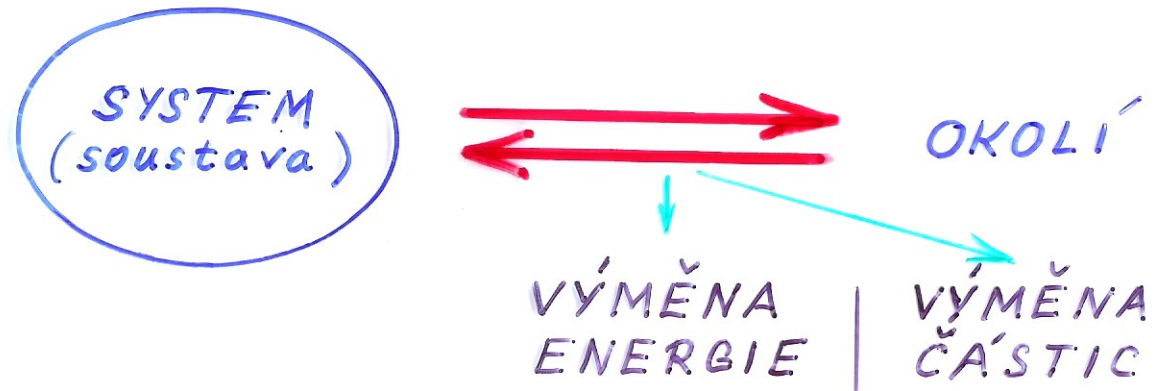


6.

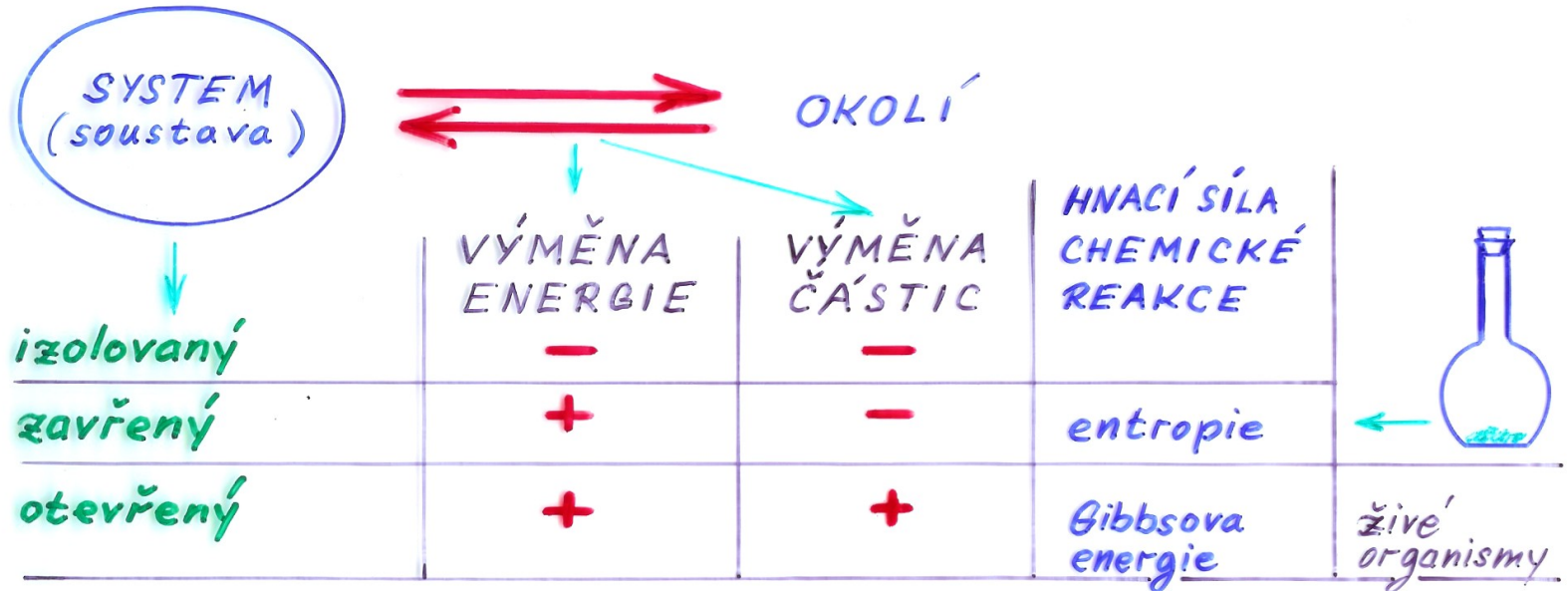
seminář LC

© Biochemický ústav LF MU (V.P.) 2010

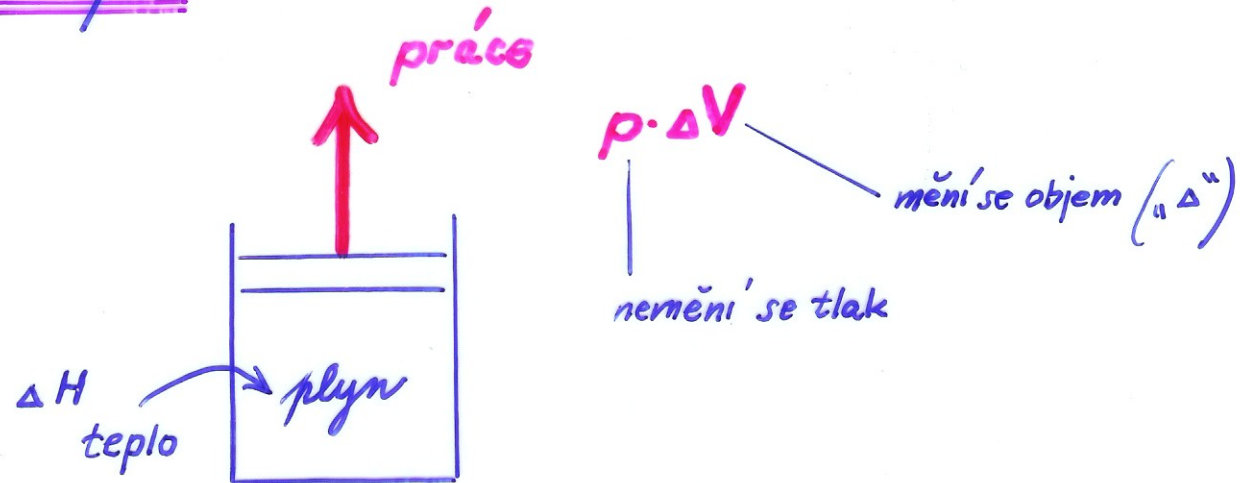
THERMODYNAMIKA



THERMODYNAMIKA



Plyn:



$$\underline{\Delta U = \Delta Q + \Delta W}$$

$$\Delta U = \Delta H + \underbrace{p \cdot \Delta V}_{\text{objemová práce}} + \text{další práce (elektrická, \dots)}$$

ΔU - vnitřní energie :

= součet kinetických a potenciálních energií částic (které vytvářejí systém)

↓
pohyb elektronů
a molekul

↓
chemické vazby
mezi atomy

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

↓
část energie
přeměnitelná
na teplo

↓
část energie
přeměnitelná
na práci

$$\Delta U = \Delta H + p \Delta V + \dots$$

objemová práce

další druhy
práce

symbolika: H = heat [hi:t] teplo
p = pressure [preʃər] tlak
V = volume [volju:m]
W = work [wə:k] práce

Roztok :

$$p \cdot \Delta V = Q \quad (\text{žádná změna objemu v kapalině})$$

$$\underline{\underline{\Delta U \doteq \Delta H}}$$

ΔH lze vyjádřit analogicky:

$$\underline{\underline{\Delta U = \Delta Q + \Delta W}}$$

$$\Delta H = T \cdot \Delta S + \Delta G$$

$$\underline{\underline{\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S}}$$

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

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

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

↓
počáteční
stav

↓
konečný
stav

volná energie (Gibbsova)



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



energie, která může konat práci
ergon = práce

- + endergonická reakce
- exergonická reakce

Exergonická reakce

($\Delta G < 0$, ΔG záporné)

= „spontánní“ reakce,

termodynamicky příznivá reakce

volná energie (Gibbsova)



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



maximální energie, kterou může soustava
(na základě chemického děje) využít
k vykonání *neobjemové* práce

entropie

en = do

trepein = změnit

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



minimální část energie,

která nemůže být využita na práci (jako chemická nebo elektrická energie), ale jen jako teplo

Spontánní procesy se zvýšením entropie :

Spontaneous processes in which the entropy increases :

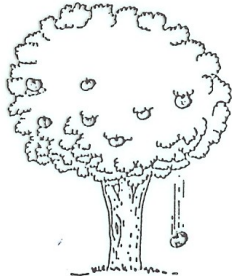
All systems tend to approach a state of equilibrium.
Entropy is time's arrow.^a
The state of maximum entropy is the most stable state for an isolated system.^b
Every system which is left to itself will, on the average, change toward a condition of maximum probability.^c
It is impossible in any way to diminish the entropy of a system of bodies without thereby leaving behind changes in other bodies.^d
Die Energie der Welt ist constant; die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.^e
Things are getting more screwed up every day.^f
You can't break even.

^a Sir Arthur Eddington. ^b Enrico Fermi. ^c G. N. Lewis.
^d Max Planck. This and three preceding statements are quoted from J. Arthur Campbell, *Chemical Systems: Energetics, Dynamics, Structure* (San Francisco: W. H. Freeman, 1970).
^e R. J. E. Clausius, quoted by J. W. Gibbs to head his classic memoir, *The Equilibrium of Heterogeneous Substances*.
^f Anonymous; with thanks to A. Truman Schwarz, *Chemistry: Imagination and Implication* (New York: Academic Press, 1973).

Statements of the Second Law of Thermodynamics

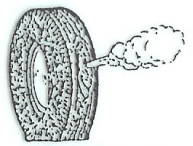


Boiling liquids

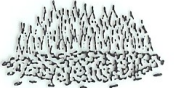


Falling bodies

Spontaneous Natural Processes in Which the Entropy of the Universe Increases



Expanding gases



Chemical reactions



Formation of solutions

"Left to themselves, all things go from bad to worse."

"Whatever can go wrong, will go wrong, and at the worst possible time."

Arthur Bloch
"The complete Murphy's Law"

enthalpie (en = do, v
thalpein = zahřívát)



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



teplo

heat, thermé

- + endothermická reakce
- exothemická reakce

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

Možné významy zlomku

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

- 1/ aktuální koncentrace (např. na začátku reakce),
→ obvyklé označení hodnoty zlomku = Q
- 2/ standardní koncentrace (= „jednotkové“ koncentrace = 1 mol / l)

hodnota zlomku = 1 ,
tj. $10^0 \rightarrow$ jeho ln = 0
- 3/ rovnovážné koncentrace - hodnota zlomku = K_{eq}

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

celkový
stav

=

standardní stav

+

odchylka od
standardního
stavu

van't Hoffova rovnice reakční izotermy



(teplota + tlak
konstantní!)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

celkový stav = standardní stav + odchylka od standardního stavu

O spontánním průběhu reakce rozhoduje ΔG (celkový stav), nikoliv ΔG° !

$\Delta G < 0$ rovnovážná poloha vpravo
 $\Delta G = 0$ ideálně vratná reakce
 $\Delta G > 0$ rovnovážná poloha je vlevo

zvláštní případy

standardní stav

„jednotková koncentrace“
 $[A] = [B] = [C] = [D] = 1 \text{ mol/l}$

„odchylka od std stavu“

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} =$$

$$R \cdot T \cdot \ln 1 = Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ$$

rovnovážný stav

$$\Delta G = Q \quad \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$$

$$Q = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

Nezaměňovat v $\frac{[C][D]}{[A][B]}$
koncentrace výchozí a
rovnovážné!

(Výchozí koncentrace platí jen
v okamžiku startu reakce!
V průběhu reakce se koncentrace
mění směrem k rovnovážným konc.
- viz křivku!)

Rovnovážný stav :

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

$$0 = \Delta G^0 + R T \cdot \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^0 = - R T \cdot \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^0 = - 5,7 \log K_{eq}$$

pro 25 °C

ΔG

ΔG° změna volné energie za standardních podmínek
- jednotkové koncentrace 1 mol/l

$\rightarrow \text{pH} = 7$

100 kPa, 298 K ($\approx 25^\circ\text{C}$)

$\Delta G^{\circ'}$ změna volné energie při $\text{pH} = 7$

$\Delta G^{\circ''}$ ~~mol/l~~ \rightarrow mmol/l

$p_{\text{CO}_2} = 5 \text{ kPa}$

$p_{\text{O}_2} = 20 \text{ kPa}$

Spontánně probíhající reakce: $-\Delta G$ (exergonické reakce)

kritériem je ΔG
nikoliv ΔG° !



Termodynamicky nepříznivá reakce je umožněna
„ „ „ příznivou reakcí
(energetické sprážení)

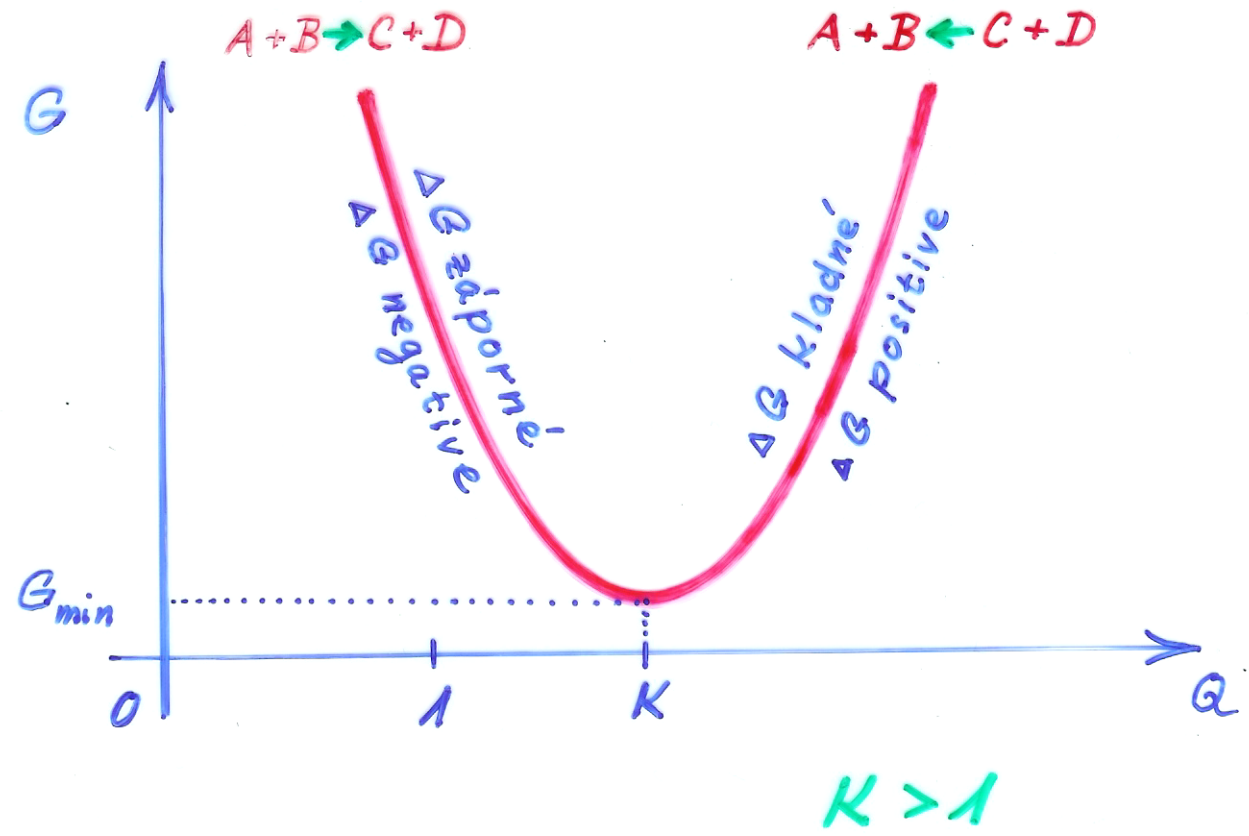
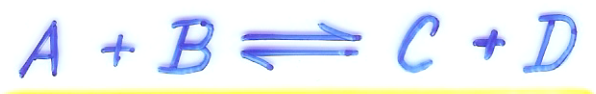
(„sponzor“)

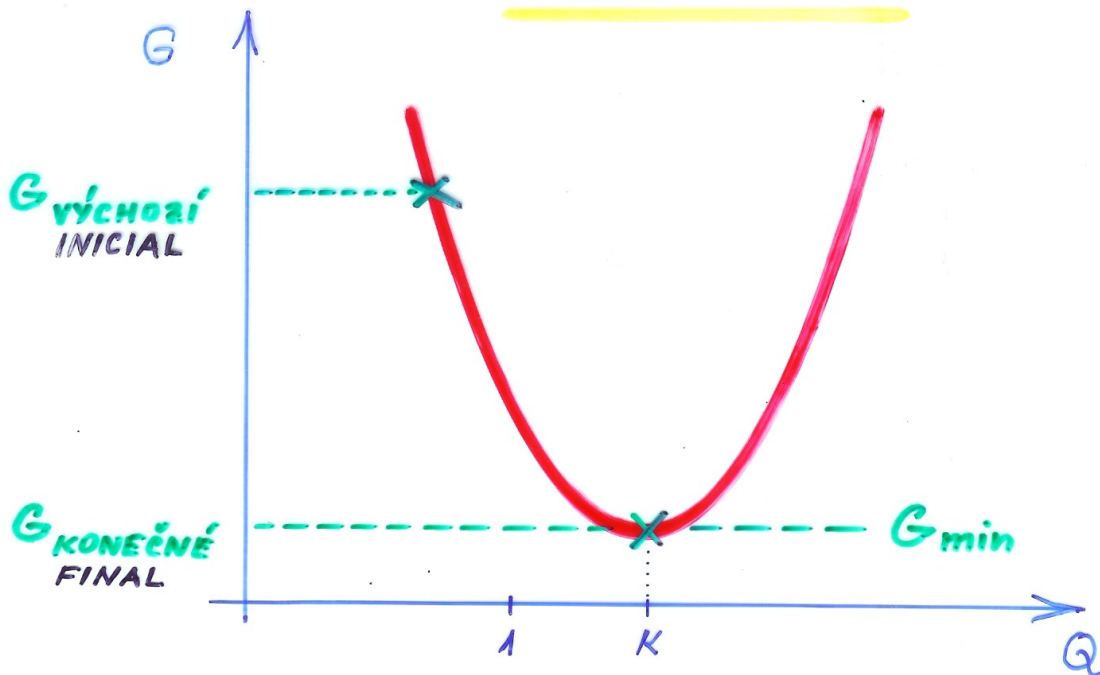
The thermodynamically unfavorable reaction
is made possible by means of thermodynamically favorable reaction

(energetic coupling)

(„sponzor“)

R e a k č n í i s o t h e r m a





$\Delta G = G_{\text{KONEČNÉ}}^{\text{FINAL}} - G_{\text{VÝCHOZÍ}}^{\text{INICIAL}}$

low value — high value
the negative difference

mala hodnota — velka hodnota
záporný rozdíl

⇒ reakce proběhne v daném směru
the reaction will proceed in the given direction

$$\Delta G = G_{\text{KONECNE}}^{\text{FINAL}} - G_{\text{VYCHOZI}}^{\text{INICIAL}}$$

low value - high value
the negative difference

mala hodnota - velka hodnota
záporný rozdiel

⇒ reakce proběhne v daném směru
the reaction will proceed in the given direction

$$Q = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

výchozí koncentrace
INICIAL CONCENTRATION

ΔG

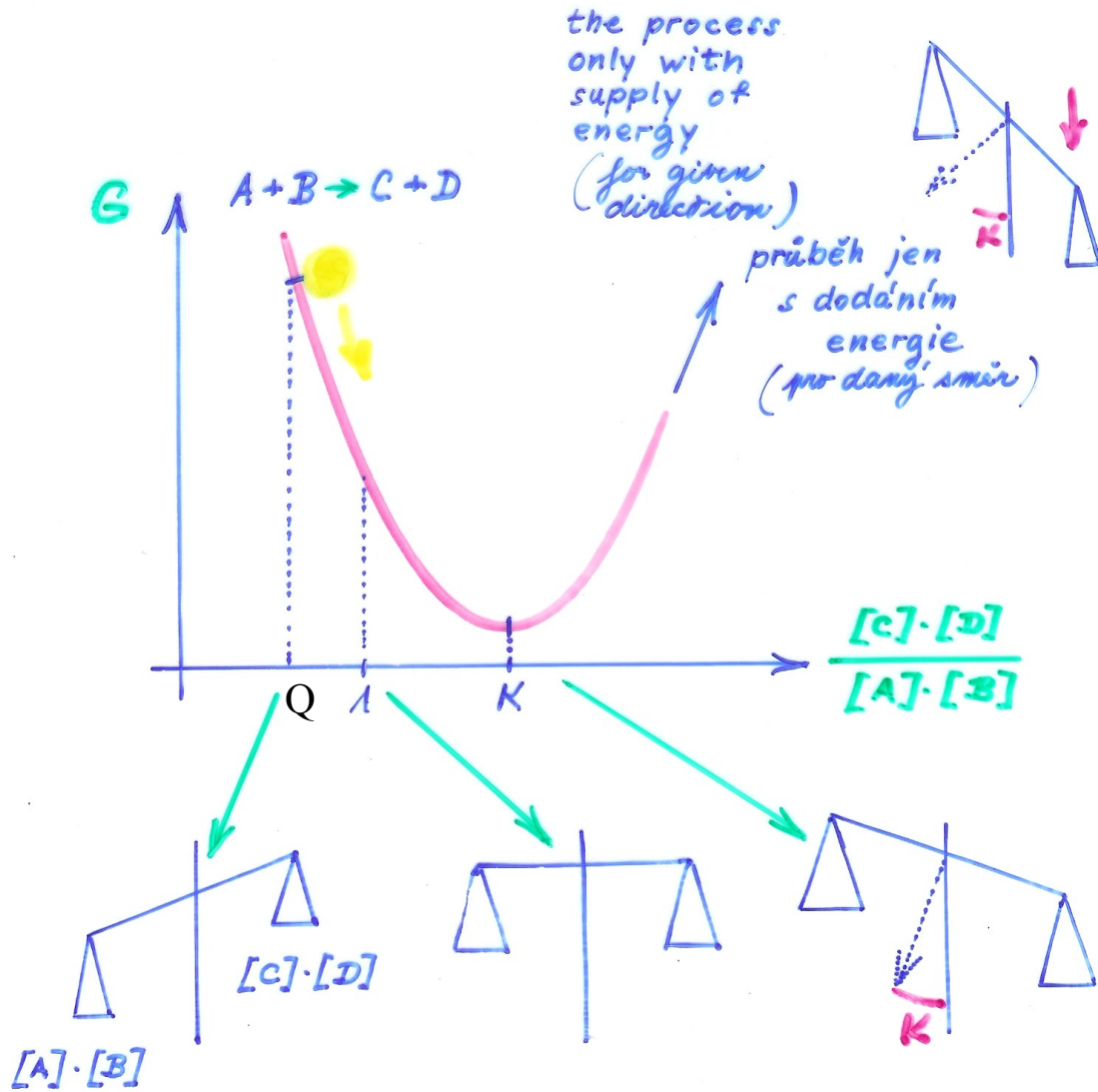
$$Q = K$$

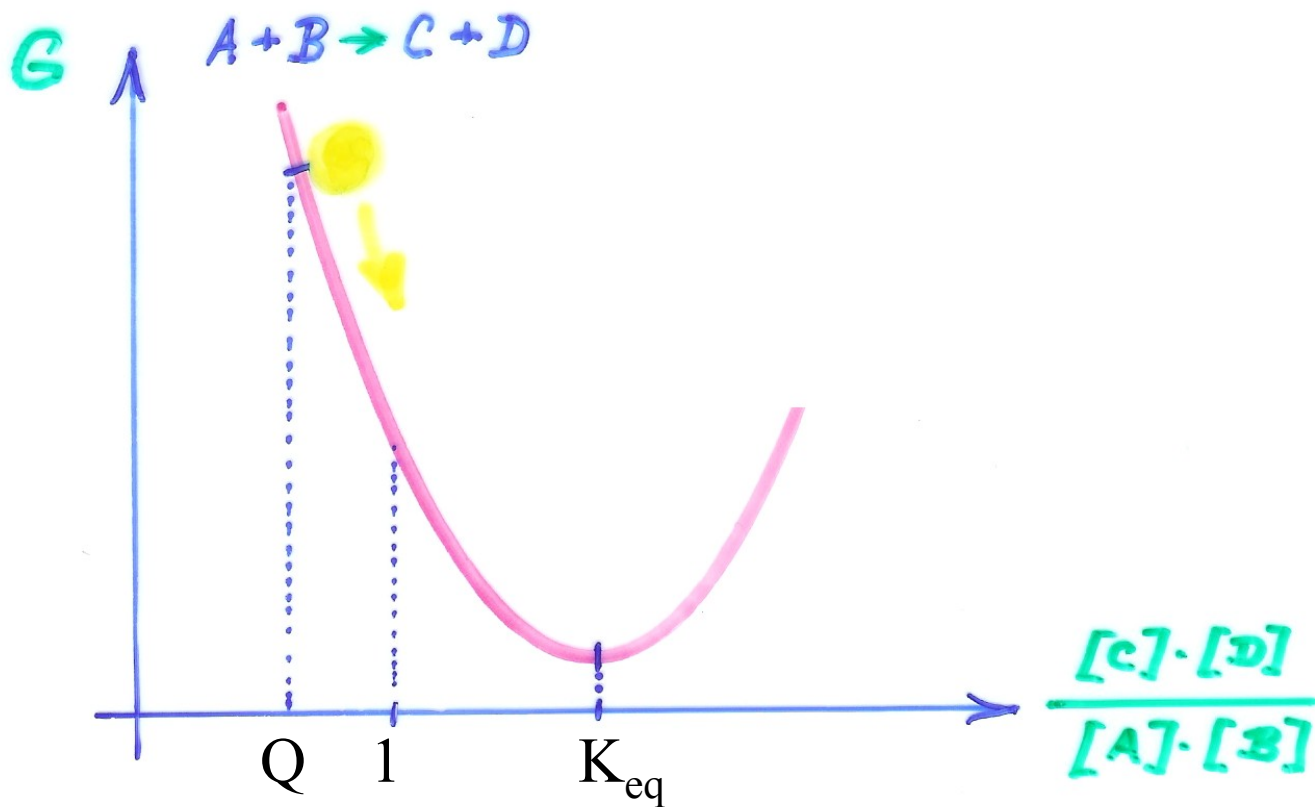
rovnovážná koncentrace
EQUILIBRIUM CONCENTRATION

ΔG°

$$Q = 1$$

standardní stav
STANDARD STATE





$$Q < K_{eq}$$

reakce probíhá zleva doprava (směrem k C + D)

(srovnáváme pouze hodnotu zlomku, která v grafu vzrůstá směrem vpravo po vodorovné ose. Srovnání se zde netýká velikosti Gibbsovy energie na ose svislé !!)

VZTAH E° a K_{eq}

Elektrická práce je úměrná
náboji a rozdílu potenciálů

$$\Delta G^{\circ} = - \underbrace{n \cdot F}_{\text{el. náboj (coulomby)}} \cdot \underbrace{E^{\circ}}_{\text{el. potenciál (volty)}}$$

el. potenciál (volty)
el. náboj (coulomby)

za rovnováhy: $\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln K_{eq}$

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

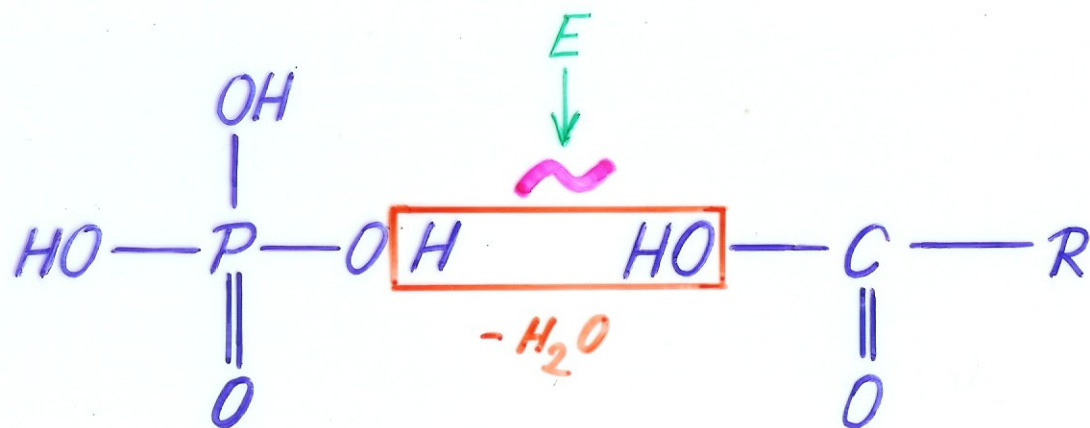
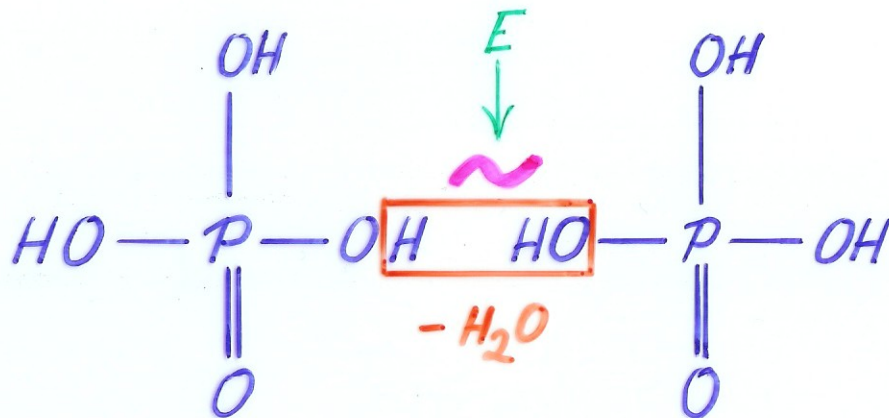
$$- n F \cdot E^{\circ} = - RT \cdot \ln K_{eq}$$

$$E^{\circ}_{\text{čláňku}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_{eq}$$

$$= \frac{0.059}{n} \cdot \log K_{eq}$$

M a k r o e r g n í s l o u č e n i n y

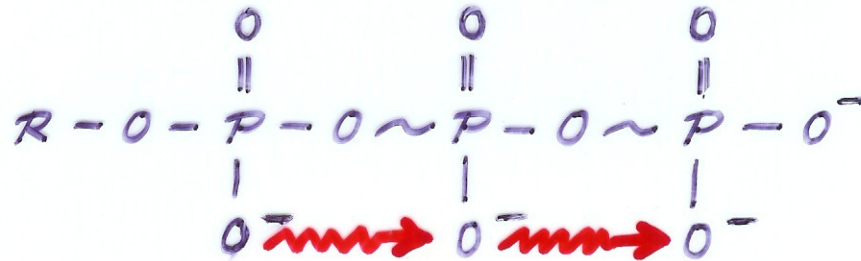
Anhydridové vazby :



Makroergické sloučeniny

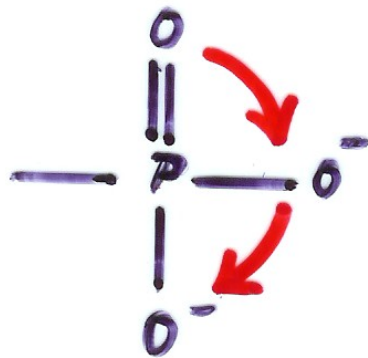
obsahují „navíc“ energii, nutnou k překonání

- ① elektrostatického odpuzování
shodně nabitých atomů



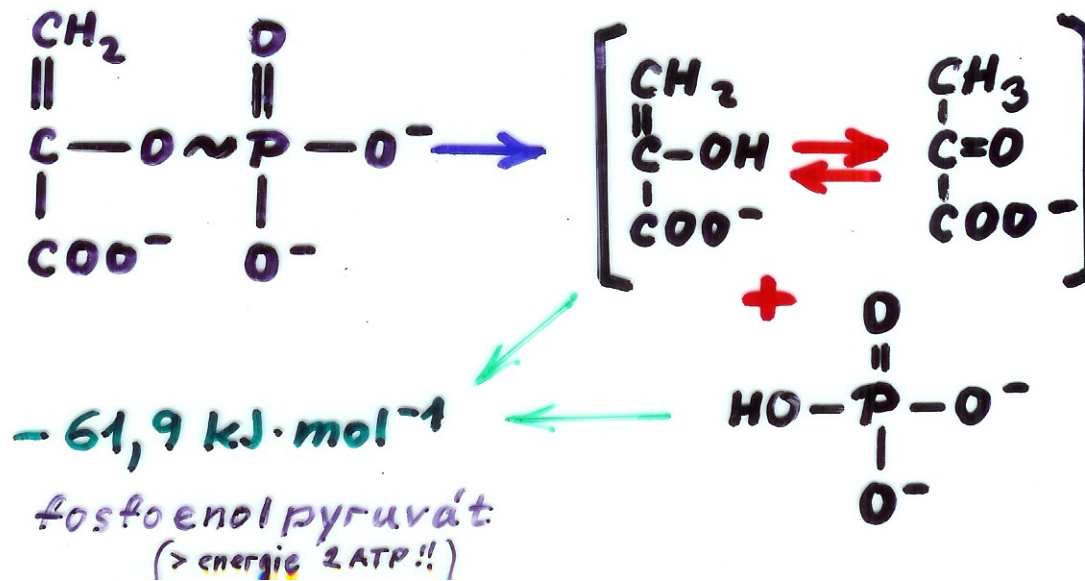
②

rezonančních stavů



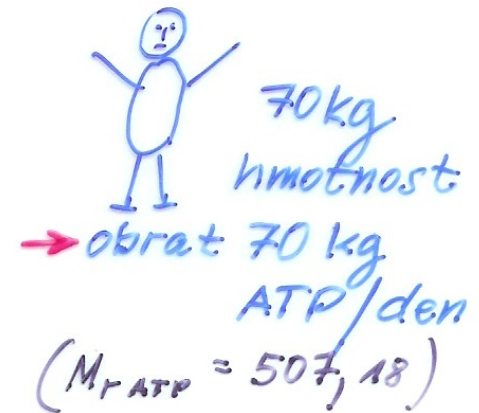
③

keto-enol tautomerie



Využití energie

- 1) mechanická práce
- 2) aktivní transport !
- 3) syntéza
- 4) zesílení signálů



N á z v o s l o v í

Kyseliny bezkyslíkaté:

acidum hydro- -icum

Kyseliny kyslíkaté:

(hy)per-
acidum -icum
-osum
hypo-

Soli bezkyslíkaté :

(+) 2.p. (-) -idum

(příklady
hydrátů):

(hexahydricum)

- neutrum

Soli kyslíkaté :

(hy)per-

(+) 2.p. (hydrogeno) (-) **-as**
-is

hypo-

(dihydricus)
- masculinum

Amfoterní hydroxidy

Amphoteric hydroxides

