

5.111 Ders Özeti #17

Bugün için okuma: Bölüm 7.1 – İstemli değişme, Bölümler 7.2 ve 7.8 -Entropi, Bölümler 7.12, 7.13, ve 7.15 – Serbest Enerji.

Ders #18 için okuma: Bölüm 7.16 – Biyolojik Sistemlerde Serbest-Enerji Değişimi (Bölüm 7' de işaretlenmiş kısımlar, 3. ve 4. *Baskıda* aynıdır.)

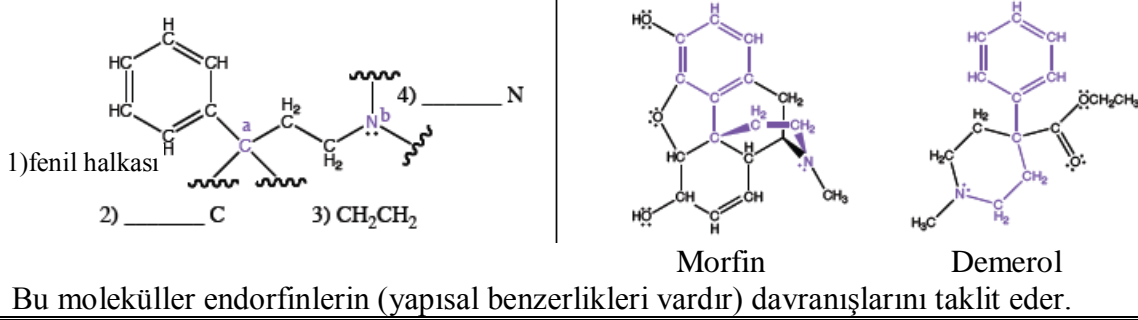
Konular : Termodinamik

- I. Tepkime entalpi: ΔH_t° hesaplama (Ders #16 dan devam)
- II. İstemli değişim ve serbest enerji
- III. Entropi
- IV. Oluşum serbest enerjisi

TIKLATMA sorusu: melezleşmenin gözden geçirilmesi

Karmaşık moleküllerde melezleşme. Örnek: morfin kuralı

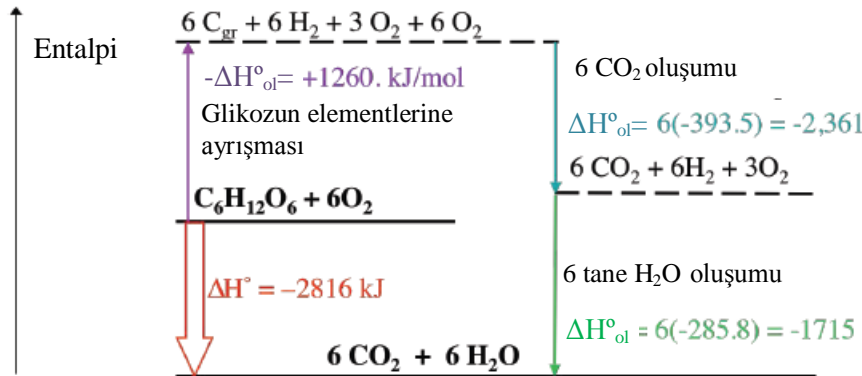
Morfin, çok etkin ve bağımlılık yapan ağrıkesici (analjezik) dir. Benzer moleküller morfin kuralı denen karakteristik dört özelliğe sahiptir:



I. KİMYASAL TEPKİMELERİN ENTALPİLERİ (Ders #16' dan devam)

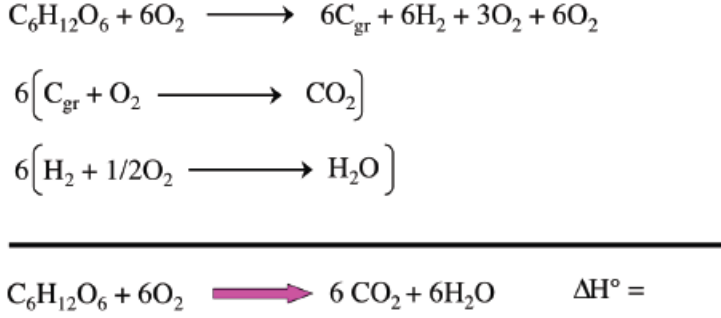
HESS YASASINI KULLANARAK ΔH_t HESAPLAMA

Entalpi bir "HAL FONKSİYONU" dur, ΔH yoldan **bağımsızdır**.



Hess Kanunu: Başka bir kimyasal eşitlik elde etmek için, iki veya daha fazla kimyasal eşitlik toplanırsa, bunlara karşılık gelen ΔH_t° değerleri de toplanmalıdır.

Glikozun yükseltgenmesi için ΔH° (tüm değerler kJ dür) ΔH° .



ΔH_t° 'yi hesaplamak için (şimdiye kadar) 3 yöntem gördük:

1) _____ entalpisi (ΔH veya ΔH_B)

$$\Delta H_t^\circ = \Sigma \Delta H_B(\text{_____}) - \Sigma \Delta H_B(\text{_____})$$

2) Standart oluşum entalpisi (_____)

$$\Delta H_{\text{ol}}^\circ = \Sigma \Delta H_{\text{ol}}^\circ(\text{_____}) - \Sigma \Delta H_{\text{ol}}^\circ(\text{_____})$$

3) Hess kanunu

*** 2.SINAV MATERYALLERİNİN SONU

II. İSTEMLİ DEĞİŞİM VE SERBEST ENERJİ

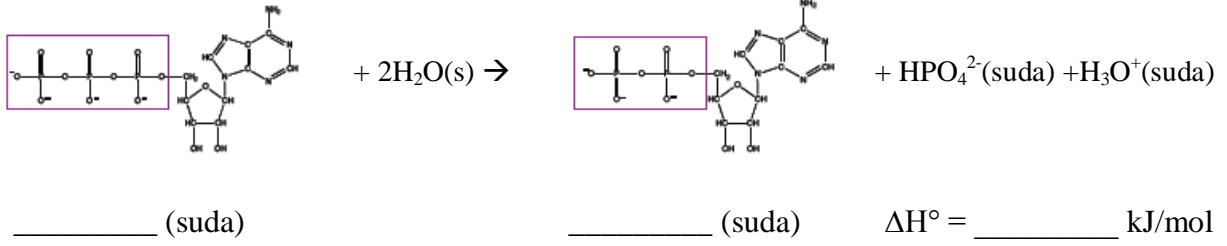
İstemli (kendiliğinden) değişme, belirli bir sürede, dış müdahaleye ihtiyaç duymaksızın oluşan bir olaydır.

Örneğin, aşağıdaki tepkimeler sabit basınçta kendiliğinden oluşur:

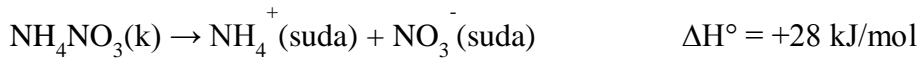


ATP' nin hidrolizi:

ATP nin hidrolizi



Fakat bunlar da aynıdır...



ΔH istemli değişimin anahtarı mıdır? _____!

Sabit P + T altında istemli değişim GİBBS SERBEST ENERJİSİ, ΔG ile ifade edilir.

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

Burada T = sıcaklık ve ΔS = entropi değişimi, düzensizliğin bir ölçüsü.

$$\Delta G < 0 \text{ ______ istemli ______ değişim}$$

$$\Delta G > 0 \text{ ______ istemsiz ______ değişim}$$

$$\Delta G = 0 \text{ dengede}$$

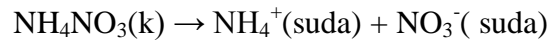
Sabit basınç ve sıcaklıkta, bir değişim $\Delta G < 0$ ise istemlidir, $\Delta H < 0$ olması gerekli değildir. Niçin?

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

Faydalı iş veya “ harcanan”
 SERBEST enerji tepkime enerjisi

Bunun ifade edilmesi termodinamiğin başarılardaki zirvelerden biriydi!!

Örneğin,



$$\Delta H_t^\circ = +28 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_t^\circ = +109 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

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

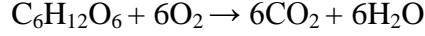
$$T = 298 \text{ K de, } \Delta G^\circ = \text{_____} - \text{_____} (\text{_____})$$

$$\Delta G^\circ = \text{_____ kJ/mol} - \text{_____ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = \text{_____ kJ/mol}$$

ΔH° pozitif olsa bile ΔG° negatiftir. Tepkime **istemlidir**.

Şimdi oda sıcaklığında glükozun yükseltgenmesini düşünelim:



$$\Delta H^\circ = -2,816 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta S^\circ = +233 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta G^\circ = \text{_____} - 298(\text{_____}) = \text{_____} \text{ kJ/mol}$$

ΔG° , ΔH° dan daha negatiftir. Bu tepkime _____ sıcaklıklarda istemlidir.

III. ENTROPİ

Entropi, S, bir sistemin _____ **düzensizliğinin** _____ bir ölçüsüdür.

ΔS = entropi değişimi. ΔS bir hal fonksiyonudur.

ΔS° pozitif \Rightarrow düzensizlik _____

ΔS° negatif \Rightarrow düzensizlik _____

Düzensizlik sırası: gaz _____ sıvı _____ katı

Katılarda, moleküller çevrede serbestçe hareket edemezler- belli bir düzende sabitlenmişlerdir.

İç serbestlik derecesi – yani, çoklu molekül konfigürasyonları, pek çok olası kuantum halleri – entropiye katkıda bulunur

Hesaplama yapmaksızın, pek çok tepkime için ΔS in işaretini öngörebiliriz. Örneğin,

$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ tepkimesinin ΔS değeri _____ dir.

Tepkimelerin entropisi, ΔS_t°

Reaktif ve ürünlerin mutlak entropilerinden hesaplanabilir,

$$\Delta S_t^\circ = \sum S^\circ(\text{_____}) - \sum S^\circ(\text{_____})$$

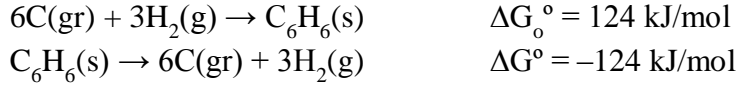
burada S° **mutlak** standart entropisidir.

E veya H° nin aksine, bunlarda sıfır seçilebilir. S mutlak sıfırdır – $T = 0 \text{ K}$ de kusursuz kristal (çok düzgün dizilmişlerdir, hiçbir düzensizlik mevcut değildir).

Örneğin, hidrojen peroksitin bozunmasını düşünelim.

$\Delta G_o^\circ < 0$ ise, bir bileşik, termodinamik olarak elementlerine nazaran ___kararlıdır___ dır.

$\Delta G_o^\circ > 0$ ise, bir bileşik, termodinamik olarak elementlerine nazaran ___kararsızdır___ dır.



Tepkimenin tersi istemlidir, fakat çok, çok yavaştır!

Serbest enerji, bir tepkimenin istemli olup olmayacağını söyler, fakat bize tepkime hızı hakkında _____ söylemez (tepkime hızı için, kimyasal kinetiğe ihtiyaç duyarız).

Bir tepkimenin ΔG° değerini hesaplamak için...

$$\Delta G_t^\circ = \Sigma \Delta G_o^\circ(\text{ürünler}) - \Sigma \Delta G_o^\circ(\text{reaktifler})$$

$$\text{VEYA} \quad \Delta G_t^\circ = \Delta H_t^\circ - T\Delta S_t^\circ$$