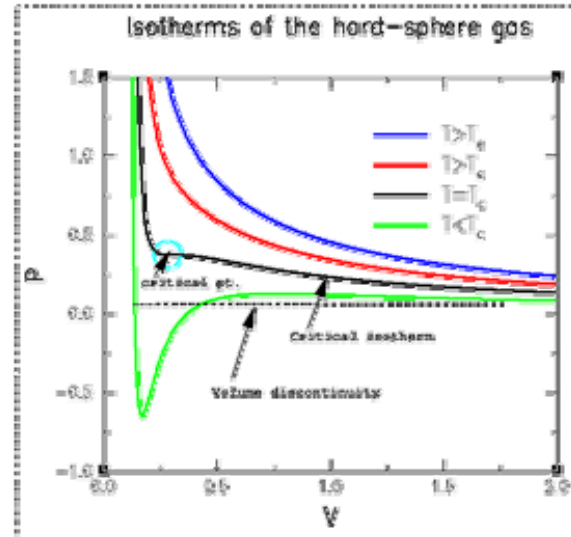
$1 \text{ bar} = 1000 \text{ mbar} = 105 \text{ Pa (N/m}^2)$
 $= 0.1 \text{ N/mm}^2 = 10,197 \text{ kp/m}^2 =$
 $10.20 \text{ m H}_2\text{O} = 0.9869 \text{ atm} = 14.50$
 $\text{psi (lbf/in}^2) = 106 \text{ dyn/cm}^2 = 750$
 mmHg

Amount of Water in Air at 100% Relative Humidity
Across a Range of Temperatures

Calculated with tool at <http://www.lennetech.com/calculators/relative-humidity.htm>



$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right) \cdot \bar{V}^2 + \frac{a}{P} \bar{V} - \frac{ab}{P} = 0$$



Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Ενέργεια: Ικανότητα για παραγωγή έργου

Έργο: Κίνηση έναντι αντίθετης δύναμης

Διαφορές ενέργειας είναι χρήσιμες.

Μεταβολές καταστάσεων

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Θερμοδυναμικό σύστημα

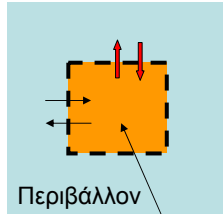
- Μέρος του σύμπαντος (κατά συνέπεια αποτελείται από ύλη και ενέργεια) όπου επικεντρώνουμε το ενδιαφέρον μας
- Διαχωρίζεται από το περιβάλλον με τοίχωμα (πραγματικό ή νοητό)
- Αλληλεπιδρά με το περιβάλλον – ή όχι

Το θερμοδυναμικό σύστημα διακρίνεται σε:

- Ανοικτό
- Κλειστό
- Απομονωμένο

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Ανοικτό

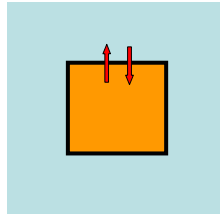


Περιβάλλον

Σύστημα

Ανταλλάσσει **ενέργεια**
& **ύλη** με το περιβάλλον

Κλειστό

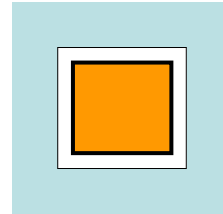


Ανταλλάσσει **ενέργεια**
με το περιβάλλον.

Παραγωγή έργου

$\Delta T \rightarrow$ Ροή θερμότητας
(Θέρμανση-Ψύξη)

Μονωμένο

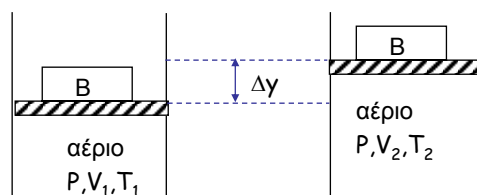


Έργο, Θερμότητα : μορφές μεταφερόμενης ενέργειας – όχι ενέργεια

Διαθερμικά τοιχώματα : επιτρέπουν ροή θερμότητας

Αδιαβατικά τοιχώματα : δεν επιτρέπουν ροή θερμότητας

Παραγόμενο έργο (P=σταθερή)



$$W = -F \cdot \Delta y = -P \cdot A \cdot \Delta y = -P \cdot \Delta V$$

- W εάν $\Delta V > 0$

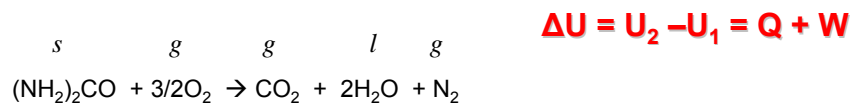
διαστελλόμενο σύστημα: το σύστημα παράγει έργο στο περιβάλλον

+ W εάν $\Delta V < 0$

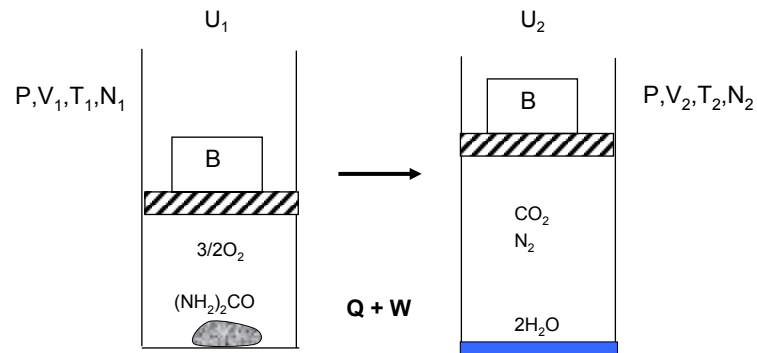
συστελλόμενο σύστημα: το περιβάλλον παράγει έργο στο σύστημα

$W = 0$ εάν $\Delta V = 0$

υπό σταθερό όγκο δεν παράγεται έργο



$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$



Κατάσταση συστήματος (state) : καθορίζεται από P, V, T και N (σύσταση)

- καταστατική εξίσωση

U : Εσωτερική ενέργεια συστήματος (internal energy) : συνάρτηση κατάστασης, άθροισμα κινητικής και δυναμικής ενέργειας σε καθορισμένη κατάσταση

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

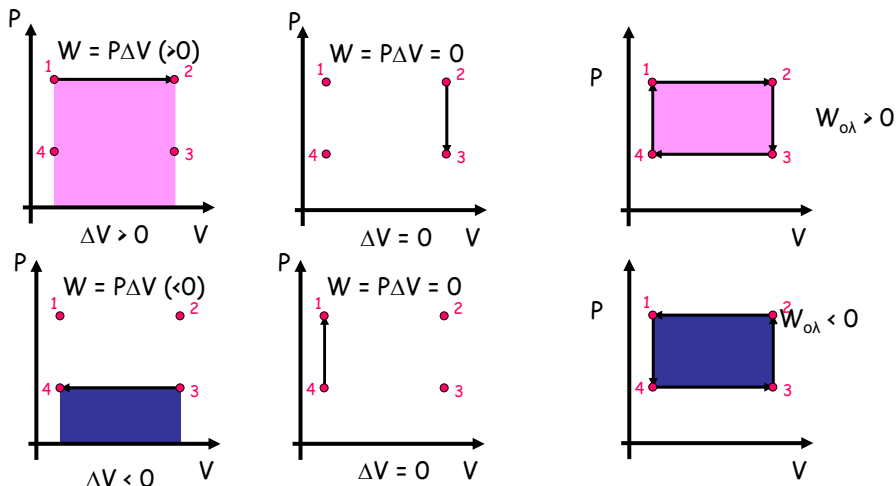
Ταξινόμηση θερμικών μεταβολών

- Ισοβαρής(Isobaric): $P = \text{σταθ.}, W = P \Delta V$
- Ισόχωρη(Isochoric): $V = \text{σταθ.}, W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$
- Ισόθερμη(Isothermal): $T = \text{σταθ.}, W = n R T \ln(V_T/V_\alpha)$
(ιδαν.αέριο)
- Αδιαβατική(Adiabatic): $Q = 0 \Rightarrow W = \Delta U = 3/2 n R \Delta T$
(ιδαν.αέριο)

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Ισοβαρής μεταβολή: $P = \text{σταθερή}$
 Ισόχωρη μεταβολή: $V = \text{σταθερή}$

$W_{ολ} = \dots$



Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Εκτατικές (extensive) ιδιότητες : $m, V, E, H, S, A, G, C_p(C_v)$

Εξαρτώνται από την ποσότητα των συστατικών του συστήματος

Εντατικές (intensive) ιδιότητες : $P, T, d(m/V), \eta$ (δείκτης διαθ.), $V_m(V/n), E_m(E/n), c$

Ανεξάρτητες από την ολική μάζα των συστατικών

Εξαρτώνται μόνο από την φύση των συστατικών.

Αντιστρεπτές μεταβολές: μεταβολές διερχόμενες από διαδοχικές καταστάσεις ισορροπίας

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Η ΔU εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από τον τρόπο που γίνεται η μεταβολή.

Απειροστή μεταβολή της $U \rightarrow dU$ (τέλειο διαφορικό)

Q, W εξαρτώνται από τον τρόπο που γίνεται η μεταβολή.

Απειροστή μεταβολή $Q \rightarrow \delta Q, W \rightarrow \delta W$ (μη τέλεια διαφορικά)

Πρώτος νόμος της Θερμοδυναμικής

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Μονωμένο σύστημα: έστω διεργασία όπου $Q = 0, W = 0 \rightarrow \Delta U = 0$ ($U_2 = U_1$)

Κλειστό σύστημα: έστω κυκλική διεργασία όπου $\Delta U = 0 \rightarrow Q = W$

Κλειστό σύστημα με αδιαβ.τοιχ.: έστω διεργασία όπου $Q = 0 \rightarrow \Delta U = W$

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

H : Ενθαλπία (Enthalpy)

Μέγεθος που αποδίδει καλύτερα ενεργειακές ανταλλαγές υπό σταθερή πίεση

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV), \quad \text{εάν } \Delta P = 0 \rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$H_m = H/n \text{ (γραμμομοριακή ενθαλπία)} \rightarrow H_m = U_m + PV_m$$

Σε χημικές αντιδράσεις χωρίς μεταβολή όγκου ($\Delta V = 0$) $\rightarrow \Delta H = \Delta U = Q_V$

$C_p = \Delta H / \Delta T$: Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση

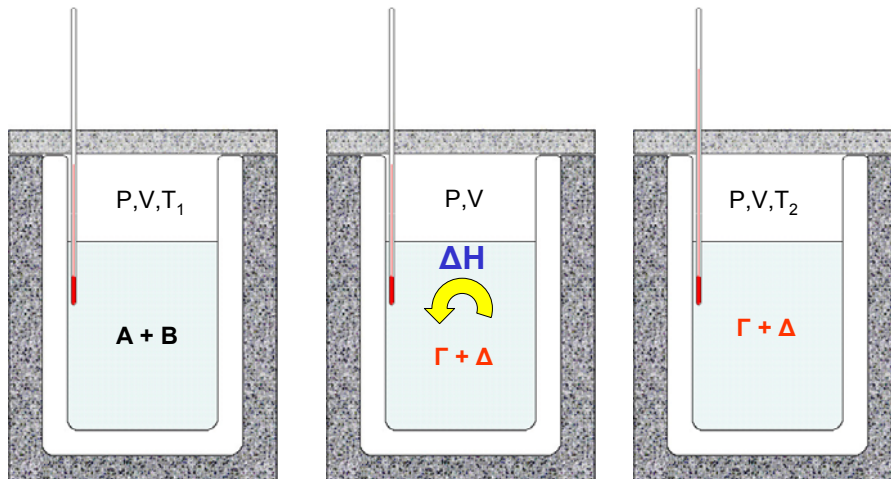
$C_v = \Delta U / \Delta T$: Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

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

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

$$\Delta H = Q = C_p(T_2 - T_1)$$



Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Σιωπηρές παραδοχές:

- $C_{p,αντ} = C_{p,πρ}$ (Σε αραιά υδατικά διαλύματα θεωρείται ίση με του νερού)
- C_p = σταθερή ανεξάρτητη από την θερμοκρασία (ισχύει για την περιοχή θερμοκρασιών του πειράματος)

Διόρθωση:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$

Ειδική θερμότητα

c_p : C_p/m , ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση (specific heat capacity)

c_v : C_v/m , ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο

$c_{v,m}$: C_v/n , γραμμομοριακή ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο

$$c_p - c_v = R \text{ (ιδανικό αέριο)}$$

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Ειδικές θερμότητες μερικών υλικών

Ουσία	Φάση	C_p [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]	$C_{p,m}$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$C_{v,m}$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
αέρας (συνθ. δωματ.)	A	1.012	29.19	20.85
αλουμίνιο	Σ	0.897	24.20	
αμμωνία	Υ	4.700	80.08	
CO ₂	A	0.839	36.94	28.46
γραφίτης	Σ	0.710	8.53	
σίδηρος	Σ	0.450	25.10	
μαγνήσιο	Σ	1.020	24.90	
υδράργυρος	Υ	0.140	27.98	
ουράνιο	Σ	0.116	27.70	
νερό (ατμός)	A (100 °C)	2.080	37.47	28.03
νερό	Υ (25 °C)	4.181	75.33	74.53
νερό (πάγος)	Σ (-10 °C)	2.050	38.09	

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Πρότυπη κατάσταση (standard state): κατάσταση μιας καθαρής ουσίας (s, l, g) σε πίεση 1 bar (10⁵ Pa ≈ 1 atm) και θερμοκρασία συνήθως 25°C.

Διαλυμένης ουσίας: C=1M

Θερμότητα αντίδρασης (heat of reaction): μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα.

Ένδοθερμες αντιδράσεις → θετική θερμότητα αντίδρασης

Εξώθερμες αντιδράσεις → αρνητική θερμότητα αντίδρασης

Όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση, τότε η θερμότητα της αντίδρασης συμβολίζεται με ΔH^\ominus ή ΔH^0 .

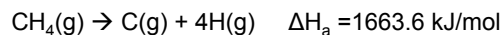
Λανθάνουσα θερμότητα (latent heat): μεταβολή ενθαλπίας κατά την μετατροπή της φυσικής κατάστασης ενός mol ουσίας υπό σταθερή θερμοκρασία (π.χ. λανθάνουσα θερμότητα τήξεως, πήξεως κλπ.).

Θερμότητα σχηματισμού (heat of formation): ΔH_f , μεταβολή της ενθαλπίας κατά τον σχηματισμό 1 mol ουσίας από τα στοιχεία της.

Θερμότητα καύσης (heat of combustion): ΔH_c , μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol ουσίας.

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Θερμότητα ατομοποίησης (heat of atomization): ΔH_a , η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη διάσπαση 1 mol ουσίας στα άτομα από τα οποία συντίθεται στην αέρια κατάσταση.

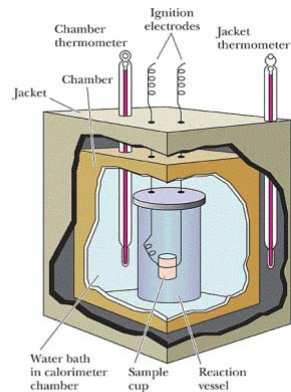
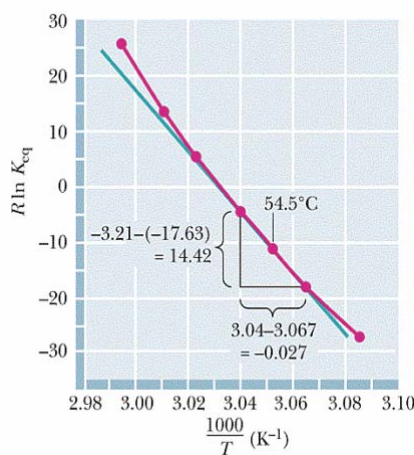


Ολοκληρωμένη θερμότητα διάλυσης (integral or total heat of solvation): μεταβολή της ενθαλπίας που συνοδεύει την διάλυση 1 mol ουσίας σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

Διαφορική θερμότητα διάλυσης (differential heat of solvation): μεταβολή της ενθαλπίας που συνοδεύει την προσθήκη απειροστής ποσότητας ουσίας, ώστε να μη μεταβάλλεται αισθητά η συγκέντρωση του διαλύματος.

Ολοκληρωμένη θερμότητα αραιώσης (integral or total heat of dilution): μεταβολή της ενθαλπίας που συνοδεύει την αραιώση 1 mol ουσίας από μια συγκέντρωση σε κάποια άλλη.

Διαφορική θερμότητα αραιώσης (differential heat of dilution): μεταβολή της ενθαλπίας που συνοδεύει την προσθήκη απειροστής ποσότητας διαλύτη, ώστε να μη μεταβάλλεται αισθητά η συγκέντρωση του διαλύματος.



Η κλίση του $R \ln K$ ως προς $1/T$ σε κάθε σημείο είναι $-\Delta H$.

Στην προκειμένη περίπτωση (ξεδίπλωση του χυμοτρυψινογόνου) $\Delta H = 533 \text{ kJ/mol}$

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

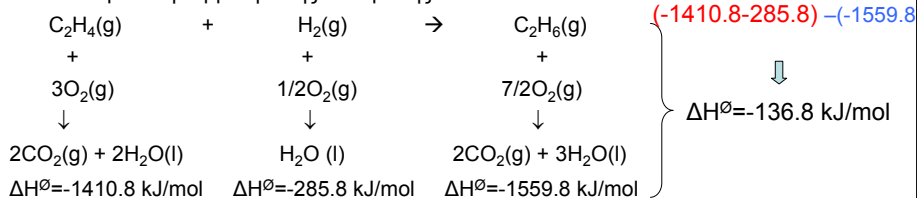
Θερμοχημικοί νόμοι

Νόμος των Lavoisier και Laplace: Η θερμότητα που απαιτείται για να διασπασθεί μια χημική ένωση στα στοιχεία της, είναι ίση και αντίθετη με την θερμότητα που εκλύεται κατά τον σχηματισμό της ένωσης από τα στοιχεία της.



Νόμος του Hess: Η θερμότητα (υπό σταθερή πίεση ή όγκο) που εκλύεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση είναι ανεξάρτητη από τα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης και εξαρτάται μόνο από την αρχική (αντιδρώντα) και τελική κατάσταση (προϊόντα) της αντίδρασης.

Να υπολογισθεί η θερμότητα της αντίδρασης:



Αντιδρώντα Προϊόντα

Ενδιάμεσες αντιδράσεις

Να βάλω πίνακα πρότυπων ενθαλπιών σχηματισμού

Παράδειγμα υπολογισμού θερμότητας αντίδρασης από τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Εντροπία και δεύτερος νόμος της Θερμοδυναμικής

Μηχανικό έργο $W = F$ (εντατικό μέγεθος) $\cdot \Delta x$ (μεταβολή εκτατικού μεγέθους)

$$P \cdot \Delta V$$

Ηλεκτρικό έργο $W = U \cdot \Delta q$

Θερμότητα $Q_{rev} = T \cdot \Delta S = T(S_2 - S_1)$

$$\delta Q_{rev} = T dS$$

Εντροπία (entropy): μέτρο της διασποράς ύλης και ενέργειας
ή μέτρο αταξίας ενός συστήματος

Δεύτερος νόμος της Θερμοδυναμικής

$$dS = \delta Q_{rev} / T$$

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Εναλλακτική διατύπωση του δεύτερου νόμου της Θερμοδυναμικής

Η αυθόρμητη ροή της θερμότητας είναι από το θερμότερο προς το λιγότερο θερμό σώμα.

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Θερμικές μηχανές

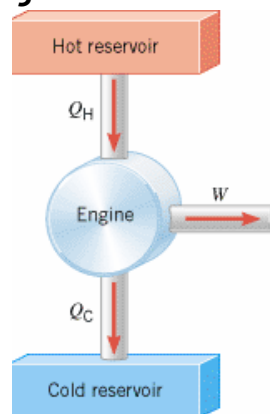
- Χρησιμοποιούν θερμότητα για παραγωγή έργου
- Θερμή δεξαμενή παρέχει θερμότητα
 - Μέρος της θερμότητας χρησιμοποιείται για παραγωγή έργου
 - Η υπόλοιπη θερμότητα αποβάλλεται σε μια ψυχρή δεξαμενή

Απόδοση = παραγόμενο έργο / εισερχόμενη θερμότητα
 $= W / Q_H$

Πρέπει να υπακούει στην αρχή διατήρησης της ενέργειας:

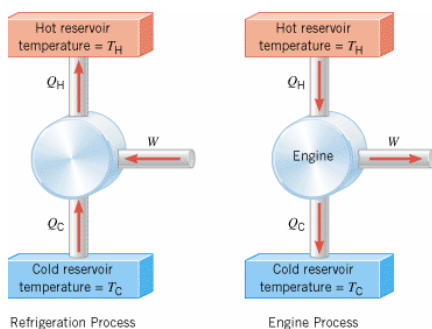
$$Q_H = W + Q_C$$

$$E = (Q_H - Q_C) / Q_H$$

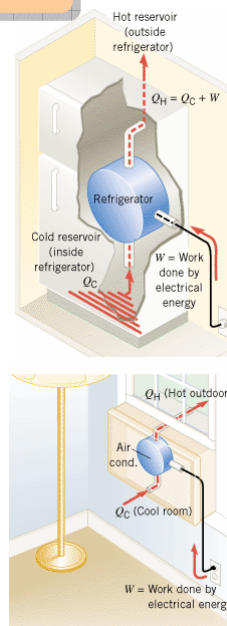


Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

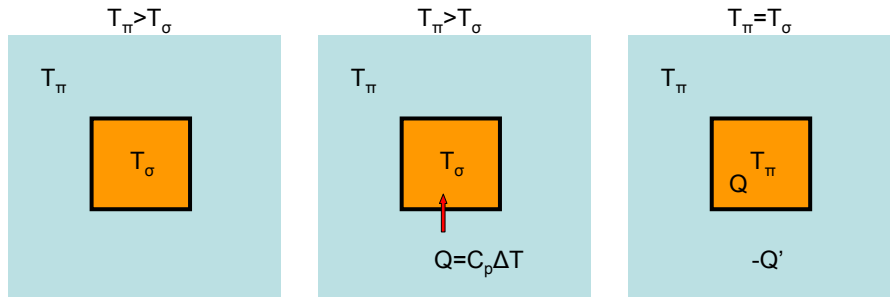
Ψυγεία, κλιματιστικά



$$\text{Συντελεστής απόδοσης} = Q_C / W$$



Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία



$$Q = -Q' \text{ και } Q + Q' = 0 \rightarrow T\Delta(S + S') = 0 \rightarrow \Delta S + \Delta S' = \Delta S_{\text{ολ}} = 0$$

Περιβάλλον + σύστημα: μονωμένο σύστημα \rightarrow ισόθερμη αντιστρεπτή μεταβολή $\rightarrow \Delta S = 0$
 ισόθερμη **μη** αντιστρεπτή μεταβολή $\rightarrow \Delta S > 0$

$$dS = C \frac{dT}{T} = Cd \ln T \Rightarrow \Delta S = C \int_{\alpha}^{\tau} d \ln T = C \ln \frac{T_{\tau}}{T_{\alpha}}$$

S_{ισορ} = Μέγιστη

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

- Μονωμένο σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία υπό συγκεκριμένες συνθήκες έχει την μέγιστη εντροπία για τις συνθήκες αυτές.
- Θερμότητα δεν μεταφέρεται ποτέ από ένα ψυχρότερο σ' ένα θερμότερο σώμα χωρίς την κατανάλωση έργου.
- Αν σ' ένα σύστημα προσφέρεται θερμότητα με τρόπο αντιστρεπτό, η εντροπία του συστήματος αυξάνεται.
- Όλες οι μη αντιστρεπτές ή αυθόρμητες διεργασίες συνοδεύονται από μια ολική αύξηση της εντροπίας του συστήματος και του περιβάλλοντος.

Εφόσον σε μια αυθόρμητη διεργασία το σύστημα οδηγείται σε μια πιθανότερη κατάσταση, η εντροπία και η θερμοδυναμική πιθανότητα θα σχετίζονται.

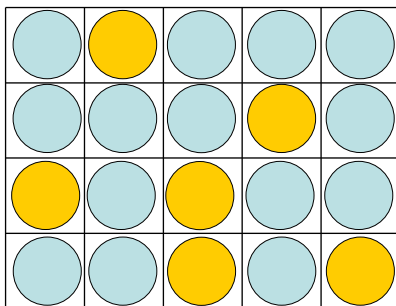
Εξίσωση Boltzmann

$$S = k \cdot \log W$$

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Τρίτος νόμος της Θερμοδυναμικής
 $S_{cr, T=0} = 0$

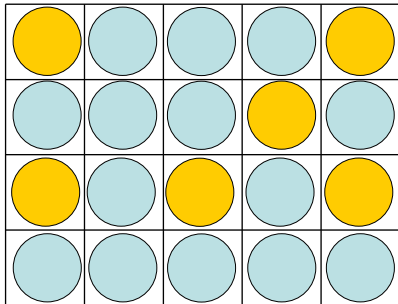
Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία



Έστω 6+14 θέσεις που μπορούν να καταληφθούν από 6 πορτοκαλί και 14 γαλάζια σωματίδια.

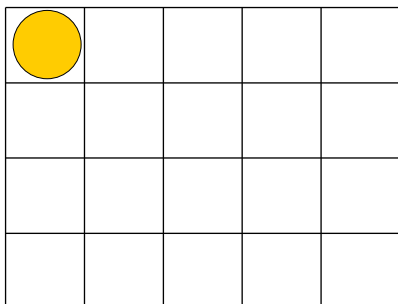
Υπολογισμός εντροπίας ανάμιξης

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία



Πόσες είναι οι δυνατές διατάξεις (μικροκαταστάσεις), αν τα σωματίδια του ίδιου χρώματος δεν είναι διακρίσιμα;

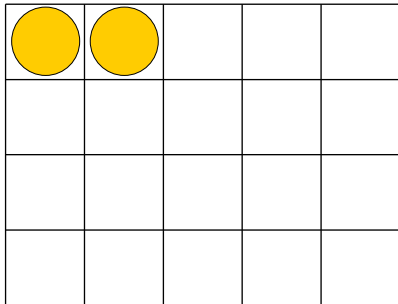
Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία



Πόσες είναι οι δυνατές διατάξεις (μικροκαταστάσεις), αν τα σωματίδια του ίδιου χρώματος δεν είναι διακρίσιμα;

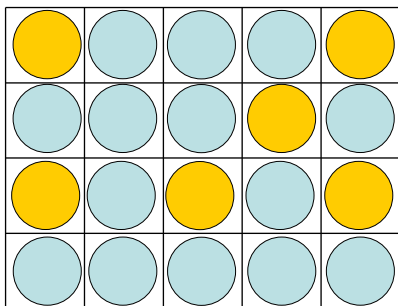
1 σωματίδιο \rightarrow $16+4$ δυνατές διατάξεις

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία



1 σωματίδιο $\rightarrow 16+4$ δυνατές διατάξεις
 Για κάθε θέση του πρώτου σωματιδίου υπάρχουν $16+4-1$ θέσεις για το δεύτερο
 2 σωματίδια $\rightarrow (16+4)(16+4-1)$ διατάξεις

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία



Για N_1 σωματίδια τύπου 1 και N_2 σωματίδια τύπου 2 ο αριθμός των δυνατών διατάξεων θα είναι:

$$(N_1+N_2)(N_1+N_2-1)(N_1+N_2-2)\dots=(N_1+N_2)!$$

Επειδή σωματίδια ίδιου τύπου μπορούν να αντιμεταθεθούν χωρίς να προκύπτει διαφορετική διάταξη, οι δυνατές **διακρίσιμες** διατάξεις θα είναι λιγότερες. Το πλήθος αυτών των αντιμεταθέσεων θα είναι $N_1!$ και $N_2!$ αντίστοιχα. Άρα, το

πλήθος των μικροκαταστάσεων του μίγματος θα είναι:

$$\frac{(N_1+N_2)!}{N_1!N_2!} = W$$

W : Θερμοδυναμική πιθανότητα

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) > 0$$

n_1, n_2 : αριθμός γραμμομορίων

x_1, x_2 : γραμμομοριακά κλάσματα

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Αύξηση της εντροπίας συνεπάγεται αυθόρμητη διεργασία (π.χ. χημική αντίδραση), εάν αναφέρεται **συνολικά σε σύστημα+περιβάλλον**. Αυτό συχνά δημιουργεί δυσκολίες στον υπολογισμό της. Ο Gibbs εισήγαγε μια νέα καταστατική συνάρτηση που εστιάζει στο σύστημα μόνο και λαμβάνει υπόψη τόσο την ενέργεια όσο και την εντροπία.

Προϋπόθεση: Οι μεταβολές συμβαίνουν υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία.

Ελεύθερη ενέργεια Gibbs

$$G = H - TS$$
$$dG = dH - TdS$$

Υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία ένα σύστημα τείνει να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

Αυθόρμητα φαινόμενα: $\Delta G < 0 \rightarrow$ ισορροπία G_{\min}

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Έστω η ενδόθερμη ($\Delta H > 0$) αντίδραση: $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$

Τα μονομερή NO_2 έχουν περισσότερους βαθμούς ελευθερίας απ' ό,τι τα $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \Delta S > 0$. Σε υψηλές θερμοκρασίες επικρατεί ο εντροπικός όρος και $\Delta G < 0$. Μεγάλο ποσοστό του N_2O_4 διασπάται σε NO_2 . Αντίθετα σε χαμηλές θερμοκρασίες το $\Delta G > 0$ και η αντίδραση αντιστρέφεται.

Ωφέλιμο (μη εκτονωτικό έργο) w' : κάθε μορφή έργου πλην αυτού της εκτόνωσης.

Π.χ. ηλεκτρικό έργο, σύσπαση μυός, κλπ.

$dG = \delta w'$ (T=σταθ., P=σταθ.)

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Πόση τουλάχιστον γλυκόζη πρέπει να καταναλώσει ένα μικρό πτηνό μάζας 30g για ν' ανυψωθεί κατά 10m; Η ΔG της καύσης 1mol γλυκόζης στους 25°C είναι -2828 kJ. $M_B = 180.156 \text{ g/mol}$

Έργο ανύψωσης w' : $(30 \times 10^{-3} \text{ kg}) \times (9.81 \text{ m/s}^2) \times 10 \text{ m} = 2.943 \text{ J}$

$n = 2.943 \text{ J} / 2.828 \times 10^6 \text{ J} = 1.04 \times 10^{-6} \text{ moles} \rightarrow m = nM = 1.9 \times 10^{-4} \text{ g}$

(Ένας ανθρώπινος εγκέφαλος σε μια ώρα καταναλώνει ~5g γλυκόζης.)

Η μεγάλη σημασία της ενέργειας Gibbs για τις βιολογικές χημικές αντιδράσεις είναι ότι αποτελεί μέτρο του αποθέματος ωφέλιμου έργου σ' αυτές. Γνωρίζοντας το ΔG , γνωρίζουμε το μέγιστο ωφέλιμο έργο που μπορεί να επιτευχθεί «πιθασεύοντας» με κάποιο τρόπο την αντίδραση.

Υδρόλυση του ATP $\rightarrow \Delta H = -20 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G = -31 \text{ kJ/mol}$

Έως 31kJ μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διεργασίες όπως η πρωτεϊνσύνθεση, σύσπαση μυών, διέγερση νευρώνων κ.α. Αν δεν συνδεθεί η υδρόλυση του ATP με άλλα φαινόμενα που αξιοποιούν το διαθέσιμο έργο, τότε θα ελευθερωθούν 20kJ ως θερμότητα.

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Για αυθόρμητες διεργασίες υπό σταθερή θερμοκρασία και όγκο η κατάλληλη καταστατική συνάρτηση (θερμοδυναμικό δυναμικό) είναι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz.

$$\begin{aligned} \text{Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz} \\ A = U - TS \\ dA = dU - TdS \end{aligned}$$

Το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από ένα σύστημα σε σταθερή θερμοκρασία:

$$dA = \delta W_{\text{rev}}$$

Σε μη αντιστρεπτή αυθόρμητη διαδικασία μόνο μέρος της dA μπορεί να αποκτηθεί ως έργο.

Υπό σταθερή θερμοκρασία και όγκο ένα σύστημα τείνει να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz.

Αυθόρμητα φαινόμενα: $\Delta A < 0 \rightarrow$ ισορροπία A_{min}

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Ισορροπίες φάσεων (phase equilibria)

Γραμμομοριακή (molar) ελεύθερη ενέργεια Gibbs: $G_m = G/n$

Η G_m εξαρτάται από την φάση μιας ουσίας. Όταν n moles ουσίας μετατρέπονται από την φάση 1 στην 2, αυτό συνδέεται με μεταβολή της

$$\Delta G = n[G_m(2) - G_m(1)]$$

Όταν μια φάση 1 είναι σε ισορροπία με μια φάση 2 ($\Delta G = 0$) τότε $G_m(1) = G_m(2)$

Αν σε συγκεκριμένη T και P η στερεά φάση έχει χαμηλότερη G_m (θερμοδυναμικά σταθερότερη) απ' ό,τι η υγρή, τότε το υγρό θα τείνει να παγώσει.

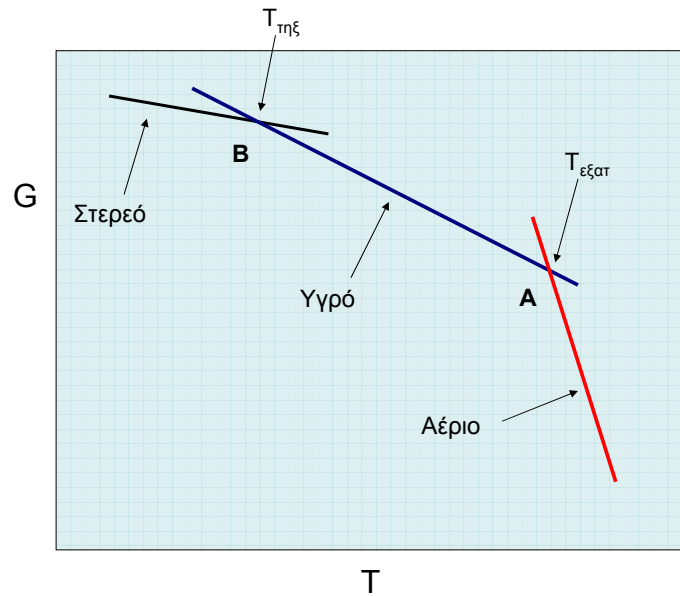
Μπορούμε να γράψουμε:

$$dG = VdP - SdT$$

$$\Delta G_m = V_m \Delta P \quad (\text{κρατώντας την } T \text{ σταθερή})$$

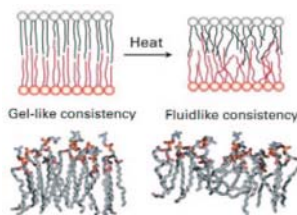
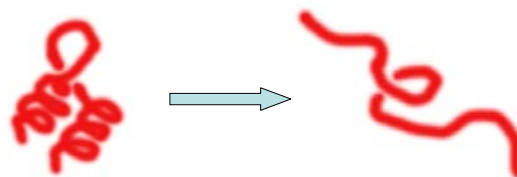
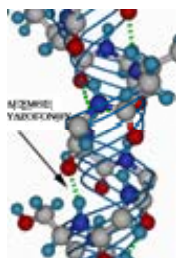
$$\Delta G_m = -S_m \Delta T \quad (\text{κρατώντας την } P \text{ σταθερή})$$

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία



Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Μετατροπές φάσεων (phase transitions) σε βιολογικά πολυμερή και συσσωματώματα



Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Χημικά δυναμικά

Συστήματα με περισσότερα συστατικά

Για να εκτιμήσουμε το «αυθόρμητο» διεργασιών σε μίγματα, πρέπει να γνωρίζουμε πώς συνεισφέρει στην ελεύθερη ενέργεια καθένα από τα συστατικά.

Για δύο συστατικά 1, 2 : $G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$

μ_1 : χημικό δυναμικό (γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια του 1 στο μίγμα).

$$\mu_1 = G_{m,1} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{n_2, \dots, n_r, P, T} \quad \mu_2 = G_{m,2} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{n_1, n_3, \dots, n_r, P, T}$$

Σε καθαρή κατάσταση: $\mu_1^* = G_{m,1}^* \quad \mu_2^* = G_{m,2}^*$

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1 \quad \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2$$

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Για ιδανικά αέρια:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \frac{P_1}{P_1^0} = \mu_1^0 + RT \ln P_1 \quad P_1^0 = 1 \text{Atm}$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \frac{P_2}{P_2^0} = \mu_2^0 + RT \ln P_2 \quad P_2^0 = 1 \text{Atm}$$

μ_1^0 , μ_2^0 Χημικά δυναμικά πρότυπης κατάστασης

Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Ενεργότητες

Μη ιδανικά διαλύματα (μίγματα): $x_1, x_2 \rightarrow a_1, a_2$

Κλάσματα αντικαθίστανται από ενεργότητες

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

Συντελεστής ενεργότητας γ : $a = \gamma x$

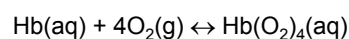
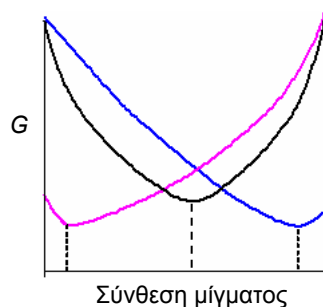
- Steady state (σταθεροποιημένη κατάσταση) stationary state (στάσιμη κατάσταση)
- Στην κινητική αντιδράσεων steady state=stationary state
- Ένα σύστημα σε **σταθεροποιημένη κατάσταση** έχει διάφορες ιδιότητες που δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο. Η σταθεροποιημένη κατάσταση είναι κάτι πιο γενικό από την **δυναμική ισορροπία**. Αν ένα σύστημα είναι σε σταθεροποιημένη κατάσταση, τότε η πρόσφατα παρατηρηθείσα συμπεριφορά του θα συνεχίσει και στο μέλλον.
- Ενώ η δυναμική ισορροπία συμβαίνει όταν δύο ή περισσότερες αντιστρεπτές διεργασίες συμβαίνουν με την ίδια ταχύτητα, και ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να θεωρηθεί σε σταθεροποιημένη κατάσταση, ένα σύστημα σε σταθεροποιημένη κατάσταση μπορεί να μην βρίσκεται υποχρεωτικά σε δυναμική ισορροπία, διότι κάποιες από τις εμπλεκόμενες διεργασίες δεν είναι αντιστρεπτές.
- Π.χ. Η ροή ενός υγρού σε έναν σωλήνα ή του ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα δίκτυο, μπορεί να είναι σε σταθεροποιημένη κατάσταση, λόγω της σταθερής ροής υγρού ή ρεύματος. Αντίστροφα, μια πληρούμενη ή εκκενούμενη δεξαμενή θα είναι ένα παράδειγμα συστήματος σε μεταβατική κατάσταση, επειδή ο όγκος του υγρού περιεχομένου μεταβάλλεται με τον χρόνο.
- Στην κβαντομηχανική η **στάσιμη κατάσταση** είναι μια ιδιοκατάσταση μιας χαμιλτονιανής ή με άλλα λόγια μια κατάσταση καθορισμένης ενέργειας. Καλείται στάσιμη, διότι η αντίστοιχη πυκνότητα πιθανότητας δεν εξαρτάται από τον χρόνο.

Χημική ισορροπία

ΔG , πρόβλεψη για:

- ✓ τάση μίγματος αντιδρώντων να μετατραπεί σε προϊόντα,
- ✓ σύνθεση μίγματος στην **ισορροπία**,
- ✓ αλλαγή σύνθεσης με αλλαγή συνθηκών.

Πόσο γρήγορα;;;



Έστω μεταβολή της Hb κατά $-dn$ →

για το $\text{O}_2 \rightarrow -4dn$

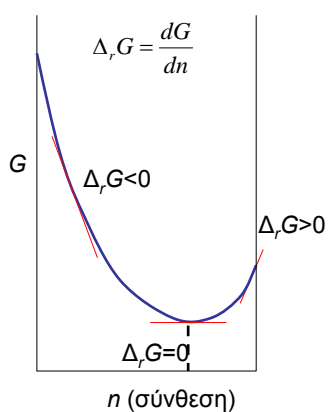
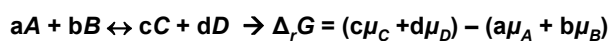
για το $\text{Hb(O}_2)_4 \rightarrow +dn$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_{\text{Hb(O}_2)_4} \times dn - \mu_{\text{Hb}} \times dn - \mu_{\text{O}_2} \times 4dn = \\ &= (\mu_{\text{Hb(O}_2)_4} - \mu_{\text{Hb}} - 4\mu_{\text{O}_2}) dn \end{aligned}$$

Η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \frac{dG}{dn} = \mu_{\text{Hb(O}_2)_4} - (\mu_{\text{Hb}} + 4\mu_{\text{O}_2})$$

Χημική ισορροπία



$\Delta_r G$: μέτρο της οδηγού δύναμης της αντίδρασης

Τα χημικά δυναμικά εξαρτώνται από την σύνθεση του μίγματος.

Στην ισορροπία $\Delta_r G = 0$

Χημική ισορροπία

Εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης από την σύνθεση:

$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad \mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln a_J$$

a_J : Ενεργότητα της ουσίας J .

Για ιδανικό διάλυμα ουσίας J $a_J = [J]/c^\ominus$, c^\ominus : πρότυπη κατάσταση = 1 mol/L

Για ιδανικά αέρια $a_J = p/p^\ominus$, p^\ominus : πρότυπη πίεση = 1 bar

Για καθαρές ουσίες σε υγρή ή στερεή κατάσταση $a_J = 1$

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \{c(\mu_C^\ominus + RT \ln a_C) + d(\mu_D^\ominus + RT \ln a_D)\} - \{a(\mu_A^\ominus + RT \ln a_A) + b(\mu_B^\ominus + RT \ln a_B)\} \\ &= \{c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus - (a\mu_A^\ominus + b\mu_B^\ominus)\} + RT \{c \ln a_C + d \ln a_D - a \ln a_A - b \ln a_B\} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} : \text{πηλικο αντίδρασης (reaction quotient)}$$

Χημική ισορροπία

Στην χημική ισορροπία ($\Delta_r G = 0$) $Q \rightarrow K$:
$$K = \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{ισορ}}$$

K : σταθερά χημικής ισορροπίας (equilibrium constant)

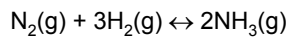
$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

- Υπολογισμός της σταθεράς ισορροπίας από πίνακες θερμοδυναμικών δεδομένων
- Υπολογισμός $\Delta_r G^\ominus$ μετρώντας τη σταθερά ισορροπίας.

$$\Delta_r G^\ominus = (c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus) - (a\mu_A^\ominus + b\mu_B^\ominus) = (cG_{C,m}^\ominus + dG_{D,m}^\ominus) - (aG_{A,m}^\ominus + bG_{B,m}^\ominus)$$

Χημική ισορροπία

Να υπολογισθεί η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης :



στους 25°C

$$\Delta_r G^\ominus = 2G_{\text{NH}_3,m}^\ominus - (G_{\text{N}_2,m}^\ominus + 3G_{\text{H}_2,m}^\ominus) = -RT \ln K \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G^\ominus = -32.9 \text{ kJ/mol}$$

-16.45 kJ/mol 0 kJ/mol 0 kJ/mol

Από πίνακες θερμοδυναμικών δεδομένων βρίσκουμε:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} = \frac{32900}{8.3145 \times 298} = 13.278 \quad \Rightarrow \quad K = e^{13.278} = 5.8 \times 10^5$$

Χημική ισορροπία

Μεταβολή της σταθεράς ισορροπίας με τη θερμοκρασία

Εξίσωση van't Hoff:
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

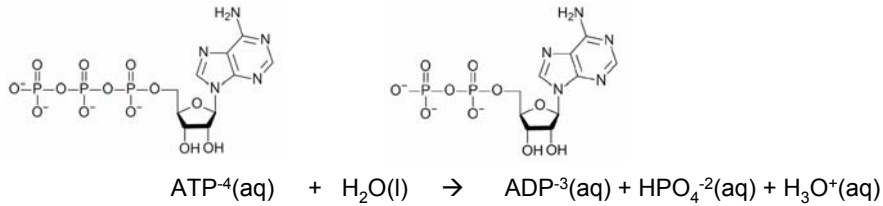
$T_2 > T_1$ και $\Delta_r H^\ominus > 0$ (ενδόθερμη) $\rightarrow K_2 > K_1$

$T_2 > T_1$ και $\Delta_r H^\ominus < 0$ (εξώθερμη) $\rightarrow K_2 < K_1$

Χημική ισορροπία

Σύζευξη βιολογικών αντιδράσεων

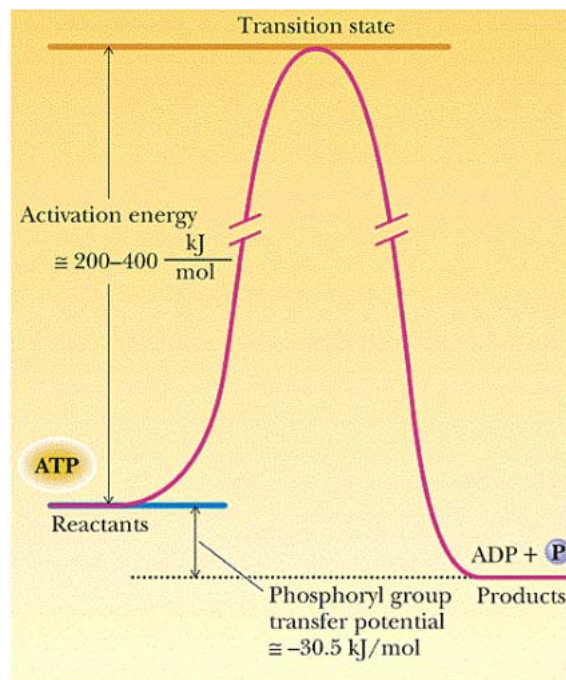
Μια **μη αυθόρμητη** (ενδεργονική, $\Delta_r G > 0$) αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί αν συνδυασθεί με μια **αυθόρμητη** (εξεργονική, $\Delta_r G < 0$).



Εξεργονική αντίδραση που μπορεί να οδηγήσει ενδεργονικές αντιδράσεις αν είναι διαθέσιμα ένζυμα για να κάνουν την ζεύξη.

Η πρότυπη κατάσταση για τα H^+ (H_3O^+) $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ αντιστοιχεί σε $\text{pH} = 0$ (αφύσικη κατάσταση στα κύτταρα). Στην Βιοχημεία και σε αντιδράσεις όπου μετέχουν H^+ , συνηθίζεται να αναφερόμαστε στην **βιολογική πρότυπη κατάσταση** σε $\text{pH} = 7$.

G^\oplus , H^\oplus and S^\oplus



Χημική ισορροπία

Σχέση μεταξύ θερμοδυναμικής και βιολογικής πρότυπης κατάστασης

Η πρότυπη ενέργεια Gibbs της υδρόλυσης του ATP είναι 10 kJ/mol στους 298 K. Πόση είναι η βιολογική πρότυπη τιμή;

Ας θεωρήσουμε όλες τις ουσίες της αντίδρασης εκτός από τα υδρογόνα στην πρότυπη τους κατάσταση. Τότε:

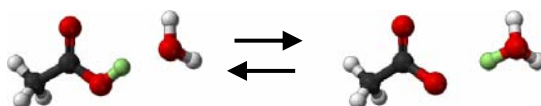
$$Q = \frac{a_{ADP^{-3}} a_{HPO_4^{-2}} a_{H_3O^+}}{a_{ATP^{-4}} a_{H_2O}} = \frac{1 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 1} = 10^{-7}$$

$$\Delta_r G^\oplus = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q = 10 \text{kJ/mol} + (8.3145 \times 10^{-3} \text{kJ/Kmol}) \times (298 \text{K}) \times \ln(10^{-7})$$

$$= 10 \text{kJ/mol} - 40 \text{kJ/mol} = -30 \text{kJ/mol}$$

Ο δεσμός ADP-P ονομάζεται δεσμός υψηλής ενέργειας, όχι γιατί είναι ισχυρός αλλά λόγω του εξεργονικού χαρακτήρα.

Χημική ισορροπία



Σταθερά διάστασης:
$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

Κινητική χημικών αντιδράσεων (kinetics of chemical reactions)

Προβλήματα χημικών αντιδράσεων:

- ▶ Μέχρι ποιο σημείο ; (σταθερά χημικής ισορροπίας)
- ▶ Πόσο γρήγορα πλησιάζει στην ισορροπία ; (χημική κινητική)
- ▶ Μηχανισμός των αντιδράσεων ;

Η χημική κινητική ασχολείται με το πόσο γρήγορα καταναλώνονται τα αντιδρώντα ή σχηματίζονται τα προϊόντα, με το πώς οι ταχύτητες αποκρίνονται σε μεταβολές των συνθηκών ή στην παρουσία καταλύτη καθώς και με την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων σταδίων.

- Πρώιμα βήματα της φωτοσύνθεσης : 1-100 ps
- Δέσμευση ενός νευροδιαβιβαστή : ~ 1 μs.
- Μετά την ενεργοποίηση ενός γονιδίου μια πρωτεΐνη εμφανίζεται : ~ 100 s.

$H_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow H_2O$, στους 25°C, $K=2 \times 10^{41}$ (100%) !!! Το μίγμα H_2 , O_2 2:1 μπορεί να παραμείνει επί μήνες χωρίς αισθητή παραγωγή νερού.!!!

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων (reaction rates)

Ταχύτητα : ο ρυθμός ελάττωσης της συγκέντρωσης ενός εκ των αντιδρώντων ή της αύξησης ενός εκ των προϊόντων με τον χρόνο (υπό σταθερό όγκο).

$$v = \frac{|\Delta[J]|}{\Delta t} \frac{mol}{L \cdot s}$$

Πειραματικός προσδιορισμός:

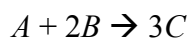
Μέτρηση συγκέντρωσης με τρόπο συνεχή (χωρίς την απομάκρυνση του δείγματος από το δοχείο της αντίδρασης και ελεγχόμενη θερμοκρασία.

Φασματοφωτομετρία, αγωγιμομετρία, πολωσιμετρία, μέτρηση δείκτη διαθλάσεως, διηλεκτρικής σταθεράς κλπ.

Για πολύ γρήγορες αντιδράσεις (< μερικά s):
Stop-flow, flash photolysis, quenching methods



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt}$$

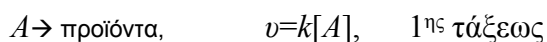
Νόμος της ταχύτητας : πειραματικά προσδιοριζόμενη εξίσωση που εκφράζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης σε συνάρτηση προς τις συγκεντρώσεις των ουσιών που μετέχουν.

$$-\frac{d[J_1]}{dt} = k[J_1]^{x_1}[J_2]^{x_2}\dots[J_N]^{x_N} \quad \begin{array}{l} x_1 = \text{τάξη της αντίδρασης (reaction order) ως προς το} \\ \text{συστατικό 1} \\ x_1 + x_2 + \dots + x_N: \text{συνολική τάξη (over all) της αντίδρασης} \end{array}$$

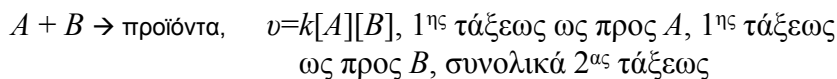
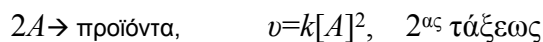
Η τάξη μιας αντίδρασης δεν είναι υποχρεωτικά ακέραιος αριθμός και προσδιορίζεται πειραματικά.

k : **σταθερά της ταχύτητας** (rate constant), ή **ειδική ταχύτητα** ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις, εξαρτώμενη από την θερμοκρασία

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



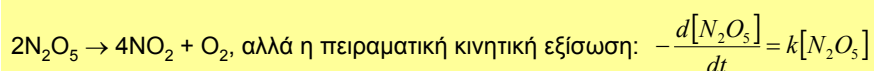
(Η κινητική απομάκρυνσης των περισσότερων φαρμάκων από το σώμα είναι 1^{ης} τάξης)



Εδώ η τάξη ταυτίζεται με την **μοριακότητα**, η οποία δείχνει τον αριθμό των μορίων που συμμετέχουν στην αντίδραση.

Σε μια αλυσίδα αντιδράσεων (πολλά βήματα) η αντίδραση με την χαμηλότερη ταχύτητα λέγεται το **καθορίζον την ταχύτητα στάδιο** (rate limiting step).

Άρα μόνο οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων αυτού του βήματος θα επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης.



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Κλώνος+συμπλ.κλώνος → διπλή έλικα, $v=k[\text{κλώνος}][\text{συμπλ.κλώνος}]$

1^{ης} τάξεως ως προς καθέναν κλώνο, 2^{ας} τάξεως συνολικά

$\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}), \quad v=k[\text{NO}_2]^2$ Πώς εξηγείται ;;;

Βήμα 1: $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$ (αργή αντίδραση)

Βήμα 2: $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2$ (γρήγορη αντίδραση)

Αν ο νόμος της ταχύτητας δεν έχει την μορφή $[A]^x[B]^y[C]^z \dots$, τότε η αντίδραση έχει τάξη ως προς επί μέρους συστατικά αλλά όχι συνολική τάξη.

$$v = \frac{k[E] \cdot [S]}{[S] + K_M}, \quad \text{αν } [S] \ll K_M \rightarrow v = \frac{k}{K_M} [S] \cdot [E]$$

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Προσδιορισμός των νόμων ταχύτητας

Προσδιορισμός της τάξης για καθένα από τα αντιδρώντα

Προσπαθούμε να βρούμε με δοκιμές, ποια κινητική ικανοποιεί καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

Απομόνωση αντιδρώντων: Πραγματοποιούμε την αντίδραση επιτρέποντας όλα τα αντιδρώντα εκτός από αυτό για το οποίο προσδιορίζουμε την τάξη (έστω το A) να είναι σε περίσσεια. Τότε με καλή προσέγγιση οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σε περίσσεια θα παραμένουν σταθερές κατά την πορεία της αντίδρασης. Έστω ο νόμος:

$$v = k[A][B]^2 \quad \text{με } B \text{ σε περίσσεια. Προσεγγίζουμε την συγκέντρωσή του με } [B]_0.$$

Με $k' = k[B]_0^2 \rightarrow v = k'[A]$ γράφουμε έναν νόμο ψευδοπρώτης τάξεως ως προς A. Η k' λέγεται **φαινομενική ή πειραματική σταθερά της ταχύτητας** (effective rate constant).

Έστω τώρα το αντιδρών A σε περίσσεια. $\rightarrow v = k'[B]^2$ με $k'' = k'[A]_0$. Δηλαδή γράφουμε νόμο ψευδοδευτέρας τάξεως ως προς B.

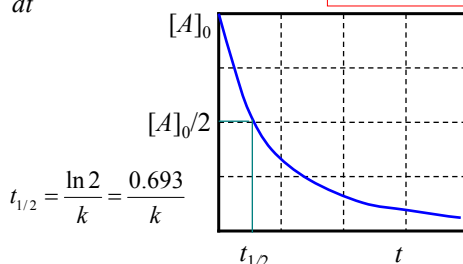
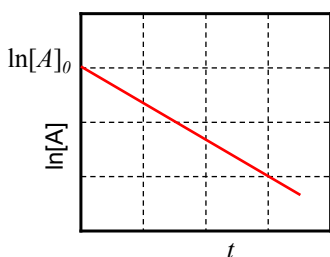
Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Μέθοδος της ολοκλήρωσης

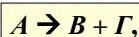
Λύνουμε (ολοκληρώνουμε) την διαφορική εξίσωση $-\frac{d[J_1]}{dt} = k[J_1]^{x_1}[J_2]^{x_2} \dots [J_N]^{x_N}$ κάθε φορά για διαφορετικές τιμές των x_1, x_2, \dots, x_N και βρίσκουμε αντίστοιχες λύσεις για την εξάρτηση της $[J]$ από τον t .

Αντιδράσεις μηδενικής τάξης: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \Rightarrow [A] = -kt + [A]_0$

Αντιδράσεις πρώτης τάξης: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

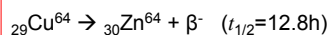


a : αρχική συγκέντρωση του A ,
 x : συγκέντρωση του B ή Γ σε χρόνο t . $\left. \vphantom{\begin{matrix} a \\ x \end{matrix}} \right\} \ln \frac{a}{a-x} = kt$

Μέτρηση
 συγκέντρωσης
 προϊόντος

Παραδείγματα αντιδράσεων πρώτης τάξεως:

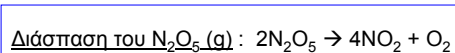
Διάσπαση ασταθών ραδιενεργών πυρήνων (radioactive decay)



N : ο αριθμός των πυρήνων του Cu^{64} σε χρόνο t .

N_0 : ο αρχικός αριθμός των πυρήνων του Cu^{64} .

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \Rightarrow N = N_0 e^{-\lambda t}$$



$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

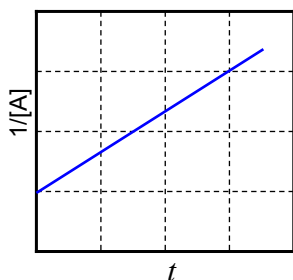
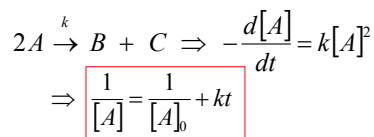
Υδρόλυση του οξικού μεθυλεστέρα με καταλύτη H^+



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Αντιδράσεις δευτέρας τάξεως:

α) 2^{ας} τάξεως ως προς ένα αντιδρών:



$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{x}{a(a-x)} = kt$$

α: αρχική συγκέντρωση του Α,
x: συγκέντρωση του Β ή C σε χρόνο t.

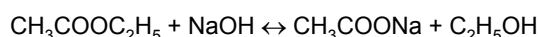
β) 2^{ας} τάξεως ως προς δύο αντιδρώντα: $A + B \xrightarrow{k} C$ (με $[A]=a-x$, $[B]=b-x$)

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \Rightarrow \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Παράδειγμα αντίδρασης 2^{ας} τάξεως:

Αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση) του οξικού αιθυλεστέρα



$$-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k[CH_3COOC_2H_5][NaOH]$$

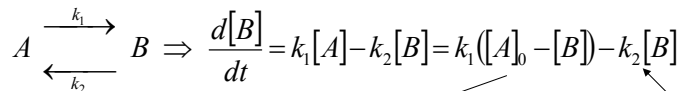
Προσδιορισμός του νόμου ταχύτητας από τον μηχανισμό

- **Μηχανισμός της αντίδρασης:** Ένα σύνολο στοιχειωδών διεργασιών (βημάτων) που παρέχει λεπτομερή εξήγηση σε μοριακό επίπεδο για το πώς προχωράει συνολικά μια αντίδραση. Δεν είναι πάντα μια διαδοχή στοιχειωδών αντιδράσεων.
- Μια στοιχειώδης αντίδραση δεν περιλαμβάνει ενδιάμεσα βήματα. Σε μια μονομοριακή αντίδραση ένα μόριο υφίσταται μετασχηματισμό χωρίς την αλληλεπίδραση με άλλα μόρια. Μια στοιχειώδης διμοριακή αντίδραση προχωράει λόγω συγκρούσεων.
- Ο μηχανισμός μπορεί να αποτελέσει αφετηρία (ή μια υπόθεση εργασίας) για την παραγωγή ενός νόμου ταχύτητας που να συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα. Αν ένας μηχανισμός εξηγεί τα πειραματικά δεδομένα, αυτό δεν αποτελεί απόδειξη ότι είναι και σωστός.

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

- Μπορούμε να προσδιορίσουμε τον νόμο μιας αντίδρασης αν γνωρίζουμε μόνο την στοιχειομετρία της;
- Γενικά **Όχι!** (Μπορούμε μόνο εάν η αντίδραση είναι στοιχειώδης.)

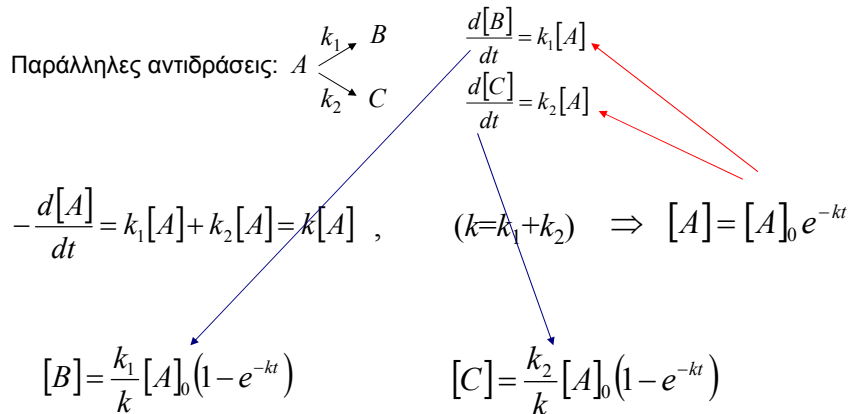
Έστω η μονομοριακή αντίδραση:



Στην ισορροπία: $\frac{d[B]}{dt} = 0 = k_1([A]_0 - [B]_{eq}) - k_2[B]_{eq} \Rightarrow k_2 = k_1 \frac{[A]_0 - [B]_{eq}}{[B]_{eq}}$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \frac{[A]_0}{[B]_{eq}} ([B]_{eq} - [B]) \Rightarrow \frac{[B]_{eq}}{[B]_0} \ln \frac{[B]_{eq}}{[B]_{eq} - [B]} = k_1 t$$

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



$$\begin{aligned}
 -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] & \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] & \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B] \\
 [A] &= [A]_0 e^{-k_1 t} & [B] &= [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) & [C] &= [A]_0 \left\{ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right\}
 \end{aligned}$$

Ανά πάσα στιγμή θα ισχύει: $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Η μέθοδος της στατικής (στάσιμης) κατάστασης (steady state)

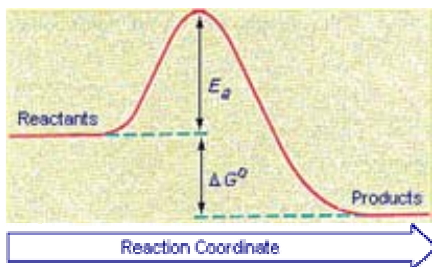
Όταν σε διαδοχικές αντιδράσεις η ολοκλήρωση δεν είναι δυνατή, ακολουθούμε την προσεγγιστική μέθοδο της *στατικής κατάστασης* ή αλλιώς του *ασταθούς ενδιάμεσου*.

Υπόθεση: Κατά την διάρκεια της αντίδρασης η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προϊόντος μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά σταθερή.

$$\begin{aligned}
 A &\xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C & [A] &= [A]_0 e^{-k_1 t} \\
 \frac{d[B]}{dt} = 0 &\Rightarrow k_1[A] - k_2[B] = 0 \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_2} [A] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t} \\
 [A]_0 &= [A] + [B] + [C] \Rightarrow [C] = [A]_0 \left[1 - \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) e^{-k_1 t} \right] & k_2 &\gg k_1
 \end{aligned}$$

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από την θερμοκρασία



$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

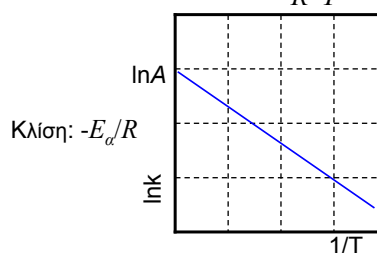
Εξίσωση Arrhenius

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

A : προεκθετικός παράγοντας ή παράγοντας συχνότητας (pre-exponential factor)

E_a : ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy)

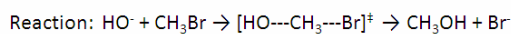
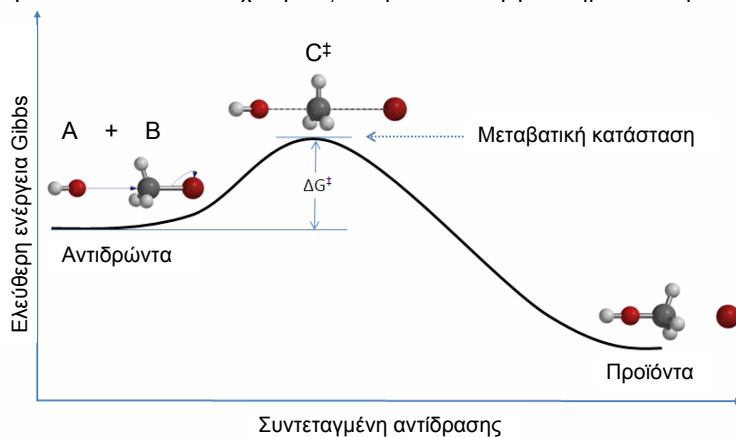
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



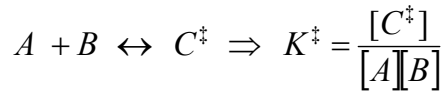
Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης (transition state theory)

(Θεωρία των απολύτων ταχυτήτων, θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου)



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \Rightarrow K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)$$

$$k_{TS} = \left(\frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \right) e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$$

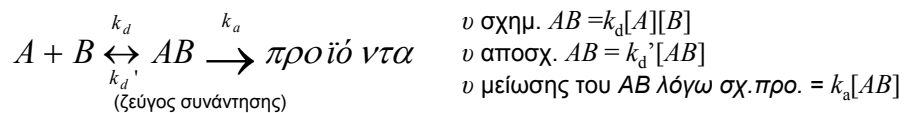
<http://www.youtube.com/watch?v=VblaK6PLrRM>

<http://demonstrations.wolfram.com/SimpleArrheniusModelForActivationEnergyAndCatalysis/>

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Αντιδράσεις ελεγχόμενες από την διάχυση

Μια συνεισφορά στην ταχύτητα μιας αντίδρασης προέρχεται από την ταχύτητα με την οποία τα μόρια διαχέονται μέσα στο διάλυμα και φέρονται κοντά ώστε να αντιδράσουν.



$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k_d'[AB] - k_a[AB]$$

Στην στατική κατάσταση : $k_d[A][B] - k_d'[AB] - k_a[AB] = 0 \Rightarrow [AB] = \frac{k_d[A][B]}{k_a + k_d'}$

$$v = k_a[AB] = \frac{k_a k_d}{k_a + k_d'} [A][B]$$

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Έστω $k_a \gg k_d' \Rightarrow v = k_d [A][B]$

Δηλ. η ταχύτητα καθορίζεται από το πιο αργό βήμα (συνάντηση των A,B), που ελέγχεται από την διάχυση.

Έστω $k_a \ll k_d' \Rightarrow v = \frac{k_a k_d}{k_d'} [A][B]$

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta} \quad \eta : \text{ιξώδες (viscosity)}$$

Σε νερό και $T=298\text{K}$, $\eta=8.9 \times 10^{-4} \text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1} \rightarrow k_d=7.4 \times 10^9 \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$

Κατάλυση (catalysis)



Καταλύτης (catalyst):

Ουσία που δεν εμφανίζεται στην στοιχειομετρική εξίσωση και της οποίας η παρουσία και σε ελάχιστες ποσότητες μεταβάλλει την ταχύτητα χημικής αντίδρασης παραμένοντας η ίδια αναλλοίωτη.

Κατάλυση (catalysis)

$$\frac{k_{\text{καταλ}}}{k_{\text{μη καταλ}}} = \frac{Ae^{-E_{a,\text{καταλ}}/RT}}{Ae^{-E_{a,\text{μη καταλ}}/RT}} = e^{-(E_{a,\text{καταλ}} - E_{a,\text{μη καταλ}})/RT}$$

Έστω η διάσπαση του H_2O_2 σε διάλυμα:

E_a μη καταλυόμενη : 76kJ/mol (αντίδραση αργή σε θερμοκρασία δωματίου)

E_a καταλυόμενη (από ιόντα ιωδίου) : 57kJ/mol

$$k_{\text{καταλ}}/k_{\text{μηκαταλ}} = 2.1 \times 10^3$$

Οι καταλύτες δεν επιδρούν στην ισορροπία μιας χημικής αντίδρασης αλλά στην ταχύτητά της.

Ομογενής κατάλυση (homogeneous): Ο καταλύτης στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα

Ετερογενής κατάλυση (heterogeneous): Ο καταλύτης σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα

Στατιστική μηχανική

Στατιστική μηχανική

Μακροσκοπική
περιγραφή

Μικροσκοπική
περιγραφή

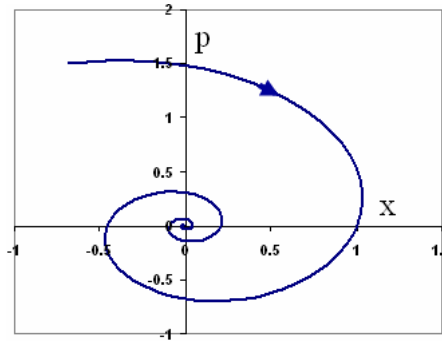
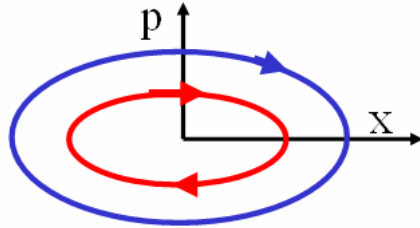
Πειράματα σε μακροσκοπικά
δείγματα \rightarrow μέσες τιμές επί
όλων των μορίων του δείγματος
και επί της χρον. διάρκειας της
μέτρησης

Στατιστικά σύνολα (ensembles)

- Στατιστικό σύνολο (ή ολότητα)
*πλήθος πιθανών μικροσκοπικών καταστάσεων συμβατών με
ένα σύνολο μακροσκοπικών περιορισμών*
NVE : μικροκανονικό (microcanonical)
NVT : κανονικό (canonical)
NPT : ισόθερμο-ισοβαρές (Isothermal-isobaric)
- Στην κλασσική μηχανική η μικροσκοπικές καταστάσεις
συστήματος περιγράφονται από (q) και (p) όλων των
σωματιδίων
- Για σύστημα N ατόμων ο χώρος (q,p) έχει $6N$ διαστάσεις και
λέγεται χώρος των φάσεων.

Χώρος φάσεων αρμονικού ταλαντωτή

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} x^2 = E$$



Στατιστικά σύνολα (ensembles)

- Στο κανονικό στατιστικό σύνολο η κατανομή της πιθανότητας να βρεθεί το σύστημα στο σημείο (q,p) του χώρου των φάσεων δίνεται από την κατανομή Boltzmann (νόμος του Boltzmann).

$$\rho(p, q) = \frac{e^{-E(p,q)/k_B T}}{\int e^{-E(p,q)/k_B T} dpdq} \quad E(p, q) = K(p) + U(q)$$
$$Q = \int e^{-E(p,q)/k_B T} dpdq$$

- Η μέση τιμή οποιουδήποτε μεγέθους X θα είναι:

$$\langle X \rangle = \int X(p, q) \rho(p, q) dpdq$$

- Για ιδανικό αέριο $U = 0$

$$E(p, q) = K(p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i}$$

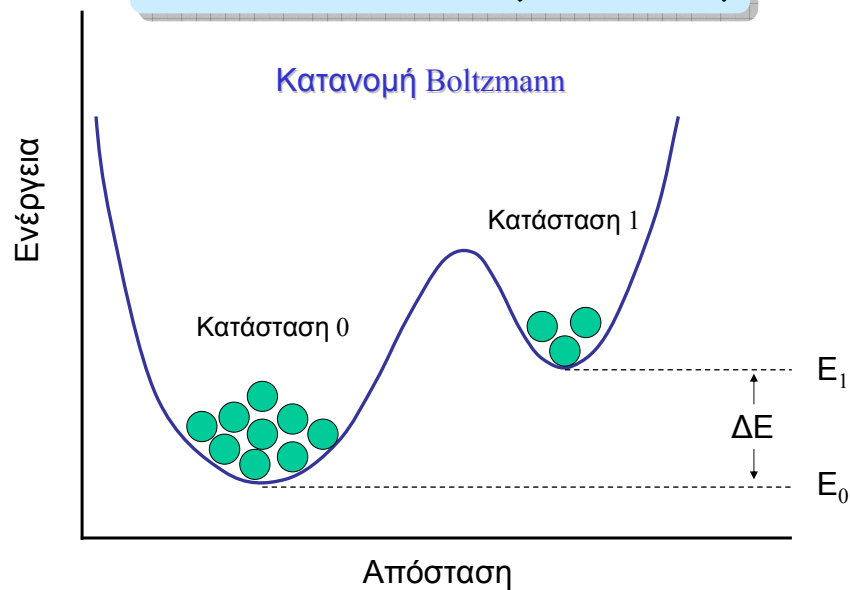
- Μπορούμε να ορίσουμε και κατανομή πιθανότητας να βρεθεί το σύστημα στις θέσεις q

$$\rho(q) = \frac{e^{-U(q)/k_B T}}{\int e^{-U(q)/k_B T} dq}$$

- Μέση τιμή μεγέθους εξαρτώμενου από την θέση:

$$\langle Y \rangle = \int Y(q) \rho(q) dq$$

Στατιστικά σύνολα (ensembles)



Στατιστικά σύνολα (ensembles)

Κατανομή Boltzmann

Πληθυσμός (κατάληψη) καταστάσεων σε σύστημα σε θερμική ισορροπία

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{N e^{-\varepsilon_2/kT} / Q}{N e^{-\varepsilon_1/kT} / Q} = \frac{e^{-\varepsilon_2/kT}}{e^{-\varepsilon_1/kT}} = e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

Η επιμεριστική συνάρτηση Q είναι μέτρο του αριθμού των θερμικά προσβάσιμων καταστάσεων σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Έστω, ότι η μετουσιωμένη (denatured) μορφή μιας πρωτεΐνης έχει ενέργεια κατά 22 kJ/mol υψηλότερη από την φυσιολογική μορφή (native). Να βρεθεί ο σχετικός πληθυσμός των δύο διαμορφώσεων σε 20°C.

$$R = 8.31447 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad \frac{n_d}{n_n} = e^{-\Delta\varepsilon/kT} = e^{-22000/8.314 \times 293} = 1.2 \times 10^{-4}$$

Στατιστικά σύνολα (ensembles)

$$Q = 1 \left(= e^{-\Delta\varepsilon_0/kT} \right) + e^{-\Delta\varepsilon_1/kT} + e^{-\Delta\varepsilon_2/kT} + e^{-\Delta\varepsilon_3/kT} + \dots$$
$$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$$

$$T=0 \rightarrow Q=1$$

$$T=\infty \rightarrow Q=N$$

Έστω, ότι η μετουσιωμένη (denatured) μορφή μιας πρωτεΐνης έχει ενέργεια κατά 22 kJ/mol υψηλότερη από την φυσιολογική μορφή (native). Να υπολογισθεί η επιμεριστική συνάρτηση, εάν υπάρχουν μόνο η φυσιολογική και η μετουσιωμένη κατάσταση και $T = 293\text{K}$.

Η επιμεριστική συνάρτηση θα έχει δύο όρους λόγω των $\Delta\varepsilon_n = 0$ και $\Delta\varepsilon_d = 22\text{kJ/mol}$. Έτσι:

$$Q = e^{-\Delta\varepsilon_n/kT} + e^{-\Delta\varepsilon_d/kT} = 1 + e^{-22000/RT} = 1 + 1.1976 \times 10^{-4} = 1.0001976$$

Παραδείγματα επιμεριστικών συναρτήσεων

Μεταφορική επιμεριστική συνάρτηση (translational) ελεύθερης κίνησης:

Για μόριο μάζας m σε δοχείο όγκου V και θερμοκρασίας T .

$$Q_t = \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2} V}{h^3}$$

Για μόριο O_2 ($m = 32u$) σε $V = 100 \text{ mL}$ και $T = 293\text{K}$:

$$Q_t = \frac{(2\pi \times 32 \times (1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}) \times (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (293\text{K}))^{3/2} \times (1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3)}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^3}$$
$$= 9.67 \times 10^{25}$$

Παραδείγματα επιμεριστικών συναρτήσεων

Περιστροφική επιμεριστική συνάρτηση (rotational) διατομικού μορίου:

Για μόριο με ροπή αδρανείας I σε θερμοκρασία T .

$$Q_r = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$$

σ : ο αριθμός συμμετρίας (1 για ετεροπυρηνικά μόρια, 2 για ομοπυρηνικά)

Να υπολογισθεί η Q_r για το HCl στους 25°C :

$$\sigma = 1, k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}, h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}, r = 0.127 \text{ nm} = 0.127 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B) = 1 \times 35.45 / (1 + 35.45) = 0.973 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.615 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$I = \mu r^2 = 1.615 \times 10^{-27} \text{ kg} \times (1.27 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 2.6 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$Q_r = \frac{8 \times 3.1416^2 \times 2.7 \times 10^{-47} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}{1 \times (6.626 \times 10^{-34})^2} = \frac{87670 \times 10^{-70}}{43.9 \times 10^{-68}} \approx 20$$

Συνολική επιμεριστική συνάρτηση μορίου:

$$Q = Q^t \times Q^r \times Q^v \times Q^e \times Q^s$$

Περιέχει το σύνολο της θερμοδυναμικής πληροφορίας για το σύστημα (U, S, C, G)

Θερμοδυναμικά μεγέθη – Επιμεριστική συνάρτηση

Κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT)

$Q = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$ Επιμεριστική συνάρτηση, Άθροισμα καταστάσεων
(Partition function)

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-E_i/k_B T}}{Q} = -\frac{1}{Q} k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\Delta E)^2 \rangle$$

$$S = \frac{\partial (k_B T \ln Q)}{\partial T} = -\frac{\partial A}{\partial T}$$

$$A = \langle E \rangle - TS = -k_B T \ln Q$$

Εργοδικότητα

$$\bar{X}_t = \frac{1}{t} \int_0^t X(\tau) d\tau \approx \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} X(t_k)$$

$$\langle X \rangle = \bar{X} = \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{X}_t$$

Η θερμοκρασία

Θεώρημα ισοκατανομής:

(1 σωματίδιο, κίνηση μόνο στον άξονα χ)

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \qquad \left\langle \frac{1}{2} kx^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

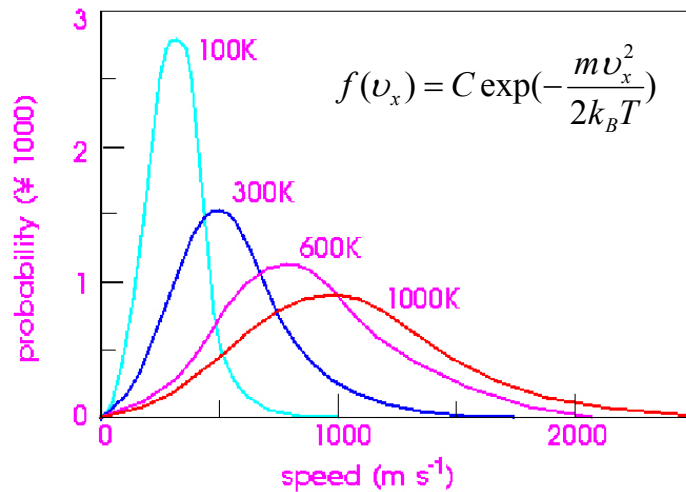
(N σωματίδια, κίνηση σε 3 διαστάσεις)

$$\langle K \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{1}{2} f k_B T \Rightarrow T = \frac{2\langle K \rangle}{f k_B} \qquad f = 3N - 6$$

$$\langle U \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^f \frac{1}{2} k_i x_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} f k_B T \qquad \langle U \rangle = \langle K \rangle$$
$$E = 2\langle U \rangle = 2\langle K \rangle$$

Η θερμοκρασία

- Σε κλασικό σύστημα σε θερμοκρασία T η κατανομή των ταχυτήτων δίνεται από τον νόμο των Maxwell-Boltzmann:



Ο αρμονικός ταλαντωτής στο κανον. στατ. σύνολο

- Διαταραχές της θέσης

$$\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{k} \quad 100\text{K} < T < 200\text{K}$$

$T \rightarrow 0$;;; $\langle x^2 \rangle \rightarrow 0$ (ταλαντώσεις μηδενικού σημείου)

$T > 200$;;; $\langle x^2 \rangle$ αυξάνονται εντονότερα λόγω μη-αρμονικών τρόπων κίνησης)

Ηλεκτροχημεία

Ηλεκτροχημικά στοιχεία

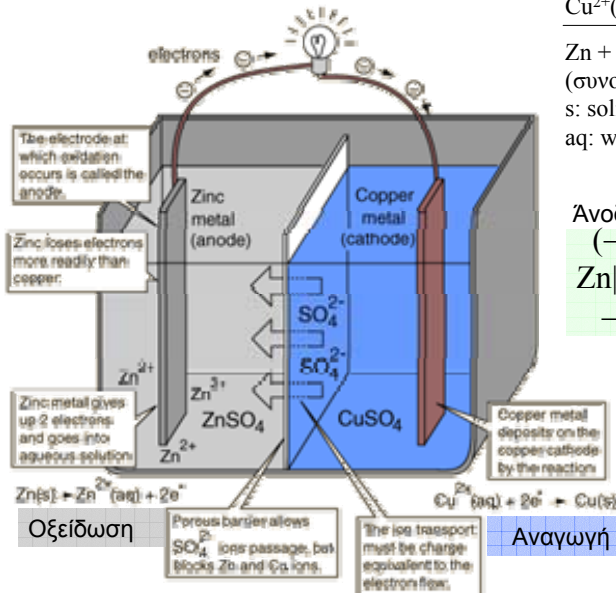
- Μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική: **γαλβανικά στοιχεία**
- Μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική: **ηλεκτρολυτικά κελία**

Ηλεκτρικές μετρήσεις δίνουν πληροφορίες για την ιοντική ισορροπία των διαλυμάτων. Π.χ. μέτρηση pH.

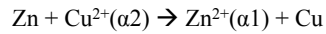
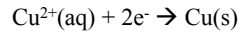
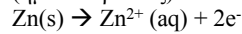
Αντιδράσεις μεταφοράς ηλ. φορτίου στις διαφασικές περιοχές μετάλλου (ηλεκτροδίου)/ηλεκτρολύτη.

Ηλεκτρόνια ή ιόντα μεταφέροντα από τον ηλεκτρολύτη στο μέταλλο ή αντίστροφα (ηλεκτρικό ρεύμα)

Στοιχείο DANIELL



(ημιαντιδράσεις)



(συνολική αντίδραση)

s: solid (στερεά φάση)

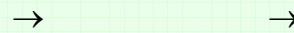
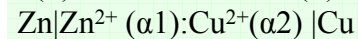
aq: water solution (υγρή φάση)

Ανοδος

(-)

κάθοδος

(+)



$$i = i^{+} + i^{-}$$

Ηλεκτρεγερτική δύναμη (emf) ή δυναμικό του στοιχείου (Εδω 1.1V).

$$\Delta G = -nFE$$

F: στ. Faraday=96500 C

Δυναμικά Ηλεκτροδίων

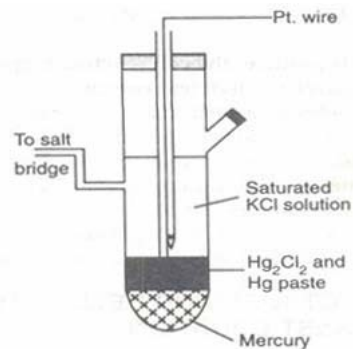
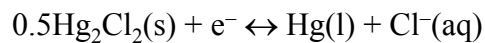
$$E_{\text{στοιχ}} = E_{\text{ανοδ}} + E_{\text{καθ}}$$

$$E_{\text{ανοδ}} = ;$$

$$E_{\text{καθ}} = ;$$

Σύγκριση με δυναμικό προτύπου ή κανονικού ηλεκτροδίου (Υδρογόνου ή Καλομέλανος)

Ηλεκτρόδιο καλομέλανος (Hg_2Cl_2)



Υπολογισμός δυναμικών ηλεκτροδίων

Μέτρηση δυναμικού του ηλεκτροδίου Cd|Cd²⁺(α=1)

(-) (+)

Στοιχείο: Cd|Cd²⁺(α=1) || KCl(1M)|Hg₂Cl₂(s)|Hg [E_{στ}=0.683V]

ηλ. Καλομέλανος

Οξειδωση: Cd(s) → Cd²⁺(α=1) + 2e⁻

Αναγωγή: Hg₂Cl₂(s) + 2e⁻ → 2Hg (l) + 2Cl⁻(1M) [E_c= +0.280V]

$$E_{\sigma\tau} = E_{cd} + E_c \Rightarrow E_{cd} = 0.683 - 0.280 = 0.403 \text{ V}$$

Υπολογισμός δυναμικών ηλ. στοιχείων από δυναμικά ηλεκτροδίων

Στοιχείο: Cd|Cd²⁺(α=1)||Cu²⁺(α=1)|Cu [E_{στ} = ;]

Cd(s) → Cd²⁺(α=1) + 2e⁻, [E=0.403 V]

Cu²⁺(α=1) + 2e⁻ → Cu(s), [E=0.337 V]

Cd(s) + Cu²⁺(α=1) → Cd²⁺(α=1) + Cu(s)

$$E_{\sigma\tau} = E_{Cd} + E_{Cu} = 0.403 + 0.337 = 0.740 \text{ V}$$

Πρότυπα ή κανονικά δυναμικά όταν οι ενεργότητες = 1 και λαμβάνονται από πίνακες

**Πρότυπα (Standard) δυναμικά ηλεκτροδίων
σε υδατικά διαλύματα στους 25°C**

Κάθοδος (Αντίδραση αναγωγής)	Πρότυπο δυναμικό E' (volts)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.92
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.38
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.41
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.23
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.04
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15
...	...

Εξίσωση Nernst

$$E_{red} = E_{red}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{red}}{\alpha_{ox}} \quad (\text{Δυναμικό αναγωγής})$$

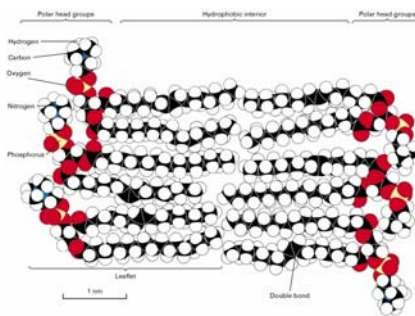
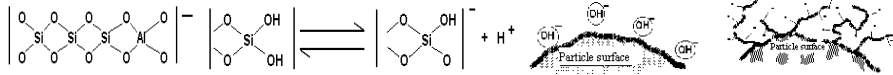
$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{Ολικό δυναμικό στοιχείου})$$

F : Σταθερά Faraday = 96,485 Coulombs/mole

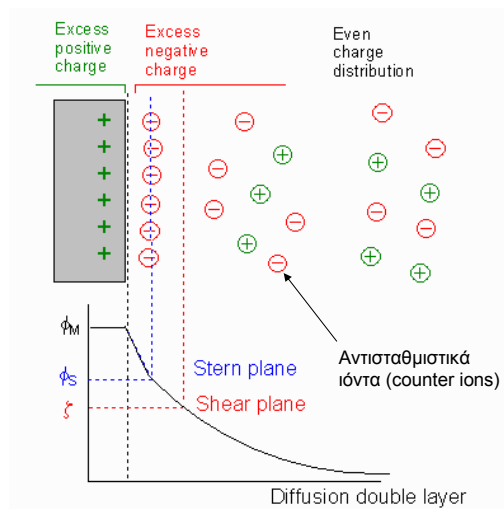
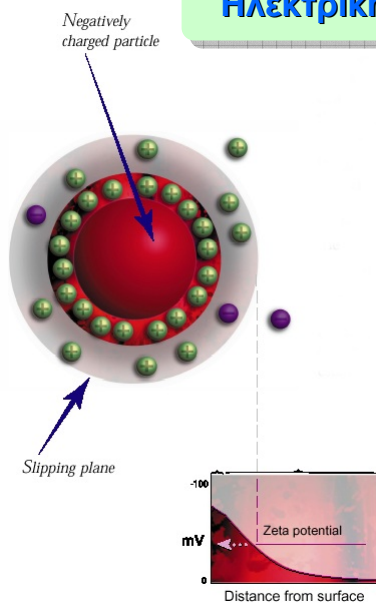
Q : Πηλίκο της αντίδρασης

Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα

Εμφάνιση ηλεκτρικού φορτίου σε επιφάνειες



Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα



Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα

ρ = συγκέντρωση ιόντος
 μακριά από την επιφάνεια
 z = σθένος ιόντος
 n_i = πυκνότητα ιόντων
 k = σταθερά του Boltzman
 q = στοιχειώδες ηλεκ. φορτίο

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon}$$

$$n_i = \frac{N_i}{V} e^{-\frac{z_i q \phi}{k_B T}} = n_i^0 e^{-\frac{z_i q \phi}{k_B T}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_i^0$$

Ιοντική ισχύς (ionic strength)

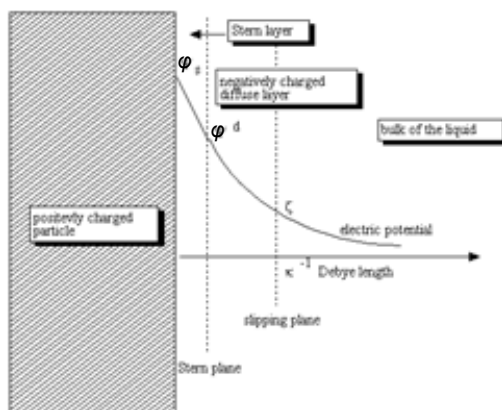
$$\rho = \sum_i z_i q n_i = \sum_i z_i q n_i^0 e^{-\frac{z_i q \phi}{k_B T}}$$

Το χαρακτ. πάχος της διάχυτης διπλοστοιβάδας:
(μήκος Debye)

Η απόσταση όπου η ένταση του ηλεκτ. πεδίου $\approx 1/e$

$$\kappa^{-1} = \lambda = \sqrt{\frac{\epsilon_r k T}{4\pi e^2 \sum_i n_{i,0} z_i^2}}$$

Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα



$$\phi_{\text{διαχ}} = \zeta e^{-\kappa x} = \zeta e^{-x/\lambda}$$

Ηλεκτροχημικό δυναμικό

$$\tilde{\mu} = \mu + zF\phi$$

http://www.doitpoms.ac.uk/tiplib/aqueous_corrosion/double_layer.php