

ΕΝΘΑΛΠΙΑ (H)

Εισάγουμε ένα καινούργιο καταστατικό μέγεθος, την ενθαλπία, H, που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των ενεργειών των χημικών δεσμών και της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τις χημικές αντιδράσεις.

Η ενθαλπία ορίζεται ως: $H = U + PV$ (1)

Από τον ορισμό της ενθαλπίας (εξ. 1) βρίσκουμε ότι

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Από το 1ο θερμοδυναμικό αξίωμα και για ισοβαρή μεταβολή ($dP = 0$) έχουμε

$$dU = Q - PdV \quad \text{και επομένως: } dH = Q - PdV + PdV = Q$$

Άρα για θερμοδυναμικές μεταβολές συστήματος υπό σταθερή πίεση, η μεταβολή της ενθαλπίας ισούται με την (αντιστρεπτή) ροή θερμότητας μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντός του, ή αλλιώς:

$$\Delta H = Q \quad (\text{για ισοβαρείς μεταβολές}) \quad (2)$$

Η ενθαλπία για το χαρακτηρισμό χημικών αντιδράσεων



Τα αντιδρώντα (A και B) και τα προϊόντα (Γ και Δ) χαρακτηρίζονται από αντίστοιχες τιμές της ενθαλπίας H_A , H_B , H_Γ και H_Δ .
Η ολική μεταβολή της ενθαλπίας θα είναι:

$$\Delta H = \Delta H_\Gamma + \Delta H_\Delta + \Delta H_A + \Delta H_B$$

Η τιμή ΔH είναι σημαντική πληροφορία για την ενεργειακή μελέτη της αντίδρασης.

- $\Delta H > 0$, η αντίδραση καλείται ενδόθερμη και λαμβάνει χώρα με το σύστημα να απορροφά θερμότητα (πχ Φωτοσύνθεση)..
- $\Delta H < 0$, η αντίδραση καλείται εξώθερμη και εκλύεται θερμότητα από το σύστημα προς το περιβάλλον του (πχ Οξύ + Βάση)

Οι εξώθερμες αντιδράσεις έχουν την τάση να γίνονται αυθόρμητα, γιατί οδηγούν σε ενεργειακά σταθερότερα προϊόντα.

Αντίθετα, χρειάζεται να δώσουμε ενέργεια για να πραγματοποιηθούν οι ενδόθερμες αντιδράσεις.



A, B: αντιδρώντα Γ, Δ : προϊόντα

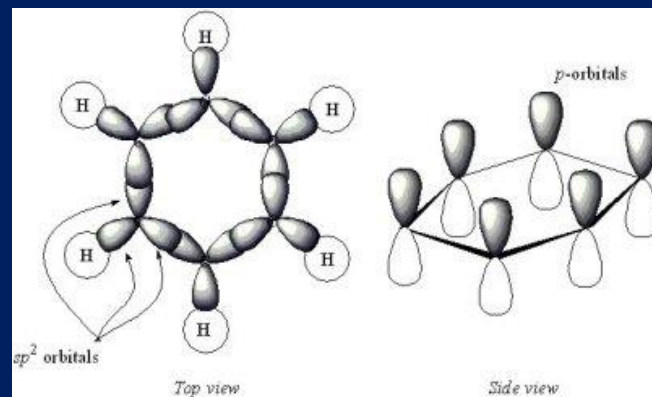
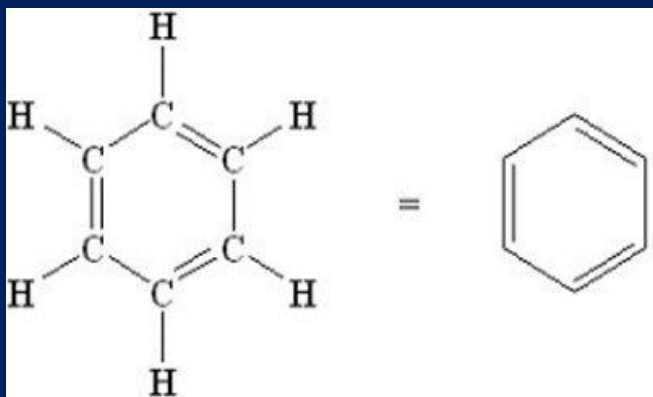
$$\Delta H = \Delta H_{\Gamma} + \Delta H_{\Delta} + \Delta H_{A} + \Delta H_{B}$$

ΔH_{Γ} και $\Delta H_{\Delta} < 0$, γιατί έχουμε σχηματισμό δεσμών
και απελευθέρωση θερμότητας

ΔH_{A} και $\Delta H_{B} > 0$, γιατί έχουμε σπάσιμο δεσμών
και απορρόφηση θερμότητας

Η ενθαλπία για το χαρακτηρισμό χημικών αντιδράσεων

- ✓ Οι μετρήσεις της ενθαλπίας των χημικών δεσμών χαρακτηρίζουν ποσοτικά την ισχύ τους αφού αντιστοιχούν στην ενέργεια που απαιτείται για το σπάσιμο τους.
- ✓ Μπορούμε να προσδιορίσουμε τη συνολική ενέργεια των δεσμών σε οποιοδήποτε μόριο προσθέτοντας τις επιμέρους ενέργειες των δεσμών. Προσέγγιση με πολύ καλά αποτελέσματα (υπάρχουν εξαιρέσεις που εμφανίζουν σημαντική απόκλιση, π.χ. ο δακτύλιος βενζολίου ο οποίος εμφανίζει χαμηλότερη συνολική ενέργεια από αυτή που προκύπτει από το άθροισμα των ενεργειών των επιμέρους δεσμών (3 απλοί C-C, 3 διπλοί C=C και 6 C-H δεσμοί) εξαιτίας της “ενέργειας συντονισμού” ενός κβαντομηχανικού φαινομένου που σταθεροποιεί περισσότερο το δακτύλιο συγκριτικά με ένα αντίστοιχο γραμμικό μόριο.



ΑΣΚΗΣΗ

Προσδιορίστε τη μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη σύνθεση γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) από διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Αυτό είναι το πιο σημαντικό βήμα της φωτοσύνθεσης στα φυτά. Η χημική αντίδραση είναι:



Μέσες Ενέργειες διάσπασης χημικών δεσμών

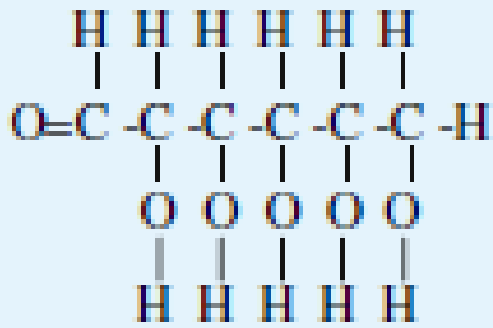
Bond	ΔH (kcal/mol)
C—C	83
C=C	146
C≡C	200
C—H	99
C—N	70
C—O	86
C=O	178
N—H	93
O—H	111
O—O	119

Για τη λύση των 12 C=O δεσμών του CO_2 απαιτούνται $12 \times 178 = 2136$ kcal/mol

Ομοίως, για τους 12 O-H δεσμούς των νερών απαιτούνται $12 \times 111 = 1332$ kcal/mol

Επομένως, για τη λύση όλων των δεσμών των αντιδρώντων **απαιτούνται:** 3468 kcal/mol

$$\Delta H_{\text{αντιδρώντων}} = 3468 \text{ kcal/mol}$$



Για το σχηματισμό γλυκόζης (υπολογίζουμε όλους τους δεσμούς που φαίνονται στο σχήμα) απελευθερώνονται οι ακόλουθες ενέργειες:

→ $5 \times 83 = 415$ kcal/mol για του -C δεσμούς κατά μήκος του γραμμικού σκελετου του μορίου

→ $7 \times 99 =$ kcal/mol για τους -H δεσμούς

→ $5 \times 111 = 555$ /mol για τους -H δεσμούς

→ $5 \times 86 = 430$ kcal/mol για τους -O δεσμούς

→ $1 \times 178 = 178$ kcal/mol για τον =O δεσμό

→ $6 \times 119 = 714$ kcal/mol για τους O-O δεσμούς των O_2 μορίων

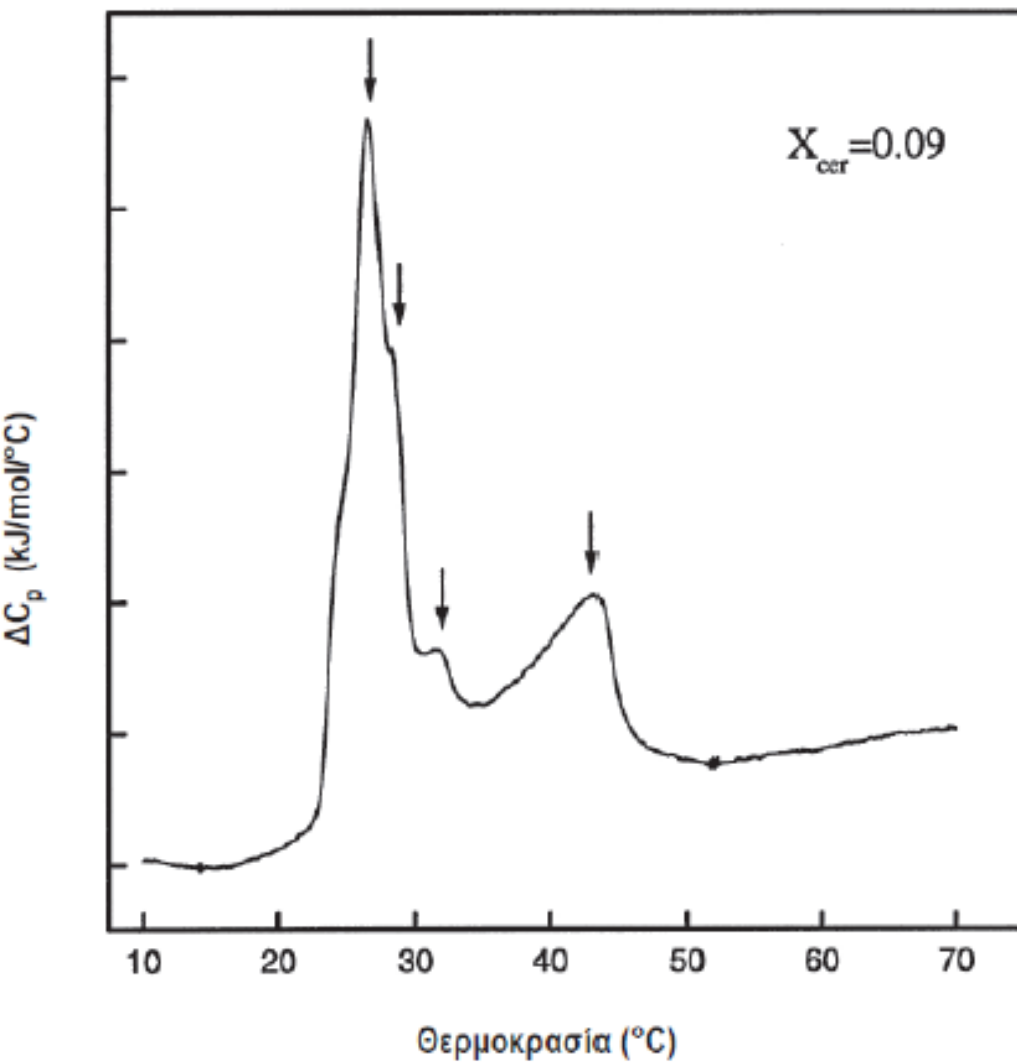
Bond	ΔH (kcal/mol)
C—C	83
C=C	146
C≡C	200
C—H	99
C—N	70
C—O	86
C=O	178
N—H	93
O—H	111
O—O	119

και έτσι η συνολική ενέργεια που **απελευθερώνεται** από το σχηματισμό των προϊόντων είναι 2985 kcal/mol. Επομένως, $\Delta H_{\text{προϊόντων}} = -2985$ kcal/mol

$\Delta H = \Delta H_{\alpha} + \Delta H_{\pi} = (3468 - 2985)$ kcal/mol = 483 kcal/mol...που πρέπει να δοθούν στο σύστημα (από τον Ήλιο)

Η συνολική θερμότητα σχηματισμού δίνεται από το άθροισμα των αλγεβρικών τιμών των ΔH για τα αντιδρώντα ($\Delta H_a < 0$, απαιτείται ενέργεια για τη λύση των δεσμών) και τα προϊόντα ($\Delta H_{\pi} > 0$, απαιτείται ενέργεια για τη λύση των δεσμών).

Σύμφωνα με αυτόν τον υπολογισμό, η αντίδραση είναι ενδόθερμη (καταναλώνει θερμότητα) και χρειάζεται να πάρει ενέργεια για να πραγματοποιηθεί. Αντίθετα, η αντίστροφη αντίδραση δηλ. η καύση της γλυκόζης προς σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα και νερού είναι εξώθερμη αντίδραση, ελευθερώνει θερμότητα και μπορεί να συμβεί αυθόρμητα. Η πειραματική τιμή της ενέργειας που απαιτείται για το σχηματισμό γλυκόζης είναι 673 kcal/mol. Οι προσεγγίσεις που κάναμε για τους υπολογισμούς μας (γραμμικό μόριο) οδήγησαν σε υποεκτίμηση του αποτελέσματος κατά 30%.



Διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρικής σάρωσης (DSC) σε μια λιπιδική διπλοστοιβάδα. Δείχνονται 4 διακριτές κορυφές που μαρτυρούν ενδόθερμη δράση.

Οι ολικές τιμές ενθαλπίας για διάφορα σύστημα μπορούν να μετρηθούν με την **τεχνική της θερμιδομετρίας** κατά την οποία προσδιορίζεται η απορρόφηση ή έκλυση θερμότητας από αυτά κατά τη διάρκεια μια χημικής αντίδρασης. Οι μετρούμενες τιμές ενθαλπίας εξαρτώνται από τη θερμοκρασία την πίεση και άλλες πειραματικές συνθήκες. Σήμερα τέτοιες μετρήσεις γίνονται με τη χρήση του διαφορικό θερμιδομετρική σάρωσης (**Differential Scanning Calorimeter**) ο οποίος προσδιορίζει την εισροή ή εκροή θερμότητας καθώς μεταβάλλεται (σαρώνεται σε μια περιοχή τιμών) η θερμοκρασία του συστήματος. Η τεχνική αυτή είναι αρκετά ευαίσθητη για την ανίχνευση αλλαγής φάσης στα βιοπολυμερή

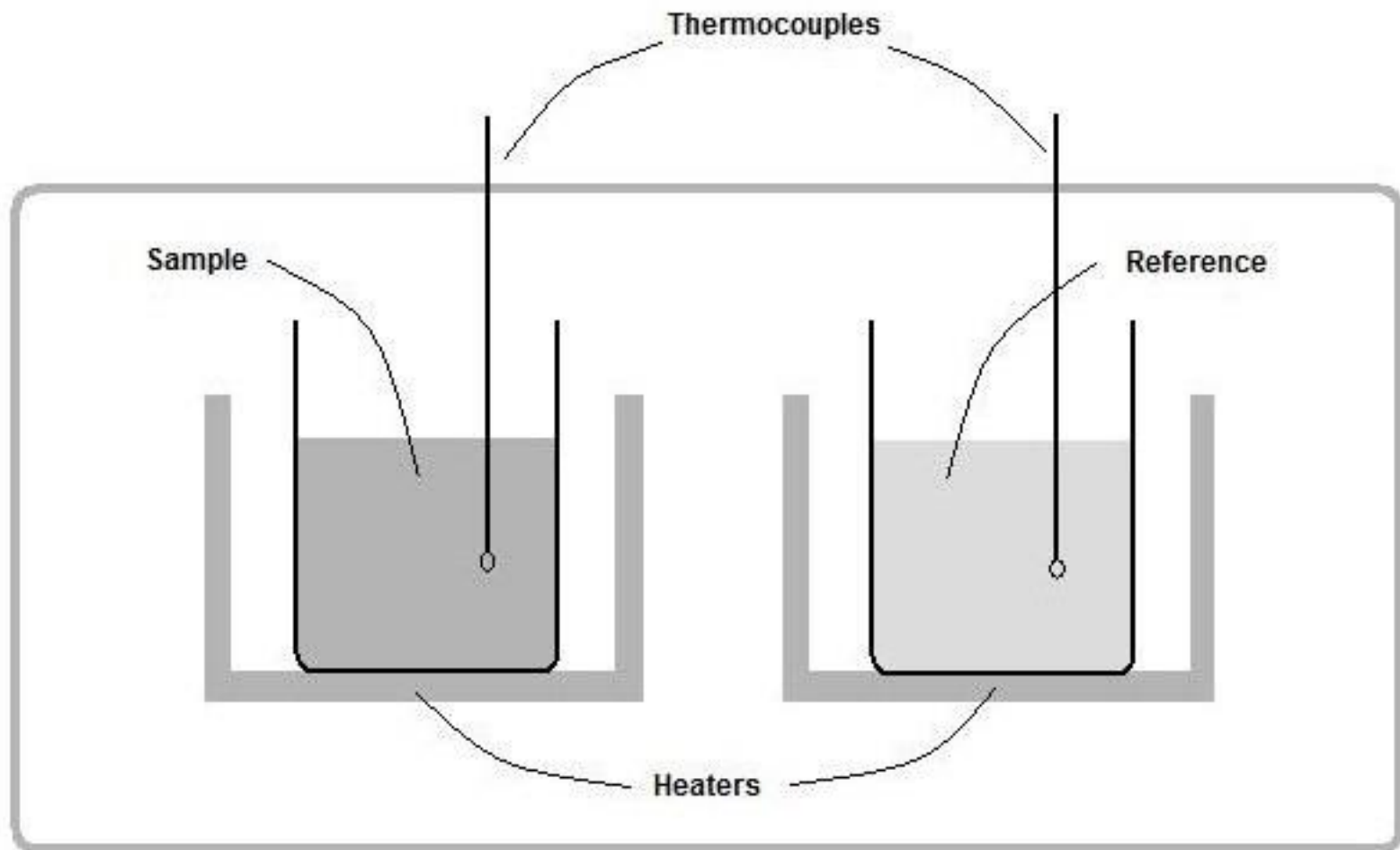


Figure 1. Differential scanning calorimeter schematic diagram

Differential power

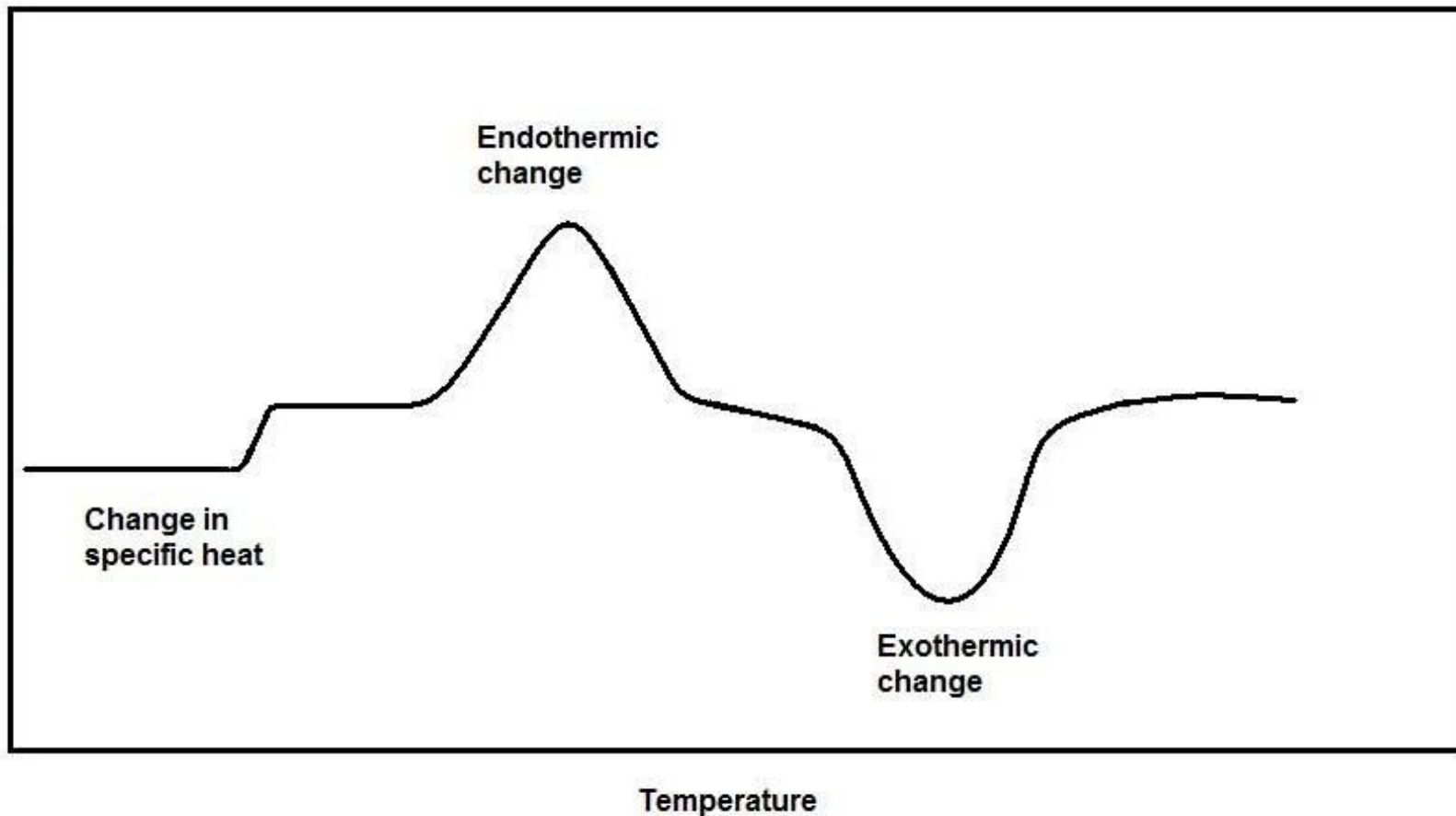


Figure 2. Typical DSC thermogram

Η ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ GIBBS

✓ Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, G , μέγεθος για την ενέργεια ιδιαίτερα χρήσιμο για **ανοιχτά συστήματα** σε **σταθερή θερμοκρασία και πίεση**, όπως είναι συνήθως οι συνθήκες στη βιολογία.

$$\text{Ορίζεται ως: } G = H - TS = U + PV - TS$$

άρα

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\Delta G = \Delta Q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\text{Σταθερές } T, P: \Delta G = \Delta Q - T\Delta S$$

Όμως $\Delta S \geq \Delta Q/T$, άρα $T\Delta S \geq \Delta Q$, προκύπτει ότι $\Delta G \leq 0$

Σε σύστημα που τείνει να έρθει σε ισορροπία, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs πάντα μειώνεται και ελαχιστοποιείται στη θέση ισορροπίας.

Σε συνθήκες σταθερής p και T , οι μόνες ενεργειακές μεταβολές που μπορούν να συμβούν σε ένα ανοιχτό σύστημα, είναι έργο $P\Delta V$, ροή θερμότητας από ή προς το περιβάλλον και άλλες μορφές ωφέλιμου έργου, όπως χημικό ή ηλεκτρικό.

Σε τέτοιες συνθήκες, οι μεταβολές της ελεύθερης ενέργειας εκφράζουν τις ενεργειακές μεταβολές που αφορούν μόνο «ωφέλιμο» έργο. Έτσι, ο όρος «ελεύθερη» σημαίνει διαθέσιμη ενέργεια για παραγωγή ωφέλιμου έργου.

Η ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ GIBBS

Η ελεύθερη ενέργεια ενός ανοιχτού συστήματος τείνει να μειωθεί και τα γεγονότα (όπως οι χημικές αντιδράσεις) που οδηγούν σε **μείωση της ελεύθερης ενέργειας, συμβαίνουν αυθόρμητα.**

Σε μια **ισόθερμη** μεταβολή ισχύει $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ και επομένως το αν η μεταβολή θα οδηγήσει σε αύξηση ή μείωση της ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται από το πρόσημο της ΔH και της ΔS . Διακρίνουμε τέσσερις πιθανές περιπτώσεις:

ΔH	ΔS	ΔG	Η μεταβολή συμβαίνει
< 0	> 0	< 0	Πάντα
> 0	< 0	> 0	Ποτέ
< 0	< 0	< 0 σε χαμηλή T	Μόνο σε χαμηλή T
> 0	> 0	< 0 σε υψηλή T	Μόνο σε υψηλή T

Αυθόρμητες και μη αυθόρμητες θερμοδυναμικές μεταβολές

Θέματα παλαιών εξετάσεων

1) Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την τήξη μιας ουσίας είναι $\Delta H = +29,8 \text{ KJ/mole}$ και της εντροπίας $\Delta S = +65,4 \text{ J/mole.K}$. Σε θερμοκρασία $100 \text{ }^\circ\text{C}$, η ουσία είναι στερεή ή υγρή και γιατί;

Λύση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 29,8 \text{ KJ/mole} - 373 \text{ K} \cdot 65,4 \text{ J/mole.K} = 5405 \text{ J/mole} > 0$$

Άρα είναι στερεή, διότι η τήξη αντιστοιχεί σε $\Delta G > 0$, άρα δεν θα συμβεί αυθόρμητα. Πρέπει να αυξηθεί η θερμοκρασία (να δοθεί ενέργεια στην ουσία) για να λιώσει.

ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ GIBBS – ΣΧΕΣΗ ΜΕ K_{eq}

Η ελεύθερη ενέργεια ΔG° ενός συστήματος συνδέεται με την σταθερά χημικής ισορροπίας K_{eq} μιας χημικής αντίδρασης σε κανονικές συνθήκες με την σχέση

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

Αν $K_{eq} > 1$ τότε $\Delta G^\circ < 0$ αυθόρμητη αντίδραση

Αν $K_{eq} < 1$ τότε $\Delta G^\circ > 0$ μη αυθόρμητη αντίδραση

Λύνοντας ως προς K_{eq} βρισκουμε $K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ / RT}$

Ο παράγοντας Boltzmann ($e^{-\Delta G^\circ / RT}$) εκφράζει τον λόγο των πληθυσμών 2 καταστάσεων που διαχωρίζονται από ενέργεια ΔG° .

ΔG° είναι η διαφορά ελεύθερης ενέργειας

«τελικής κατάστασης» – «αρχικής κατάστασης».

Αν $\Delta G^\circ < 0$ τότε $-\Delta G^\circ > 0$

Άρα $e^{-\Delta G^\circ / RT} > 1$

Για 3 ισόθερμες και ισοβαρείς θερμοδυναμικές μεταβολές ενός συστήματος ισχύουν τα ακόλουθα:

$$1^{\circ}: \Delta H_1 = -2000 \text{ J/mol και } \Delta S_1 = 100 \text{ J/mol K}$$

$$2^{\circ}: \Delta H_2 = 1000 \text{ J/mol και } \Delta S_2 = -80 \text{ J/mol K}$$

$$3^{\circ}: \Delta H_3 = -6006 \text{ J/mol και } \Delta S_3 = -22 \text{ J/mol K}$$

Βρείτε αν και πότε κάθε μία από αυτές συμβαίνει αυθόρμητα.