

Ο δεύτερος νόμος



- Γιατί κάποια πράγματα συμβαίνουν «από μόνα τους» ενώ κάποια άλλα όχι;
- Ένα αέριο γεμίζει αυθόρμητα το δοχείο που το περιέχει, ωστόσο ποτέ «από μόνο του» δεν θα καταλάβει μικρότερο όγκο
- Ένα ζεστό αντικείμενο κρυώνει έως ότου φτάσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, ωστόσο ένα κρύο αντικείμενο δεν θα γίνει «από μόνο του» πιο ζεστό από το περιβάλλον του
- Το υδρογόνο και το οξυγόνο συνδυάζονται αυθόρμητα ώστε να σχηματιστεί νερό, ωστόσο το νερό δεν διασπάται «από μόνο του» σε υδρογόνο και οξυγόνο



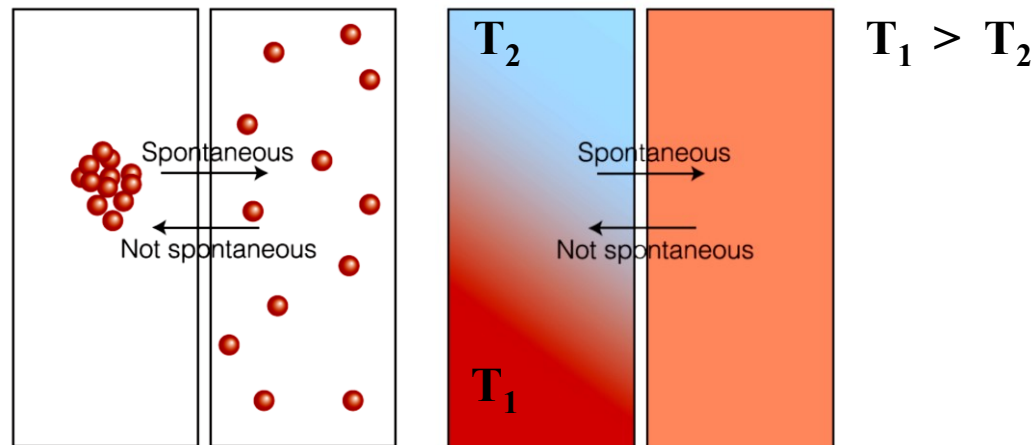
- Μία **αυθόρμητη μεταβολή** είναι μια μεταβολή που έχει την φυσική τάση να συμβεί χωρίς να χρειάζεται κάποιο έργο
- Μια **μη αυθόρμητη μεταβολή** είναι μια μεταβολή που για να συμβεί απαιτείται η εκτέλεση έργου (π.χ., συμπίεση αερίου, αύξηση θερμοκρασίας ενός αντικειμένου σε σχέση με το περιβάλλον, ηλεκτρόλυση)



- Γιατί κάποιες διεργασίες είναι αυθόρμητες ενώ κάποιες άλλες όχι;
- Μήπως σχετίζεται με την τάση ενός συστήματος να χαμηλώνει την ενέργειά του;

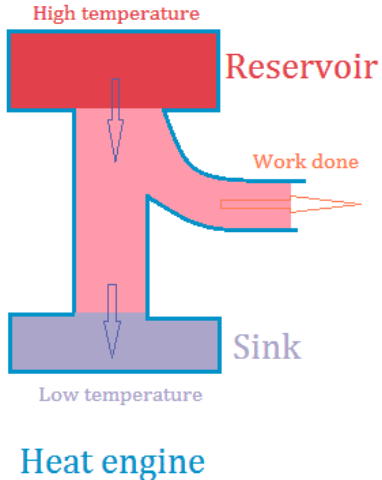
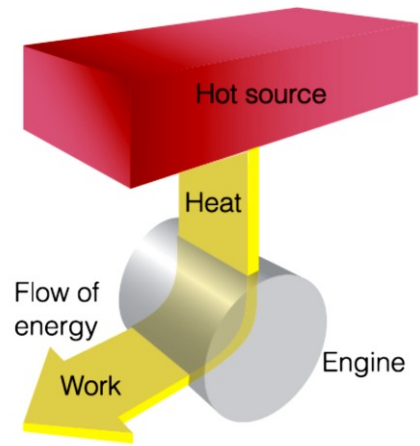


- **Παράδειγμα 1:** Η ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου στο κενό είναι αυθόρμητη διεργασία ωστόσο η μέση ενέργεια των μορίων παραμένει σταθερή πριν και μετά
- **Παράδειγμα 2:** Ένα θερμό κομμάτι μετάλλου A σε επαφή με ένα κρύο B, χάνει ενέργεια αυθόρμητα, ωστόσο το B κερδίζει ενέργεια και γίνεται θερμότερο. Το A μεταβαίνει σε χαμηλότερη ενέργεια ενώ το B σε υψηλότερη
- Η κινητήρια δύναμη για μια αυθόρμητη διεργασία είναι **η τάση της ενέργειας και της ύλης να διασπείρεται**



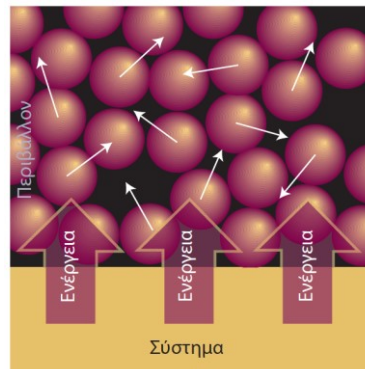


Είναι αδύνατο να φτιαχτεί μια μηχανή στην οποία θερμότητα (π.χ., ως αποτέλεσμα καύσης) μεταφέρεται από μια θερμή δεξαμενή και μετατρέπεται ολοκληρωτικά σε έργο.

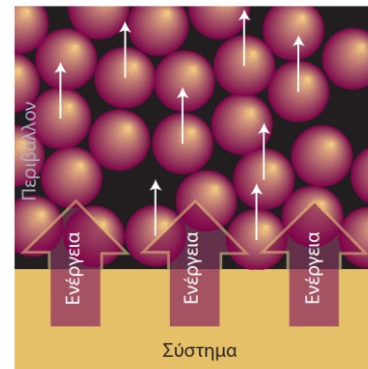


Στις πραγματικές μηχανές υπάρχει μια θερμή και μια ψυχρή δεξαμενή. Ένας μέρος της ενέργειας από τη θερμή δεξαμενή μεταφέρεται στην ψυχρή χωρίς να μετατραπεί σε έργο.

Θερμότητα



Έργο



Πως η αυθόρμητη χαοτική διασπορά της ενέργειας / ύλης είναι συμβατή με το σχηματισμό οργανωμένων συστημάτων π.χ., πρωτεΐνες στα κύτταρα; Γιατί το κύτταρο απλά δεν διαλύεται;



entropy

S **Εντροπία:** Το μέτρο της άτακτης διασποράς της ενέργειας ή της ύλης
Είναι **καταστατική** συνάρτηση!



Δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος

«Η εντροπία ενός **απομονωμένου συστήματος** τείνει να αυξάνεται»



Απομονωμένο σύστημα
Σύστημα + Περιβάλλον

Μεταβολή εντροπίας

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

- **rev:** Η αντιστρεπτότητα διασφαλίζει την ομαλή μεταφορά θερμότητας
- **q:** Η θερμότητα σχετίζεται με την τυχαία κίνηση των μορίων και άρα με τη μεταβολή της εντροπίας
- **T:** Όσο πιο θερμό είναι το σώμα, τόσο λιγότερο σημαντική είναι η μεταβολή της εντροπίας κατά τη μεταφορά κάποιας ενέργειας υπό τη μορφή θερμότητας



Το ανάλογο του φτερνίσματος

Που θα ακουστεί περισσότερο ένα φτέρνισμα;

α) Σε ένα πολυσύχναστο δρόμο ή β) σε μια ήσυχη βιβλιοθήκη;

α) Υψηλό T → χαμηλή ΔS
β) Χαμηλό T → υψηλή ΔS



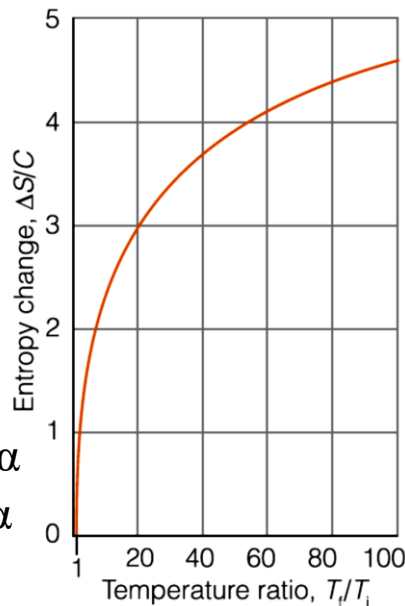
Μεταβολή εντροπίας κατά τη θέρμανση

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{για απειροστά μικρές διαφορές, μπορούμε να γράψουμε πως} \quad dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$C = \frac{q}{\Delta T} \rightarrow C = dq/dT \rightarrow dq_{\text{rev}} = CdT \quad \text{για αντιστρεπτή μεταβολή}$$

$$\text{Άρα } dS = \frac{CdT}{T} \rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{CdT}{T} = C \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_i} \quad \text{θεωρώντας τη } C \text{ ανεξάρτητη της θερμοκρασίας } T \text{ (σταθερά)}$$

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i}$$



Όταν $T_f > T_i$, $T_f/T_i > 1$ και άρα ο λογάριθμος είναι θετικός, το ίδιο και το ΔS (αύξηση εντροπίας).



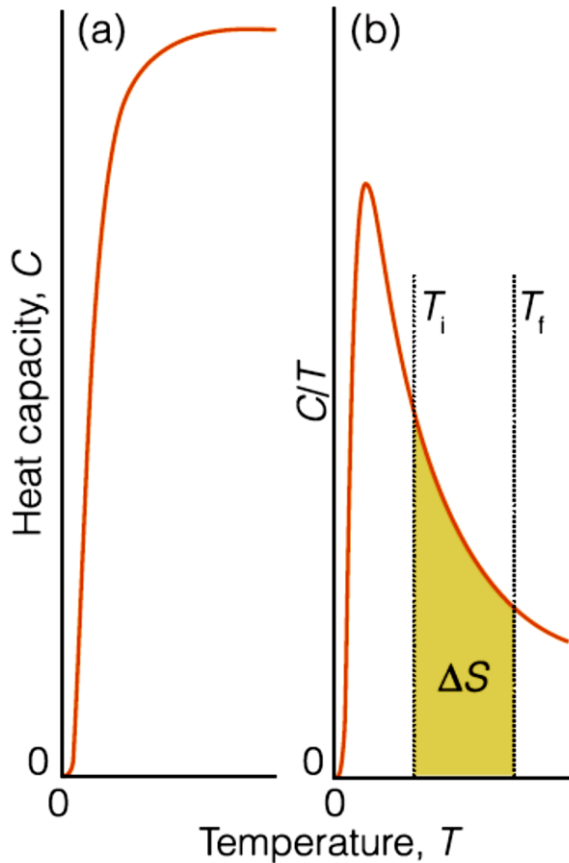
Το ΔS είναι μεγαλύτερο για ουσίες με μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα για δεδομένη μεταβολή θερμοκρασίας

T_i : Αρχική θερμοκρασία
 T_f : Τελική θερμοκρασία





Πώς υπολογίζουμε το ΔS αν η θερμοχωρητικότητα C παρουσιάζει σημαντική μεταβολή με τη θερμοκρασία;



- Μετράμε τη θερμοχωρητικότητα C για ένα εύρος θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει (a)
- Διαιρούμε την κάθε θερμοχωρητικότητα C με την αντίστοιχη θερμοκρασία T και φτιάχνουμε το διάγραμμα C / T ως προς T (b)

Εφόσον
$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{CdT}{T}$$

το ΔS θα είναι ίσο με το εμβαδό κάτω από την καμπύλη (b) ανάμεσα στις θερμοκρασίες T_i και T_f



A brief illustration

The molar heat capacity of chloroform between 20°C and 37°C was found to fit the following expression:

$$C_{p,m}(T) = 91.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 0.075T \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

The change in entropy over this range is therefore

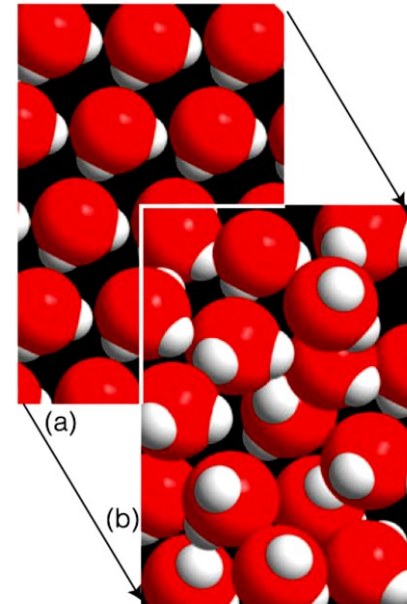
$$\begin{aligned}\Delta S_m &= S_m(310 \text{ K}) - S_m(293 \text{ K}) \\ &= \int_{293 \text{ K}}^{310 \text{ K}} \left(\frac{91.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{T} + 0.075 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1} \right) dT \\ &= (91.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \frac{310 \text{ K}}{293 \text{ K}} + (0.075 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1})(310 \text{ K} - 293 \text{ K}) \\ &= +6.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$



Μεταβολή εντροπίας κατά την αλλαγή φάσης

- Αναμένουμε αύξηση της εντροπίας όταν μια ουσία λιώνει ή εξατμίζεται, διότι τα μόρια θα κατανέμονται πιο άτακτα στο χώρο
- Το ίδιο αναμένουμε και για μια πρωτεΐνη που μετατρέπεται από μια συμπαγή τρισδιάστατη διαμόρφωση σε μια πιο εύκαμπτη μορφή εφόσον η δευτεροταγής δομή της πολυπεπτιδικής αλυσίδας χάνεται
- Η μεταφορά ενέργειας ως θερμότητα συμβαίνει **αντιστρεπτά** στη θερμοκρασία τήξης.
- Αυτό γίνεται διότι αν έχουμε απειροστά μικρή αύξηση της θερμοκρασίας η ουσία λιώνει, ενώ αν έχουμε απειροστή μικρή μείωση της θερμοκρασίας η ουσία παγώνει
- Εφόσον η μεταβολή συμβαίνει για σταθερή πίεση, στη θερμοκρασία τήξης θα ισχύει

Τήξη



$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}} \quad \text{εφόσον} \quad \Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{όπου} \quad \Delta_{\text{fus}}S$$
$$\Delta H = q_p$$

η εντροπία τήξης
(μεταβολή εντροπίας
ανά mol ουσίας)

$\Delta_{\text{fus}}S^\ominus$ πρότυπη εντροπία
τήξης (σε 1 bar)



A brief illustration

The protein lysozyme, an enzyme that breaks down bacterial cell walls, unfolds at a transition temperature of 75.5°C, and the standard enthalpy of transition as determined using differential scanning calorimetry is +509 kJ mol⁻¹. It follows that

$$\Delta_{\text{trs}}S^{\ominus} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H^{\ominus}(T_{\text{trs}})}{T_{\text{trs}}} = \frac{+509 \text{ kJ mol}^{-1}}{(273.15 + 75.5) \text{ K}} = +1.46 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

At the molecular level, the positive entropy change can be explained by the dispersal of matter and energy that accompanies the unraveling of the compact three-dimensional structure of lysozyme into a long, flexible chain that can adopt many different conformations as it writhes about in solution.

Αντίστοιχα, μπορούμε να ορίσουμε την εντροπία εξάτμισης όπου T_b , η θερμοκρασία βρασμού της ουσίας

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H(T_b)}{T_b}$$

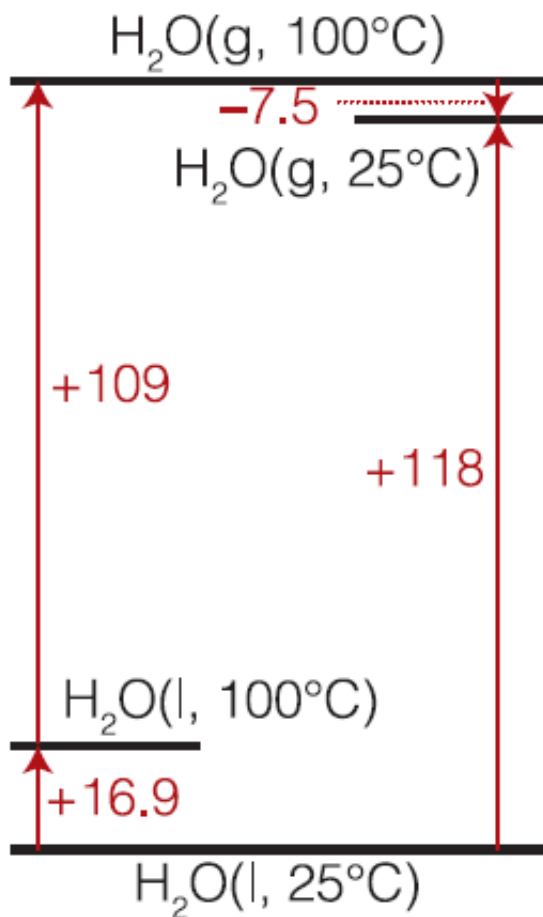


Ποια είναι η διαδικασία υπολογισμού της εντροπίας εξάτμισης για το νερό όταν αυτό βρίσκεται π.χ., στους 25 °C;

Table 2.1 Entropies of vaporization at 1 atm and the normal boiling point

Substance	$\Delta_{\text{vap}}S/$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Ammonia, NH ₃	97.4
Benzene, C ₆ H ₆	87.2
Bromine, Br ₂	88.6
Carbon tetrachloride, CCl ₄	85.9
Cyclohexane, C ₆ H ₁₂	85.1
Ethanol, CH ₃ CH ₂ OH	109.7
Hydrogen sulfide, H ₂ S	87.9
Water, H ₂ O	109.1





1^ο βήμα (από liquid, 25 °C σε liquid, 100 °C)

$$\Delta S_1 = C_{p,m}(\text{H}_2\text{O, liquid}) \ln \frac{T_f}{T_i} = (75.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln \frac{373 \text{ K}}{298 \text{ K}} = +16.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

2^ο βήμα (από liquid, 100 °C σε gas, 100 °C)

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H(T_b)}{T_b} = \frac{4.07 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{373 \text{ K}} = +109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

3^ο βήμα (από gas, 100 °C σε gas, 25 °C)

$$\Delta S_3 = C_{p,m}(\text{H}_2\text{O, vapor}) \ln \frac{T_f}{T_i} = (33.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times \ln \frac{298 \text{ K}}{373 \text{ K}} = -7.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Τελικά $\Delta_{\text{vap}}S(298 \text{ K}) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = +118 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

που είναι η ζητούμενη τιμή της εντροπίας εξάτμισης στους 25 °C



Μεταβολές εντροπίας στο περιβάλλον

Η μεταβολή εντροπίας για το περιβάλλον δίνεται παρόμοια από τη σχέση

$$\Delta S_{\text{sur}} = q_{\text{sur,rev}}/T$$

Εφόσον το περιβάλλον θεωρείται μια τεράστια δεξαμενή σταθερού όγκου, θα ισχύει

$$dU_{\text{sur}} = dq_{\text{sur}} \text{ εφόσον το } dw = 0 \\ (dU = dq + dw)$$

Η εσωτερική ενέργεια U είναι καταστατική συνάρτηση οπότε δεν έχει σημασία ο τρόπος με τον οποίο μεταφέρουμε ενέργεια (αντιστρεπτά ή όχι), οπότε γράφουμε

$$\Delta S_{\text{sur}} = q_{\text{sur}}/T$$

Η ενέργεια που χάνεται από το σύστημα εισέρχεται στο περιβάλλον, οπότε $q_{\text{sur}} = -q$

Και άρα τελικά

$$\Delta S_{\text{sur}} = -q/T$$

Για σταθερή πίεση...

$$\Delta S_{\text{sur}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

A brief illustration

The enthalpy of vaporization of water at 20°C is 44 kJ mol⁻¹. When 10 cm³ of water (corresponding to 10 g or 0.55 mol H₂O) in an open vessel evaporates at that temperature, the change in entropy of the surroundings is

$$\Delta S_{\text{sur}} = -\frac{(0.55 \text{ mol}) \times (44 \text{ kJ mol}^{-1})}{293 \text{ K}} = -83 \text{ J K}^{-1} \quad (\text{γιατί μείον;})$$



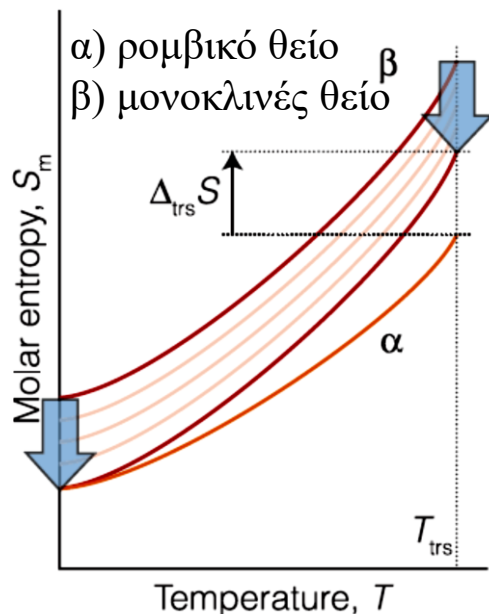


Τι συμβαίνει με την τιμή της εντροπίας στο απόλυτο μηδέν ($T = 0$);



Αναμένουμε πως δε θα υπάρχει κίνηση των ατόμων και άρα θερμική αταξία, άρα η εντροπία θα πρέπει να είναι 0

Μετάπτωση φάσης



- Η μετρούμενη εντροπία μετάπτωσης σε $T_{tris} = 369 \text{ K}$ είναι $+1.09 \text{ JK}^{-1}$ (υπολογίζεται μέσω της ενθαλπίας μετάπτωσης)

- Υπολογίζουμε τη γραμμομοριακή εντροπία S_m ως προς $T = 0$ για διαφορετικές θερμοκρασίες ώστε να πάρουμε τις καμπύλες α , β μέσω της σχέσης

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{CdT}{T}$$

- «Ταιριάζουμε» τις καμπύλες α , β ώστε η εντροπία μετάπτωσης να είναι ίδια με τη μετρούμενη και παρατηρούμε ότι για $T = 0$ οι γραμμομοριακές εντροπίες συμπίπτουν

- **Τρίτος θερμοδυναμικός νόμος:** Οι εντροπίες όλων των τέλειων κρυσταλλικών ουσιών είναι ίδιες για $T = 0$. Κατά σύμβαση θεωρούμε πως η τιμή τους είναι μηδέν, δηλαδή $S(0) = 0$

- Υπάρχουν ουσίες (π.χ., πάγος) με εναπομένουσα εντροπία, δηλαδή $S > 0$ για $T = 0$ ($W > 1$), λόγω μη ύπαρξης ενεργειακού πλεονεκτήματος συγκεκριμένου προσανατολισμού (AB, BA)

S_m^\ominus Πρότυπη γραμμομοριακή εντροπία (1 bar)



Table 2.2 Standard molar entropies of some substances at 298.15 K*

Substance	$S_m^*/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
<i>Gases</i>	
Ammonia, NH ₃	192.5
Carbon dioxide, CO ₂	213.7
Hydrogen, H ₂	130.7
Nitrogen, N ₂	191.6
Oxygen, O ₂	205.1
Water vapor, H ₂ O	188.8
<i>Liquids</i>	
Acetic acid, CH ₃ COOH	159.8
Ethanol, CH ₃ CH ₂ OH	160.7
Water, H ₂ O	69.9
<i>Solids</i>	
Calcium carbonate, CaCO ₃	92.9
Diamond, C	2.4
Glycine, CH ₂ (NH ₂)COOH	103.5
Graphite, C	5.7
Sodium chloride, NaCl	72.1
Sucrose, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	360.2
Urea, CO(NH ₂) ₂	104.60

Νόμος Debye

At temperatures close to $T = 0$, $C_p = aT^3$

$$\text{and } S(T) = \frac{1}{3}C_p(T)$$



Η μοριακή ερμηνεία του 2^{ου} και 3^{ου} νόμου

Σχέση Boltzmann

$$S = k \ln W$$



Η σχέση αυτή συνδέει την εντροπία με την κατανομή των μορίων στα ενεργειακά επίπεδα

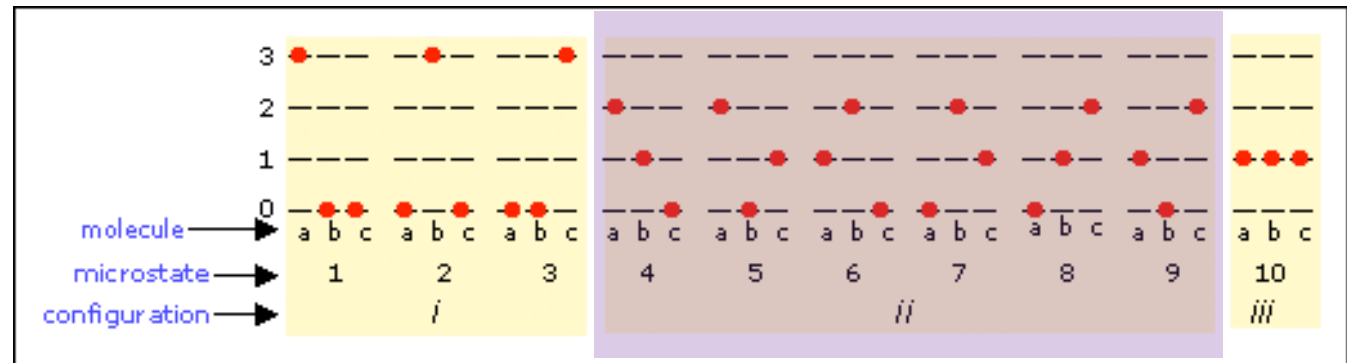
S : Εντροπία

k : σταθερά

Boltzmann

W : αριθμός

μικροκαταστάσεων



Για $T = 0$, $W = 1$,
άρα $S(0) = 0$

Πιθανότερη διάταξη μορίων
για συγκεκριμένη T

A brief illustration

Suppose that a protein molecule of 100 amino acid residues denatured into a random coil can adopt 1.0×10^{31} different conformations of the same energy. We set $W = 1.0 \times 10^{31}$ and calculate the entropy as

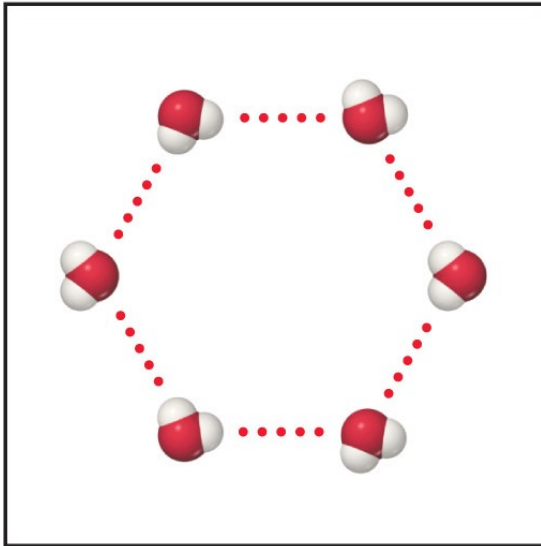
$$S = (1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times \ln(1.0 \times 10^{31}) = 9.9 \times 10^{-22} \text{ J K}^{-1}$$

The corresponding molar entropy of the protein is $600 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (to 2 significant figures; that is, $6.0 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).



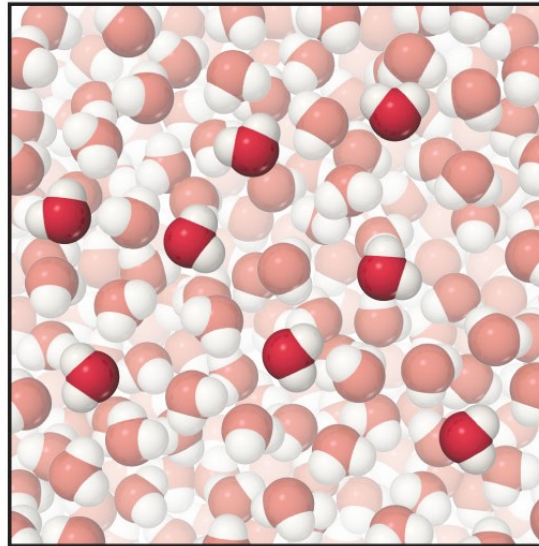
Increasing entropy

Ice



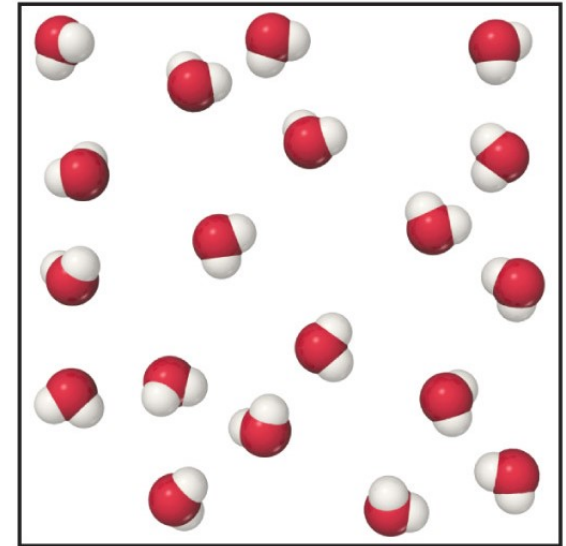
Rigid, crystalline structure
Motion restricted to **vibration** only
Smallest number of microstates

Liquid water



Increased freedom with respect to **translation**
Free to **vibrate** and **rotate**
Larger number of microstates

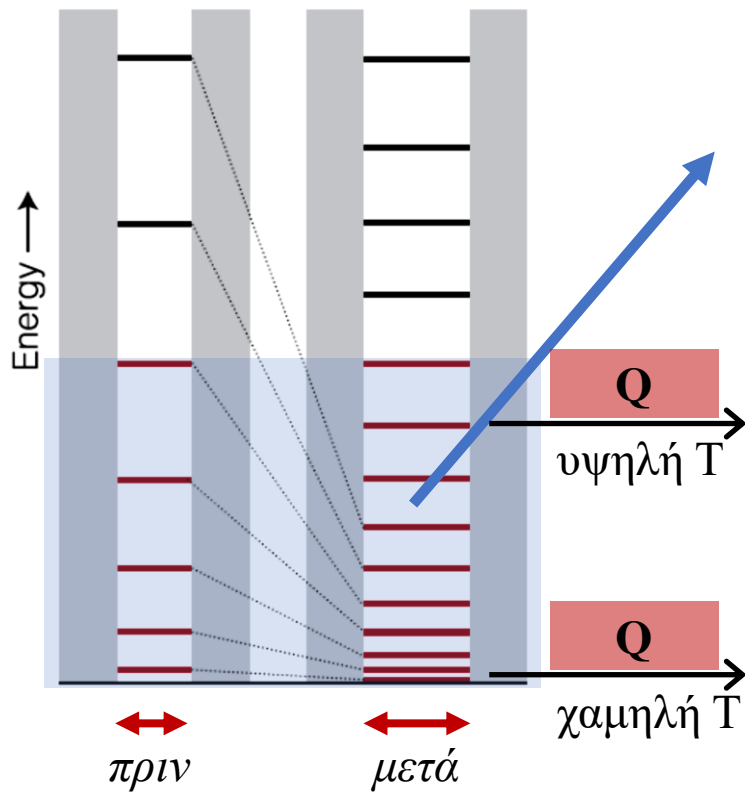
Water vapor



Molecules spread out, essentially independent of one another
Complete freedom for **translation, vibration, and rotation**
Largest number of microstates



Ισόθερμη εκτόνωση τέλειου αερίου



- Πρόσβαση σε περισσότερα ενεργειακά επίπεδα για δεδομένη θερμοκρασία T
- Αύξηση μικροκαταστάσεων W και άρα αύξηση εντροπίας
- Η μοριακή εξήγηση είναι πλήρως συμβατή με την αντίστοιχη θερμοδυναμική μέσω της σχέσης

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{γιατί;})$$

- Το διπλανό διάγραμμα δείχνει επίσης γιατί η μεταβολή της εντροπίας είναι μεγαλύτερη (για δεδομένη μεταφορά θερμότητας) για ψυχρά σώματα σε σχέση με τα πιο θερμά
- Για χαμηλή T , έχουμε πρόσβαση σε περισσότερα ενεργειακά επίπεδα για μεταφορά θερμότητας Q σε σχέση με υψηλή T , οδηγώντας σε μεγαλύτερη αύξηση μικροκαταστάσεων και άρα της εντροπίας



Τα ενεργειακά επίπεδα πλησιάζουν μεταξύ τους κατά την εκτόνωση



Πρότυπη εντροπία αντίδρασης

$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu S_m^\circ(\text{products}) - \sum \nu S_m^\circ(\text{reactants})$$

A brief illustration

The enzyme carbonic anhydrase catalyses the hydration of CO₂ gas in red blood cells: CO₂(g) + H₂O(l) → H₂CO₃(aq). We expect a negative entropy of reaction because a gas is consumed. To find the explicit value at 25°C, we use the information from the *Resource section* to write

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S_m^\circ(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq}) - \{S_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} \\ &= (187.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - \{(213.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (69.91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})\} \\ &= -96.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Και ένα φαινομενικά «παράδοξο»...

Ας θεωρήσουμε τη σύνδεση του συνενζύμου NAD⁺ στο ένζυμο lactate dehydrogenase, το οποίο παίζει ρόλο στον καταβολισμό και αναβολισμό των υδατανθράκων. Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η πρότυπη εντροπία αντίδρασης είναι -16.8 JK⁻¹mol⁻¹ στους 25 °C και pH = 7. Το «μείον» αναμένεται διότι η σύνδεση των δύο αντιδρώντων οδηγεί σε μία συμπαγή δομή, ωστόσο η διαδικασία είναι αυθόρμητη! **Πως συμβαδίζει αυτό με το 2^ο νόμο;**



Δε λάβαμε υπόψιν τη μεταβολή της εντροπίας στο περιβάλλον!

$$\Delta_r S_{\text{sur}} = -\frac{\Delta_r H}{T} = -\frac{(-24.2 \text{ kJ mol}^{-1})}{298 \text{ K}} = +81.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{\text{total}} &= (-16.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (81.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= +64.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Η μεταβολή της ολικής εντροπίας είναι θετική!



Ενέργεια Gibbs



Το πρόβλημα με τους υπολογισμούς εντροπίας είναι ότι πάντα πρέπει να λαμβάνουμε υπόψιν το άθροισμα των μεταβολών για το σύστημα και το περιβάλλον έτσι ώστε

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}}$$

Για σταθερή θερμοκρασία και πίεση....

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

Η εναλλακτική μορφή είναι συνάρτηση μόνο παραμέτρων του συστήματος και όχι του περιβάλλοντος και γι' αυτό **πλεονεκτεί**

Ορισμός ενέργειας Gibbs

$$G = H - TS$$

σταθερή T



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

(καταστατική συνάρτηση)

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

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

σταθερή p, T

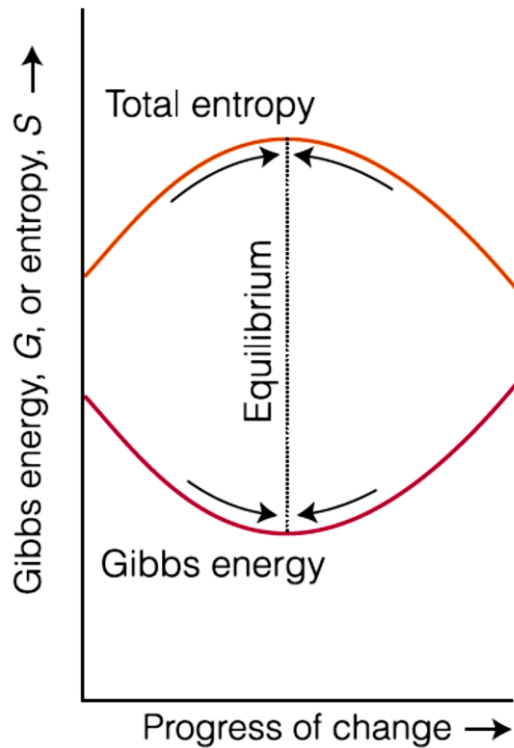


$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{total}}$$



Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs είναι **ανάλογη** της μεταβολής της συνολικής εντροπίας





$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{total}} \quad (\text{για σταθερή } p, T)$$

σύστημα + περιβάλλον

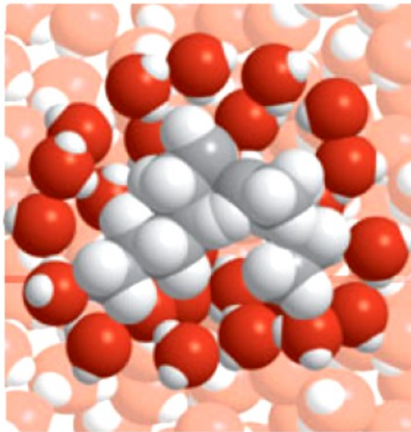
μόνο σύστημα

$$\Delta S_{\text{total}} > 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta G < 0$$



Σε μια αυθόρμητη διεργασία, η ολική εντροπία αυξάνεται, ενώ η ενέργεια Gibbs μειώνεται

Υδρόφοβη αλληλεπίδραση



- Ας υποθέσουμε πολυπεπτιδικές αλυσίδες που βυθίζονται σε νερό
- Κάθε υδρόφοβη ομάδα (γκρι) περιβάλλεται από ένα «κλωβό» νερού (οξυγόνα με κόκκινο)
- Ο σχηματισμός «κλωβών» συνεπάγεται μείωση της εντροπίας, ωστόσο...
- Όταν πολλές υδρόφοβες ομάδες συναθροιστούν, θα προκύψει **αύξηση εντροπίας** στο διάλυμα, εφόσον απαιτούνται λιγότεροι «κλωβοί» και άρα τα μόρια πλέον κινούνται πιο ελεύθερα
- Η διαδικασία που οδηγεί τον αυθόρμητο σχηματισμό συναθροίσεων υδρόφοβων ομάδων ονομάζεται **υδρόφοβη αλληλεπίδραση**





Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs ΔG δίνει το **μέγιστο έργο μη εκτόνωσης** που μπορεί να εξαχθεί από τη διεργασία για σταθερή θερμοκρασία και πίεση

για σταθερή T: $dG = dH - TdS$

όμως $H = U + pV \rightarrow dH = dU + pdV$ (εφόσον η πίεση είναι σταθερή)

αντικαθιστώντας παίρνουμε ότι $dG = dU + pdV - TdS$ όπου $dU = dq + dw$

συνεπώς $dG = dw + dq + pdV - TdS$

το έργο dw που γίνεται στο σύστημα αποτελείται από το έργο εκτόνωσης $-p_{ex}dV$ και από το έργο μη εκτόνωσης $dw_{non-exp}$

άρα η τελευταία σχέση γίνεται $dG = -\cancel{p_{ex}}dV + dw_{non-exp} + \cancel{dq} + \cancel{pdV} - \cancel{TdS}$

για αντιστρεπτή (rev) μεταβολή $p = p_{ex}$ και $dq = TdS$ οπότε $dG = dw_{non-exp,rev}$

το **μέγιστο έργο** προκύπτει για αντιστρεπτή μεταβολή άρα $dG = dw_{max,non-exp}$ ή $\Delta G = w_{max,non-exp}$

(πεπερασμένη μεταβολή)



Example 2.1*Estimating a change in Gibbs energy for a metabolic process*

Suppose a certain small bird has a mass of 30 g. What is the minimum mass of glucose that it must consume to fly up to a branch 10 m above the ground? The change in Gibbs energy that accompanies the oxidation of 1.0 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ to carbon dioxide gas and liquid water at 25°C is -2808 kJ.

Solution The non-expansion work to be done is

$$w_{\text{non-exp}} = (30 \times 10^{-3} \text{ kg}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2}) \times (10 \text{ m}) = 3.0 \times 9.81 \times 1.0 \times 10^{-1} \text{ J}$$

(because $1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ J}$). The amount, n , of glucose molecules required for oxidation to give a change in Gibbs energy of this value given that 1 mol provides 2808 kJ is

$$n = \frac{3.0 \times 9.81 \times 1.0 \times 10^{-1} \text{ J}}{2.808 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}} = \frac{3.0 \times 9.81 \times 1.0 \times 10^{-7}}{2.808} \text{ mol}$$

Therefore, because the molar mass, M , of glucose is 180 g mol^{-1} , the mass, m , of glucose that must be oxidized is

$$m = nM = \left(\frac{3.0 \times 9.81 \times 1.0 \times 10^{-7}}{2.808} \text{ mol} \right) \times (180 \text{ g mol}^{-1}) = 1.9 \times 10^{-4} \text{ g}$$

That is, the bird must consume at least 0.19 mg of glucose for the mechanical effort (and more if it thinks about it).



Πρότυπη ενέργεια Gibbs αντίδρασης

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu G_m^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu G_m^\ominus$$



Η μορφή αυτή δεν είναι κατάλληλη για πρακτικούς υπολογισμούς διότι δεν γνωρίζουμε τις γραμμομοριακές τιμές για το G

1^{ος} τρόπος



Χρησιμοποιούμε τον ορισμό της ενέργειας Gibbs

$$G = H - TS$$



$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

όπου τα $\Delta_r H^\ominus$, $\Delta_r S^\ominus$ μπορούν να υπολογιστούν όπως είδαμε προηγουμένως

2^{ος} τρόπος



Χρησιμοποιούμε τις πρότυπες ενέργειες Gibbs σχηματισμού, παρόμοια με τους υπολογισμούς πρότυπης ενθαλπίας αντίδρασης

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu \Delta_f G^\ominus$$



Πρότυπη ενέργεια Gibbs σχηματισμού $\Delta_f G^\ominus$ μιας ουσίας είναι η πρότυπη ενέργεια Gibbs αντίδρασης για το σχηματισμό της ουσίας από τα στοιχεία σε καταστάσεις αναφοράς (στην πιο σταθερή μορφή τους στις επικρατούσες συνθήκες)



Παράδειγμα 1^ο τρόπου υπολογισμού

Example 4.4

Calculating the standard reaction Gibbs energy of an enzyme-catalyzed reaction

Evaluate the standard reaction Gibbs energy at 25°C for the reaction $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ catalyzed by the enzyme carbonic anhydrase in red blood cells.

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu \Delta_f H^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu S_m^\ominus$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq}) - \{\Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} \\ &= -699.65 \text{ kJ mol}^{-1} - \{(-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-285.83 \text{ kJ mol}^{-1})\} \\ &= -20.31 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= S_m^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq}) - \{S_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\} \\ &= (187.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - \{(213.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (69.91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})\} \\ &= -96.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= (-20.31 \text{ kJ mol}^{-1}) - (298.15 \text{ K}) \times (-9.63 \times 10^{-2} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= +8.40 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

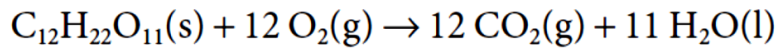


Παράδειγμα 2^ο τρόπου υπολογισμού

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu \Delta_f G^\ominus$$

A brief illustration

To determine the standard reaction Gibbs energy for the complete oxidation of solid sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}(s)$, by oxygen gas to carbon dioxide gas and liquid water,



we carry out the following calculation:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= \{12\Delta_f G^\ominus(CO_2,g) + 11\Delta_f G^\ominus(H_2O,l)\} - \{\Delta_f G^\ominus(C_{12}H_{22}O_{11},s) + 12\Delta_f G^\ominus(O_2,g)\} \\ &= \{12(-394 \text{ kJ mol}^{-1}) + 11(-237 \text{ kJ mol}^{-1})\} - \{-1543 \text{ kJ mol}^{-1} + 0\} \\ &= -5.79 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Table 4.2 Standard Gibbs energies of formation at 298.15 K*

Substance	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
<i>Gases</i>	
Carbon dioxide, CO_2	-394.36
Methane, CH_4	-50.72
Nitrogen oxide, NO	+86.55
Water, H_2O	-228.57

Liquids

Ethanol, CH_3CH_2OH	-174.78
Hydrogen peroxide, H_2O_2	-120.35
Water, H_2O	-237.13

Solids

α -D-Glucose $C_6H_{12}O_6$	-917.2
Glycine, $CH_2(NH_2)COOH$	-532.9
Sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$	-1543
Urea, $CO(NH_2)_2$	-197.33



Όλα τα στοιχεία στις καταστάσεις αναφοράς τους έχουν ενέργεια Gibbs σχηματισμού ίση με μηδέν

