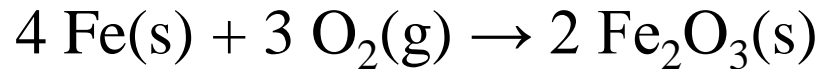


Spontaneitás, entrópia

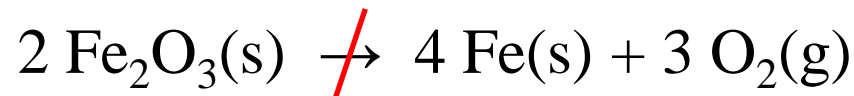
- 11-1 Spontán folyamat
- 11-2 Entrópia
- 11-3 Az entrópia kiszámítása
- 11-4 Spontán folyamat:
a termodinamika második főtétele
- 11-5 Standard szabadentalpia változás, ΔG°
- 11-6 Szabadentalpia változás és egyensúly
- 11-7 ΔG° és K_{eq} hőmérséklet függése
- 11-8 Csatolt reakciók
 - *Fókusz* *Biológiai rendszerek*

Spontán folyamat

- Olyan folyamat amely a magára hagyott rendszerben önként lejátszódik.
 - Ha egyszer elindult nincs szükség külső beavatkozásra addig folyik amíg az egyensúly be nem áll.



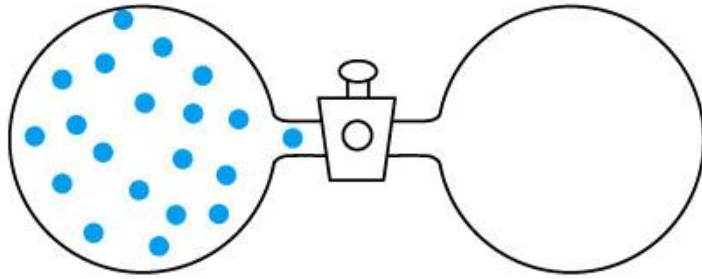
- Nem spontán folyamat: csak folyamatos külső behatás miatt játszódik le.



Spontán folyamat

- A potenciális energia csökken.
- Kémia: belső energia U .
- Thomsen (1854) Berthelot (1864) elv
 - Spontán folyamatokban az entalpia csökken.
 - Sok esetben igaz, de nagyon sok kivétel van.

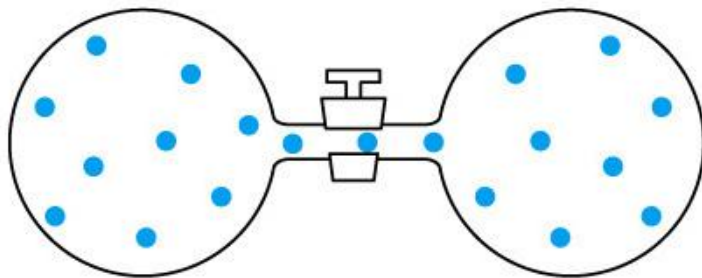
11-2 Az entrópia



(a) Initial condition

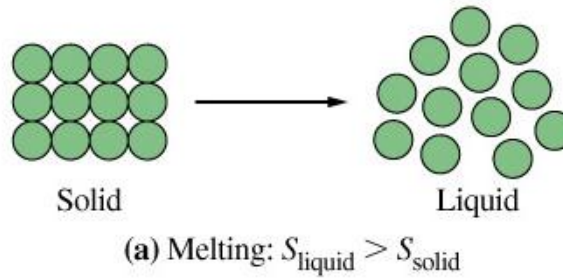
- Entrópia, S .
 - A rendezetlenség mértéke.

$$\Delta S > 0 \text{ spontán}$$

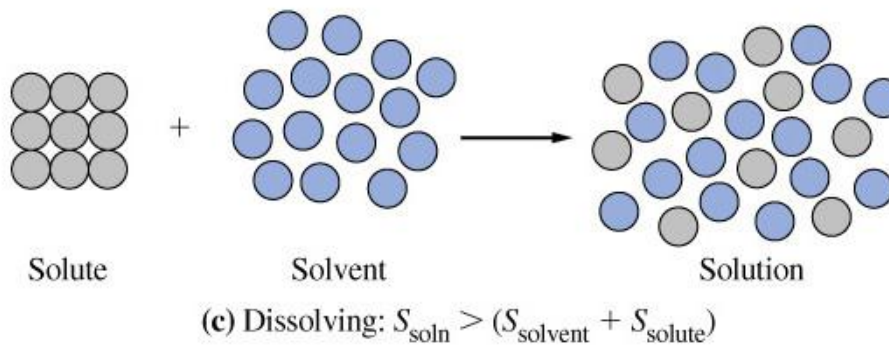
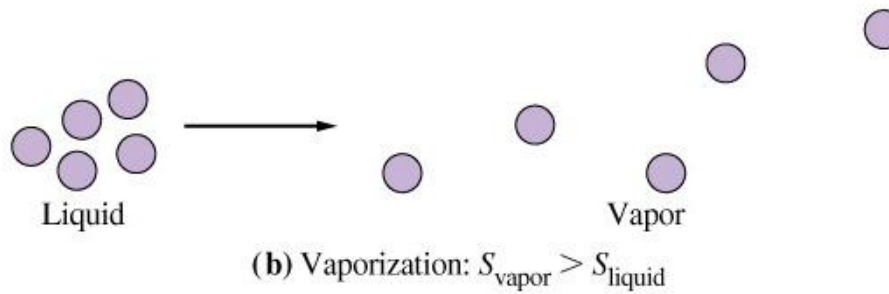


(b) After expansion into vacuum

Entropia változás



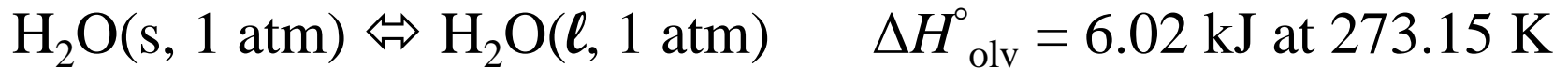
$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$



11-3 Az entrópia kiszámítása

- Fázis átalakulás.
 - A hőcsere reverzibilis lehet.

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{\text{tr}}}$$



$$\Delta S_{\text{olv}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{olv}}}{T_{\text{tr}}} = \frac{6.02 \text{ kJ mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Trouton szabály

Sok anyag esetében a moláris forrási entrópia változás azonos (pl. toluol, 87.3, benzol, 89.5, kloroform, 87.9,...):

$$\Delta S_{\text{forr}} = \frac{\Delta H_{\text{forr}}}{T_{\text{forr}}} \cong 87\text{-}89 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- A forráspont ismeretében a forrási entalpia megbecsülhető
- Kivételek: hidrogén kötéses folyadékok (víz, etanol, hangyasav) mert a folyadék entrópiája kisebb .
- A moláris entrópia dimenziója: energia/(anyagmennyiség · hőmérséklet)

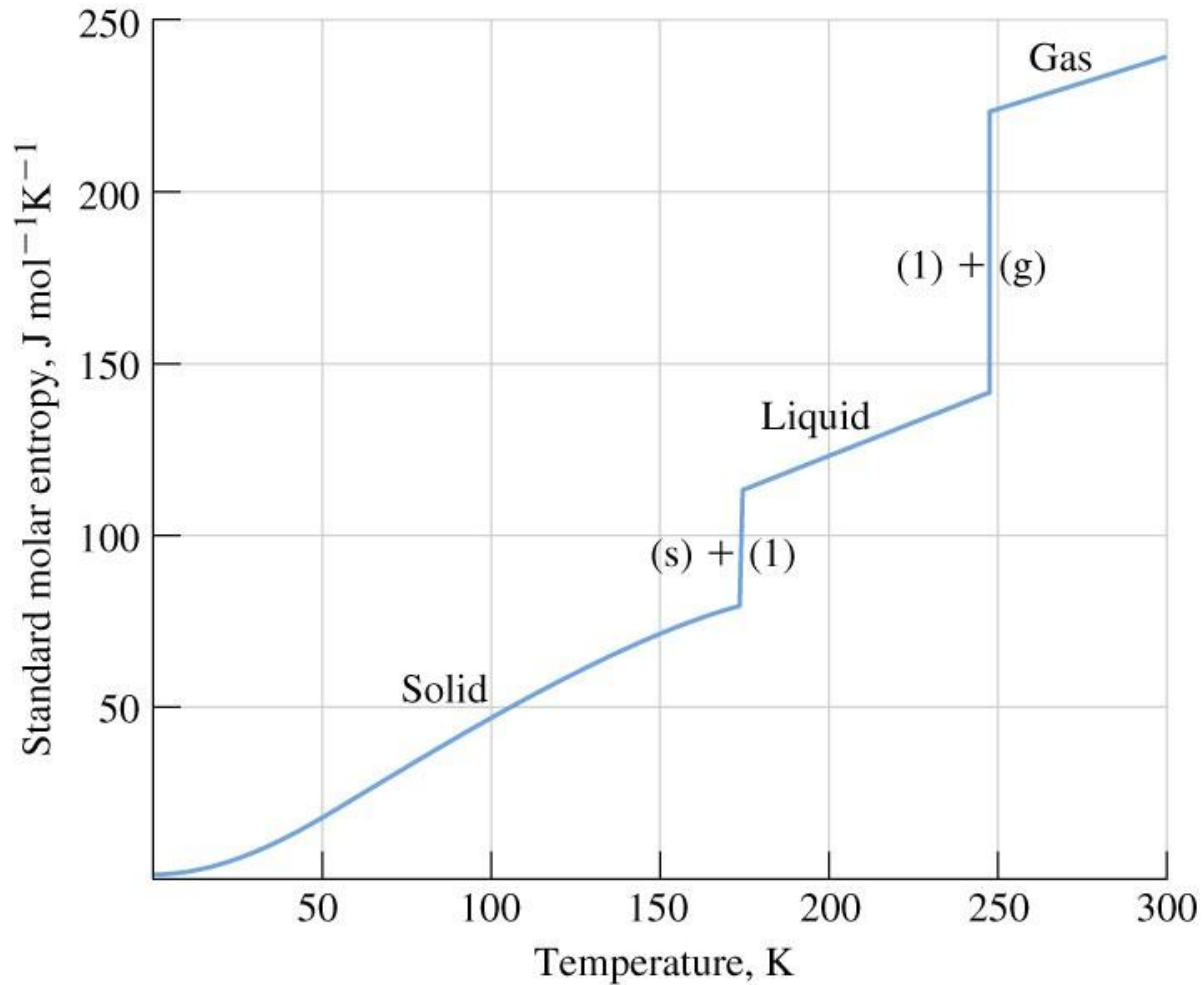
Abszolút Entrópia

- A termodinamika harmadik főtétele.
 - Kristályos tiszta anyagok entrópiája $T = 0$ K-en 0.
- Standard moláris entrópia.
 - Táblázatokban foglalják össze.
 - Reakciók standard entrópia változása:

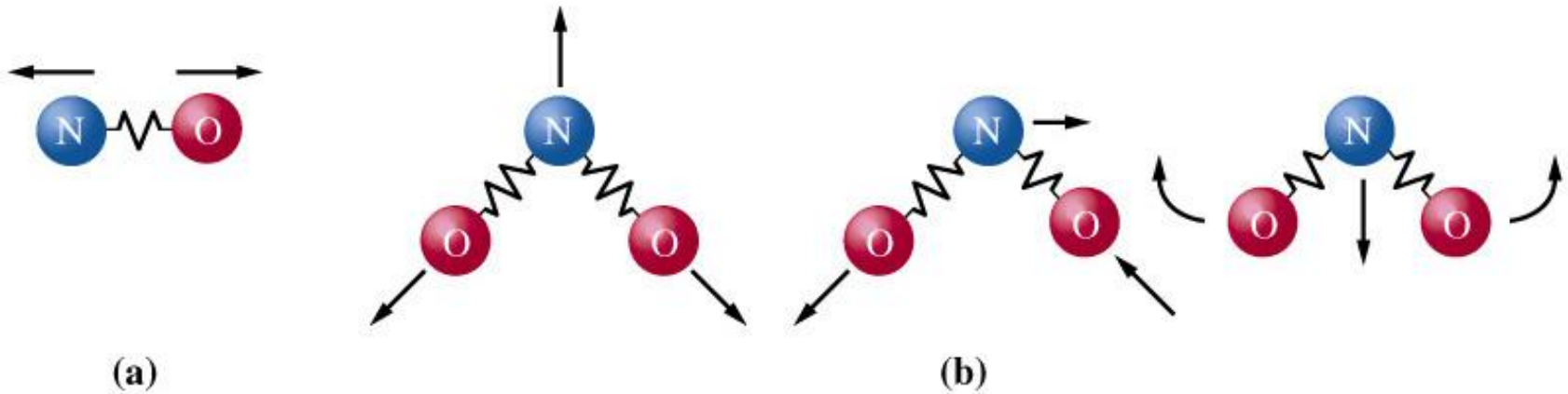
$$\Delta S = [\sum v_p S^\circ(\text{products}) - \sum v_r S^\circ(\text{reactants})]$$

- Extenzív, állapotfüggvény, a több lépéses reakciókban összegezhető

Az entrópia hőmérsékletfüggése



Vibrációs energia és entrópia



11-4 Spontán folyamat: a termodinamika második főtétele

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}}$$

A termodinamika második főtétele (Clausius):

Makroszkópikus ($m > 2\text{pg}$), nem egyensúlyi izolált rendszer entrópiája önként végbemenő folyamatok során nő és egyensúlyban maximális.

$$\Delta S_{\text{universe}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{surroundings}} > 0$$

Minden spontán folyamat növeli az az univerzum entrópiáját.

A jég megolvadásának példája

- δQ hő áramlik a melegebb környezet felől, $T(\text{surr}) = 298 \text{ K}$, a jég felé és megolvasztja azt a jég állandó, $T(\text{system}) = 273 \text{ K}$, olvadási hőmérsékletén.
- A rendszer (system) entrópiája kis lépésekben változik: $\delta S_1 = \delta Q/273 \text{ [J/K]}$.
- A teljes hő ami ahhoz szükséges hogy a jég teljes egészében megolvadjon az olvadáshő, állandó nyomáson: $\Delta H, 273 \text{ K-en}$.
- A jég teljes entrópia változása: $\Delta S_1 = \Delta H/273 \text{ [J/K]}$.

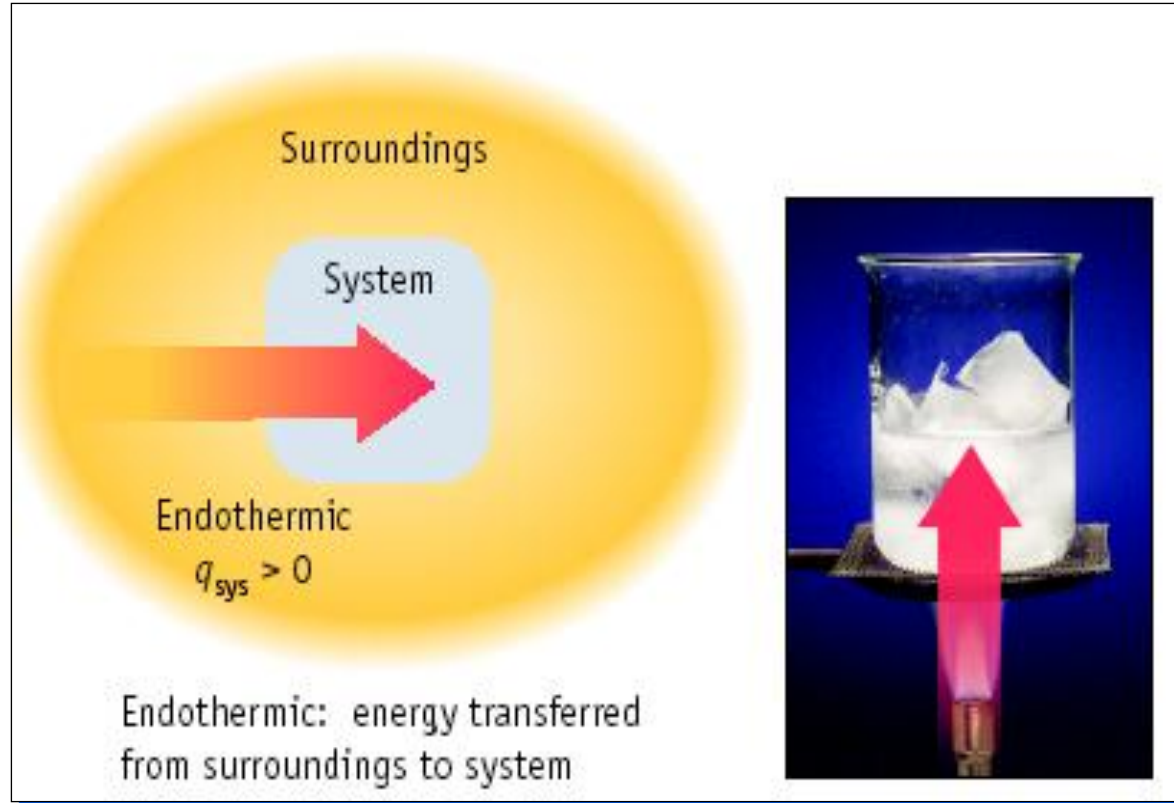
A jég megolvadásának példája 2

- A környezet entrópiája kis lépésekben változik:
 $\delta S_2 = -\delta Q/298$ [J/K].
- A környezet teljes entrópia változása:
 $\Delta S_2 = -\Delta H/298$ [J/K].

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta H/273 - \Delta H/298 > 0;$$

- A vízzé olvadt jég rendszer (system) entrópia növekedése nagyobb mint a környezet entrópia csökkenése:
Mert $T_1(\text{system}) = 273 \text{ K} < T_2(\text{surr.}) = 298 \text{ K}$
és $\Delta H > 0$.

A jég megolvadása



- $T_1(\text{system}) = 273 \text{ K} < T_2(\text{surr.}) = 298 \text{ K}$ és $\Delta H > 0$.

Szabadentalpia és szabadentalpia változás

Az univerzum (p és $T = \text{const.}$), reverzibilis hőátadás:

$$T\Delta S_{\text{univ.}} = T\Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}} = -(\Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}})$$

$$-T\Delta S_{\text{univ.}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$$

A rendszer szabadentalpiája G (p és $T = \text{const.}$):

$$G \equiv H - TS$$

$$\Delta G_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$$

$$\Delta G_{\text{sys}} = -T\Delta S_{\text{univ.}}$$

A spontán változás kritériuma

$\Delta G_{\text{sys}} < 0$ (negatív), a folyamat spontán lejátszódik.

$\Delta G_{\text{sys}} = 0$ (zero), a folyamat egyensúlyban van.

$\Delta G_{\text{sys}} > 0$ (pozitív), a folyamat nem játszódik le spontán.

11-5 Standard szabadentalpia változás, ΔG°

- standard képződési szabadentalpia, ΔG_f° .
 - Annak a reakciónak a szabadentalpia változása amelyben anyag standard állapotában keletkezik elemeiből (referencia alak, standard állapot).
- Standard reakció szabadentalpia, ΔG° .

$$\Delta G^\circ = [\sum v_p \Delta G_f^\circ(\text{products}) - \sum v_r \Delta G_f^\circ(\text{reactants})]$$

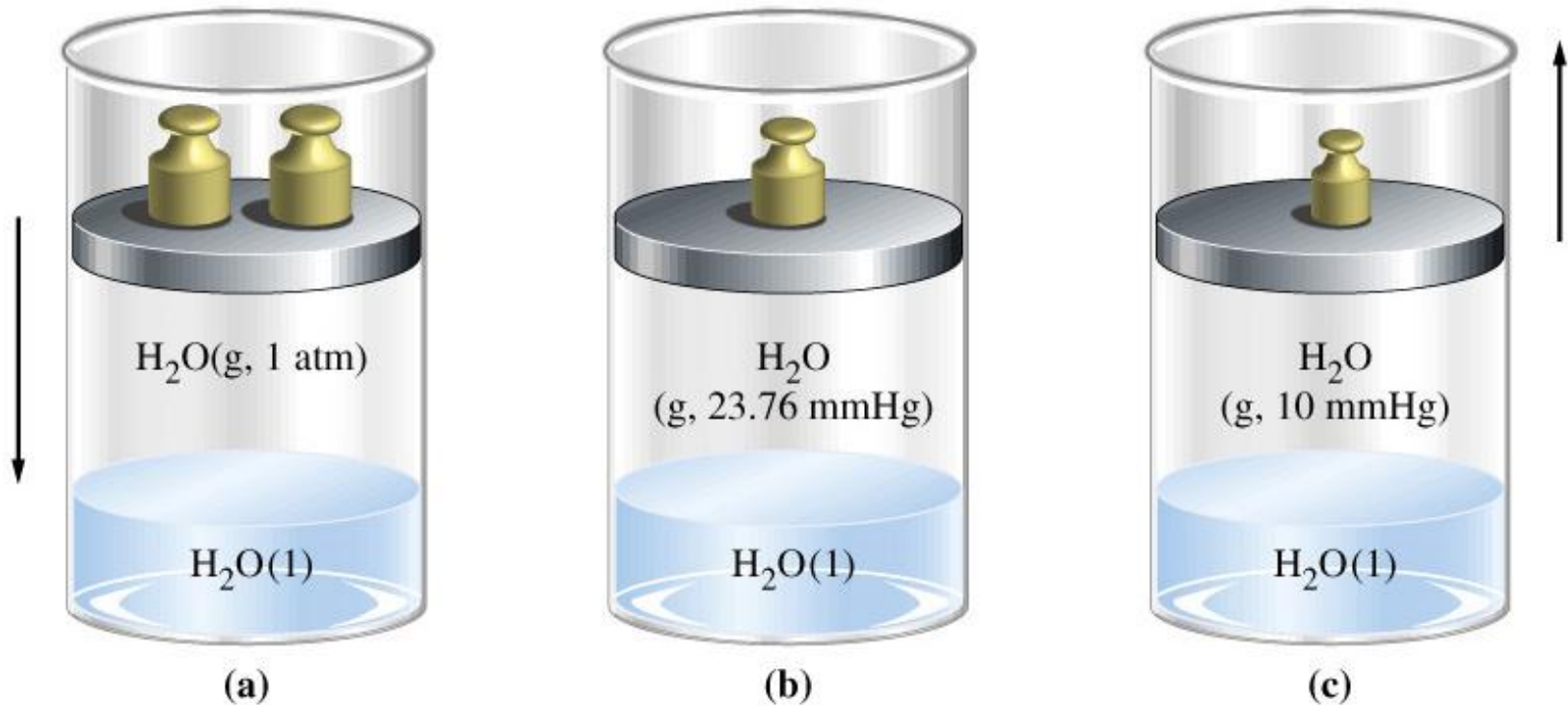
- A szabadentalpia megváltozása egy adott folyamatban megadja a maximális hasznos munka mennyiségét állandó nyomáson és hőmérsékleten.

Termodinamikai táblázat

P = 1 atm, T = 298 K	ΔH_f^0	S^0	ΔG_f^0
	kJ mol⁻¹	J mol⁻¹ K⁻¹	kJ mol⁻¹
H ₂ O(l)	-285.8	69.9	-237.1
H ₂ O(g)	-241.8	188.8	-228.6
H₂O(l) → H₂O(g)	44.0	118.9	8.5

- Az entalpia változás pozitív, a párolgás endoterm.
- Az entrópia változás pozitív
- ΔG^0 pozitív, ezért a reakció nem spontán atmoszférikus nyomáson.
- $\Delta G = 0$ ha $p = 23.76$ mmHg.

Szabadentalpia változás és egyensúly



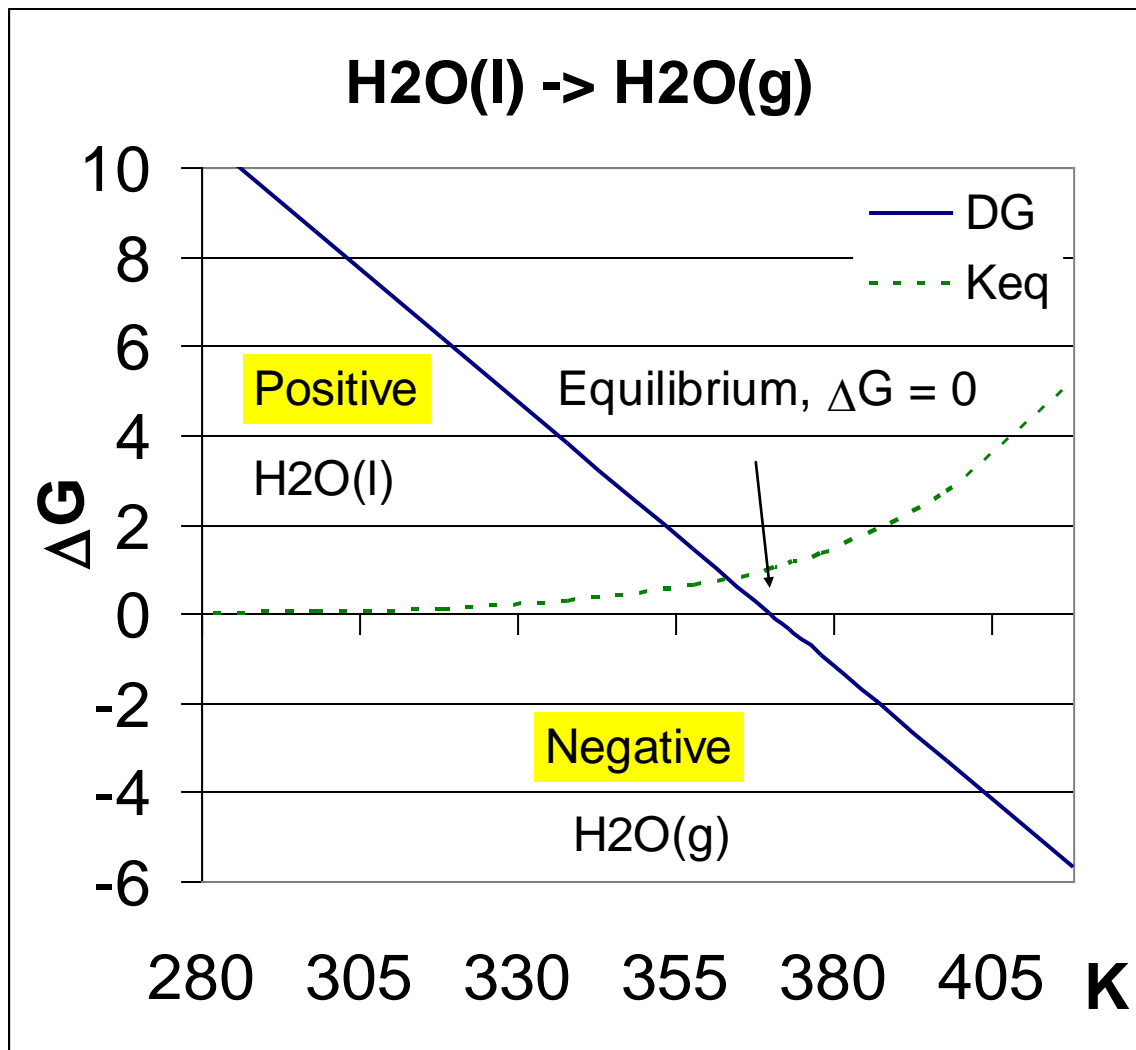
11-6 A szabadentalpia hőmérsékletfüggése

- Tegyük fel, hogy a víz párolgási entalpiájának és entrópiájának hőmérséklet függése elhanyagolható 298 és 400 K között: $\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

$$\Delta G = 44000 - T \cdot 118.9$$

- Ekkor a párolgási entalpia és az entrópia változásból megjósolható a forráspont ($\Delta G = 0$)
 $T_{\text{forr}} = \Delta H^0 / \Delta S^0 = 44000 / 118.9 = 370 \text{ K} (\cong 373 \text{ K})$
- Efelett a hőmérséklet felett a szabadentalpia változás negatív, a víz elforr.

A víz párolgása, $P = 1 \text{ atm}$



Spontán reakciók $\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	$\Delta G(T)$	Példa
+	+	+ ↓ -	$\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$ Magas T segít
-	-	- ↓ +	$\text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$ Alacsony T segít
-	+	-	$4\text{Fe(s)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$ mindig
+	-	+	$2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} \rightarrow 4\text{Fe(s)} + 3\text{O}_2\text{(g)}$ soha

ΔG° viszonya ΔG -hez nem standard körülmények



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

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

Ideális gázok: $\Delta H = \Delta H^\circ$

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

Ideális gáz izoterm reverzibilis munkája

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex}(V) dV$$

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} dV = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta U = 0 \quad q_{rev} = -w = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

S és S° (n=1 mol, ideális gáz, izoterm)

$$q_{\text{rev}} = -w = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = R \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln \frac{P_i}{P_f} = -R \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$S = S^\circ - R \ln \frac{P}{P^\circ} = S^\circ - R \ln \frac{P}{1} = S^\circ - R \ln P$$

Ez az entrópia nyomásfüggése, S° a standard entrópia



$$S_{\text{N}_2}^{\circ} = S^{\circ}_{\text{N}_2} - R \ln P_{\text{N}_2}$$

$$S_{\text{H}_2}^{\circ} = S^{\circ}_{\text{H}_2} - R \ln P_{\text{H}_2}$$

$$S_{\text{NH}_3}^{\circ} = S^{\circ}_{\text{NH}_3} - R \ln P_{\text{NH}_3}$$

$$\Delta S_{\text{rxn}} = 2 \cdot (S^{\circ}_{\text{NH}_3} - R \cdot \ln P_{\text{NH}_3}) - (S^{\circ}_{\text{N}_2} - R \cdot \ln P_{\text{N}_2}) - 3 \cdot (S^{\circ}_{\text{H}_2} - R \cdot \ln P_{\text{H}_2})$$

$$\Delta S_{\text{rxn}} = 2 S^{\circ}_{\text{NH}_3} - S^{\circ}_{\text{N}_2} - 3 S^{\circ}_{\text{H}_2} + R \cdot \ln \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

$$\Delta S_{\text{rxn}} = \Delta S^{\circ}_{\text{rxn}} + R \cdot \ln \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

ΔG nem standard körülmények között

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S \qquad \Delta S_{\text{rxn}} = \Delta S^\circ_{\text{rxn}} + R \ln \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ_{\text{rxn}} - TR \ln \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Q a reakció együttható

ΔG és az egyensúlyi állandó K_{eq}

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Egyensúlyban:

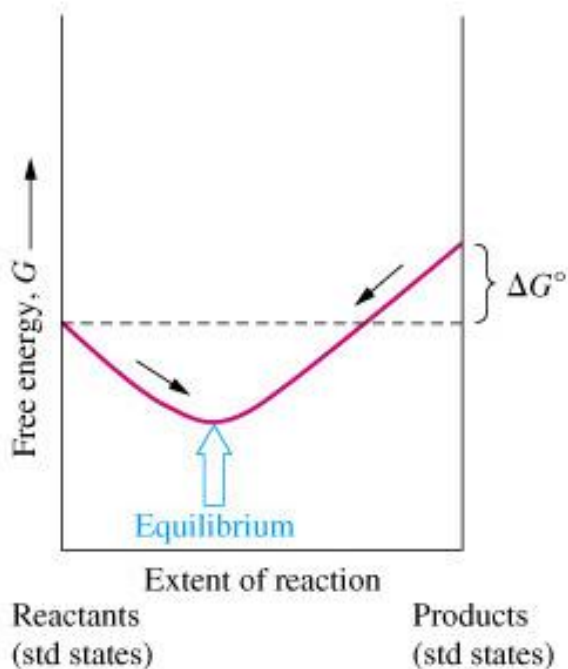
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_{\text{eq}} = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

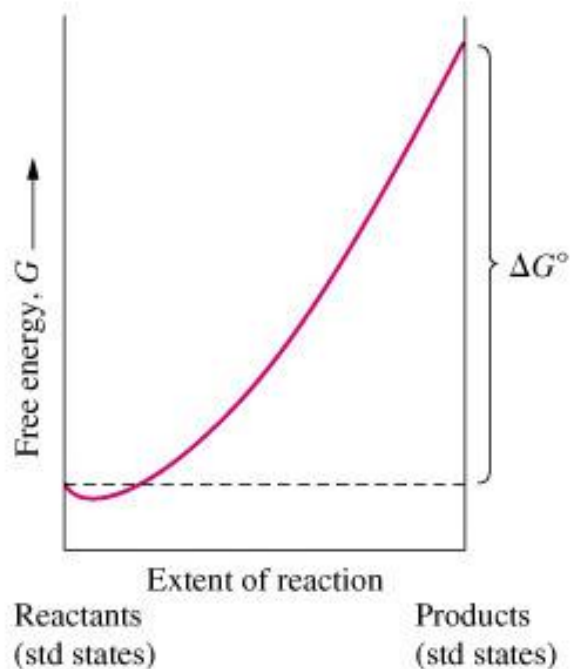
A spontán változás kritériuma

Minden kémiai reakció megfordítható.

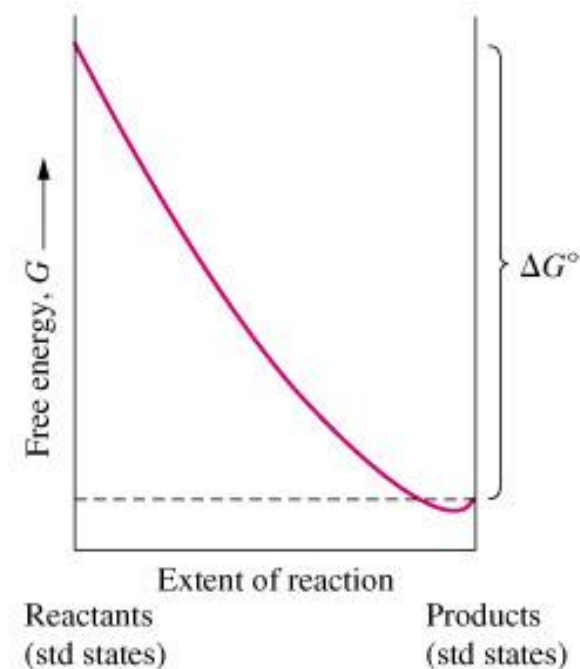
A spontán változás olyan irányú, hogy a szabadentalpia csökkenjen.



(a)



(b)



(c)

A ΔG^0 nagyságának jelentősége (298 K)

ΔG^0	K értéke	Következmény
+200 kJ/mol	9.1×10^{-36}	No reaction
+100	3.0×10^{-18}	
+50	1.7×10^{-9}	
+10	1.8×10^{-2}	
+1.0	6.7×10^{-1}	
0	1.0	Equilibrium calculation is necessary
-1.0	1.5	
-10	5.6×10^1	Reaction goes to completion
-50	5.8×10^8	
-100	3.3×10^{17}	
-200	1.1×10^{35}	

A termodinamikai egyensúlyi állandó: aktivitások

Ideális gázok entrópiája:

$$S = S^\circ - R \ln \frac{P}{P^\circ} = S^\circ - R \ln \frac{P}{1}$$

PV=nRT or P=(n/V)RT, a nyomás koncentráció effektív koncentráció

Oldatban:

$$S = S^\circ - R \ln \frac{c}{c^\circ} = S^\circ - R \ln a$$

Az effektív koncentráció standard állapotban
ideális oldatban $c^\circ = 1 \text{ M}$.

Aktivitások

- Tiszta szilárd anyagok és folyadékok:
» $a = 1$
- Ideális gázok:
» $a = P$
- Ideális oldott anyag vízben:
» $a = c$ (mol ℓ^{-1})

A termodinamikai egyensúlyi állandó, K_{eq}

- Dimenzió mentes egyensúlyi állandó *aktivitásokkal kifejezve.*
- Gyakran $K_{\text{eq}} = K_{\text{c}}$
- Ez határozza meg ΔG -t.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{g}} a_{\text{h}} \dots}{a_{\text{a}} a_{\text{b}} \dots}$$

11-7 ΔG° és K_{eq} hőmérsékletfüggése

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{T\Delta S^\circ}{RT}$$

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln \frac{K_{\text{eq}2}}{K_{\text{eq}1}} = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

K_{eq} hőmérsékletfüggése

Van t'Hoff – első kémiai Nobel díj, 1901

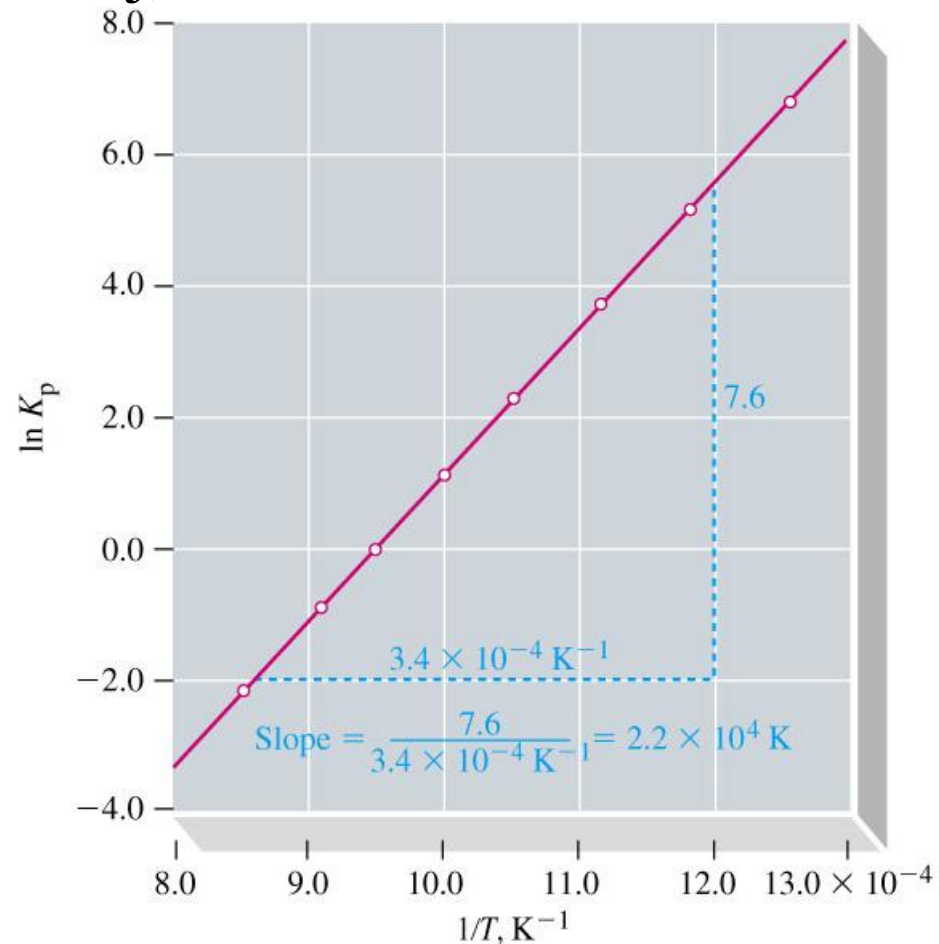
$$\ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$mere = \frac{-\Delta H^\circ}{R}$$

$$-\Delta H^\circ = R \cdot mere$$

$$= -8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 2.2 \cdot 10^4 \text{ K}$$

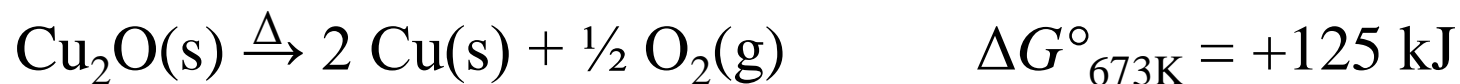
$$= -1.8 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



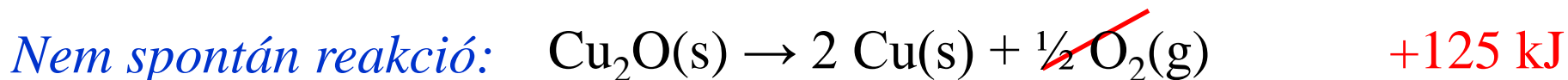
11-8 Csatolt reakciók

- Nem spontán reakciók folyamatos külső behatásra lejátszódnak (pl. elektrolízis)
- Más megoldás, két reakció csatolása.
 - Egyik pozitív ΔG a másik negatív ΔG .
 - A teljes reakció spontán lehet.

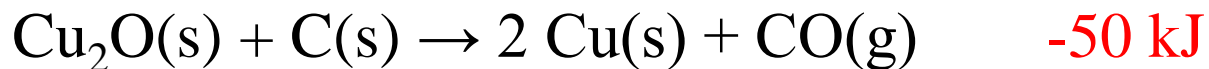
Rézoxid redukciója



Nem spontán reakció:

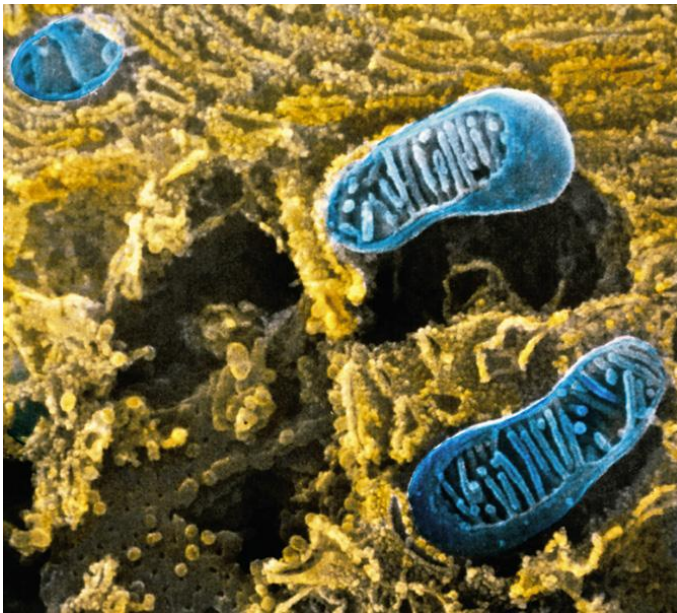


Spontán reakció :



Spontán reakció!

Fókusz: csatolt biológiai reakciók



$$\Delta G^\circ = -9.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

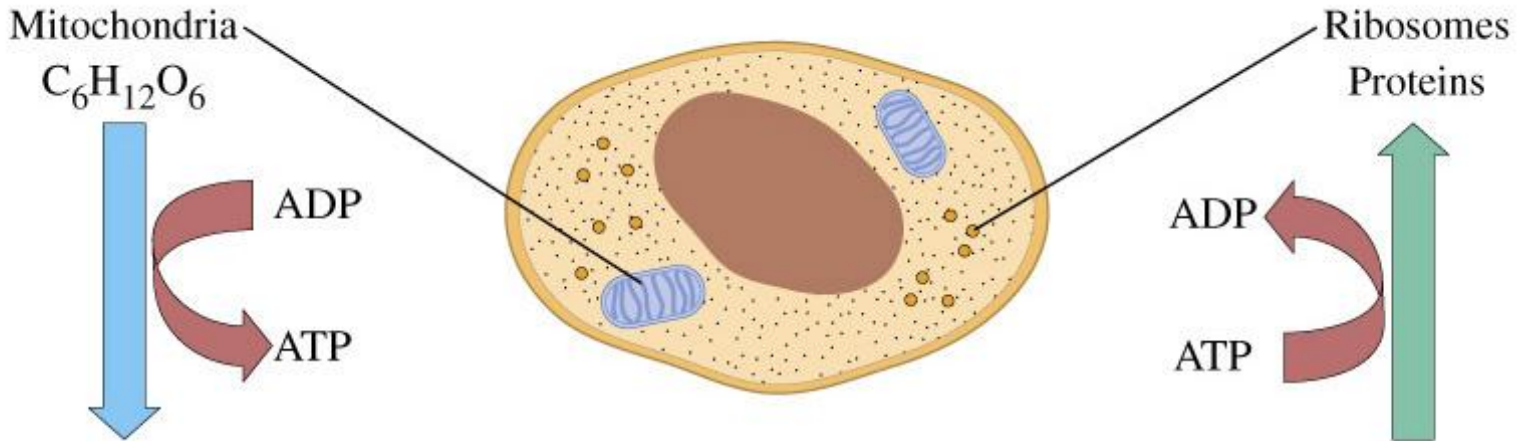
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{ATP}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{ADP}} a_{\text{P}_i} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

$$\text{De } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M nem } 1.0 \text{ M.}$$

$$\Delta G = -9.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 41.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A biológiai nem standard állapot: = +32.4 kJ mol⁻¹ = ΔG'

Fókusz: csatolt biológiai reakciók



Amino acids

