

Wykład z Chemii Fizycznej

2.5.



Część 2.5. Kryteria samorzutności procesów fizyko-chemicznych

2.5.1. Samorzutność i równowaga

2.5.2. Sens i pojęcie entalpii swobodnej

2.5.3. Sens i pojęcie energii swobodnej

2.5.4. Obliczanie zmian entalpii oraz energii swobodnych

Katedra Chemii Fizycznej
Collegium Medicum w Bydgoszczy
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Prof. dr hab. n.chem. Piotr Cysewski
piotr.cysewski@cm.umk.pl
www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka

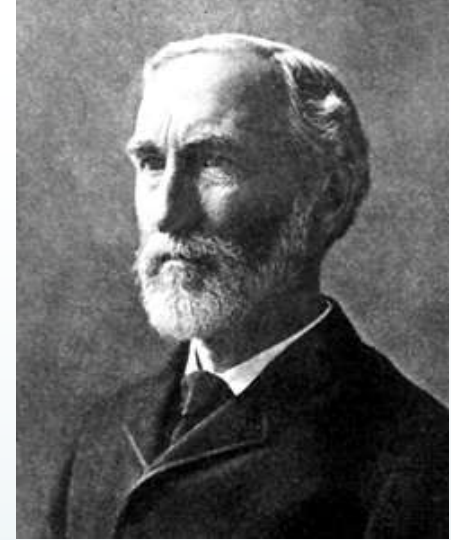
2.5.2

Co powiesz o bodźcach termodynamicznych dla tej reakcji?



$$G \equiv H - TS$$

Entalpia swobodna
(Gibbs free energy)



Entalpia swobodna jest niezwykle użyteczna zwłaszcza w opisie procesów chemicznych i biochemicznych, gdyż większość z nich przebiega w warunkach izotermiczno-izobarycznych.

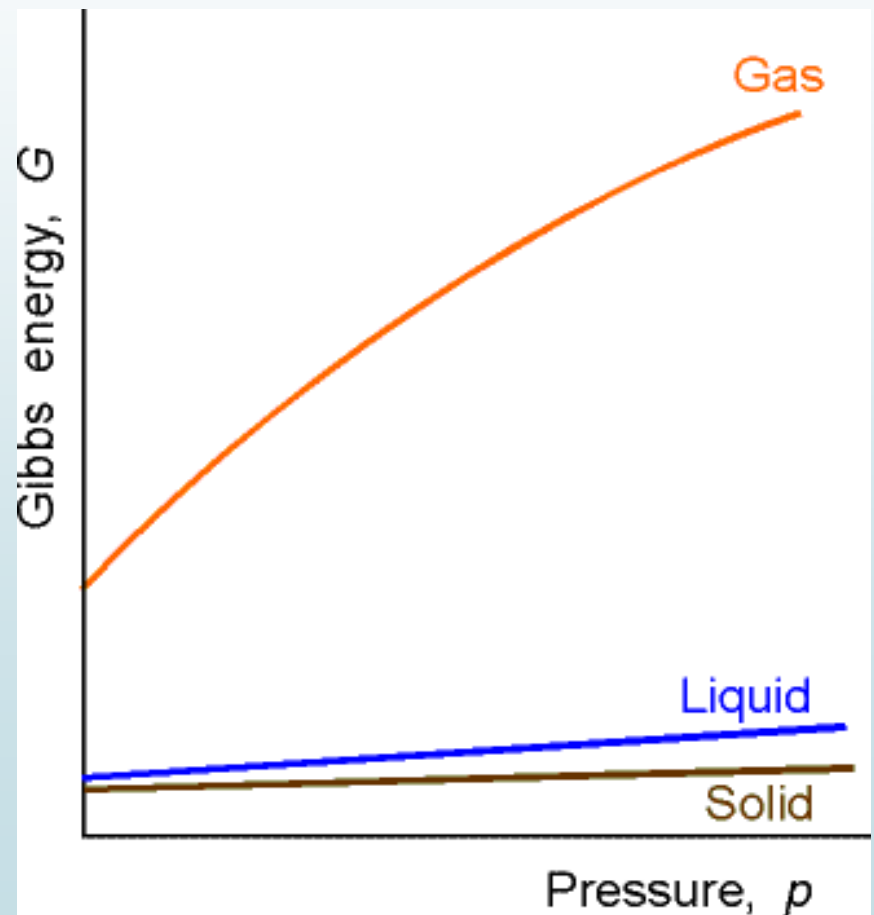
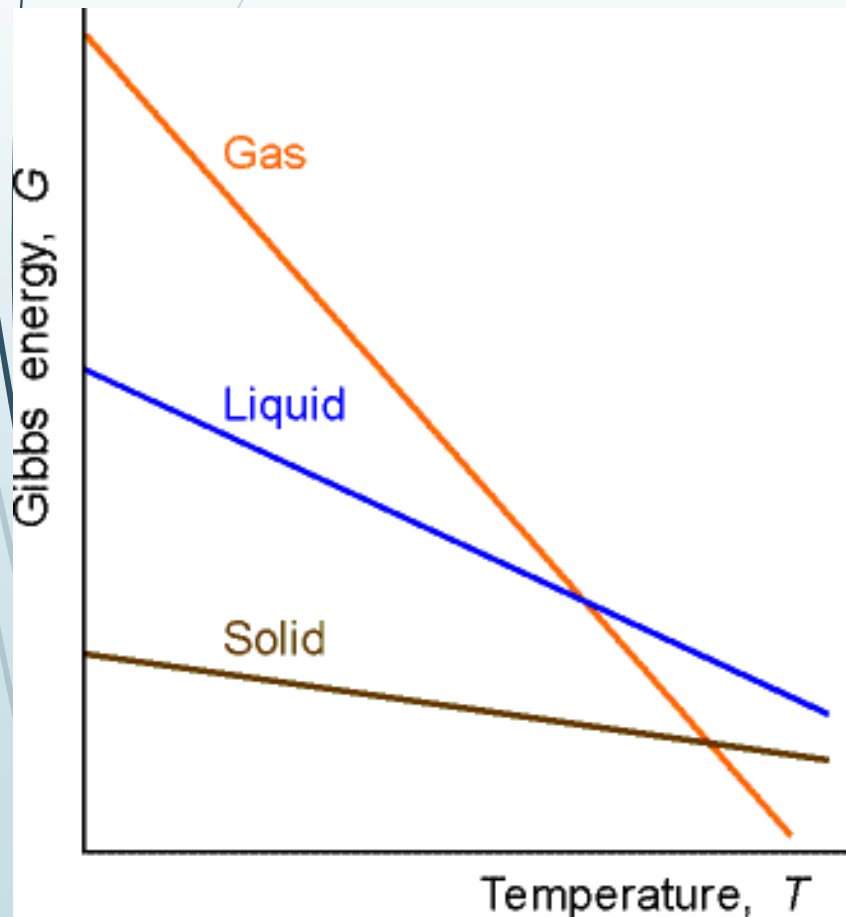
W warunkach izotermiczno-izobarycznych jest bezpośrednią miarą samorzutności procesów.

Wartość zmian entalpii swobodnej można obliczyć dla dowolnego procesu, niekoniecznie izotermiczno-izobarycznego, lecz tylko w takich warunkach ma prosty sens fizyczny. „swobodnej” oznacza zmniejszonej o wartość pracy objętościowej

2.5.4

$$G \equiv H - TS$$

Entalpia swobodna zależy zarówno od parametrów termodynamicznych jak i rodzaju substancji.



ENERGIA I ENTALPIA SWOBODNA

2.5.5

def

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = Q_{el} + Vdp \quad Q_{el} = TdS$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

def

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dU = Q_{el} - pdV$$

$$dF = -SdT + pdV$$

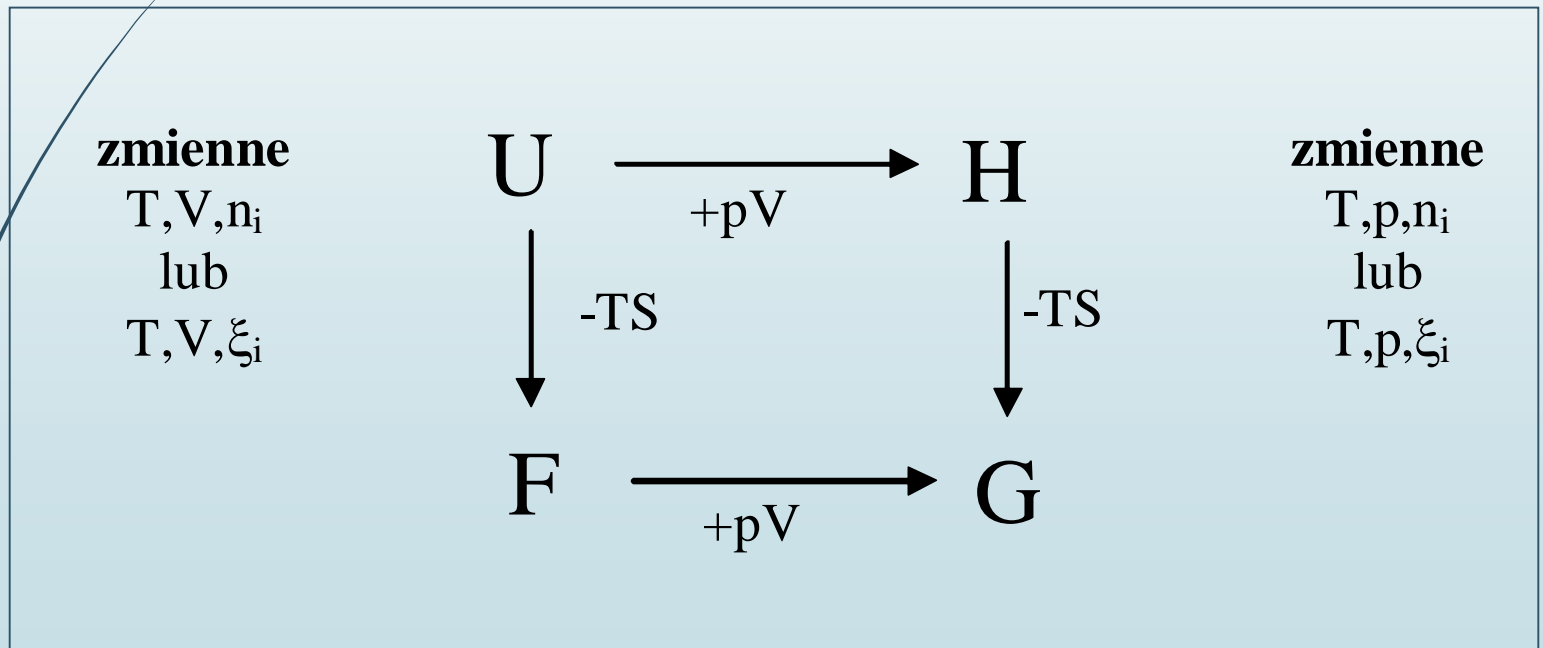
$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

ENERGIA I ENTALPIA SWOBODNA

$$F \stackrel{def}{=} U - TS$$

$$G \stackrel{def}{=} H - TS$$



Potencjały termodynamiczne

$$dG = -SdT + Vdp + \overline{W}_{el}$$

$$dF = -SdT - pdV + \overline{W}_{el}$$

$$dU = TdS - pdV + \overline{W}_{el}$$

$$dH = TdS + Vdp + \overline{W}_{el}$$

WARUNKI RÓWNOWAGI I SAMORZUTNOŚCI PROCESÓW

2.5.8

W warunkach
izotermiczno-izobarycznych

$$\begin{cases} dG = \overline{W}_{el} \\ dG < \overline{W}_{el} \end{cases}$$

$$\overline{W}_{el} = 0$$

W warunkach
izotermiczno-izobarycznych

$$\begin{cases} dG = 0 \\ dG < 0 \end{cases}$$

W warunkach
izotermiczno-izochorycznych

$$\begin{cases} dF = \overline{W}_{el} \\ dF < \overline{W}_{el} \end{cases}$$

W warunkach
izotermiczno-izochorycznych

$$\begin{cases} dF = 0 \\ dF < 0 \end{cases}$$

2.5.9

1. Dla procesów egzotermicznych $\Delta H < 0$ i zazwyczaj $\Delta S > 0$ proces “produkuje nieuporządkowanie” zatem $\Delta G < 0$ – proces jest spontaniczny
2. Zmiany entalpii swobodnej zależą od zmian dwóch składników, przy czym ΔH dominuje w niższych temperaturach, natomiast ΔS dominuje w temperaturach wysokich
3. Czy wszystkie procesy egzotermiczne są spontaniczne?

$$dG = dH - TdS < 0$$

niekoniecznie, gdyż w sytuacji:

$$dH < 0 \quad dS < 0 \quad |dS| \gg |dH|$$

4. Czy wszystkie procesy endotermiczne są niesamorzutne?

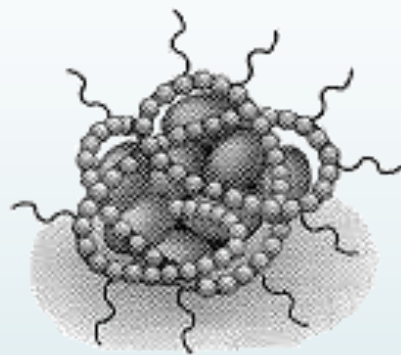
$$dH > 0 \quad dS > 0 \quad |dS| \ll |dH|$$

$$dG = dH - TdS$$

Samorzutność procesu i towarzyszące mu zmiany funkcji termodynamicznych

Czynnik entalpowy ΔH	Czynnik entropowy ΔS	Zmiana entalpii swobodnej ΔG	Temperatura	Proces
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	dla każdego ΔH i ΔS $\Delta G < 0$	dowolna	samorzutny – zachodzi dzięki zmianie entropii i entalpii we wszystkich temperaturach
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta H > T\Delta S$ $\Delta G < 0$	niska	samorzutny tylko w niskich temperaturach – uwarunkowany wyłącznie zmianą entalpii
		$\Delta G > 0$	wysoka	niesamorzutny
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$	niska	niesamorzutny
		$\Delta H < T\Delta S$ $\Delta G < 0$	wysoka	samorzutny tylko w wysokich temperaturach – uwarunkowany wyłącznie zmianą entropii
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	dowolna	niesamorzutny – niezależnie od temperatury

Termodynamiczna analiza denaturacji białka



ogrzewanie



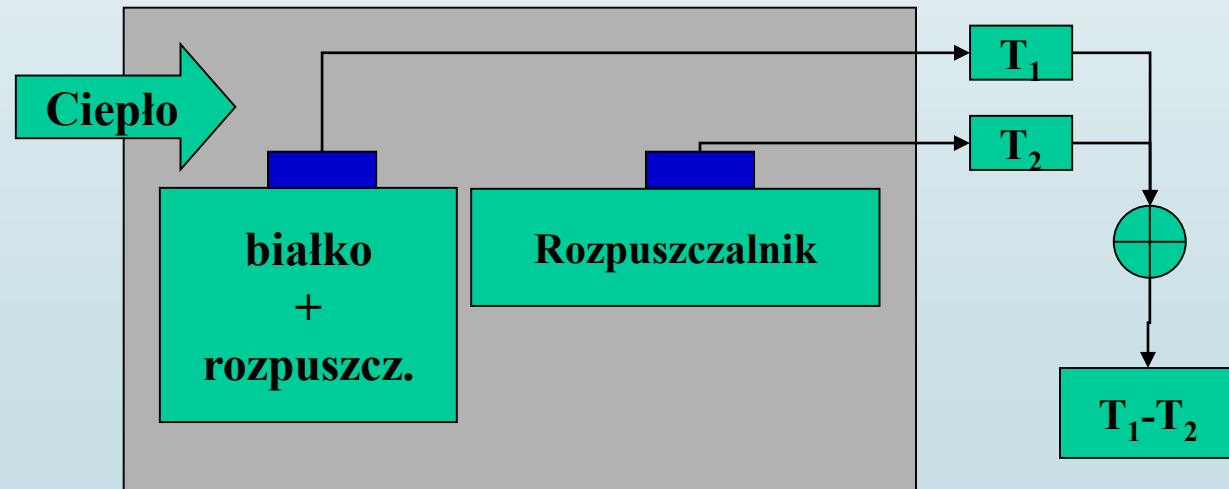
- białka występują w postaci, która w danych warunkach jest optymalna – stan natywny (lub klaster stanów)
- denaturacja białek może zachodzić pod wpływem ciepła lub czynników chemicznych (m.in. detergenty, sole, jony metali ciężkich, pH)
- w trakcie denaturacji niekowalencyjne oddziaływania ulegają osłabieniu (oddziaływania kowalencyjne, van der-Waalsa, dipolowe, wiązania wodorowe, solwatacyjne, itp.).

Dane dla lizozymu

	10°C	25°C	60°C	100°C
ΔG° kJ/mol	67.4	60.7	27.8	-41.4
ΔH° kJ/mol	137	236	469	732
ΔS° J/ K mol	297	586	1318	2067
$T\Delta S^\circ$ kJ/mol	69.9	175	439	771

W jakiej temperaturze następuje denaturacja?

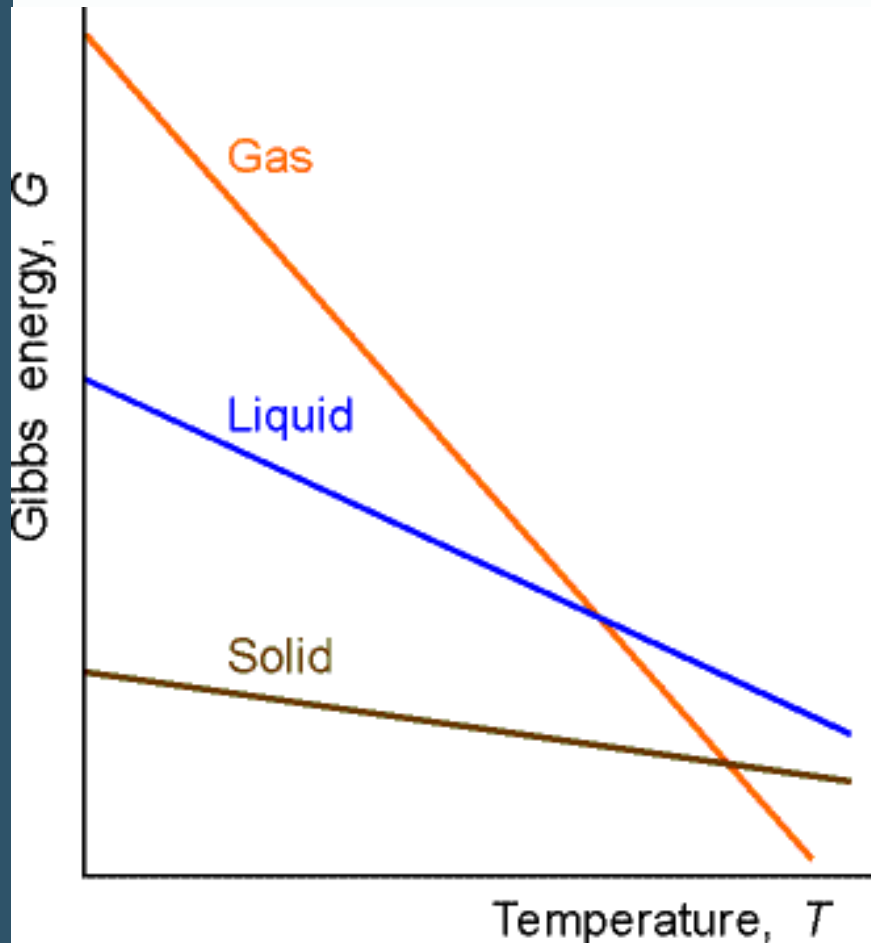
Pomiar termicznej denaturacji białek



Pomiar różnic temperatur pod wpływem ogrzewania. Jest to w istocie pomiar pojemności cieplnej układu.

ZALEŻNOŚĆ TEMPERATUROWA ENTALPII SWOBODNEJ

2.5. 13



O zmianach entalpii swobodnej od temperatury decyduje w głównej mierze entropia, gdyż substancje w różnych stanach kupienia znacznie różnią

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

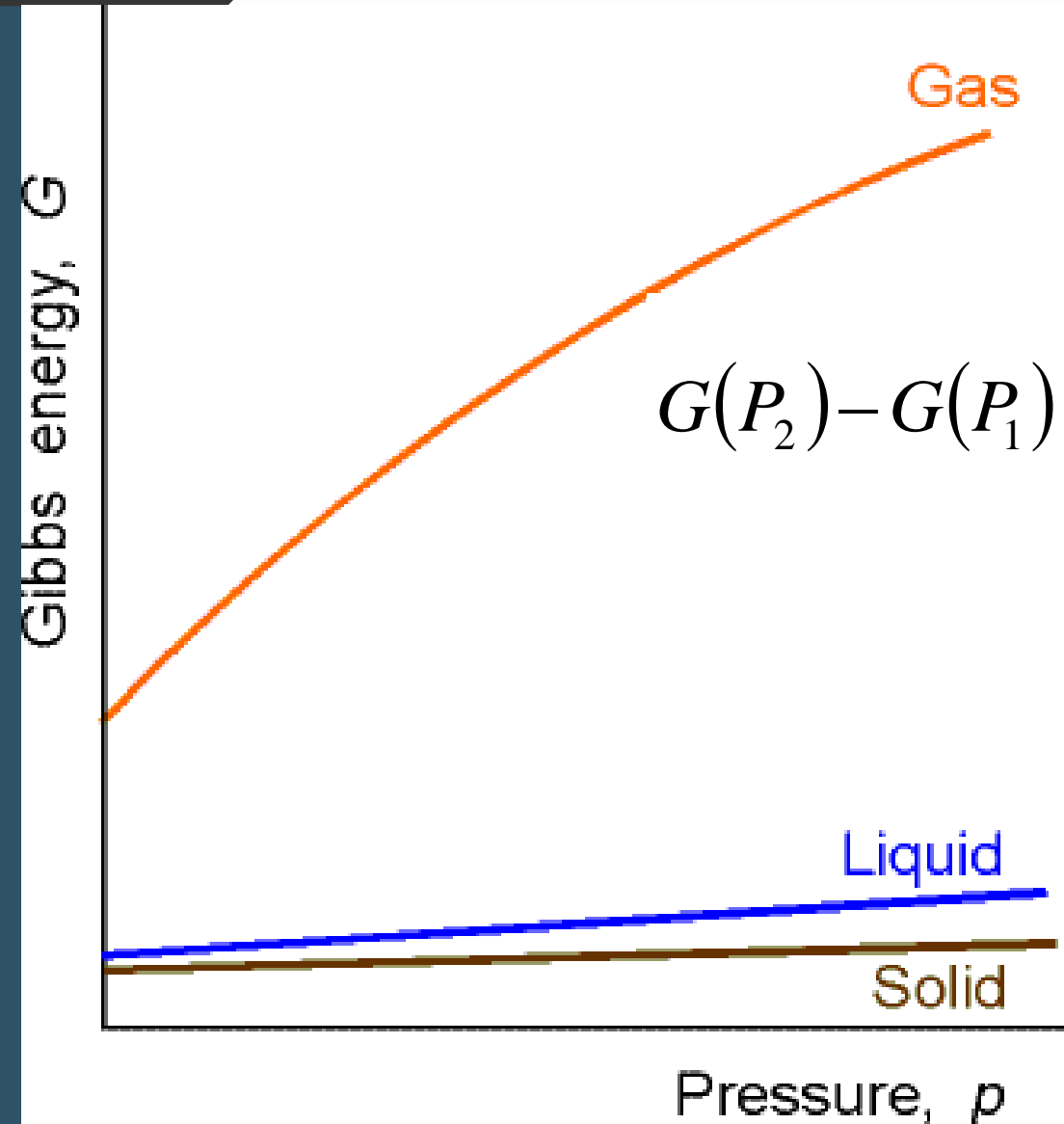
Zmiana temperatury ma największy wpływ na zmianę entalpii swobodnej dla substancji gazowych, a najmniejszy dla ciał stałych.

$$\Delta G(T_1) = \Delta G(298) - \int_{298}^{T_1} \Delta S(T) dT$$
$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H(T)}{T^2} dT$$

ZALEŻNOŚĆ CIŚNIENIOWA ENTALPII SWOBODNEJ

2.5. 14

$$dG = -SdT + Vdp + \overline{W}_{el}$$



$$G(P_2) - G(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Zmiana objętości ma największy wpływ na zmianę entalpii swobodnej dla substancji gazowych, a najmniejszy dla ciał stałych.

Czy możliwa jest zamiana grafitu w diament pod wpływem zwiększania ciśnienia? Jeśli tak, to podać minimalną wartość ciśnienia.

2.5. 15

$$dG = -SdT + Vdp + \overline{W}_{el}$$

Rozwiązanie przybliżone: $\Delta G = \int dG = \int Vdp \cong \Delta(Vp)$

$$G(P_2) - G(P_1) = (V_2 \cdot P_2 - V_1 \cdot P_1)$$

Dane doświadczalne: $\overline{V}_{\text{grafit}} = 5.33 \text{ cm}^3 / \text{mol}$

$$\overline{V}_{\text{diament}} = 3.42 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$\Delta G(P) = \Delta G(1 \text{ atm}) + \Delta V \cdot (P - 1)$$

$$\Delta G(P) = 2.84 - 1.935 \cdot 10^{-4} \cdot (P - 1)$$

Szukamy wartości ciśnienia, dla którego co najmniej będzie stan równowagi pomiędzy formami alotropowymi węgla.

$$\Delta G = 0$$

$$0 = 2.84 - 1.935 \cdot 10^{-4} (P - 1) \text{ kJ/mol}$$

$$P = 15,000 \text{ atm}$$

W praktyce ciśnienie musi być jeszcze większe.