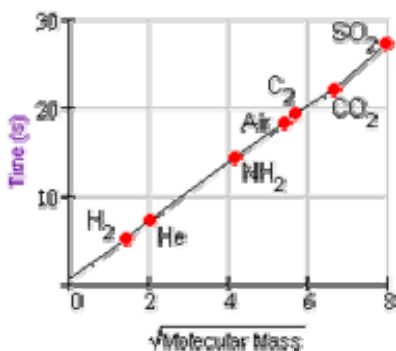


## Νόμοι των αερίων

**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,  $\rho_1, \rho_2$  οι πυκνότητες και  $M_1, M_2$  τα μοριακά τους βάρη.

## Αέρια – Κινητική θεωρία

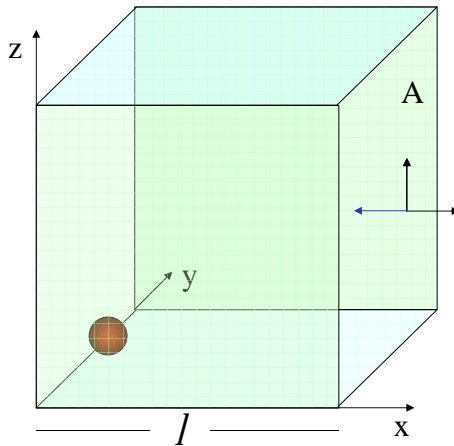
Νόμοι αερίων

### 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. ( $10^{-5}\text{cm}$ ).
- 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:

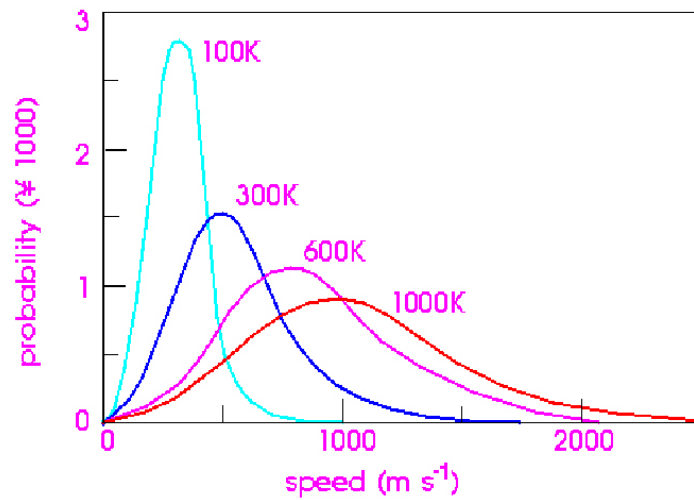
$$F = \frac{2m \cdot N \cdot \langle u^2 \rangle}{6l} = \frac{m \cdot N \cdot \langle u^2 \rangle}{3l}$$

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

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

Θεώρημα ισοκατανομής

## Κατανομή Maxwell - Boltzmann



## Κατανομή Maxwell - Boltzmann

Απαραίτητες μερικές έννοιες της θεωρίας πιθανοτήτων

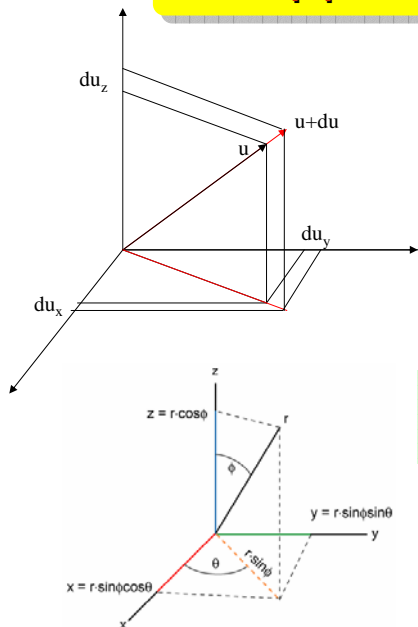
Πόση είναι η πιθανότητα να έχουν τα μόρια ταχύτητες από  $u_x$  μέχρι  $u_x + du_x$ ;

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

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



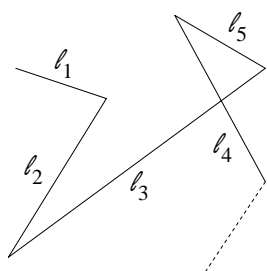
$$du_x du_y du_z = 4\pi u^2 du$$

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

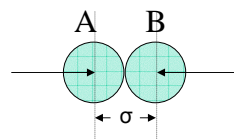
$$\frac{dp}{du} = \frac{dN/N}{du} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u^2$$

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

## 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

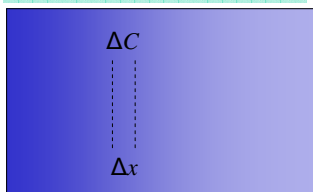
$$n = N/V$$

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

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

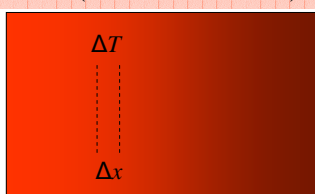
$D$ : συντελεστής διάχυσης [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]

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. [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]

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.  $Q = \lambda A \Delta T / \Delta x$

$\lambda$ : θερμική αγωγιμότητα του θερμαινόμενου υλικού και εξαρτάται από το υλικό

$A$ : επιφάνεια επαφής

$\Delta x$ : 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.  $Q = h \cdot A \cdot \Delta T$

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

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

$\Delta T$ : Διαφορά θερμοκρασιών ρευστού και επιφάνειας

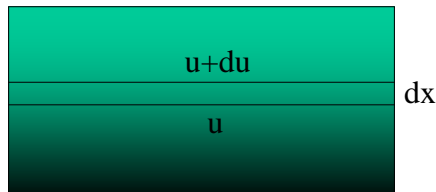
### Ακτινοβολία (radiation)

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

## Φαινόμενα μεταφοράς

Ιξώδες (viscosity)

Νόμος της ιξώδους ροής του Newton



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

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

## Μη ιδανικά αέρια

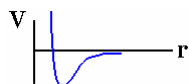
Δυναμική εξίσωση :  $P\bar{V} = RT \left( 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \right)$

$B, C$  : 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

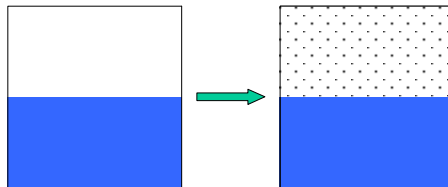
$$U(r) \sim \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6$$

Ανάπτυγμα Virial

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

## Υγρά

### Ισορροπία φάσεων



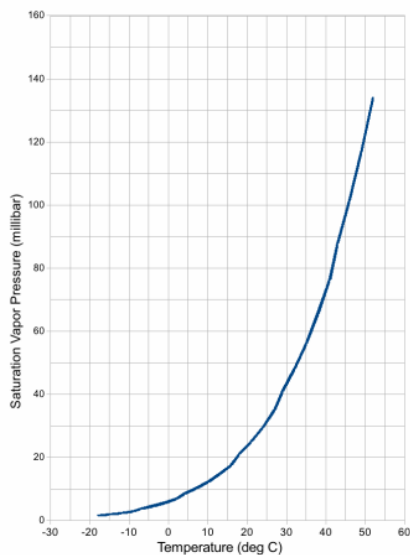
Τάση ατμών  $P(T)$

**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>

Air - Saturation Vapor Pressure



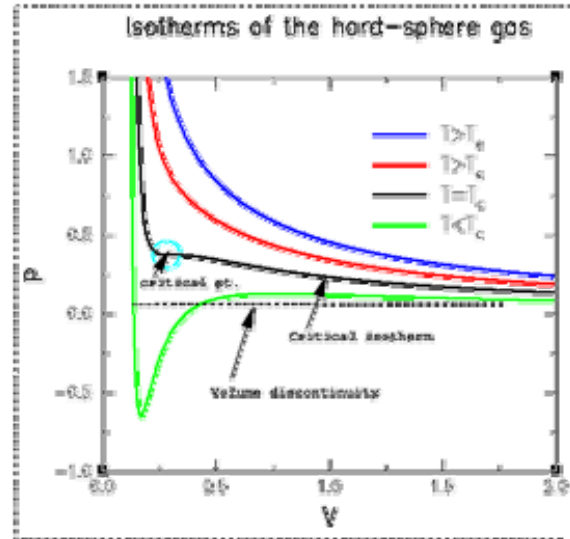
The Engineering ToolBox  
www.EngineeringToolBox.com

### Σχετική υγρασία (relative humidity)

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

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

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





## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

**Ενέργεια:** Ικανότητα για παραγωγή έργου

**Έργο:** Κίνηση έναντι αντίθετης δύναμης

Διαφορές ενέργειας είναι χρήσιμες.

**Μεταβολές καταστάσεων**

## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

**Θερμοδυναμικό σύστημα**

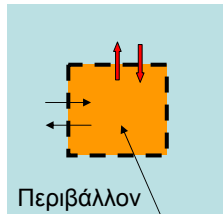
- Μέρος του σύμπαντος (κατά συνέπεια αποτελείται από ύλη και ενέργεια) όπου επικεντρώνουμε το ενδιαφέρον μας
- Διαχωρίζεται από το περιβάλλον με τοίχωμα (πραγματικό ή νοητό)
- Αλληλεπιδρά με το περιβάλλον – ή όχι

**Το θερμοδυναμικό σύστημα διακρίνεται σε:**

- Ανοικτό
- Κλειστό
- Απομονωμένο

## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

**Ανοικτό**

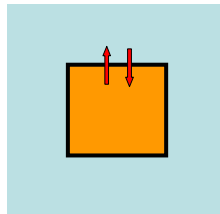


Περιβάλλον

Σύστημα

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

**Κλειστό**

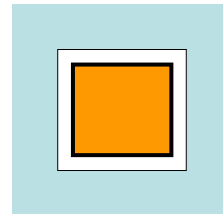


Ανταλλάσσει **ενέργεια**  
με το περιβάλλον.

Παραγωγή έργου

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

**Μονωμένο**

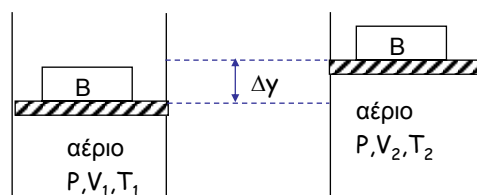


**Έργο, Θερμότητα** : μορφές μεταφερόμενης ενέργειας – όχι ενέργεια

**Διαθερμικά τοιχώματα** : επιτρέπουν ροή θερμότητας

**Αδιαβατικά τοιχώματα** : δεν επιτρέπουν ροή θερμότητας

### Παραγόμενο έργο ( $P = \text{σταθερή}$ )



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

-  $W$  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

$${}^s(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3/2 {}^g\text{O}_2 \rightarrow {}^g\text{CO}_2 + 2 {}^l\text{H}_2\text{O} + {}^g\text{N}_2$$

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

$U_1$

$P, V_1, T_1, N_1$

$\rightarrow$

$Q - W$

$U_2$

$P, V_2, T_2, N_2$

**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

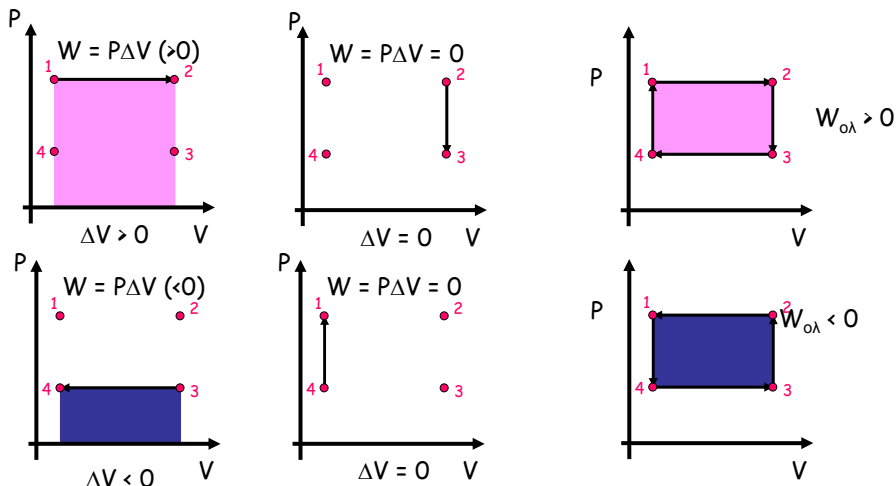
### Ταξινόμηση θερμικών μεταβολών

- 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:  $V = \text{σταθερή}$

$W_{\text{ολ}} = \dots$



## 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  $\Delta U$  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

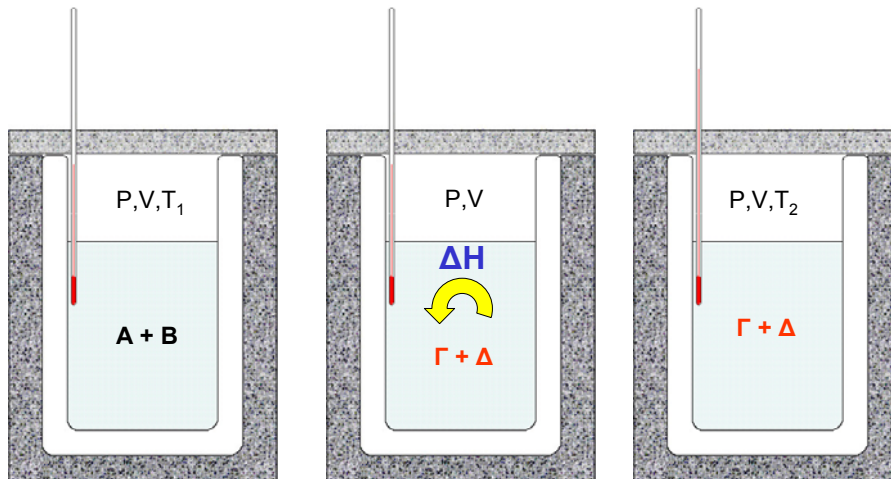
$C_v = \Delta U / \Delta T$  : Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο

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

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

## 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 <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$C_{p,m}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$C_{v,m}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
αέρας (συνθ. δωματ.)	A	1.012	29.19	20.85
αλουμίνιο	Σ	0.897	24.20	
αμμωνία	Υ	4.700	80.08	
CO <sub>2</sub>	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 (10<sup>5</sup> 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  $\Delta H^\ominus$  ή  $\Delta H^0$ .

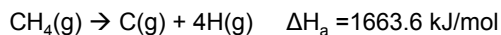
**Λανθάνουσα θερμότητα** (latent heat): μεταβολή ενθαλπίας κατά την μετατροπή της φυσικής κατάστασης ενός mol ουσίας υπό σταθερή θερμοκρασία (π.χ. λανθάνουσα θερμότητα τήξεως, πήξεως κλπ.).

**Θερμότητα σχηματισμού** (heat of formation):  $\Delta H_f$ , μεταβολή της ενθαλπίας κατά τον σχηματισμό 1 mol ουσίας από τα στοιχεία της.

**Θερμότητα καύσης** (heat of combustion):  $\Delta H_c$ , μεταβολή της ενθαλπίας κατά την πλήρη καύση 1 mol ουσίας.

## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

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

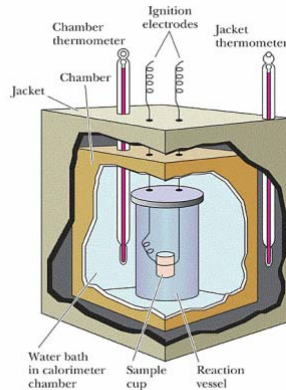
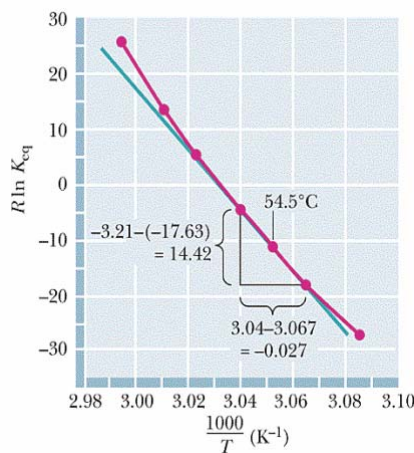


**Ολοκληρωμένη θερμότητα διάλυσης** (integral or total heat of solvation): μεταβολή της ενθαλπίας που συνοδεύει την διάλυση 1 mol ουσίας σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

**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  $-\Delta H$ .

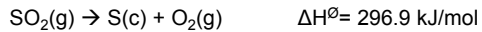
Στην προκειμένη περίπτωση (ξεδίπλωση του χυμοτρυψινογόνου)  $\Delta H = 533 \text{ kJ/mol}$



## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

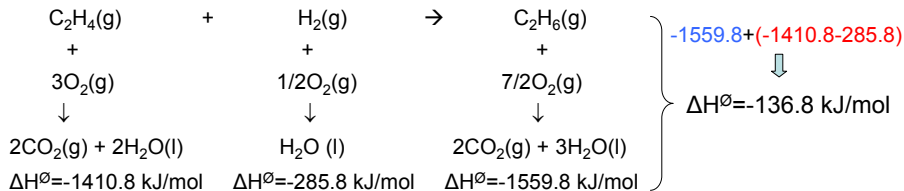
### Θερμοχημικοί νόμοι

**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:



## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

### Εντροπία και δεύτερος νόμος της Θερμοδυναμικής

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

$$P \quad \cdot \quad \Delta V$$

Ηλεκτρικό έργο  $W = U \quad \cdot \quad \Delta q$

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

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

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

### Δεύτερος νόμος της Θερμοδυναμικής

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

## 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

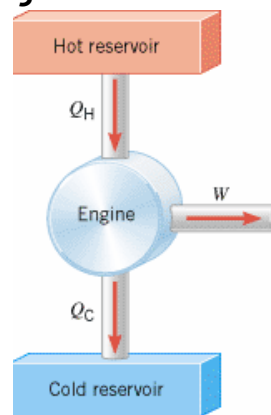
- Θερμή δεξαμενή παρέχει θερμότητα
- Μέρος της θερμότητας χρησιμοποιείται για παραγωγή έργου
- Η υπόλοιπη θερμότητα αποβάλλεται σε μια ψυχρή δεξαμενή

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

Πρέπει να υπακούει στην αρχή διατήρησης της ενέργειας:

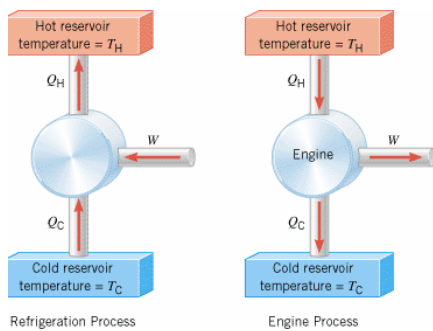
$$Q_H = W + Q_C$$

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

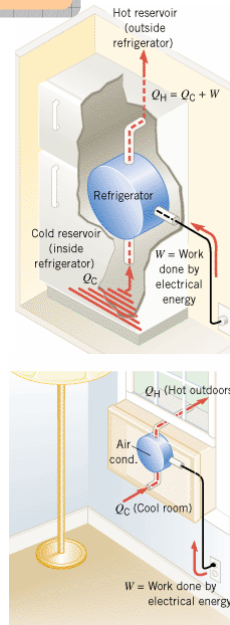


## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

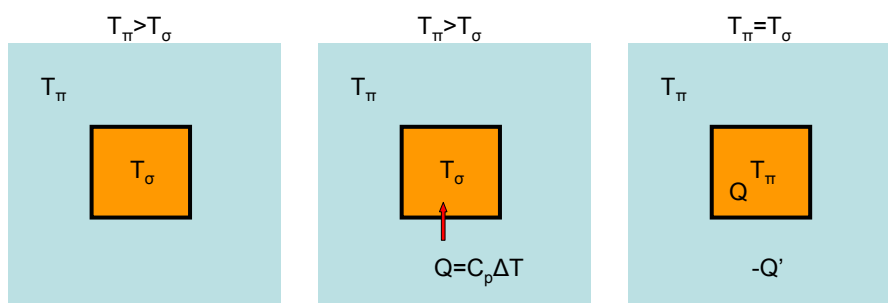
### Ψυγεία, κλιματιστικά



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



## 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  $\rightarrow \Delta S > 0$

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

**$S_{\text{ισορ}} = \text{Μέγιστη}$**

## 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

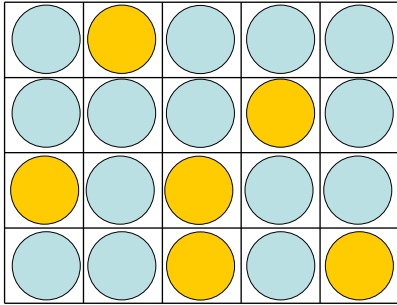
$$S = k \cdot \log W$$

## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Τρίτος νόμος της Θερμοδυναμικής

$$S_{cr, T=0} = 0$$

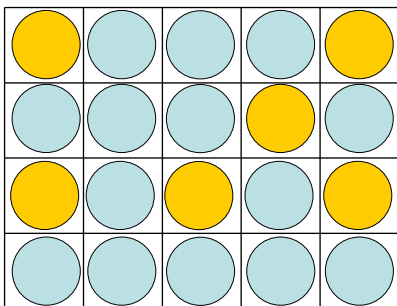
## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία



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

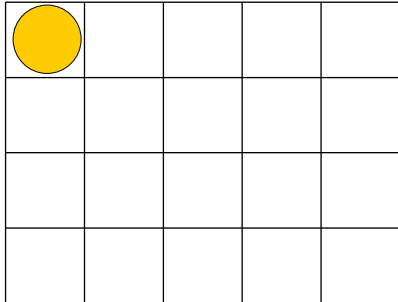
### Υπολογισμός εντροπίας ανάμιξης

## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία



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

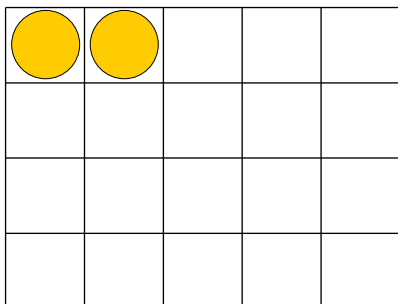
## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία



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

1 σωματίδιο  $\rightarrow 16+4$  δυνατές διατάξεις

## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

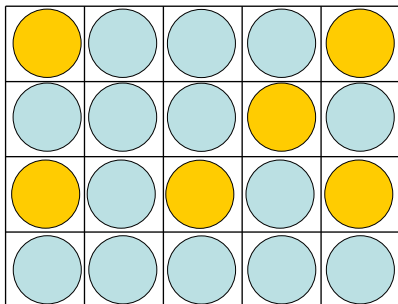


1 σωματίδιο  $\rightarrow 16+4$  δυνατές διατάξεις

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 αντιμετατεθούν 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.

$$\begin{aligned} \text{Ελεύθερη ενέργεια Gibbs} \\ G &= H - TS \\ dG &= dH - TdS \end{aligned}$$

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  $\text{NO}_2$  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  $\text{N}_2\text{O}_4$  διασπάται σε  $\text{NO}_2$ . 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.

$$dG = \delta w' \quad (T = \text{σταθ.}, P = \text{σταθ.})$$



## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Πόση τουλάχιστον γλυκόζη πρέπει να καταναλώσει ένα μικρό πτηνό μάζας 30g για ν' ανυψωθεί κατά 10m; Η  $\Delta G$  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 ωφελίμου έργου σ' αυτές. Γνωρίζοντας το  $\Delta G$ , 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.

**Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz**

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS$$

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  $A_{\text{min}}$**

## 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 η mole ουσίας μετατρέπεται 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.

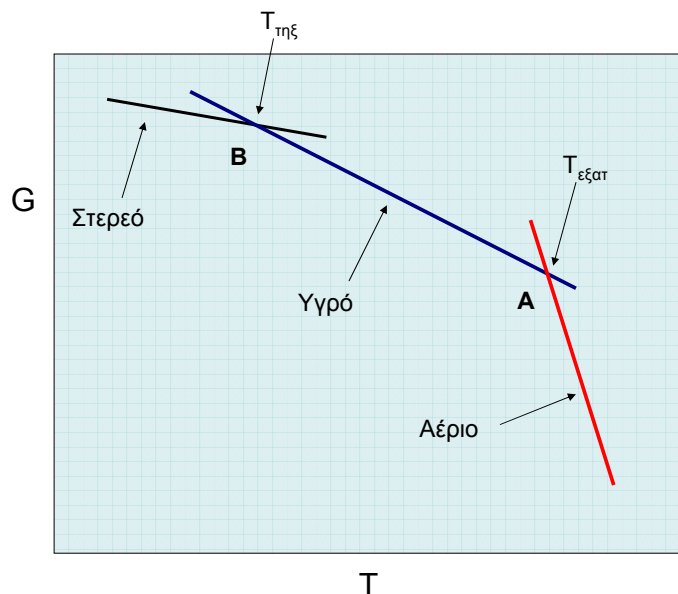
Μπορούμε να γράψουμε:

$$dG = VdP - SdT$$

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

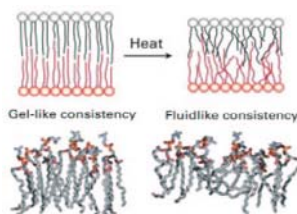
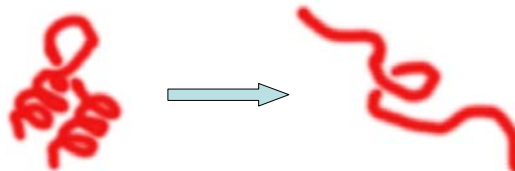
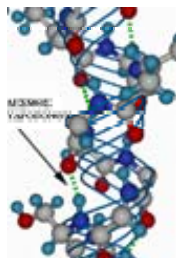
$$\Delta G_m = -S_m \Delta T \quad (\text{κρατώντας την } P \text{ σταθερή})$$

## 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 :  $G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$

$\mu_1$  : 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:  $\mu_1^* = G_{m,1}^*$        $\mu_2^* = G_{m,2}^*$

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

## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

Για ιδανικά αέρια:

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

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

$\mu_1^0$  ,  $\mu_2^0$  Χημικά δυναμικά πρότυπης κατάστασης

## Θερμοδυναμική - Θερμοχημεία

### Ενεργότητες

Μη ιδανικά διαλύματα (μίγματα):  $x_1, x_2 \rightarrow \alpha_1, \alpha_2$

Κλάσματα αντικαθίστανται από ενεργότητες

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \alpha_1 \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \alpha_2$$

Συντελεστής ενεργότητας  $\gamma$ :  $\alpha = x\gamma$

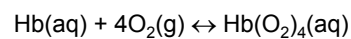
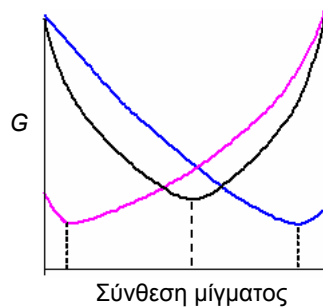
- Steady state (σταθεροποιημένη κατάσταση) stationary state (στάσιμη κατάσταση)
- Στην κινητική αντιδράσεων steady state=stationary state
- Ένα σύστημα σε **σταθεροποιημένη κατάσταση** έχει διάφορες ιδιότητες που δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο. Η σταθεροποιημένη κατάσταση είναι κάτι πιο γενικό από την **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

$\Delta G$ , 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  $-dn \rightarrow$

για το  $\text{O}_2 \rightarrow -4dn$

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

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

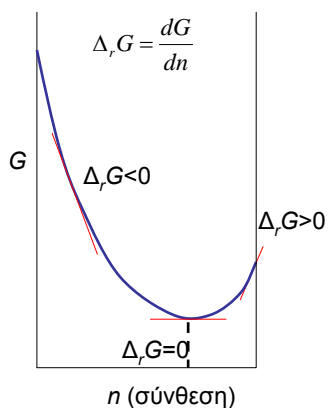
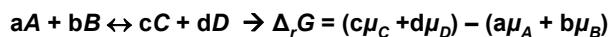
$$= (\mu_{\text{Hb}(\text{O}_2)_4} - \mu_{\text{Hb}} - 4\mu_{\text{O}_2}) dn$$

Η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης  $\Delta_r G$ :

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

<http://www.oup.com/us/static/companion.websites/9780195305753/molecules/heme.html>

## 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  $a_J = 1$

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

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

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

## Χημική ισορροπία

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

$K$ : σταθερά χημικής ισορροπίας (equilibrium constant)

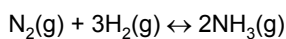
$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

- 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

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

$-16.45 \text{ kJ/mol}$ 
 $0 \text{ kJ/mol}$ 
 $0 \text{ kJ/mol}$

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

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

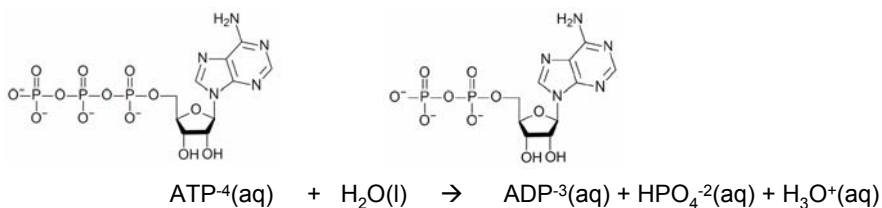
$T_2 > T_1$  και  $\Delta_r H^\ominus > 0$  (ενδόθερμη)  $\rightarrow K_2 > K_1$

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

## Χημική ισορροπία

### Σύζευξη βιολογικών αντιδράσεων

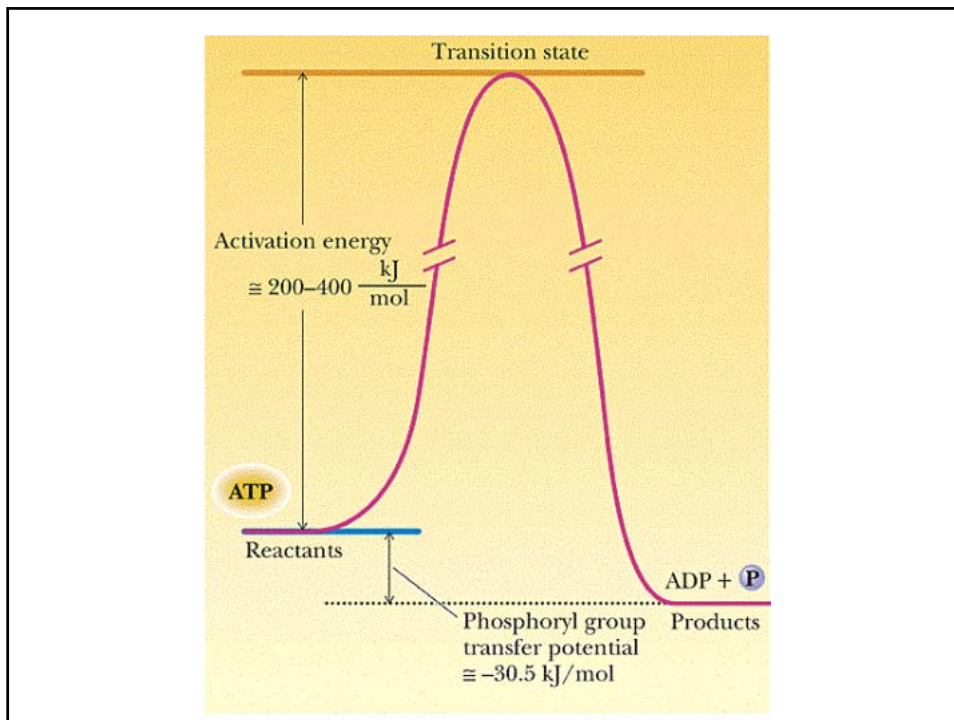
Μια **μη αυθόρμητη** (ενδεργονική,  $\Delta_r G > 0$ ) αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί αν συνδυασθεί με μια **αυθόρμητη** (εξεργονική,  $\Delta_r G < 0$ ).



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

Η πρότυπη κατάσταση για τα  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$  αντιστοιχεί σε  $\text{pH} = 0$  (αφύσικη κατάσταση στα κύτταρα). Στην Βιοχημεία και σε αντιδράσεις όπου μετέχουν  $\text{H}^+$ , 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:

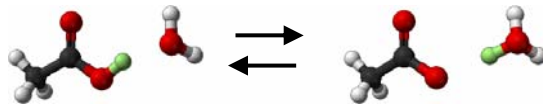
$$Q = \frac{a_{\text{ADP}^{-3}} a_{\text{HPO}_4^{-2}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{ATP}^{-4}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 1} = 10^{-7}$$

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

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

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

## Χημική ισορροπία



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

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