

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.

$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$, 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.!!!

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

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).

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

Πειραματικός προσδιορισμός:

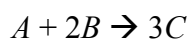
Μέτρηση συγκέντρωσης με τρόπο συνεχή (χωρίς την απομάκρυνση του δείγματος από το δοχείο της αντίδρασης και ελεγχόμενη θερμοκρασία.

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

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



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



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

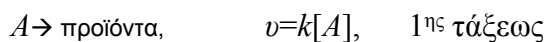
Νόμος της ταχύτητας : πειραματικά προσδιοριζόμενη εξίσωση που εκφράζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης σε συνάρτηση προς τις συγκεντρώσεις των ουσιών που μετέχουν.

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

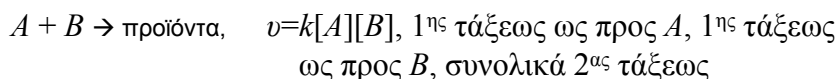
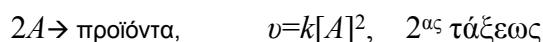
Η τάξη μιας αντίδρασης δεν είναι υποχρεωτικά ακέραιος αριθμός και προσδιορίζεται πειραματικά.

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

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



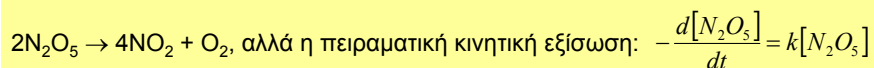
(Η κινητική απομάκρυνσης των περισσότερων φαρμάκων από το σώμα είναι 1^η τάξης)



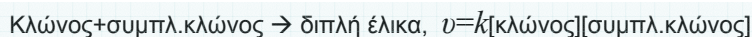
Εδώ η τάξη ταυτίζεται με την **μοριακότητα**, η οποία δείχνει τον αριθμό των μορίων που συμμετέχουν στην αντίδραση.

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

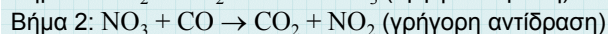
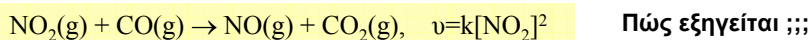
Άρα μόνο οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων αυτού του βήματος θα επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης.



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



1^η τάξεως ως προς καθέναν κλώνο, 2^α τάξεως συνολικά



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:

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

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).

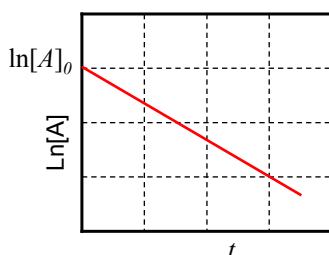
Έστω τώρα το αντιδρών A σε περίσσεια. $\rightarrow v = k'[B]^2$ με $k'' = k'[A]_0$. Δηλαδή γράφουμε νόμο ψευδοδευτέρας τάξεως ως προς B.

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Μέθοδος της ολοκλήρωσης

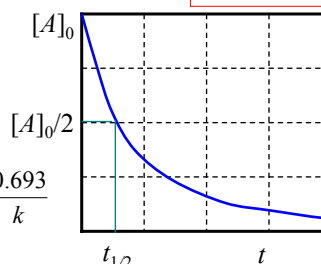
Λύνουμε (ολοκληρώνουμε) την διαφορική εξίσωση $-\frac{d[J_1]}{dt} = k[J_1]^{x_1}[J_2]^{x_2} \dots [J_N]^{x_N}$ κάθε φορά για διαφορετικές τιμές των x_1, x_2, \dots, x_N και βρίσκουμε αντίστοιχες λύσεις για την εξάρτηση της $[J]$ από τον t .

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

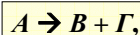


Αντιδράσεις πρώτης τάξης: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt} \Rightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



a : αρχική συγκέντρωση του A ,

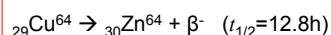
x : συγκέντρωση του B ή Γ σε χρόνο t .

$$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \ln \frac{a}{a-x} = kt$$

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} .

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

Διάσπαση του N_2O_5 (g): $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

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

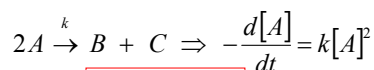
Υδρόλυση του οξικού μεθυλεστέρα με καταλύτη H^+



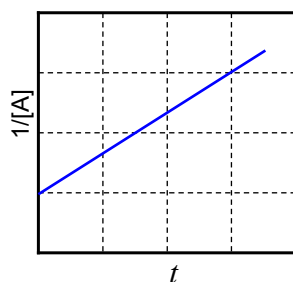
Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Αντιδράσεις δευτέρας τάξεως:

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



$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$



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

a : αρχική συγκέντρωση του A ,

x : συγκέντρωση του B ή C σε χρόνο t .

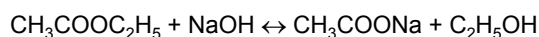
β) 2^{ας} τάξεως ως προς δύο αντιδρώντα: $A + B \xrightarrow{k} C$ (με $[A]=a-x$, $[B]=b-x$)

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

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Παράδειγμα αντίδρασης 2^{ας} τάξεως:

Αλκαλική υδρόλυση (σαπωνοποίηση) του οξικού αιθυλεστέρα



$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{NaOH}]$$

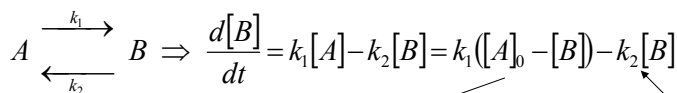
Προσδιορισμός του νόμου ταχύτητας από τον μηχανισμό

- **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.)

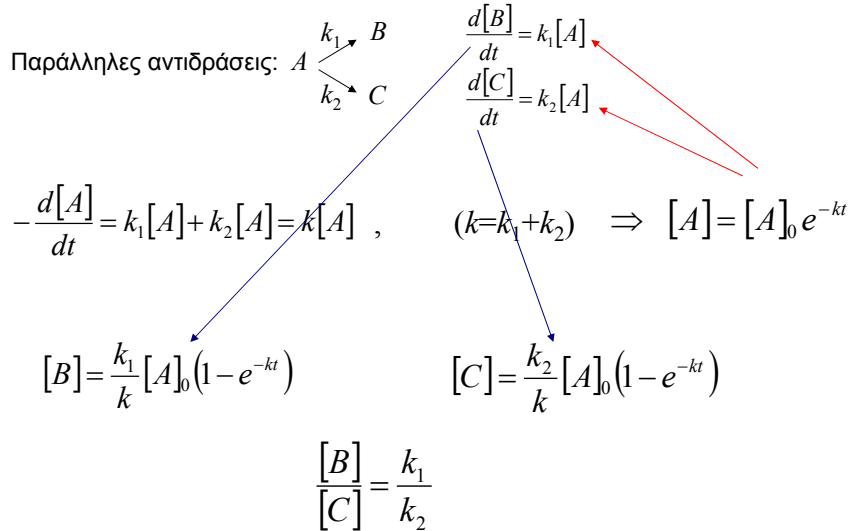
Έστω η μονομοριακή αντίδραση:



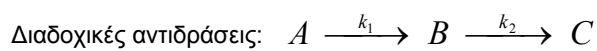
Στην ισορροπία: $\frac{d[B]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1([A]_0 - [B]_{eq}) - k_2[B]_{eq} \Rightarrow k_2 = k_1 \frac{[A]_0 - [B]_{eq}}{[B]_{eq}}$

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

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad [B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad [C] = [A]_0 \left\{ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right\}$$

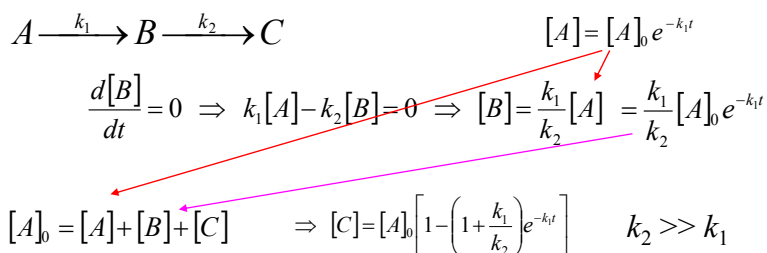
Ανά πάσα στιγμή θα ισχύει: $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$

Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

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

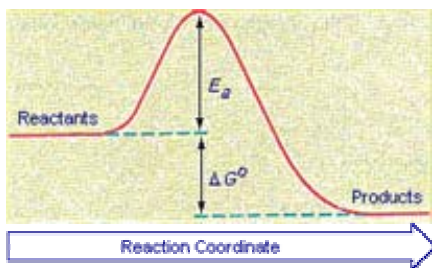
Όταν σε διαδοχικές αντιδράσεις η ολοκλήρωση δεν είναι δυνατή, ακολουθούμε την προσεγγιστική μέθοδο της στατικής κατάστασης ή αλλιώς του ασταθούς ενδιάμεσου.

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



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από την θερμοκρασία



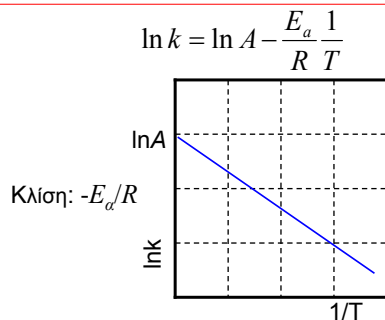
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

Εξίσωση Arrhenius

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

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

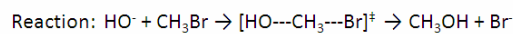
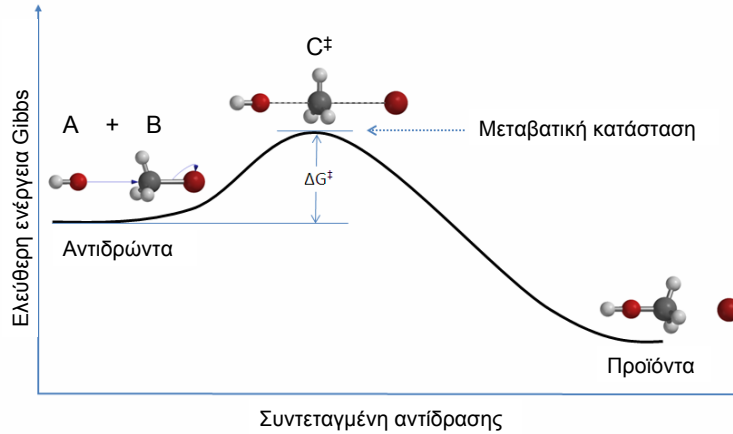
E_a : ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy)



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης (transition state theory)

(Θεωρία των απολύτων ταχυτήτων, θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου)



Ταχύτητες χημικών αντιδράσεων

$$A + B \leftrightarrow C^\ddagger \Rightarrow K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]}$$

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

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

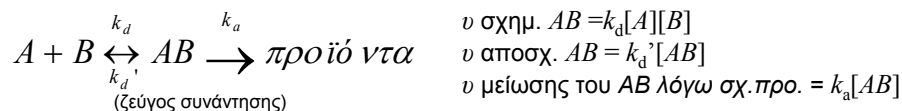
<http://www.youtube.com/watch?v=VblaK6PLrRM>

<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 Α,Β), 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 H₂O₂ 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

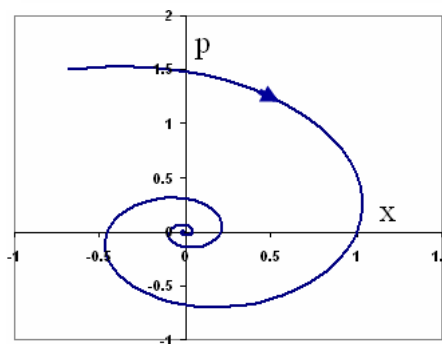
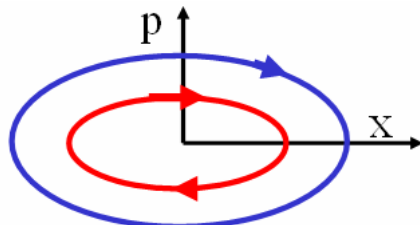
Πειράματα σε μακροσκοπικά
δείγματα \rightarrow μέσες τιμές επί
όλων των μορίων του δείγματος
και επί της χρον. διάρκειας της
μέτρησης

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 $U = 0$

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

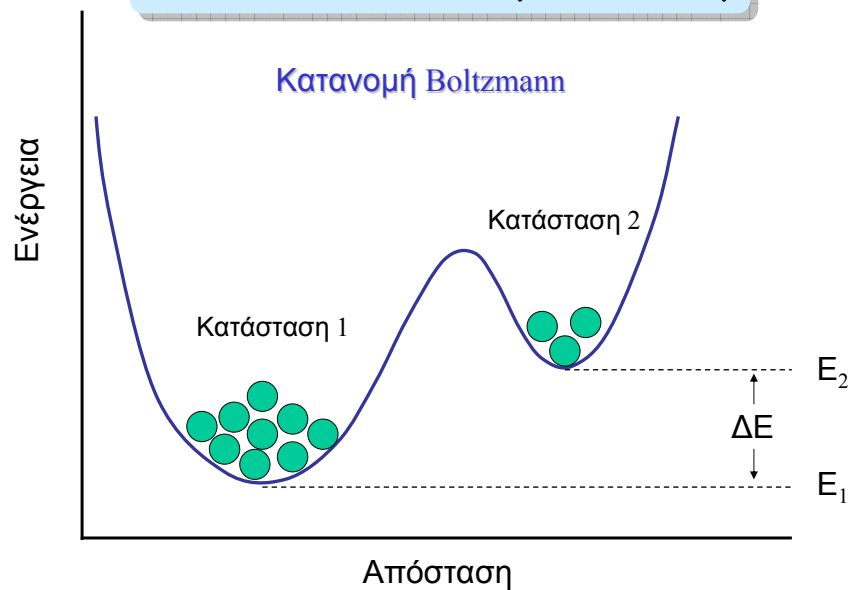
- Μπορούμε να ορίσουμε και κατανομή πιθανότητας να βρεθεί το σύστημα στις θέσεις q

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

- 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

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

Η επιμεριστική συνάρτηση Q είναι ο αριθμός 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.

$$R = 8.31447 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta\varepsilon/kT} = e^{-22000/8.314 \times 293} = 1.2 \times 10^{-4}$$

Στατιστικά σύνολα (ensembles)

$$Q = 1(= e^{-0/kT}) + e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-\varepsilon_2/kT} + e^{-\varepsilon_3/kT} + \dots$$

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

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

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.

Η επιμεριστική συνάρτηση θα έχει δύο όρους. Ορίζουμε την ενέργεια της φυσιολογικής κατάστασης $\varepsilon_n = 0$ και αυτήν της μετουσιωμένης $\varepsilon_d = 22 \text{ kJ/mol}$. Έτσι:

$$Q = e^{-\varepsilon_n/kT} + e^{-\varepsilon_d/kT}$$

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)

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

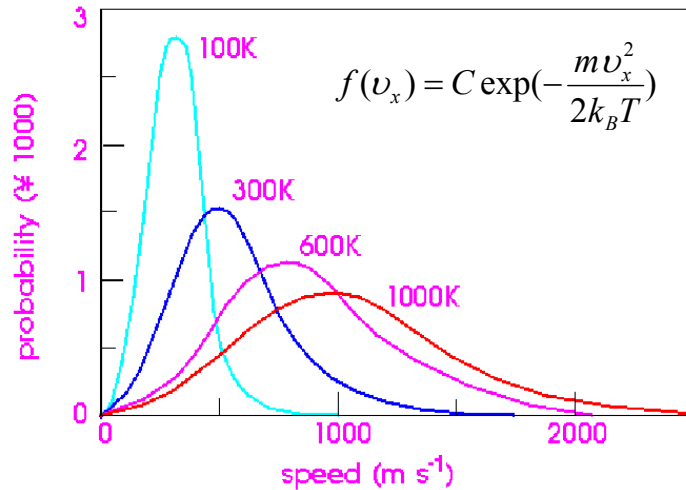
(N σωματίδια, κίνηση σε 3 διαστάσεις)

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

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

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

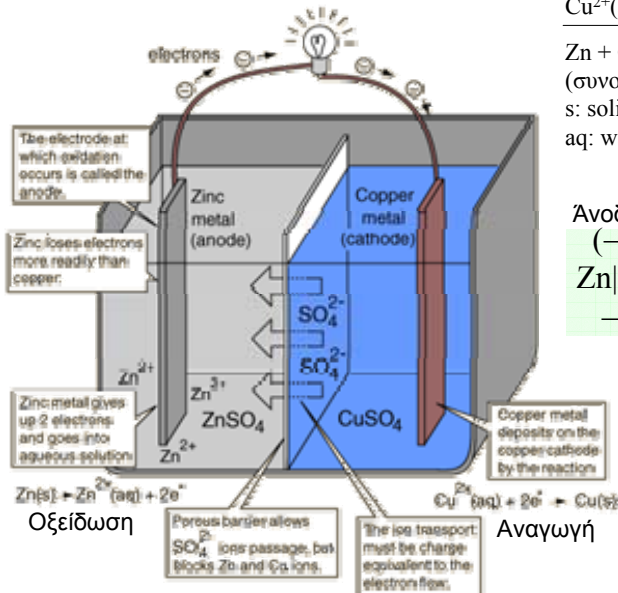
- Μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική: **γαλβανικά στοιχεία**
- Μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική: **ηλεκτρολυτικά κελία**

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

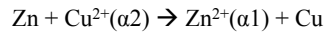
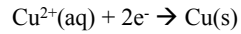
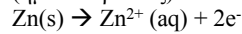
Αντιδράσεις μεταφοράς ηλ. φορτίου στις διαφασικές περιοχές μετάλλου (ηλεκτροδίου)/ηλεκτρολύτη.

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

Στοιχείο DANIELL



(ημιαντιδράσεις)



(συνολική αντίδραση)

s: solid (στερεά φάση)

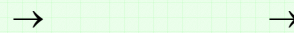
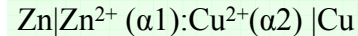
aq: water solution (υγρή φάση)

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

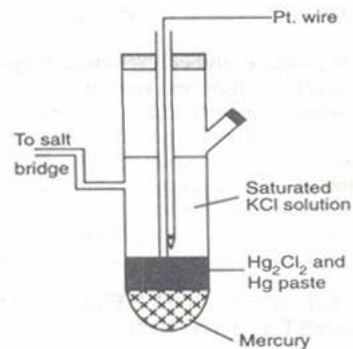
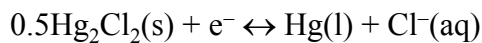
$$E_{\text{στοιχ}} = E_{\text{ανοδ}} + E_{\text{καθ}}$$

$$E_{\text{ανοδ}} = ;$$

$$E_{\text{καθ}} = ;$$

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

Ηλεκτρόδιο καλομέλανος (Hg₂Cl₂)



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

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

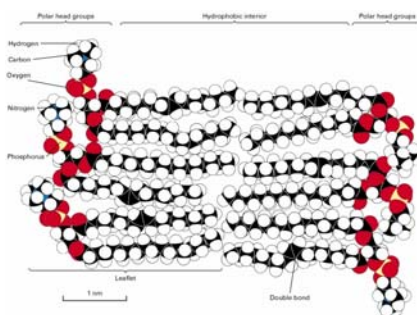
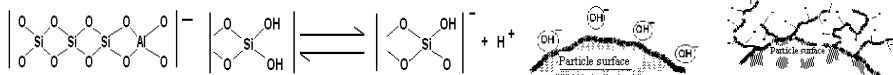
$$E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{Ολικό δυναμικό στοιχείου})$$

F : Σταθερά Faraday = 96,485 Coulombs/mole

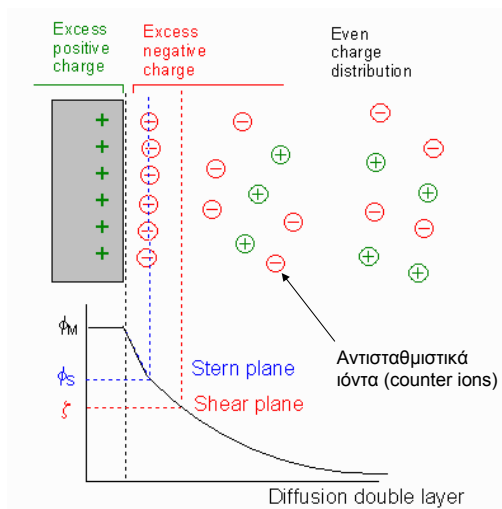
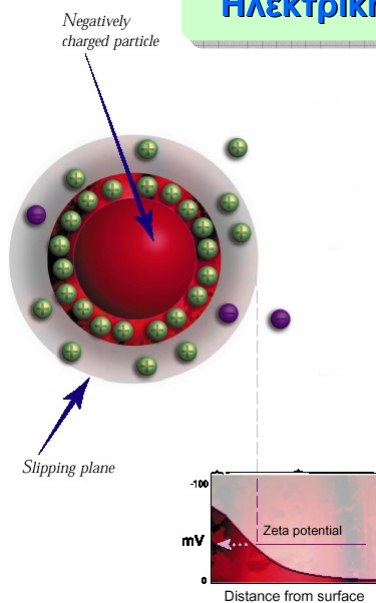
Q : Πηλίκο της αντίδρασης

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)

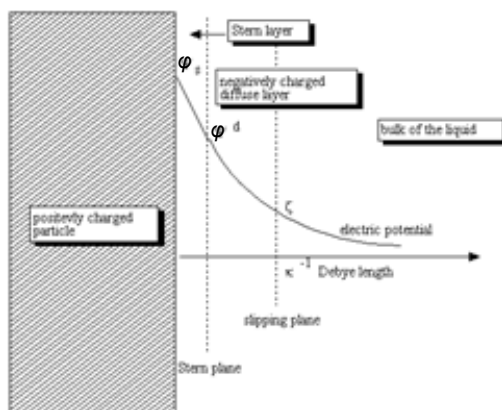
$$\rho = \sum_i z_i q n_i = \sum_i z_i q n_i^0 e^{-\frac{z_i q \phi}{k_B T}}$$

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