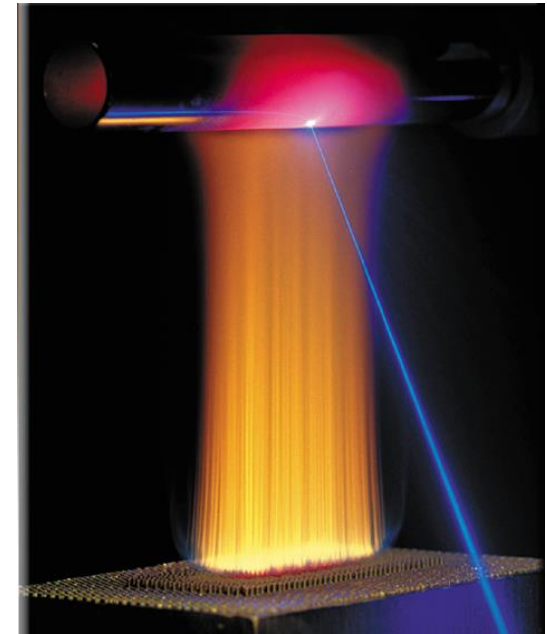
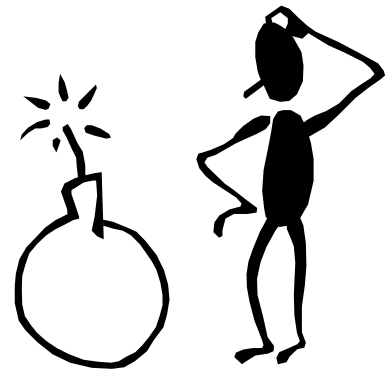


Термодинамика
thermo = топлина (енергија)
dynamics = движење



Термодинамика

- Наука која ги изучува ефектите од енергијата, работата и топлината на системот
 - Која е движечката сила на процесите?
 - Кои процеси може да се одвиваат спонтано?

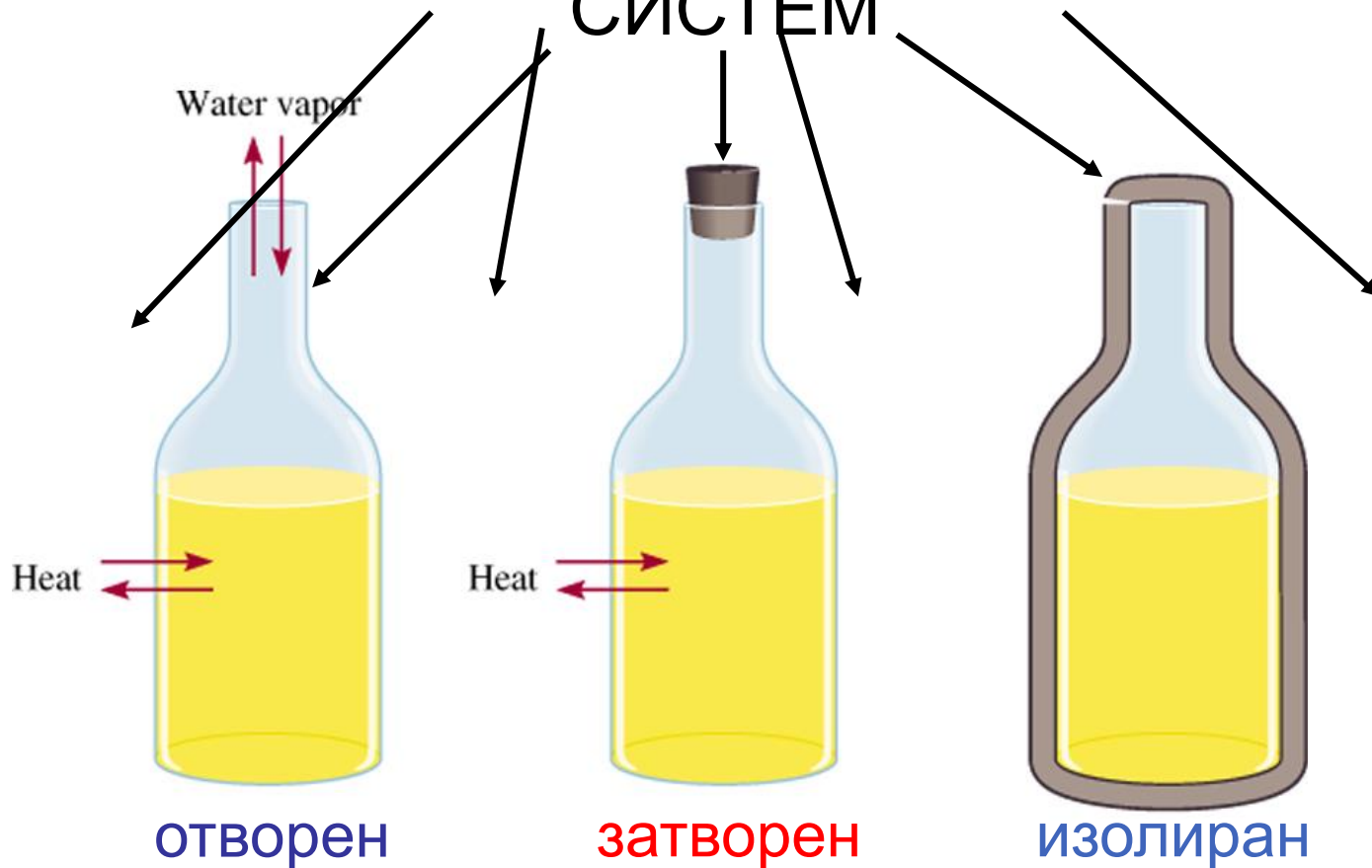


Елементи на термодинамика

Систем ОКОЛИНА

Дел на универзумот што се изучува

СИСТЕМ

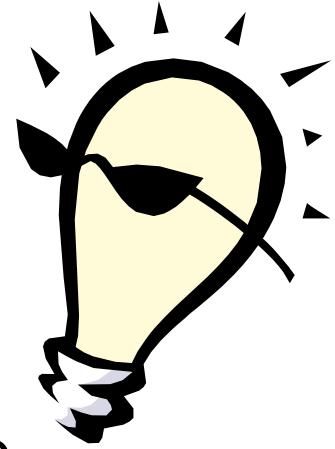


Размена: маса & енергија

енергија

НИШТО

Енергија



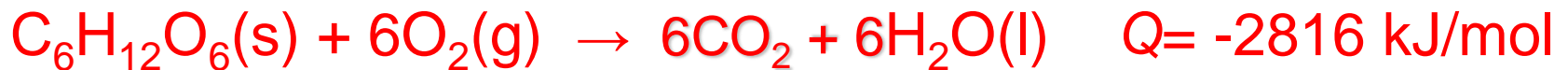
- Способност да се врши работа
 - Термичка енергија – енергијата поврзана со произволното движење на атомите и молекулите
 - Потенцијална енергија – енергијата што е на располагање заради положбата на некој предмет
 - Електрична енергија – енергијата поврзана со протокот на електрони
 - Нуклеарна енергија – енергијата складирана во јадрото на атомот
 - Хемиска енергија – енергијата складирана во хемиските врски и хемиските супстанции



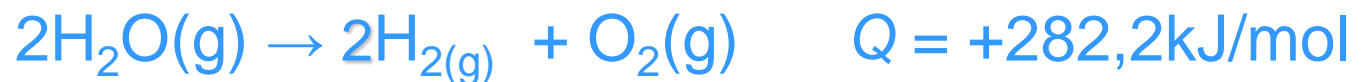
Енергетски промени при хемиските реакции

- горење на магнезиум
- $2\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{MgO}(\text{s}) + \text{топлина} + \text{светлина}$
- Фотосинтеза
- $6\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 48h\nu \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6\text{O}_2(\text{g})$

Егзотермен процес – процес при кој се ослободува топлина; се врши пренос на топлинска енергија од системот на околината



Ендотермен процес – процес на кој треба да му се донесе топлина на системот од околината



Состојба на систем

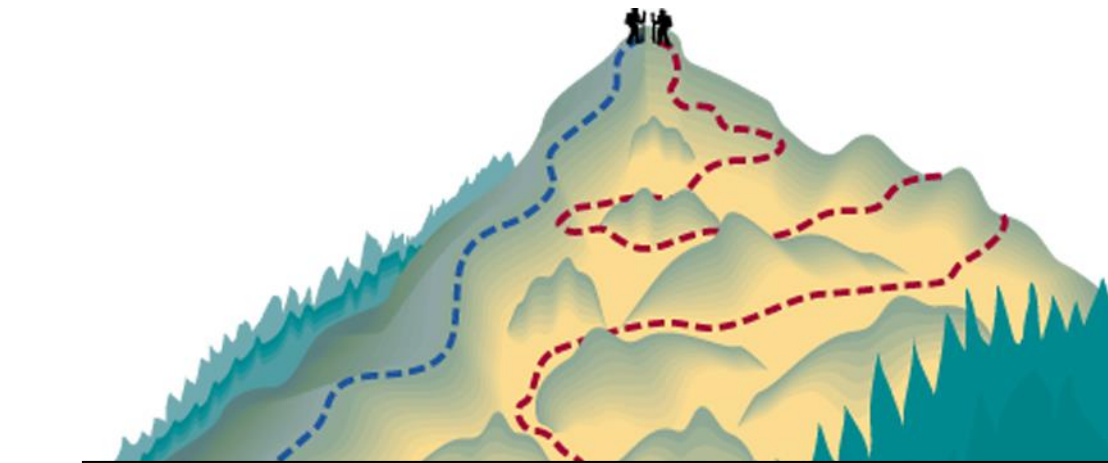
Дефинирана со промена на:

- Температура (T)
- Волумен (V)
- Притисок (P)

Функции на состојбата

- Својствата, $E(U)$, T, V, P , што ја определуваат состојбата на системот, без разлика како е стигнато до таа состојба се нарекуваат **функции на состојбата**.

Што значи тоа?????



ПРОМЕНАТА НА $E(U)$, T, V, m , ЗАВИСИ
ОД ПОЧЕТНАТА И КРАЈНАТА СОСТОЈБА НА
СИСТЕМОТ, А НЕ ОД НАЧИНОТ КАКО СЕ
ОДВИВА ПРОЦЕСОТ ВО СИСТЕМОТ

По енергија на планинорот Z , иако одете по различни патишта.

Прв закон на термодинамиката

Вкупното количество на енергија во универзумот е константно

Енергијата може да се претвори од еден вид во друг, но не може да се уништи (закон за конзервирање на енергијата).

Промената на внатрешната енергија на еден систем е еднаква на донесената топлина на системот минус работата извршена од системот

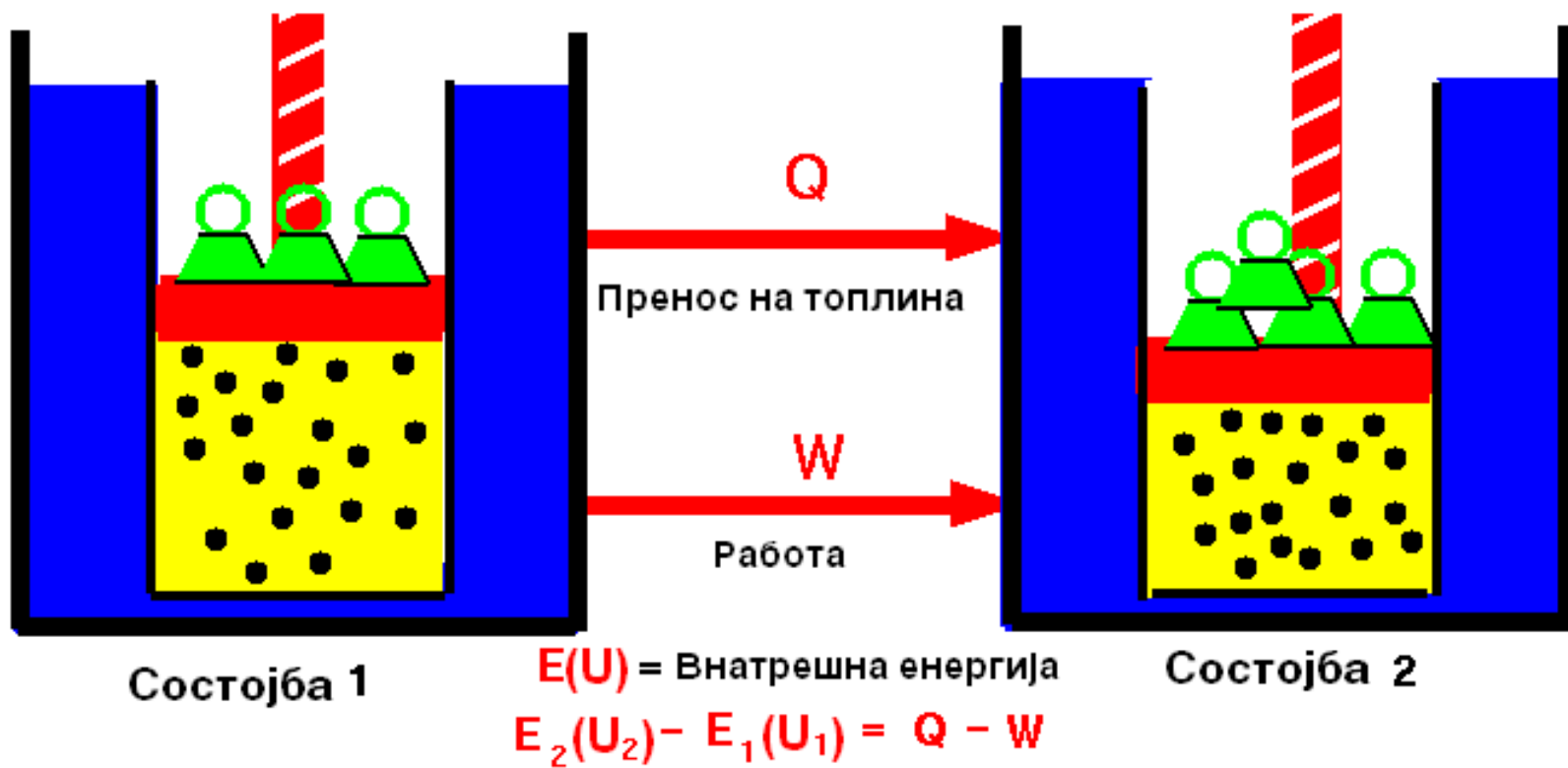
$$\Delta U = Q - W$$

Промена на
внатрешната
енергија

Внесена
топлина на
системот

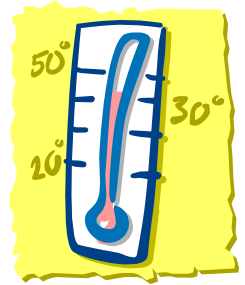
Работа
извршена
од системот

Прв закон на термодинамиката



Промената на енергијата меѓу две состојби на рамнотежа на системот е еднаква на разликата на донесената топлина на системот и работата извршена од системот

Енергетски промени



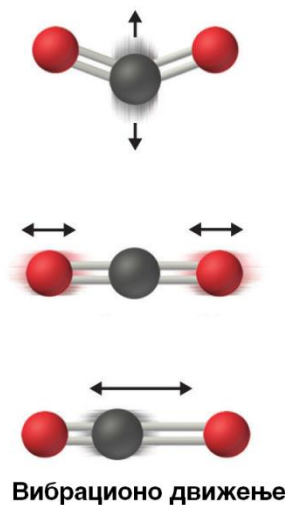
- **Топлина (Q)** – термичка енергија која системот ја апсорбира или отпушта како резултат на различна температура
- Температура (T) – мерка за термичка енергија
- **Работа (W)** – секоја форма на размена на енергија меѓу системот и околината, но не топлина
- **Внатрешна енергија (U)** – вкупна енергија на секој систем

Енергија кај хемиските системи

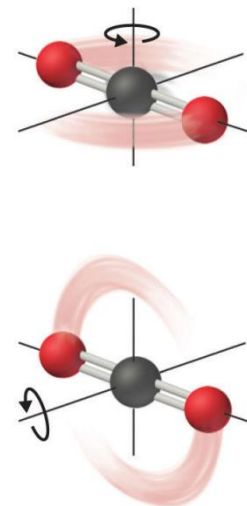
- Вкупна енергија

- кинетичка

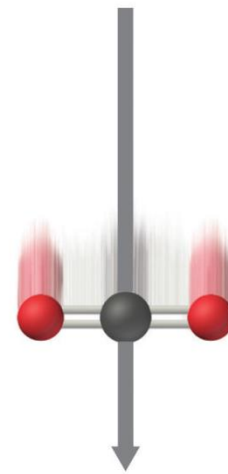
- транслациона кинетичка енергија
 - ротациона
 - вибрациона



Вибрационо движење



Ротационо движење



Транслационо движење

- потенцијална – хемиска енергија

- последица на привлекувањето и одбивањето меѓу атомите и молекулите
 - стабилноста зависи обратнопропорционално од потенцијалната енергија

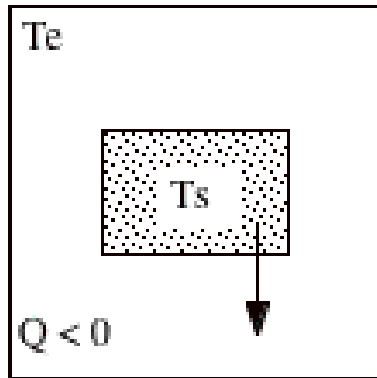
Која е разликата меѓу работа и топлина?

- Работата може во целост да се претвори во топлина, но топлината неможе 100% да се претвори во работа;
- Топлината е функција на состојбата, додека работата е функција на патот;
- Топлината е форма на енергија, додека работата е метод на пренесување на енергијата

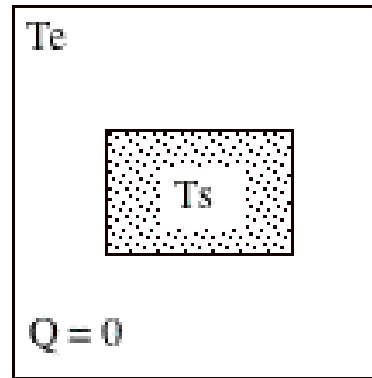
| <u>ПРОТОК НА ЕНЕРГИЈА</u> | | | |
|----------------------------------|---------|------------------------------------|------------------------------|
| НАДВОР: | $W > 0$ | <i>Системот врши работа</i> | <i>Сисемот --> Работа</i> |
| ВНАТРЕ: | $W < 0$ | <i>Врз системот се врши табота</i> | <i>Работа --> Систем</i> |

| <u>ПРОТОК НА ЕНЕРГИЈА</u> | | | |
|----------------------------------|---------|------------------------------------|------------------------------|
| ВНАТРЕ: | $Q > 0$ | <i>Системот апсорбира топлина</i> | <i>Топлина --> Систем</i> |
| НАДВОР: | $Q < 0$ | <i>Системот ослободува топлина</i> | <i>Систем --> Топлина</i> |

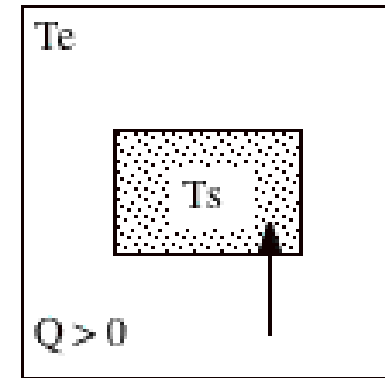
Проток на енергија



$$T_s > T_e$$



$$T_s = T_e$$



$$T_s < T_e$$

$Q > 0$ системот апсорбира топлина

$Q < 0$ системот оддава топлина

$W > 0$ системот врши работа

$W < 0$ се врши работа врз системот

Промена на внатрешната енергија без промена на волуменот

- Количеството апсорбирана или ослободена топлина зависи од тоа дали реакцијата се одвива при константен притисок или при константен волумен
- Ако реакцијата се одвива без промена на волумен, системот не врши работа:

$$\Delta U = Q - W$$

$$W = p \cdot \Delta V \text{ за } p = \text{const.}$$

$$\Delta U = Q - p \cdot \Delta V$$

Ако $\Delta V = 0$ тогаш

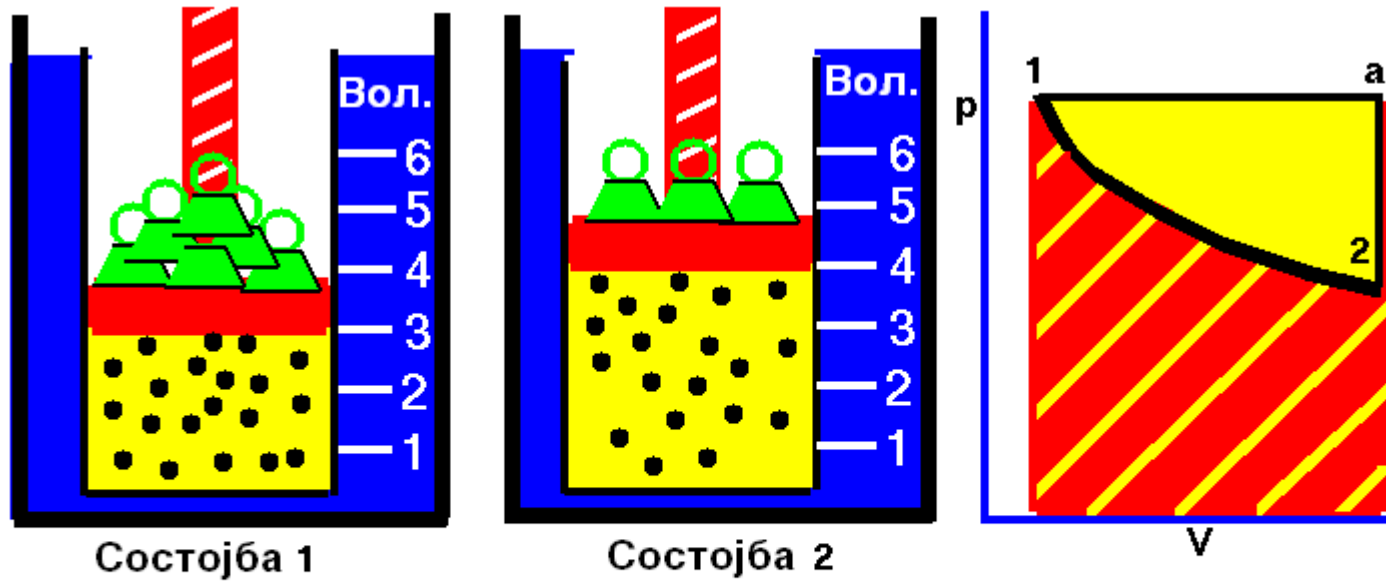
$$\Delta U = Q_V - p \times 0$$

$$\Delta U = Q_V$$

- Следува: промената на внатрешната енергијата при $\Delta V = 0$ е еднаква на апсорбираната/ослободената топлина

Промена на внатрешната енергија при константен притисок

$$\Delta U = Q - W$$



За гасови: $W = pV$

Извршената работа зависи од почетната и крајната состојба и патот

Енталпија (H)

- Повеќето хемиски реакции, особено биохемиските, се одвиваат при константен (атмосферски) притисок
- Енталпија е топлина кај процеси што се одвиваат при константен притисок, односно мерка за вкупната енергија на термодинамичкиот системот

$$\Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V$$

$$-Q = -DU - pDV / -1 \quad \text{или}$$

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \quad \text{или}$$

$$Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q = \Delta H$$

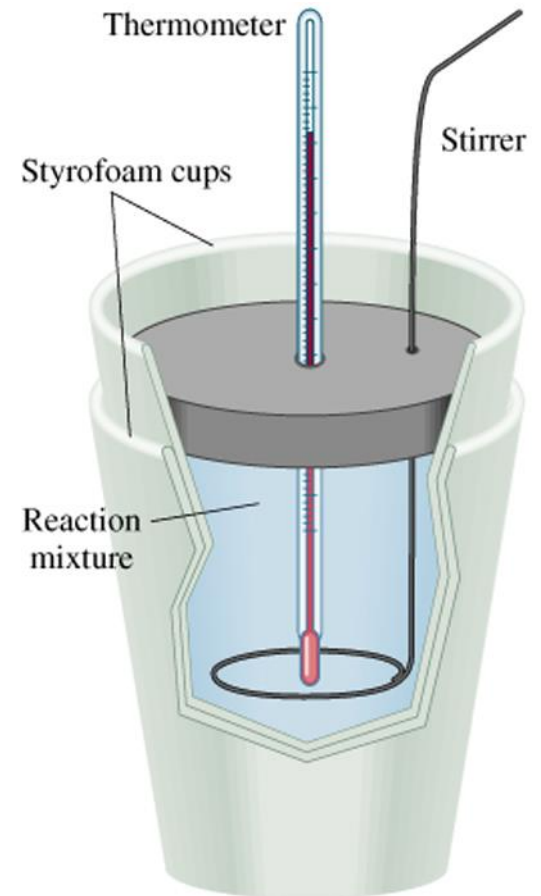
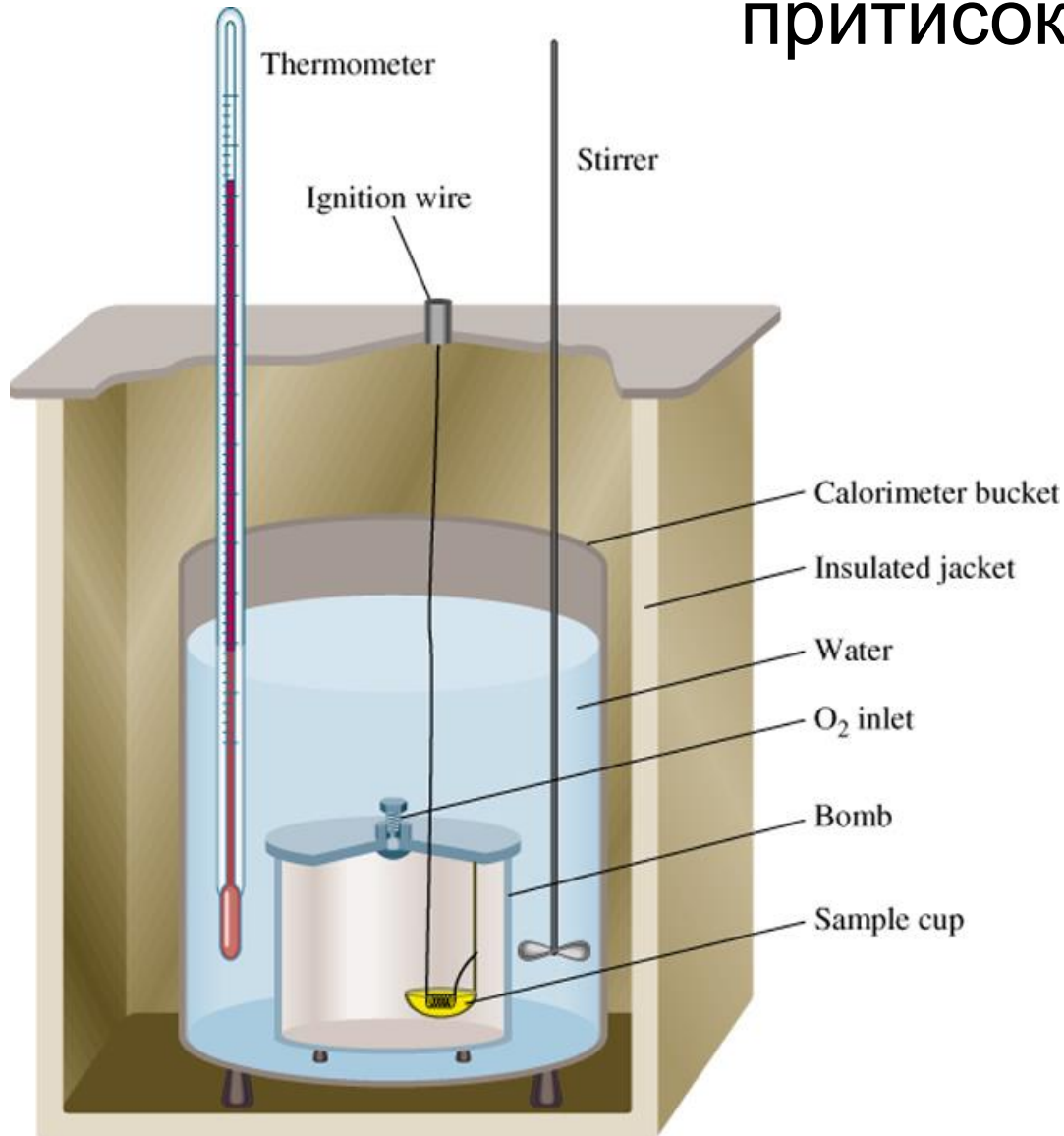
$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

Q_p – апсорбирана топлина при константен притисок

Q_p се нарекува енталпија :

- ΔH е функција на состојбата на системот како и внатрешната енергија

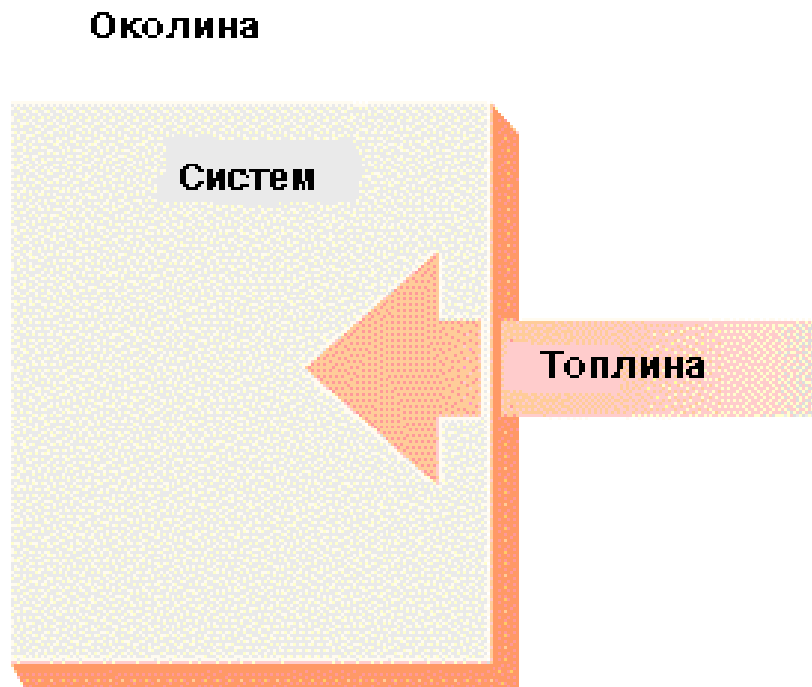
Калориметрија при константен волумен или притисок



Нема размена на топлина со околината!

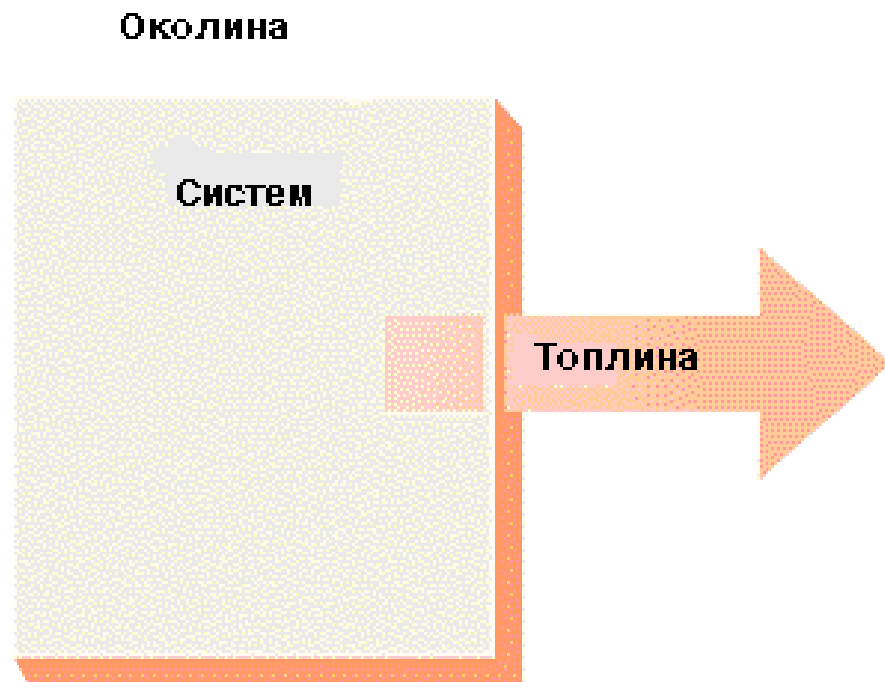
Размена на топлина меѓу системот и околината

Ендотермни и егзотермни реакции



$$\Delta H > 0$$

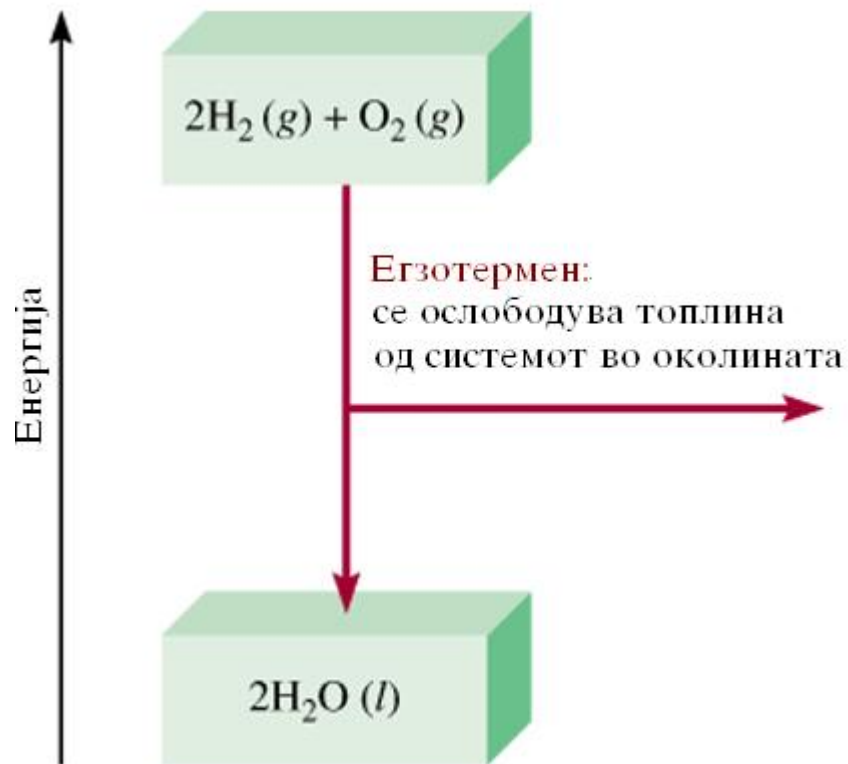
Ендотермен процес



$$\Delta H < 0$$

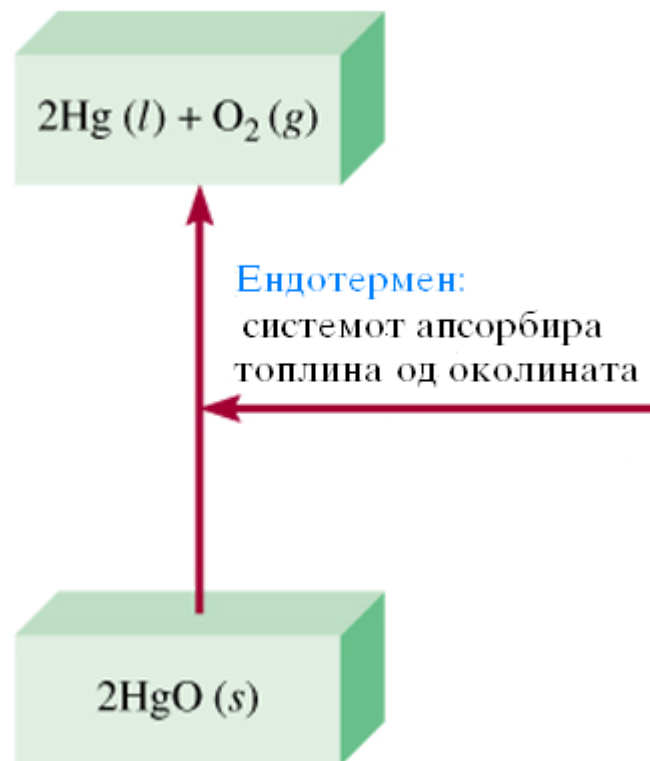
Егзотермен процес

$$\Delta H = \Sigma H(\text{продукти}) - \Sigma H(\text{реактанти})$$



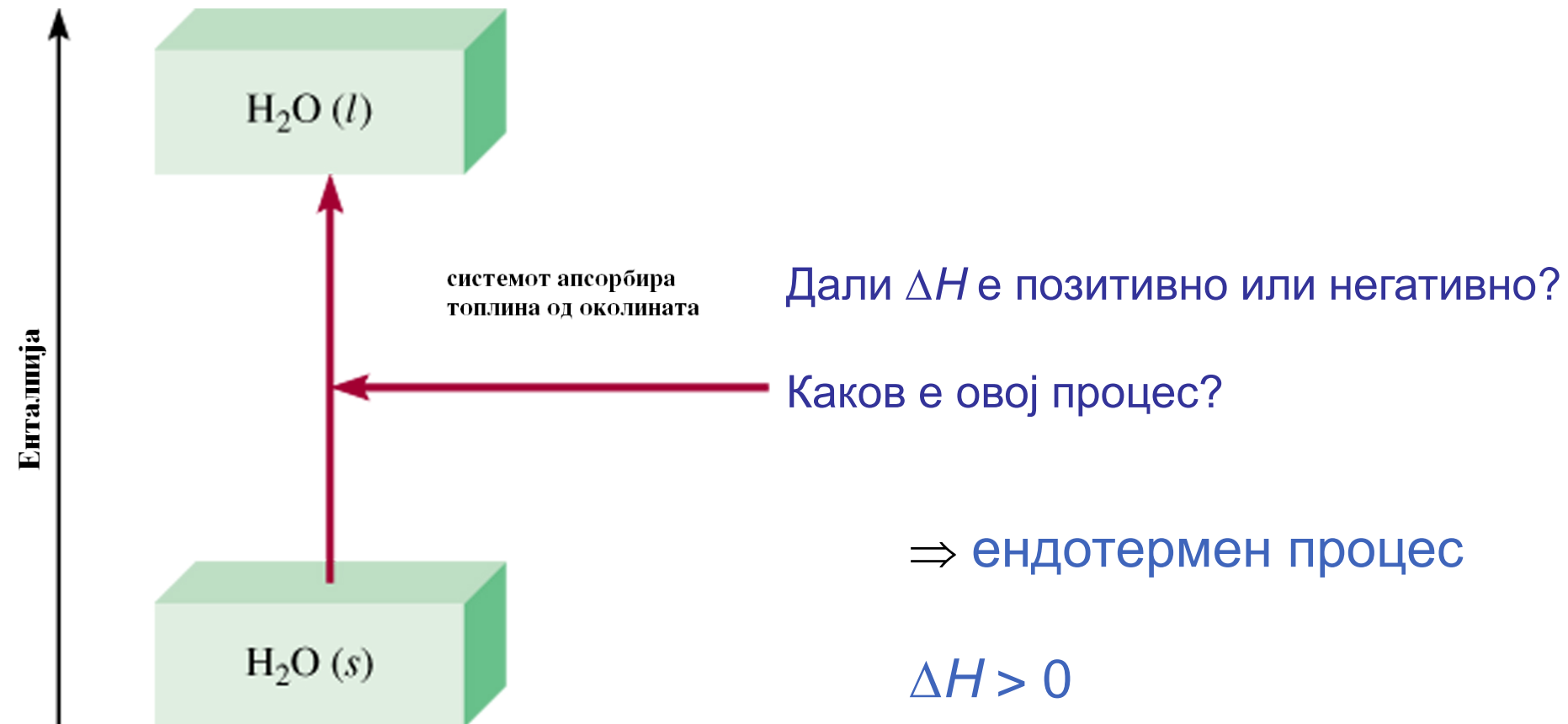
$$H_{\text{продукти}} < H_{\text{реактанти}}$$

$$\Delta H < 0$$



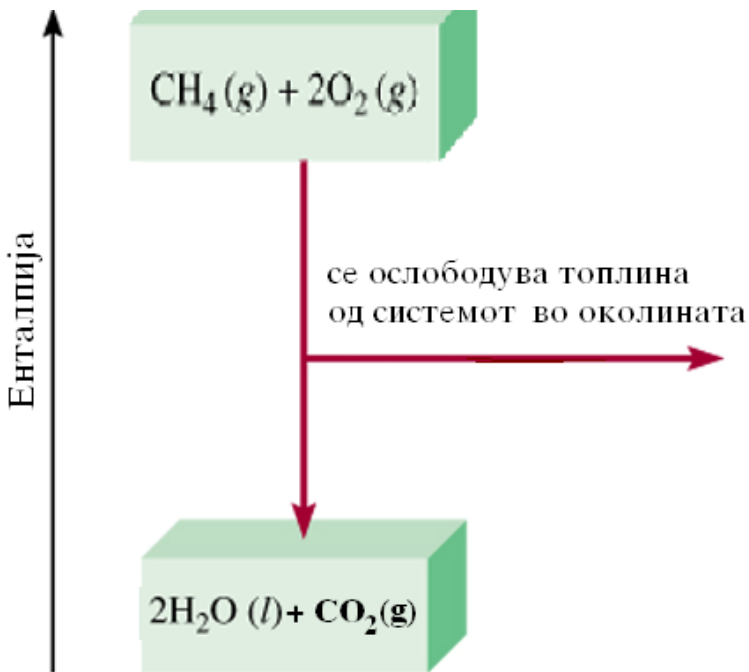
$$H_{\text{продукти}} > H_{\text{реактанти}}$$

$$\Delta H > 0$$



- За секој мол мраз што се топи на $0\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 atm се апсорбираат $6,01\text{ kJ/mol}$





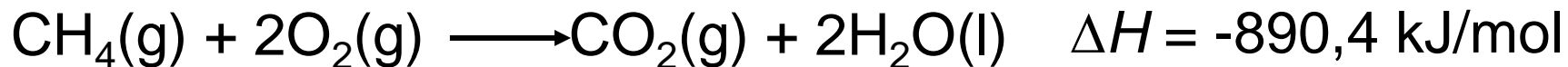
Дали ΔH е позитивно или негативно?

Каков е овој процес?

\Rightarrow егзотермен процес

$\Delta H < 0$

- За секој мол метан согорен на $25\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 atm се ослободуваат $890,4\text{ kJ/mol}$



Пример на ладни и топли пакети кои наоѓаат примена во медицината



Ладен пакет: $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{топлина} \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$

Топол пакет: $\text{CaCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{топлина}$

Стандардни состојби

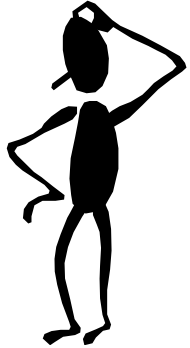
За подобро разбирање, попогодно е да се воведе **стандардна состојба на системот**, а тоа е **состојба во која енергијата е еднаква на 0**.

Тогаш енергијата на било која состојба во системот ќе биде зададена со промена на енергијата при преминот на системот од стандардната состојба во онаа другата.

Стандардни состојби

- Стандардна состојба на супстанците е онаа на која тие се најстабилни при стандардни услови: притисок 101,3 кРа (1atm) и температура 298 К (25 °C).
- Ако има повеќе алотропски модификации, онаа што е најстабилна при тие услови
- Промената на енталпијата при тие услови се нарекува промена на стандардната енталпија и се бележи со H°

Енталпија на создавање (H)



Бидејќи не постои начин да се мери апсолутната вредност на енталпијата за еден систем, дали мора да се мери промената на енталпијата за секоја реакција?

- Направена е произволна скала на **стандардна енталпија на образување**, ΔH^0 која служи како референтна за сите промени на енталпијата

Стандардната моларна енталпија на создавање е промената на енталпијата при образување на еден мол соединение од неговите елементи во стандардни услови

Арбитражно е земено:

Стандардната енталпија на образување за секој елемент во неговиот најстабилен облик е нула

$$\Delta H^{\circ}(\text{O}_2) = 0$$

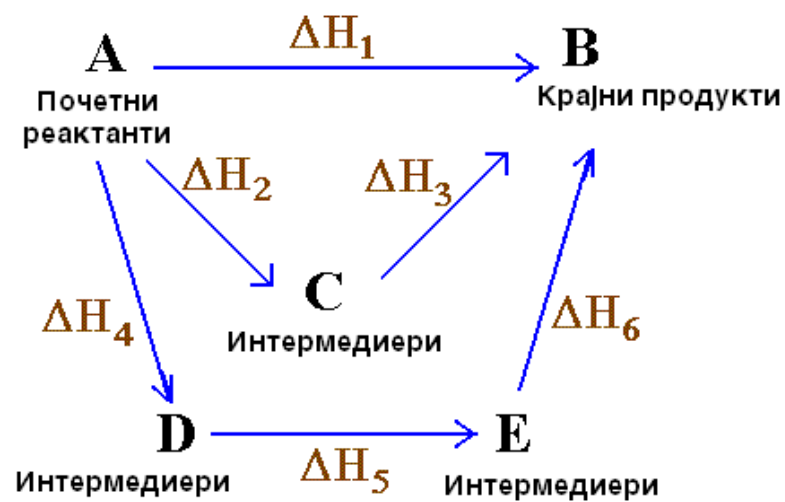
$$\Delta H^{\circ}(\text{C, графит}) = 0$$

$$\Delta H^{\circ}(\text{O}_3) = 142 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H^{\circ}(\text{C, дијамант}) = 1,90 \text{ kJ/mol}$$

Стандардни моларни енталпии, ΔH° , на создавање на
некои соединенија на 298 K (25 °C)

| Соединение | ΔH° кJ/mol |
|-----------------------------------------------------|-------------------------|
| H ₂ O(l) | -285,5 |
| HCl(g) | -92,3 |
| SO(g) | -110,5 |
| SO ₂ (g) | -393,5 |
| CH ₃ OH(l) | -230,0 |
| C ₂ H ₅ OH(l) | -277,0 |
| CH ₃ COOH(l) | -484,2 |
| C ₆ H ₁₂ O ₆ (s) | -1274 |
| C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s) | -2222 |
| H ₂ (g) | 0 |
| C(графит) | 0 |
| C(дијамант) | 1,9 |
| C ₂ H ₄ (g) | 52,3 |
| C ₂ H ₂ (g) | -226,7 |
| C ₆ H ₆ (l) | 49,1 |

Хесов (Hess) закон



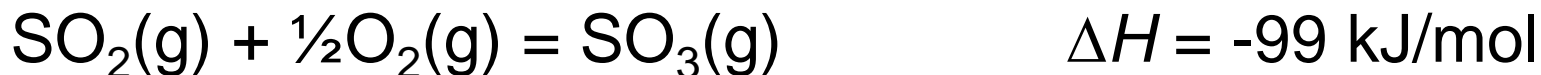
Последица на Првиот закон на термодинамиката

Во колку некое соединение не може директно да се добие од елементите од кој се создава, ΔH се пресметува според Хесовиот закон.

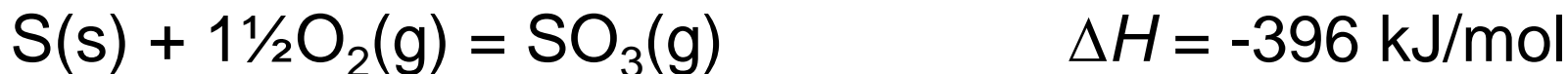
Хесов (Hess) закон

- Кога реактантите се претвораат во продукти, промената на енталпијата е иста без разлика дали реакцијата се одвива во еден чекор или во серија чекори

- На пример, добивање на SO_3 :

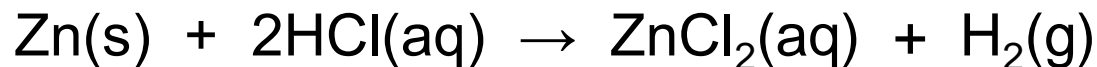


- $\Rightarrow \Delta H = (-297) + (-99) = -396$



Спонтаност на процесите

- Дали преуредувањето на системот ќе ја намали енергијата?

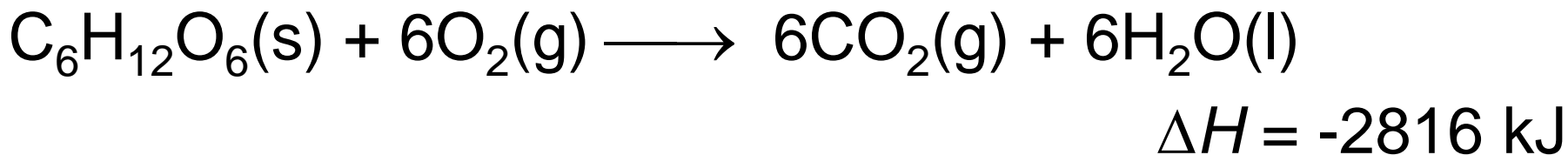


- Ако е одговорот **да**, системот има тенденција да реагира – системот ги **фаворизира продуктите**
- Повеќето реакции кои ги фаворизираат продуктите **се егзотермни**
- Реакциите кои течат без да им се донесе енергија често ги нарекуваме **спонтани** реакции
- Ако појдовната реакција е спонтана, обратната реакција нема да биде спонтана
- „Спонтано“ не кажува ништо за времетраењето на таа реакција

Спонтаност на процесите

Во најголем број случаи, реакциите што ги фаворизираат продуктите се **егзотермни**

$$\Delta H < 0$$

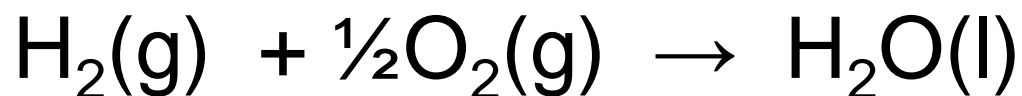


Во најголем број случаи, реакциите што ги фаворизираат реактантите се **ендотермни**

$$\Delta H > 0$$

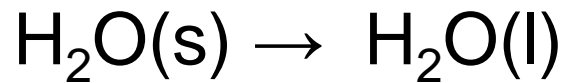
Спонтаност на процесите

- Спонтаните реакции може да течат многу бавно:

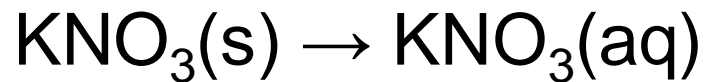


- При обични услови може со години да не реагираат.
- Ако се запалат, реагираат експлозивно
- **Енергија на активација**

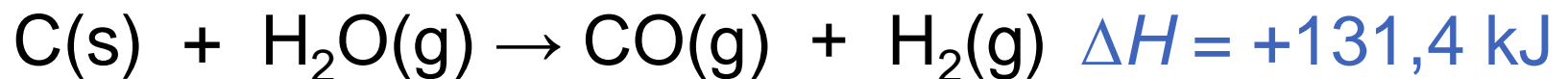
Дали некои реакции може да се спонтани, а се ендотермни?



$$\Delta H = +6,01 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = +35,1 \text{ kJ}$$



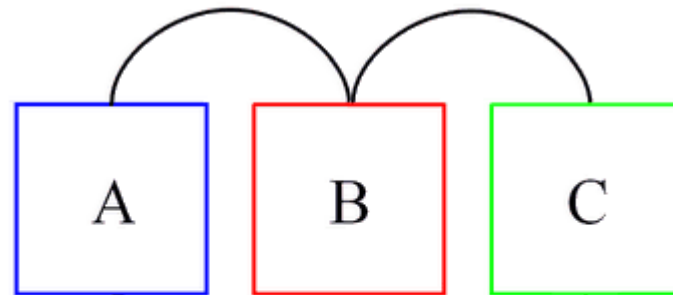
ЗАКЛУЧОК

СПОРЕД ПРВИОТ ЗАКОН НА
ТЕРМОДИНАМИКАТА, ВКУПНОТО
КОЛИЧЕСТВО НА ЕНЕРГИЈАТА ВО
ЗАТВОРЕН СИСТЕМ ОСТАНУВА
КОНСТАНТНА

Втор закон на термодинамиката

- Топлината се пренесува од систем со повисока кон систем со пониска температура

Упростено: Вториот закон на термодинамиката објаснува зошто топлото кафе се лади, а ладното млеко се затошува кога ќе се измешаат



The Second Law of Thermodynamics
and the Principles of Waste and Slavery.

Ентропија (S)

Термодинамичкото својство поврзано со неред е

ЕНТРОПИЈА (S)

Кај процеси кои ги фаворизираат продуктите, крајната состојба има поголем **НЕРЕД**

Спонтаноста е поврзана со зголемување на **нередот**



Реакција на К со вода

Ентропија (S)

Ентропијата го мери спонтаното дисперзирање на енергијата: колку повеќе енергија ќе се оддаде надвор од процесот или колку енергија ќе се распространи на специфична температура

разноврсноста ја
зголемува
ентропијата

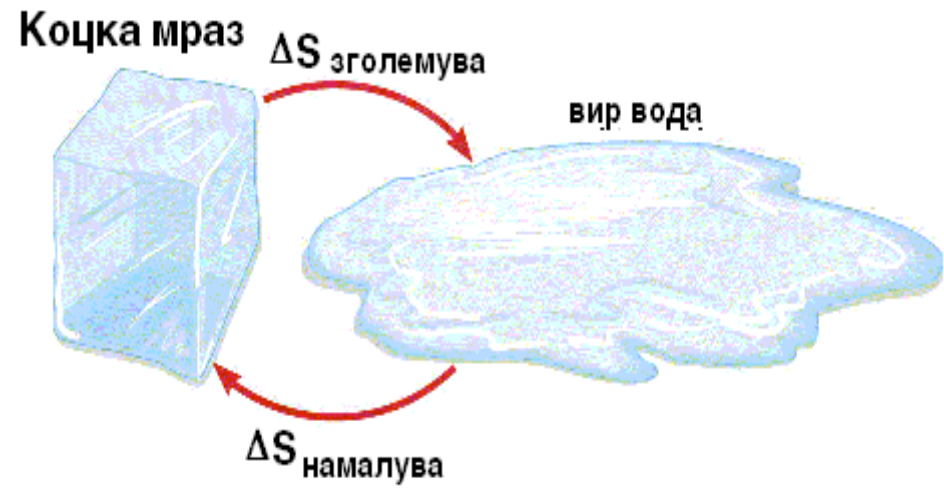
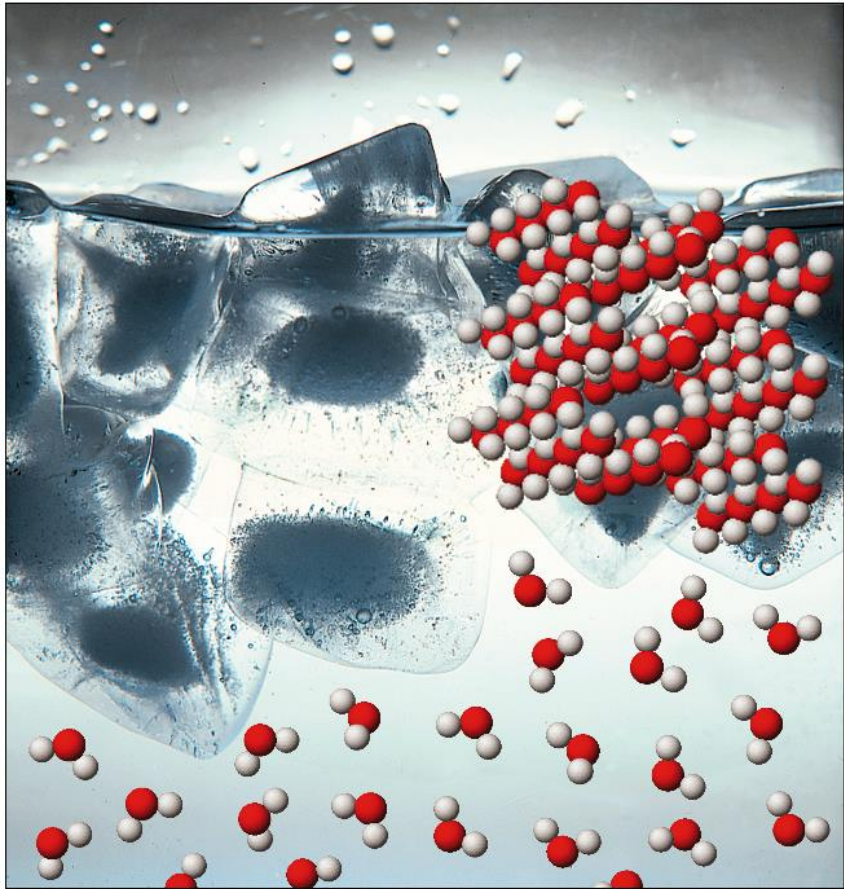


Втор закон на термодинамиката

- **Втор** : Вкупната ентропија на универзумот секогаш се зголемува

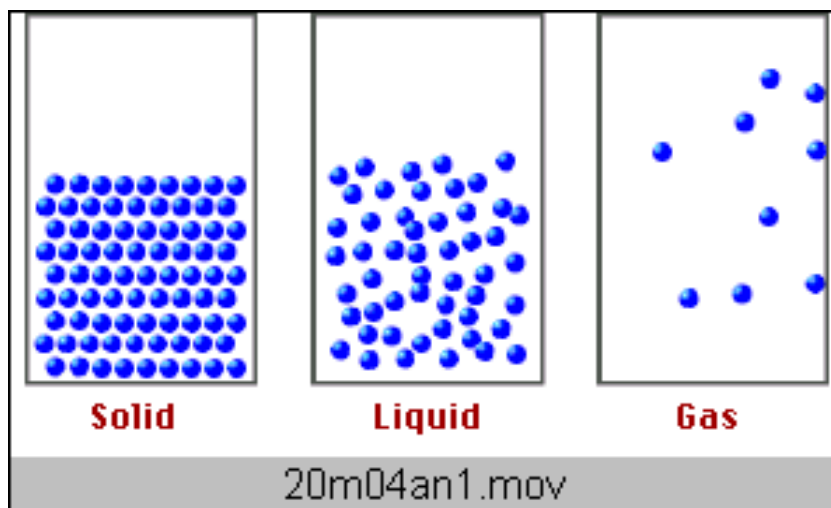
$$S[\text{H}_2\text{O}(s)] < S[\text{H}_2\text{O}(l)]$$

на $0\text{ }^\circ\text{C}$



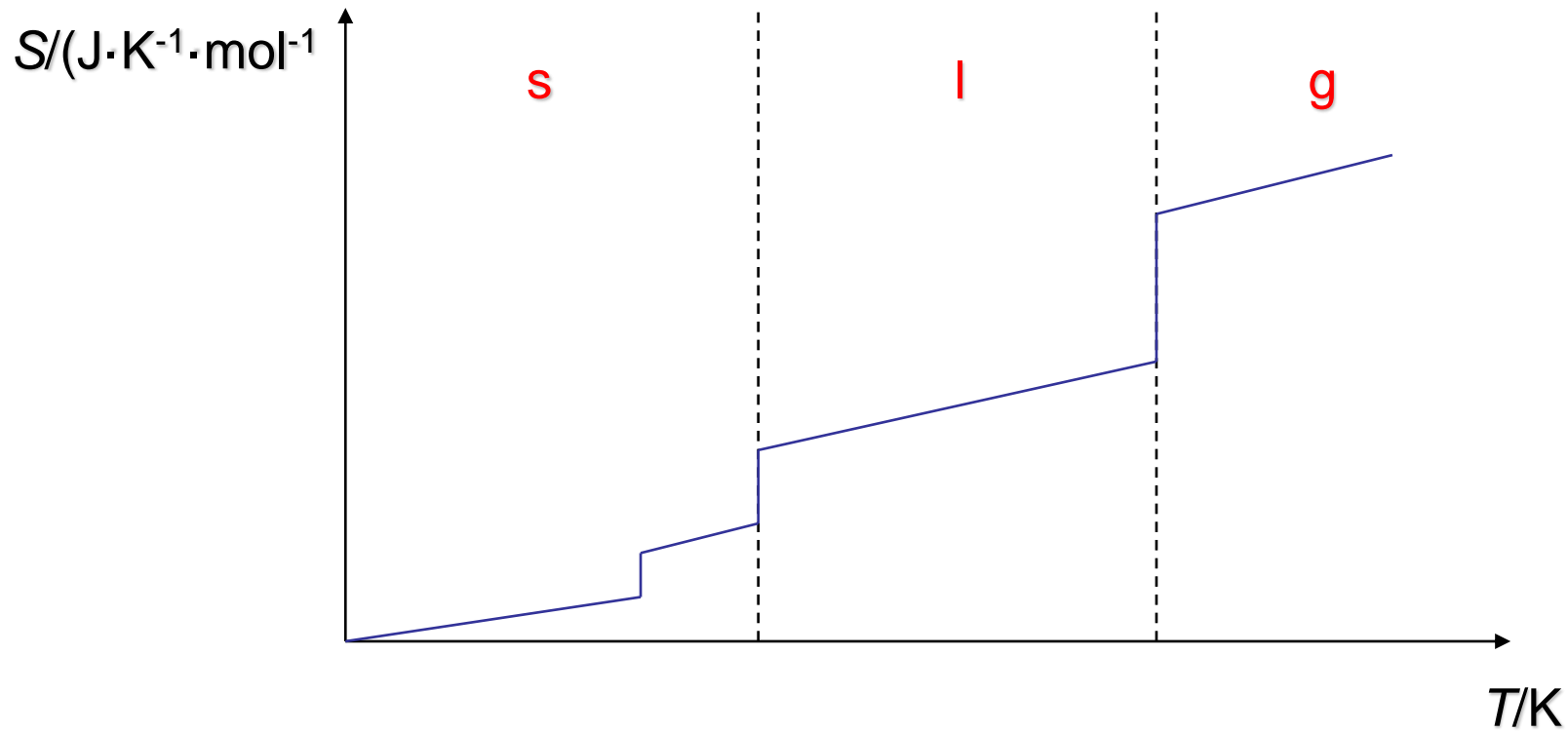
Ентропија

$$S(g) > S(l) > S(s)$$



| | S° (J/K·mol) |
|-----------|---------------------|
| $H_2O(l)$ | 69,91 |
| $H_2O(g)$ | 188,8 |

Ентропијата зависи од температурата

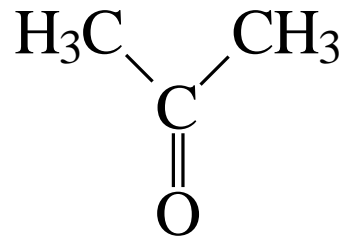


Ентропија

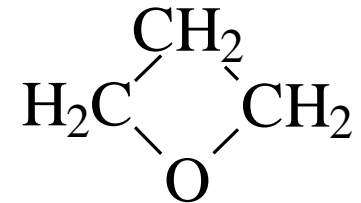
Ентропијата на супстанците расте со:

- температурата
- молекулската комплексност
- слободата на движење на атомите во молекулата

| | S° (J/K·mol) |
|-------------------------------|---------------------|
| CH ₄ | 248,2 |
| C ₂ H ₆ | 336,1 |
| C ₃ H ₈ | 419,4 |



Ацетон

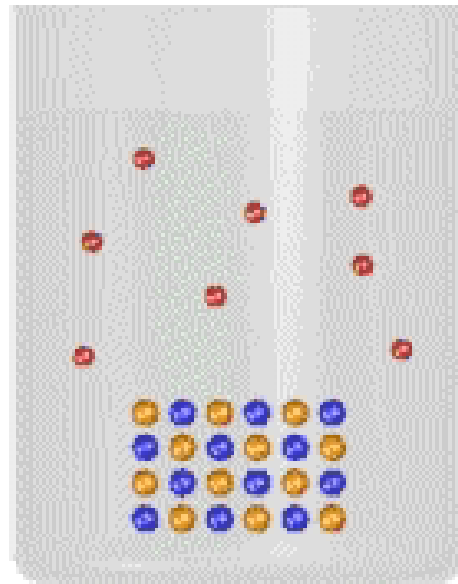


Триметилен оксид

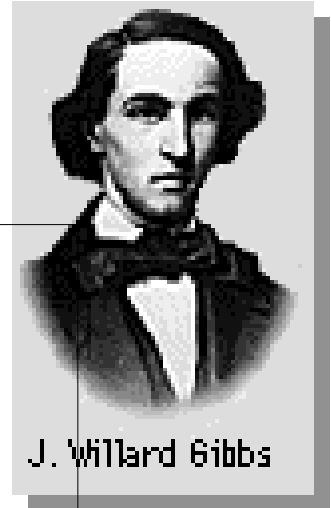
Кое соединение има поголема S_0 и зошто?

Ентропија

Ентропијата обично расте кога чиста течна или цврста супстанца се раствора во растворувач



Гибсова (Gibbs) слободна енергија (G)*



Термодинамичка функција за спонтаност
на реакциите при константна температура
и притисок

- Со комбинација на првиот и вториот закон:

$$G = H - TS$$

**, енергија употреблива за работа*

Гибсова (Gibbs) слободна енергија (G)

- Во хемијата и биохемијата реакциите се при константни T и p и затоа се употребува исклучиво Гибсовата слободна енергија:

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

Промена на Гибсовата слободна енергија =
вкупна промена на енталпија на системот – енергија што се губи за внесување неред во системот

- Делот на енергијата што се манифестира како топлина претставува изотермно неупотреблива енергија



целокупната промена е во промена на ентропија, $\Delta H = T\Delta S$

Влијание на температурата врз спонтаноста на реакциите

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

| ΔH° | ΔS° | ΔG° | Реакција |
|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|
| егзо (-) | зголемува (+) | - | кон продукти |
| ендо (+) | намалува (-) | + | кон реактанти |
| егзо (-) | намалува (-) | ? | зависи од T |
| ендо (+) | зголемува (+) | ? | зависи од T |

Врска меѓу промената на ентропијата и енталпијата и спонтаност на реакциите

| ΔH | ΔS | ΔG | Карактеристики на процесот |
|------------|------------|------------------|------------------------------------------------------|
| (-) | (+) | (-) на сите T | Спонтан на сите T |
| (+) | (-) | (+) на сите T | Не е спонтан |
| (-) | (-) | (-) на ниски T | Спонтан на ниски T ; Не е спонтан на високи T |
| (+) | (+) | (+) на ниски T | Не е спонтан на ниски T ; Спонтан на високи T |

Дали ендотермна реакција може да се одвива спонтано? Објасни!

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

Промена на Гибсова слободна енергија и спонтаност на реакциите

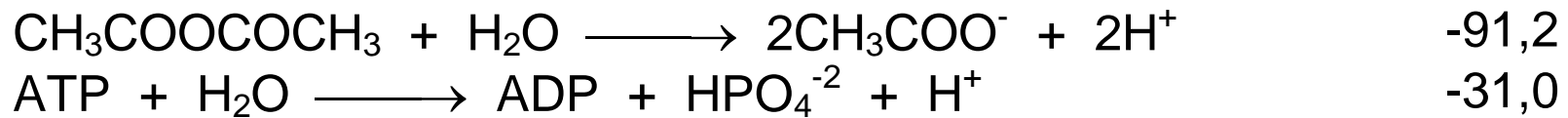
- $\Delta G < 0$ егзергони - спонтани реакции
- $\Delta G = 0$ рамнотежа
- $\Delta G > 0$ ендергони – неспонтани реакции

Промена на Гибсова слободна енергија за некои биохемиски процеси

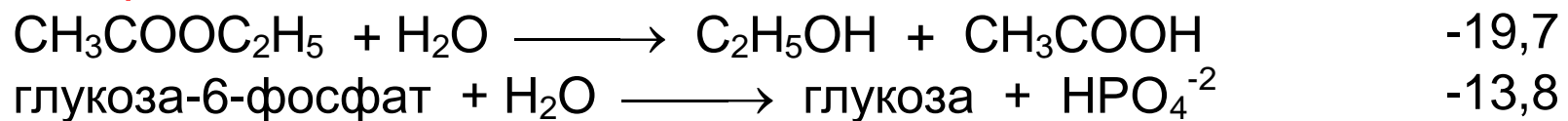
$\Delta G^{\circ'}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Хидролиза

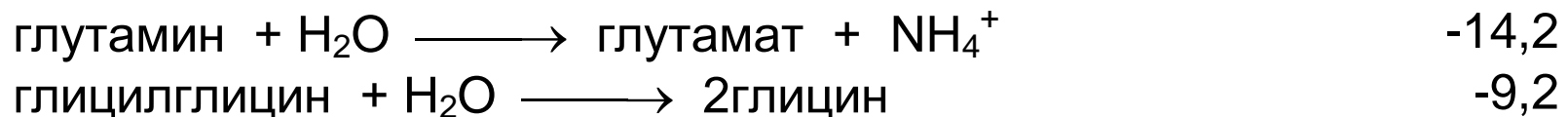
Анхидриди на киселини:



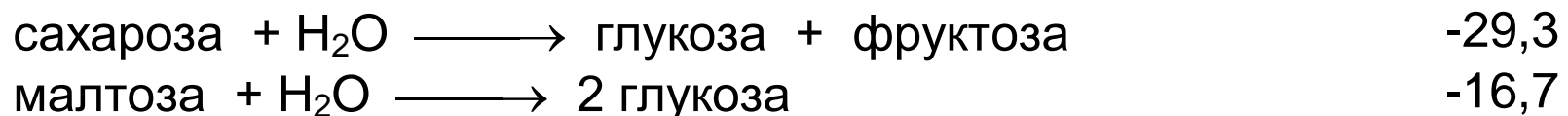
Естери:



Амиди:



Гликозиди:



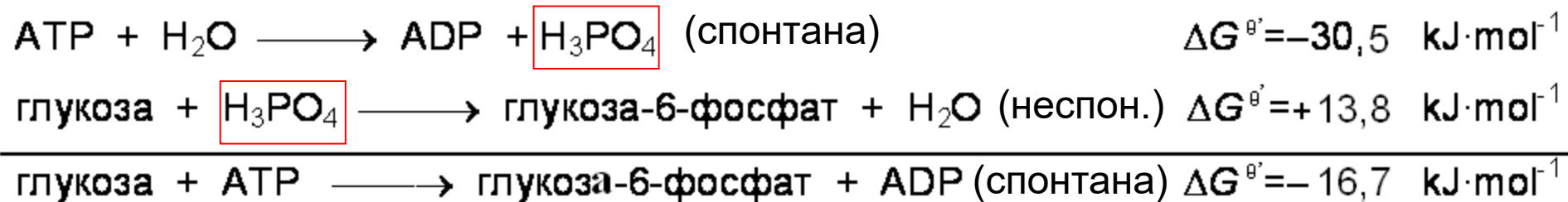
кај биохемиските реакции се користи $\Delta G^{\circ'}$, при pH=7.

Промена на Гибсова слободна енергија за некои биохемиски процеси

| | $\Delta G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Естерификација | |
| глукоза + HPO_4^{-2} \longrightarrow глукоза-6-фосфат + H_2O | +13,8 |
| Преместување | |
| глукоза-1-фосфат \longrightarrow глукоза-6-фосфат | -7,1 |
| Оксидација | |
| глукоза + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + $6\text{H}_2\text{O}$ | -2870,2 |
| палмитинска к. + 23O_2 \longrightarrow 16CO_2 + $16\text{H}_2\text{O}$ | -9870,2 |
| Фотосинтеза | |
| 6CO_2 + $6\text{H}_2\text{O}$ \longrightarrow глукоза + 6O_2 | +2870,2 |

Спрегнати реакции

- Реакција која не е спонтанa може да биде спонтанa преку некој заеднички интермедиер
- $\Delta G^{\circ} < 0$



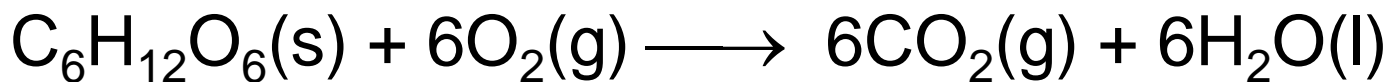
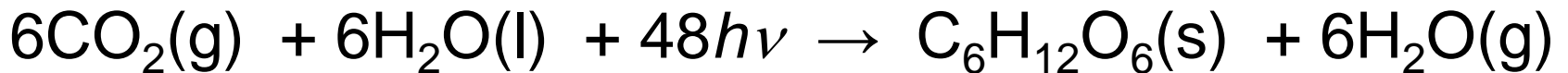
Фосфорна киселина е интермедиер

Овие реакции спрегнати се преку енергетски богатиот ATP

Користење слободна енергија во живите организми

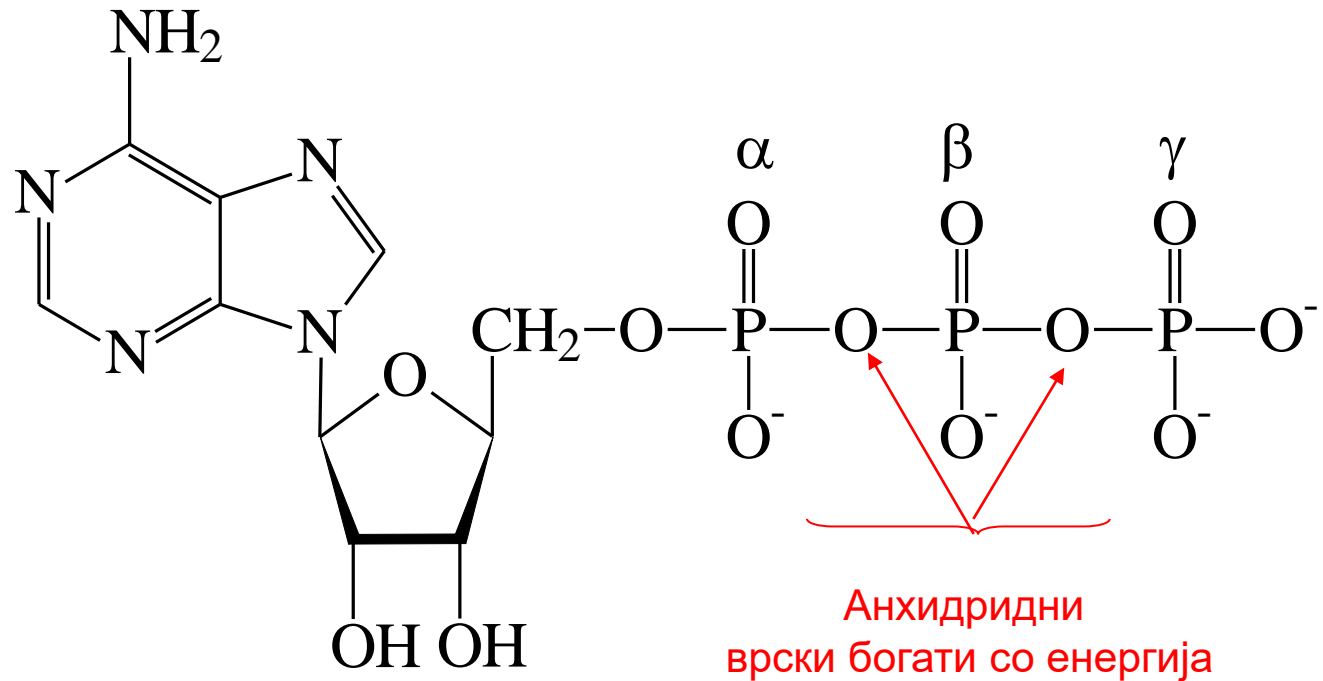
Организмите користат слободната енергија за:

- механичка работа при контракција на мускулите
- активен транспорт
- синтеза на макромолекули



$$\Delta G = -2880 \text{ kJ}$$

- „Олеснувач“ за повеќето ендергони реакции во организмот е **аденозин трифосфат (АТР)**:



- Богат со енергија е и **ацетил коензим А**:



ТИОЕСТЕРСКА ВРСКА БОГАТА СО ЕНЕРГИЈА

АТР

ослободуваајќи енергија
јаглевихидрати
липиди
протеини

користајќи енергија
биосинтеза
контракција на мускулите
активен транспорт

ADP + H₂PO₄²⁻

The diagram illustrates the ATP cycle. At the top center is the text 'АТР'. Below it, on the left, is a box containing the text 'ослободуваајќи енергија' (releasing energy) followed by 'јаглевихидрати' (carbohydrates), 'липиди' (lipids), and 'протеини' (proteins). On the right is another box containing 'користајќи енергија' (using energy) followed by 'биосинтеза' (biosynthesis), 'контракција на мускулите' (muscle contraction), and 'активен транспорт' (active transport). At the bottom center is the text 'ADP + H₂PO₄²⁻'. A curved arrow points from the left box up and to the right towards 'АТР'. Another curved arrow points from 'АТР' down and to the right towards the right box. A third curved arrow points from the right box down and to the left towards 'ADP + H₂PO₄²⁻'. A fourth curved arrow points from 'ADP + H₂PO₄²⁻' up and to the left towards the left box, completing the cycle.

Литература

1. **ОПШТА И ОРГАНСКА ХЕМИЈА за студенти по медицина.**
Крстевска М, Алабаковска С, Ефремова Аарон С, Лабудовиќ Д, Цековска С. Универзитет „Св. Кирил и Методиј”, Медицински факултет, Скопје, 2014; стр. 104-117