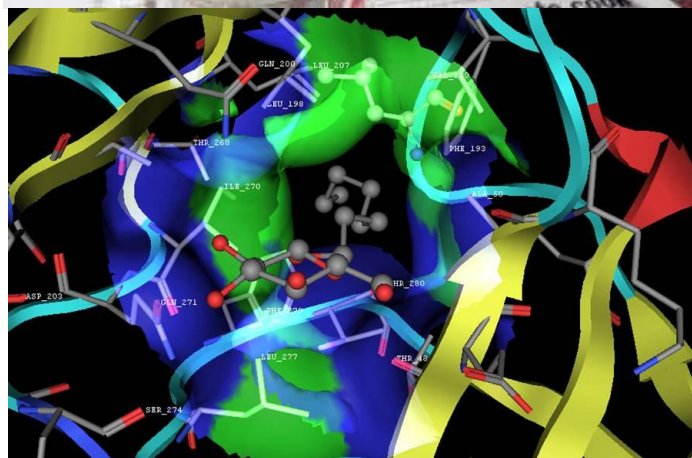


ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

(за студентите од Фармација на Универзитетот Гоце Делчев Штип)

-НЕРЕЦЕНЗИРАН МАТЕРИЈАЛ-

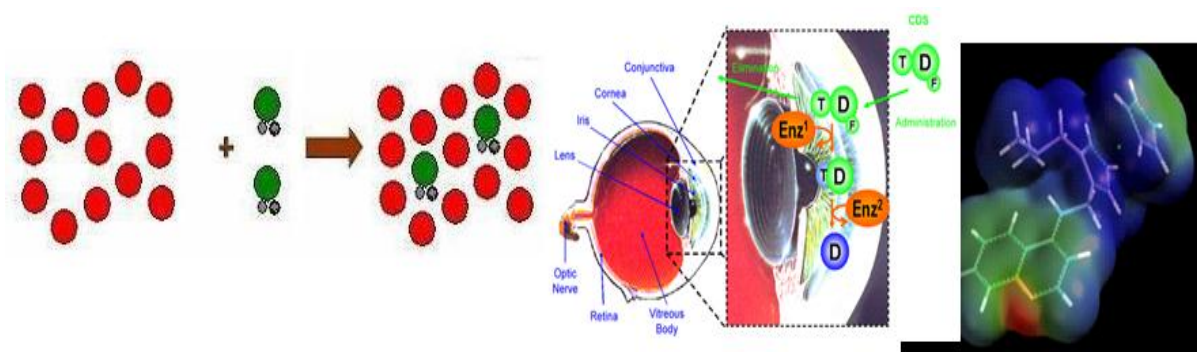


РУБИН ГУЛАБОСКИ

Вовед во ФИЗИЧКА ХЕМИЈА

-Што е предмет на изучување на физичката хемија?

1. Во прв план, физичката хемија ги проучува физичките својства на системите на макроскопско, но и на микроскопско (атомарно) ниво, како и силите помеѓу честичките од кои се составени системите
2. Физичката хемија ги проучува и **енергетските промени** што настануваат како взаемно дејство (интеракција) помеѓу честичките од даден систем
3. Ги проучува и хемиските реакции и факторите од кои зависат брзините на хемиските реакции
4. Предмет на проучување на физичката хемија се и импликациите на хемиските реакции во биолошките системи



СИСТЕМОТ што ние ќе го разгледуваме во рамките на овој курс ќе биде некој **ЛЕК (МЕДИКАМЕНТ)**. Проучувајќи ги физичките својства на тој медикамент ние ќе извлекуваме заклучоци за неговото дејство и неговите функции -Во принцип ќе бидеме заинтересирани за неколку Феномени поврани со лекот како на пример:

-како да го синтетизираме лекот

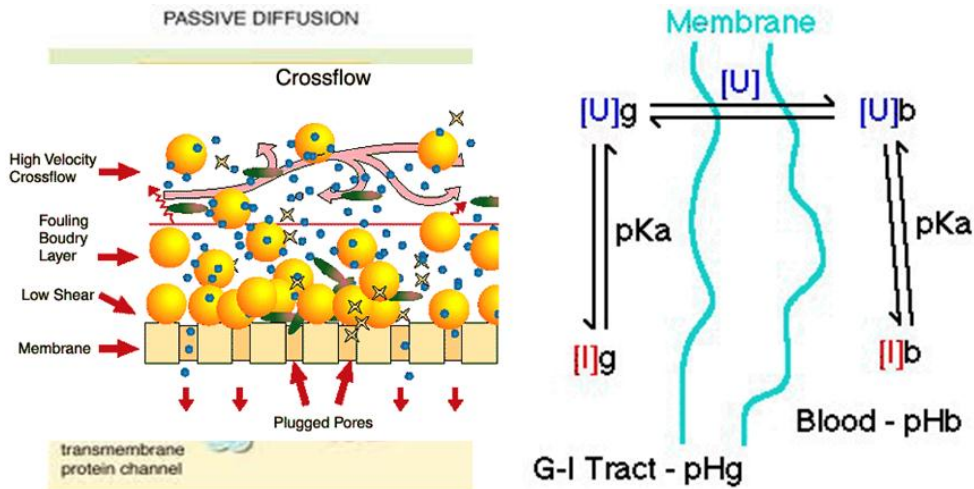
-дали лекот ќе биде ефикасен

-дали лекот ќе биде стабилен

-дали ќе може да стапува во реакции со дадени супстанции

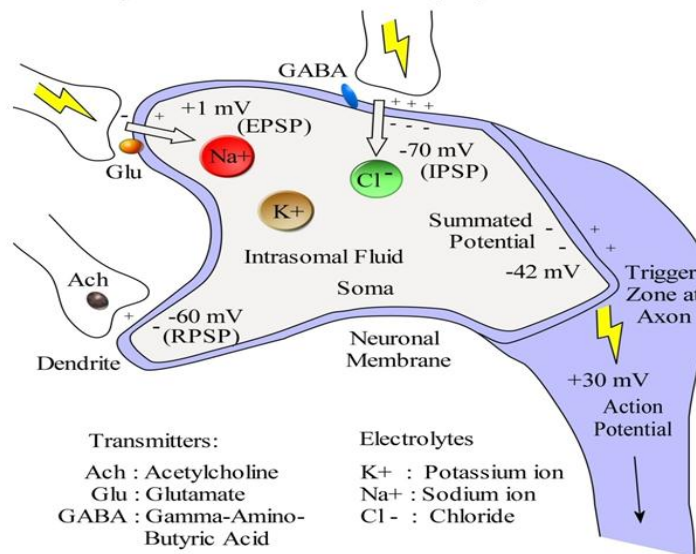
Ќе научиме да познаваме како од хемиската структура на лекот ќе зависат неговите својства.





Пример: што ќе се случува при администрација на лекот во организмот?

Figure 2. Summation of Postsynaptic Potentials



Или како доаѓа до трансфер на некој јонизиран лек преку мембраните,
 -кои се факторите што влијаат на неговиот трансфер,
 -како електрохемискиот потенцијал влијае на трансферот на лекот низ мембраните,
 - што е тоа мембрански потенцијал и сл.

Во секој случај, заинтересирани ќе бидеме за **ЕНЕРГЕТСКИТЕ ПРОМЕНИ** што се случуваат во системот (лекот) што го разгледуваме, затоа што тие енергетски промени се движечката сила за сите процеси.

1. Закони на термодинамиката & Апликации

Што е **термодинамика**, кои се принципите на термодинамиката, што е предмет на проучување на термодинамиката и зошто термодинамиката е важна за фармацијата?

Термодинамиката доаѓа од зборот ТЕРМО што значи ТОПЛИНА и dynamics што значи МОЌНОСТ.

What is Thermodynamics? Glenn Research Center

Thermodynamics is the study of the effects of work, heat, and energy on a system. Thermodynamics is only concerned with large scale observations.

Law of conservation of energy in mechanical and thermal processes

$Q = \Delta U$

Q	A	ΔU
-		0

$V = \text{const}$

环境 surroundings 无物质交换 封闭体系 closed system 能量交换 $\Delta U = Q + W$

Energy in (5 units) → Energy storage (1 unit) → Energy out (4 units)

FIGURE 1-2
Conservation of energy principle for the human body.

-**ТЕРМОДИНАМИКАТА** е дел од Физичката Хемија што ги **проучува** меѓусебните трансформации на топлината, работата и другите форми на енергија.

-**Термодинамиката** ги **изучува и енергетските ефекти** при физичките и хемиските промени;

Каде е скриена енергијата во живите системи?

Енергијата е „скриена“, главно во хемиските врски и во хемиските интеракции на соединенијата со околината.

-Живите системи ја добиваат енергијата главно преку енергетските материји од храната (јагленхидрати, масти, протеини).

-Овие соединенија преку серија од реакции во метаболизмот придонесуваат за синтезата на аденозин три фосфат/АТФ кој е главно енергетско соединение!!!

Figure J-9: Steps in Metabolism

Food → Breakdown to small subunits (by enzymes) → GLYCOLYSIS

GLYCOLYSIS branches into:
 - Sufficient amounts of O_2 → AEROBIC RESPIRATION (more ATP produced)
 - Insufficient amounts of O_2 → ANAEROBIC RESPIRATION (less ATP produced)

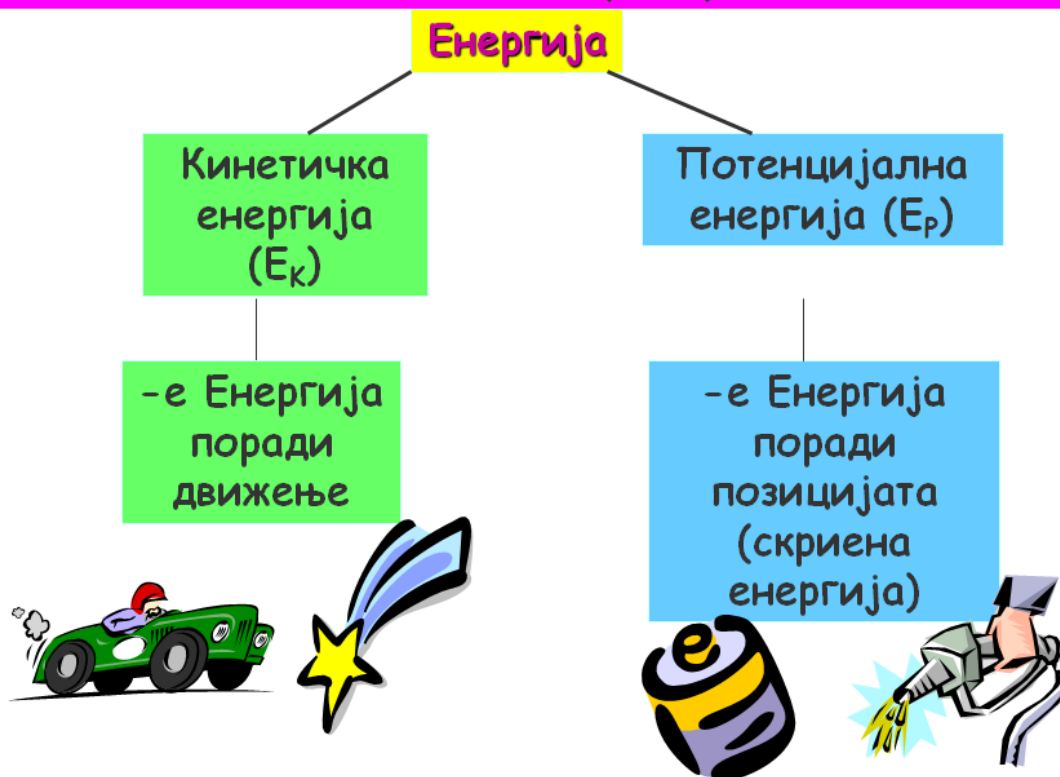
Both pathways lead to ATP → energy for the body

Chemical structures shown: H_2O , $NADH$, R , $C_6H_{12}O_6$, CO_2 , H^+

Diagram of a cell membrane showing transport proteins and ATP molecules.

Што е Енергија? (дефиниција)

-Капацитет на еден систем да врши работа



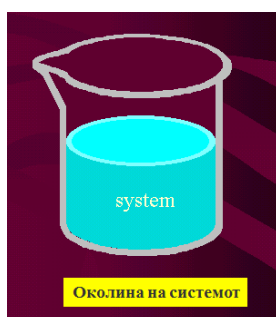
Дефиниции на некои термини во Физичката Хемија

Систем и Околина на системот

Многу често, во физичката хемија ќе го користиме терминот СИТЕМ.

Систем- е фиксиран објект што е предмет на набљудување. Системот е одделен од останатите делови со граници. Што ќе земеме за ситем во нашите експерименти е НАШ ИЗБОР. Границите на системот со околината може (но не мора) да бидат физички.

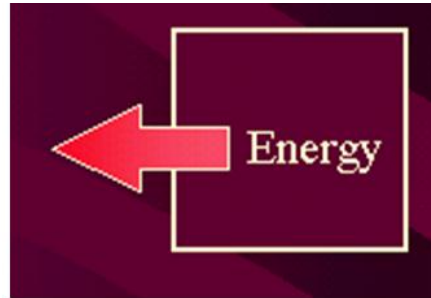
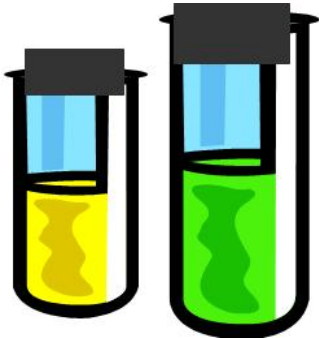
Околина на Системот-е делот што е надвор од границите на системот.



Пример за систем и околина на системот

Отворен Систем - е систем во кој се случува **размена и на маса и на енергија** помеѓу системот и околината.

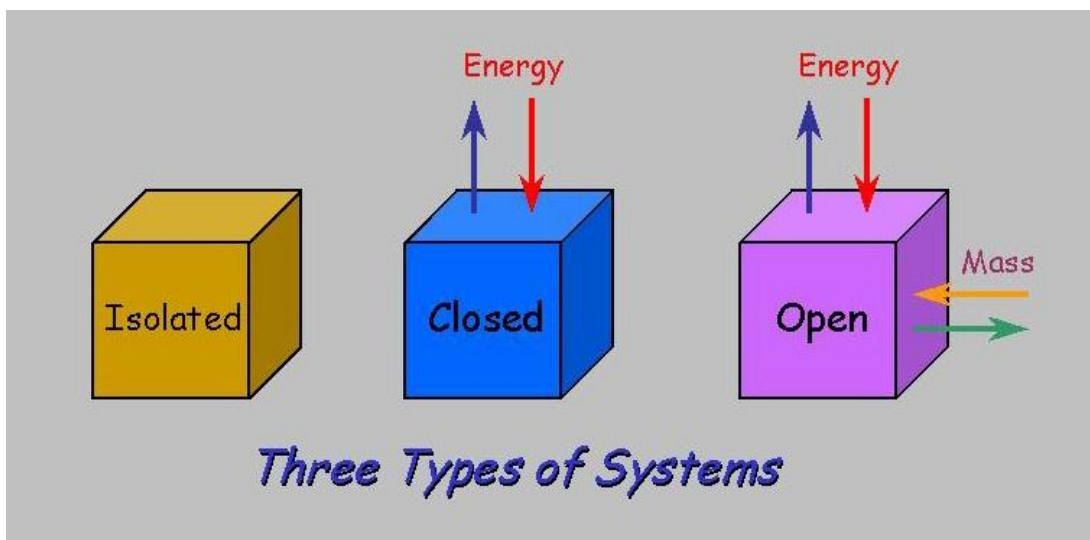
Затворен систем-е систем каде што **нема размена на маса**, но **има размена на енергија** помеѓу системот и околината.



Изолиран систем- кај изолираните системи **нема размена ниту на маса ниту на енергија** помеѓу системот и околината. понекогаш затворениот систем и неговата непосредна околина се сметаат за изолиран систем.



Пример за изолиран систем



Шематски приказ на отворен, затворен и изолиран систем

Својства на системите

Сите системи се опишуваат преку сет од физички величини (пример, притисок, температура, густина, волумен,...). Преку овие физички величини ние добиваме претстава каква е состојбата на даден систем.

-Така на пример, кога за систем го имаме човечкото тело, викаме дека телото на некој човек има висина од 180 см, маса од 85 кг, волумен од 1 метар кубен, надворешна температура од 37 С и сл. Или кога имаме некој раствор, викаме дека концентрацијата на растворената супстанца во тој раствор изнесува 5 mg/kg, густината на растворот изнесува 900 g/L, волуменот на растворот изнесува 200 mL ...

-Макроскопските мерливи величини што се употребуваат за да ја опишат термодинамичката состојба на системите се нарекуваат **термодинамички параметри на системите**.

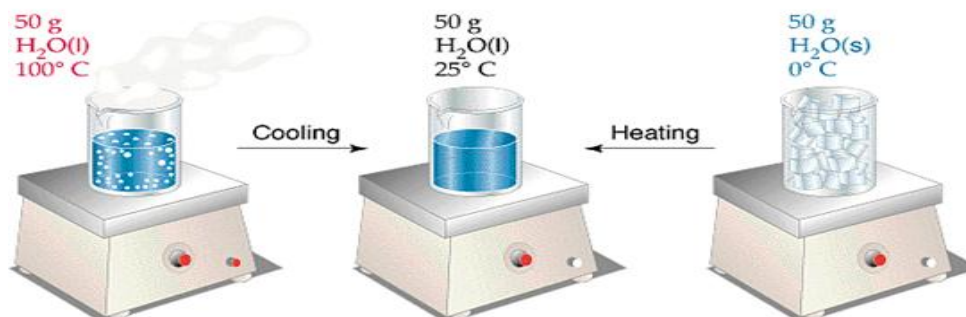
Овие својства што служат за опишување на состојбата на системите може да бидат **ЕКСТЕНЗИВНИ и ИНТЕНЗИВНИ**

- **Екстензивни параметри (својства) на системите**-бројната вредност кај овие параметри е зависна од бројот на единките на системот. Пр. Волуменот (V), масата, количеството супстанца и сл. Овие величини може да се сумираат (***тие се од адитивна природа, може да се собираат***)
- **Интензивни параметри (или интензивни својства)**- Бројните вредности на овие параметри зависат само од сопствениот карактер на системот, а не и од количеството на маса во системот). Пр. Температурата T, притисокот P.

Функции на состојбата на системите

Некои физички параметри (т.е. физички величини) што служат за опишување на состојбата на системите немаат ништо заедничко со историјата на системот, т.е. со тоа како состојбата на системот (по кој пат) се менувала. **Овие параметри зависат само од почетната и крајната состојба на системот** и не се зависни од промените што се случувале во системот. Ваквите физички параметри се наречени ***функции на состојбата на системите***.

На пример, **внатрешната енергија, температурата, концентрацијата, густината и притисокот** се ***функции на состојбата*** затоа што ја опишуваат ***квантитативно состојбата на рамнотежа во термодинамичкиот систем***. Спротивно, **механичката работа и топлината НЕ СЕ функции на состојбата** бидејќи тие го опишуваат преминот помеѓу рамнотежните состојби во системот



Експериментален пример за објаснување на функциите на состојбата на системите:

-Водата во садот во средината на горната слика има T од $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и може да биде формирана на разни начини; со топење и загревање на мраз (десно) или со ладење на пареа од вода (лево).

- Температурата на водата во средината на садот на собна температура би била иста како и таа на вода што би ја наполниле од чешма. Тоа значи дека состојбата на водата не зависи од патот по кој таа вода е добиена.

Затоа **температурата и притисокот се функции на состојбата на системот.**

Функциите на состојбата значи НЕ ЗАВИСАТ ОД ПАТОТ по кој системот преминал од една состојба А во друга дефинирана состојба В. Разликата помеѓу состојбите В и А останува непроменета.

Еве еден пример како тоа може да се објасни преку гравитационата потенцијална енергија.

- Замислете дека подигнувате еден камен тежок 10 kg на висина од 5 m во вертикална насока нагоре (на површината на која стоиме ќе и препишеме висина од 0 m). Со подигањето на овој камен на 5 m височина, ние ја зголемуваме неговата опотенцијална енергија за износ $mg\Delta h$, каде $\Delta h = 5\text{ m}$.

-Е сега да замислиме дека истиот тој камен прво ќе го подигнеме на височина од 1 метар над земјата, потоа ќе одиме 5 метри во десно, па пак ќе го подигнеме каменот за уште 1 метар, потоа ќе одиме на лево 2 m , па ќе го подигнеме каменот на висина од 7 m , потоа пак да одиме 1 метар во лево, и на крај да спуштиме каменот на висина од 5 метри. За колку се променила гравитационата потенцијална енергија на каменот во вториот случај?

-Секако, за иста вредност како и во првиот пример, кога каменот директно го подигнавме на височина од 5 метри т.е. $mg\Delta h$, каде Δh е пак на височина од 5 метри во однос на позицијата од каде што сме тргнале.

И во двата случаи ПОТЕНЦИЈАЛНАТА ЕНЕРГИЈА зависи САМО ОД ПОЧЕТНАТА И ОД КРАЈНАТА ПОЗИЦИЈА (т.е. Висина на која е подигнат каменот), а НЕ ЗАВИСИ од ПАТОТ по кој сме оделе. Тоа значи дека потенцијалната енергија е ФУНКЦИЈА НА СОСТОЈБАТА НА СИСТЕМОТ.

Спротивно на потенцијалната енергија, РАБОТАТА што сме ја извршиле во првиот и во вториот случај НЕ Е ИСТА и таа зависи од патот по кој сме го дигнале каменот на висина од 5 метри. Затоа велиме дека РАБОТАТА НЕ Е ФУНКЦИЈА НА СОСТОЈБАТА.

Топлина и работа

Топлина е Енергијата што може да се трансферира од еден систем кон неговата околина поради РАЗЛИКИТЕ ВО ТЕМПЕРАТУРИТЕ помеѓу системот и околината.

Q е симбол за физичката величина топлина.

Системот апсорбира топлина, $Q > 0$;

Системот дава топлина, $Q < 0$.

Запамти: Топлината влијае на брзината на движењето на молекулите присутни во системот

ЗАПАМТИ: ТОПЛИНАТА НЕ Е ТЕМПЕРАТУРА!!! Температурата е мерка за средната кинетичка енергија на молекулите во даден систем

Трансфер на топлина

Топлината е енергија што секогаш се пренесува од место со повисока кон место со пониска температура.

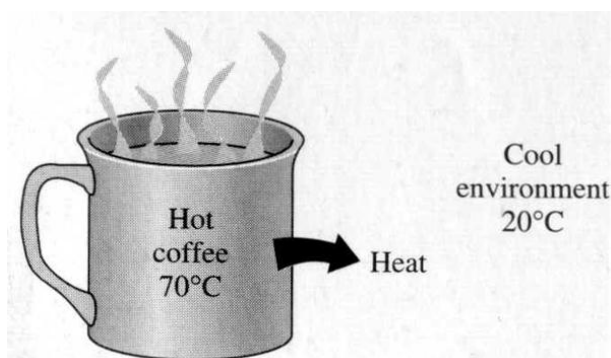


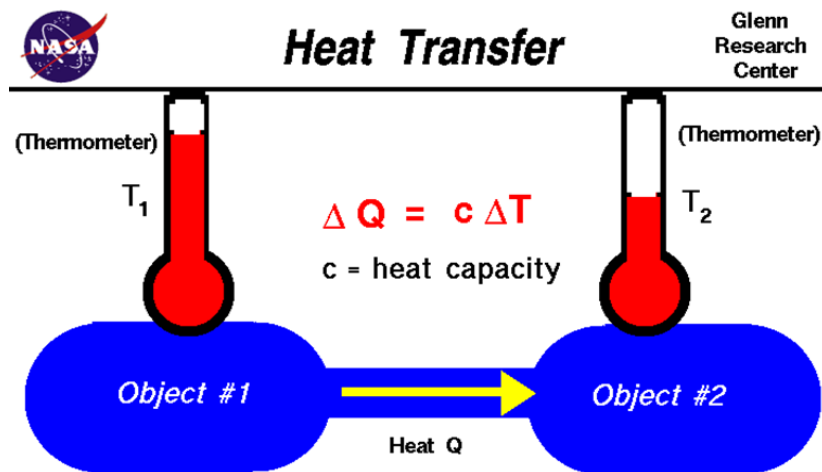
FIGURE 1-3

Heat flows in the direction of decreasing temperature.

Топлината „протекува,, во насока од место со повисока кон место со пониска температура

Количеството топлина што ќе биде пренесено од еден на друг објект зависи од **ТОПЛИНСКИОТ КАПАЦИТЕТ** на системот што прима и на системот што испушта топлина. Притоа, промените на температурата на објектите што разменуваат топлина ќе зависат од нивните **ТОПЛИНСКИ КАПАЦИТЕТИ**.

Топлински капацитет - е способност на системите за апсорбирање на топлината.



In the process of reaching thermodynamic equilibrium,
heat is transferred from the warmer object to the cooler object.
At thermodynamic equilibrium heat transfer is zero.

При хемиските реакции и при други физички процеси се разменува (се ослободува или се апсорбира) топлина. Она што ние можеме да го измериме не е количеството на разменетата топлина, туку **ПРОМЕНАТА НА ТЕМПЕРАТУРАТА** во системот или во Околината. Значи, за да ја квантифицираме количината на разменетата топлина, мора да најдеме релација што ќе ги поврзува топлината со промената на температурата. Константата на пропорционалност помеѓу разменетата топлина и темепратурата се нарекува **ТОПЛИНСКИ КАПАЦИТЕТ** на системот

$$\text{Топлински Капацитет (J/}^\circ\text{C)} = \frac{\text{разменета топлина (J)}}{\text{температура (}^\circ\text{C)}}$$

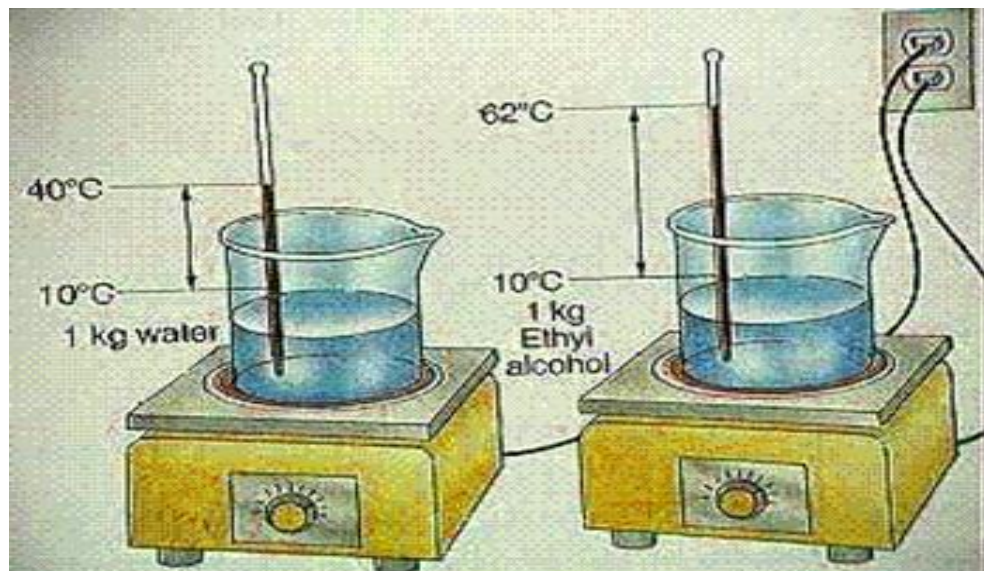
температура (°C)

Топлински капацитет се дефинира и како топлина што треба да му се доведе на некој систем за да неговата температура се зголеми за 1°C

- секако, топлината што треба да се доведе на некој систем за неговата температура се зголеми за 1°C зависи и од масата на тој систем. При помала маса, помала топлина треба да се доведе за да се забележи промена на температурата за 1°C и обратно

Специфичен топлински капацитет- c_p : е топлински капацитет на 1 грам од дадена супстанца, или тоа е мерка за количеството на топлина што треба да се донесе на единица маса од даден систем за да неговата температура се зголеми за 1 °C.

$c_p = dQ/(m \times dT)$. Специфичниот топлински капацитет има единици $J K^{-1} g^{-1}$



$$Q = m c \Delta T$$

Q = energy transferred (joules)

m = mass of water (grams)

c = specific heat capacity

ΔT = temperature change (K or °C)

© scienceaid.co.uk

Да земеме на пример еднаков волумен на две различни течности (пример по 1 килограм вода и етанол, како на сликата погоре). Притоа, почетната температура на двете течности да биде иста (10 C) и да почнеме да доведуваме иста количина на топлина кај двете течности. По 10тина минути, доколку ги измериме температурите на течностите, ќе видиме дека кај етанолот температурата пораснала од 10 на 62 C, додека кај водата температурата пораснала од 10 на 40 C. Тоа значи дека водата има поголем топлински капацитет од етанолот, односно водата има поголем капацитет да апсорбира топлина, а таа апсорбирана топлина да биде во голем дел амортизирана во меѓумолекулските сили на молекулите од водата и да не се рефлектира многу во промена на температурата на водата. Тоа ќе значи дека поголемиот топлински капацитет кај водата ќе резултира со помала промена на температурата при загревањето. ЗНАЧИ ПОГОЛЕМ ТОПЛИНСКИ КАПАЦИТЕТ=ПОМАЛА ПРОМЕНА НА ТЕМПЕРАТУРА ПРИ АПСОРБИРАЊЕ НА ТОПЛИНА (Т.Е. ПРИ ЗАГРЕВАЊЕ) И ОБРАТНО.

Големиот топлински капацитет на водата е од ОГРОМНО ЗНАЧЕЊЕ ЗА БИОЛОШКИТЕ СИСТЕМИ. Имено, крвта е фундаментална физиолошка течност, што по состав во најголем процент е вода. Процесите во живите организми се одвиваат со нормални брзини и во дадена насока при температури помеѓу 36 и 37 С. Доколку водата не би имала способност да ја амортизира апсорбираната енергија во вид на топлина, тогаш крвта многу брзо би се загревала во лето при високи надворешни температури (или би се ладела во зима при ниски надворешни температури), телесната температура би се зголемувала нагло во лето (или би опаѓала нагло во зима), а тоа би довело до пореметување на сите физиолошки процеси и до денатурација на голем број на ензими чија активност строго зависи од температурата.

Специфичен топлински капацитет на некои супстанции
 $[C_g (J K^{-1} g^{-1} \text{ or } J ^\circ C^{-1} g^{-1})]$

aluminium	$C_g = 0.90$	water	$C_g = 4.18$
carbon	$C_g = 0.72$	ethanol (ethyl alcohol)	$C_g = 2.44$
copper	$C_g = 0.39$	sulfuric acid (liquid)	$C_g = 1.42$
lead	$C_g = 0.13$	sodium chloride solid	$C_g = 0.85$
mercury	$C_g = 0.14$	potassium hydroxide solid	$C_g = 1.18$

Покрај специфичен топлински капацитет, постои и т.н. МОЛАРЕН ТОПЛИНСКИ КАПАЦИТЕТ.

Моларен топлински капацитет (се бележи со C_p) на дадена супстанца е **количина на топлина** потребна за да се зголеми температурата на **1 мол** од таа супстанца за **1°C** (или за 1 K). Единиците за моларен топлински капацитет се **$J ^\circ C^{-1} mol^{-1}$** или **$J K^{-1} mol^{-1}$**

Задача: Најди ја врската помеѓу специфичниот и моларниот топлински капацитет.

Зошто ни е потребно да го знаеме топлинскиот капацитет во Фармацијата?

-Преку овој параметар можеме да ги пресметуваме ЕНЕРГЕТСКИТЕ ВРЕДНОСТИ на голем број фармацевтски производи. Енергетската вредност на даден производ е параметар кој ни покажува дали при разложувањето на тој производ во организмот се ослободува големо или мало количество на енергија.

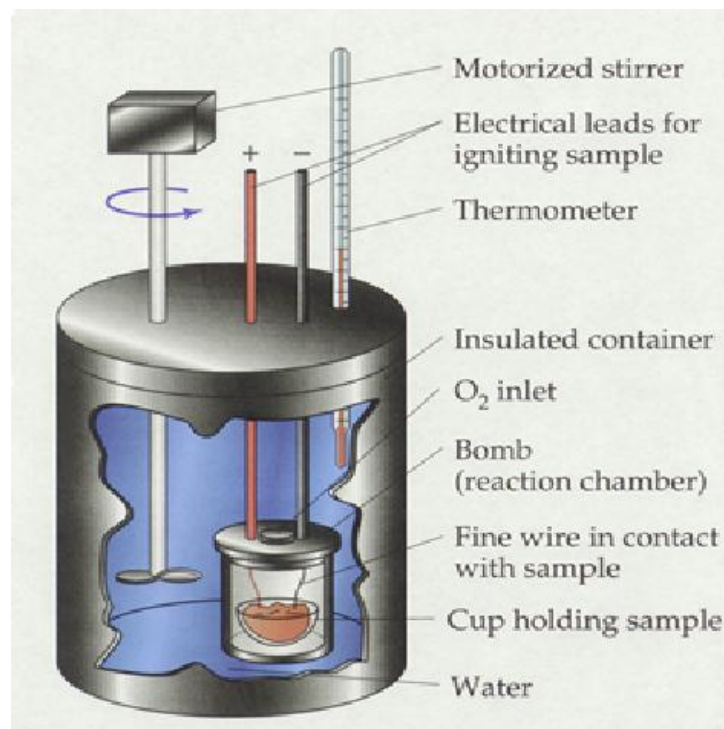
Пример: како ќе се пресметаат енергетските вредности на јаглехидратите?

- јаглехидратите се главни енергетски материи.
- Доколку знаеме колку енергија може да ни дадат, ќе може да знаеме дали можема да ги употребиме за некои цели или не.

На пример, енергијата што може да се ослободи од храната при нејзино согорување може да ни даде податоци за Енергетската вредност на таа храна (мастите, на пример, ослободуваат голема енергија при согорување).

- Енергијата (топлината) што се ослободува при согорување може да се измери со КАЛОРИМЕТАР.

Една т.н “калориметриска бомба” е прикажана на сликата подолу. Таа содржи вода во изолиран контејнер, мешалка, вентил, комора, греачи, & термометар



“Калориметриската бомба ” внатре е изградена од челик што е отпорен на притисокот на гасовите што се ослободуваат при реакцијата на согорување. Тоа значи дека волуменот на калориметарот е **КОНСТАНТЕН** и не е можно да се врши работа. Топлинскиот капацитет на калориметарот е еднаков на збир од топлинскиот капацитет на водата + топлинскиот капацитет на самиот калориметар со сите делови во него, т.е.

$$C_{\text{calorimeter}} = C_{\text{dry parts}} + C_{\text{H}_2\text{O}}$$

Ако го знаеме $C_{\text{calorimeter}}$ и ако ја измериме ΔT , можеме да ја определиме промената на топлината во калориметарот што се случила како резултат на реакцијата на согорување на некој органски примерок или храна

$$\Delta Q = C(\text{calorimeter}) \times \Delta T$$

РАБОТА

-Секоја трансформација на енергијата помеѓу системот и околината, со исклучок на преносот на топлина, се вика работа.

- W е симбол за физичката величина работа.
- Кога системот дава работа на околината, $W < 0$;
- Кога околината дава работа на системот, $W > 0$.
- Обата параметри Q и W НЕ СЕ ФУНКЦИИ НА СОСТОЈБАТА на системите, бидејќи нивните вредности зависат од начинот на кој се извршени промените во системот што се разгледува
- **РАБОТАТА** е трансфер на енергија што се случува кога системот се движи во спротивна насока од некоја надворешна сила
- Пример: моторот на возилата: бензинот согорува & се произведуваат гасови кои го туркаат клипот од цилиндерот во кој се врши согорување и така пренесуваат енергија до тркалата на колата/колата се движи.

- Важна форма на работата е **РАБОТАТА ПОРАДИ ЕКСПАНЗИЈА** т.е. Работата што се случува кога се менува волуменот на системот и се врши работа во спротивна насока на некоја надворешна сила

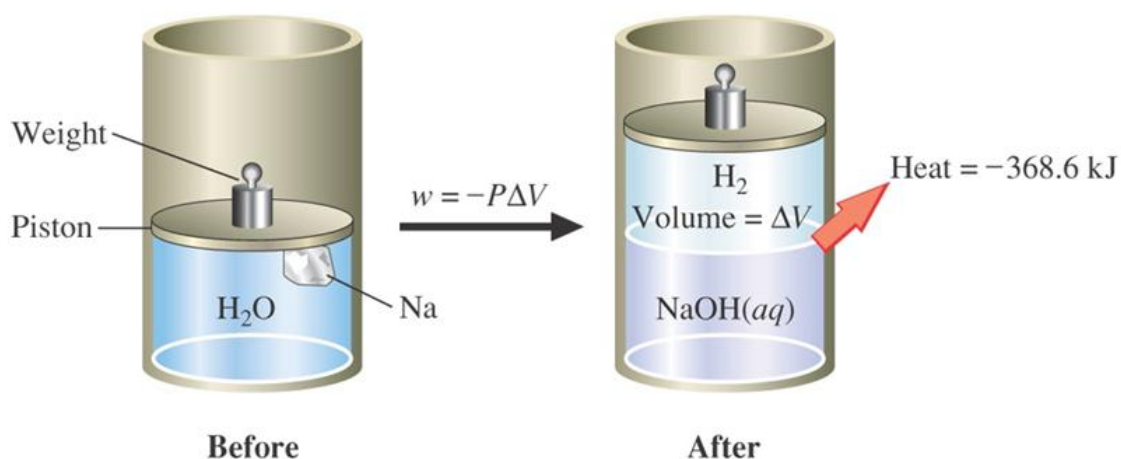
Пример. Работата што ја извршуваат загреаните гасови во моторните возила кои го туркаат клипот наназад

Во систем што не може да се експандира, не може да има и работа т.е. ($w = 0$), па следи дека

$$\Delta U = q + w$$

кога $w = 0$, $\Delta U = q$ (при константен волумен)

Работа поради експанзија (притисок волумен или PV работа)-е најчест тип на работа што ја вршат гасовите.



ПРВ ПРИНЦИП НА ТЕРМОДИНАМИКАТА

Што е термодинамика и што е предмет на изучување на термодинамиката?

-Термодинамиката е област од физичката хемија чиј објект на разгледување се енергетските промени при хемиските реакции. - Термодинамиката ни дава податоци и дали една реакција ќе биде евожно да се одвива или не.

-Термодинамиката се базира на три основни принципи-прв, втор и трет принцип на термодинамиката

-Првиот принцип на термодинамиката се однесува на еквивалентноста на топлината и работата-

Енергијата се изразува во Џаули (J) или калории (cal): Фактор на конверзија:

- 1 cal=4.1840 J
- **Закон за конзервација на енергијата-е основа на Првиот принцип на термодинамиката:**

-Во природата, секоја супстанца поседува енергија, која енергија се појавува во различни форми. Енергијата може да премине од една во друга форма, но при овие промени ВКУПНАТА ЕНЕРГИЈА останува непроменета.

- **Термодинамичка енергија (Внатрешна Енергија) на Системите- е СУМАТА од целата енергија на еден систем. Тука спаѓаат енергиите како резултат на движење на молекулите, и внатрешната енергија на молекулите (енергијата на јадрата и сл).**
- Внатрешната енергија Е ФУНКЦИЈА на СОСТОЈБАТА. У е симбол за внатрешна енергија. Апсолутната вредност на внатрешната енергија НЕ Е ПОЗНАТ. Можеме да ја дознаеме (пресметаме) само ПРОМЕНАТА на внатрешната енергија во текот на еден процес.

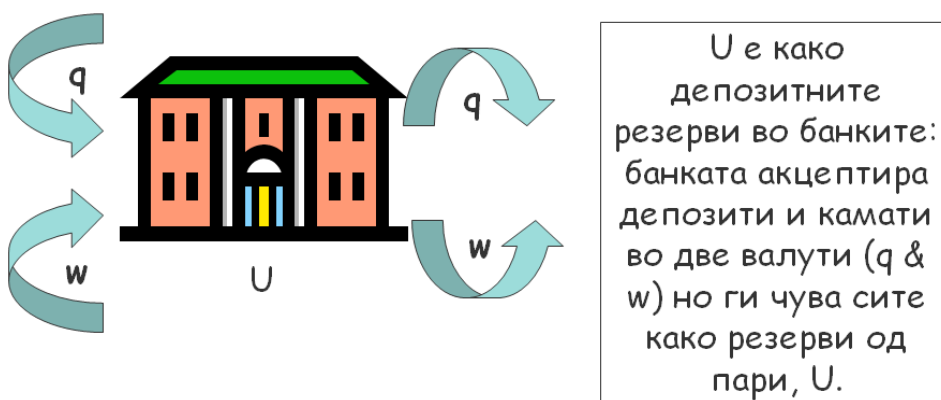
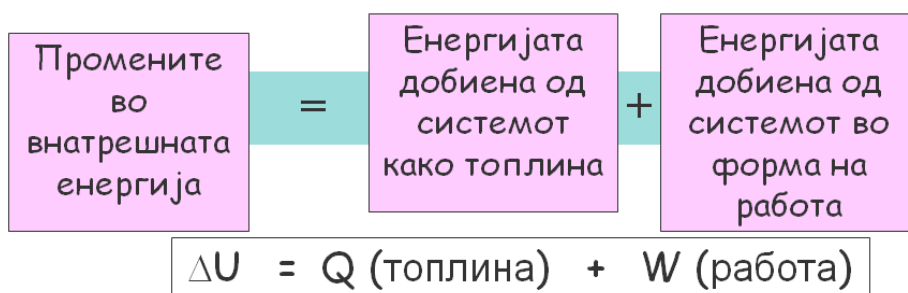
- Внатрешната енергија на еден систем се променува кога ЕНЕРГИЈА ќе влезе или ќе излезе од системот $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$

Математичка форма на првиот принцип на термодинамиката:

$$\Delta U = Q + W \quad dU = \delta Q + \delta W \text{ –или изразено со зборови:}$$

промената на внатрешната енергија во даден систем е еднаква на сумата од промената на количеството топлина во системот, и работата што е доведена (или извршена од системот).

- Законите за трансформација и конзервација на енергијата имаат примена во подачјата од областа на топлинските феномени: првиот закон на термодинамиката покажува дека енергијата, топлината и работата може меѓусебно да си влијаат, т.е. тие се меѓусебно зависни.



Последици (дефиниции) на Првиот Принцип на термодинамиката:

-Енергијата не може ниту да биде создадена ниту да биде уништена.

- Вкупната енергија во Универзумот е константна.
- Енергијата може да биде претворена од една во друга форма, да биде трансферирана од системот кон околината и обратно

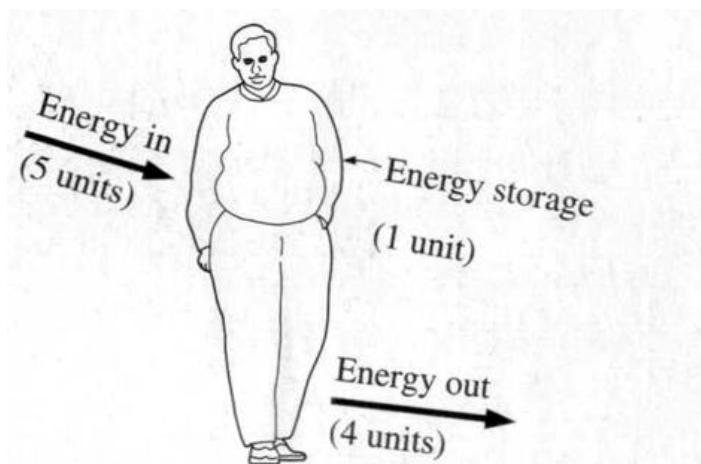
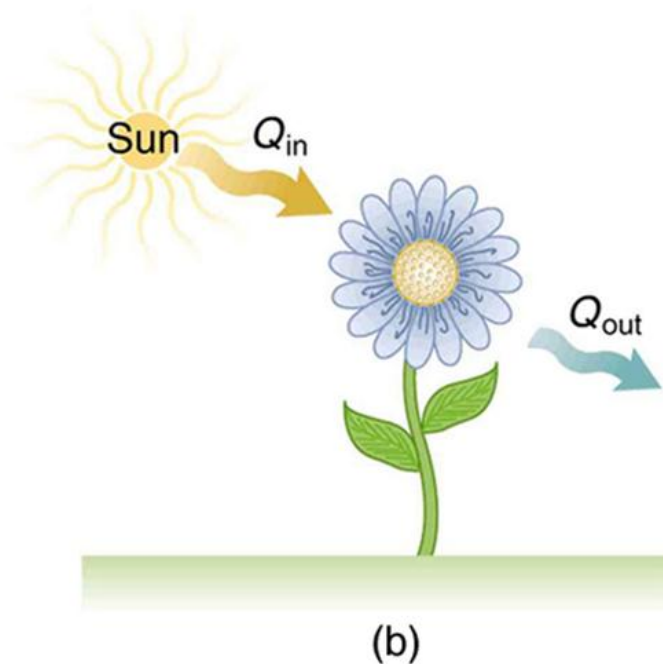
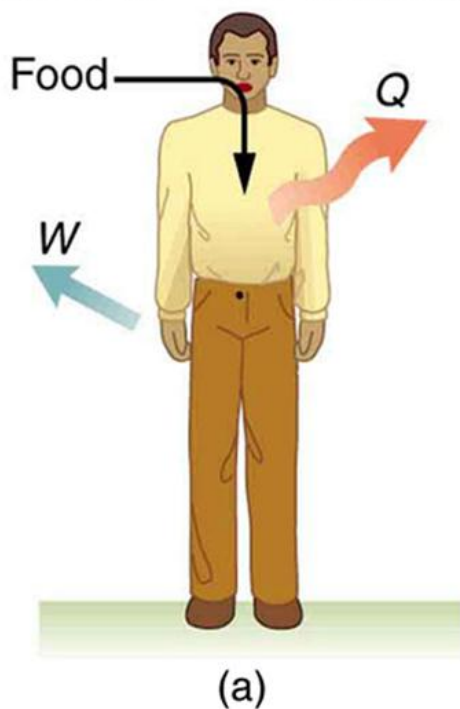


FIGURE 1–2

Conservation of energy principle for the human body.

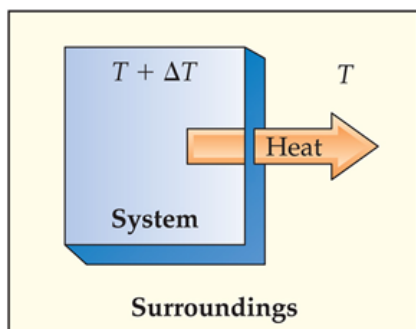
$$\Delta U = Q - W + \text{food energy}$$

$$\Delta U = \text{stored food energy}$$

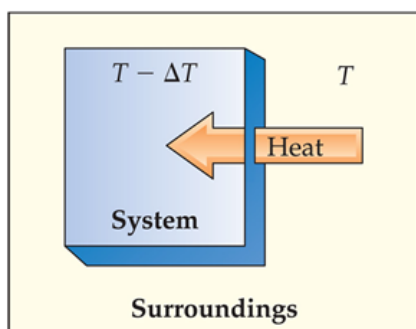


Дефиниција на некои процеси во физичката хемија

А. Реверзибилни процеси

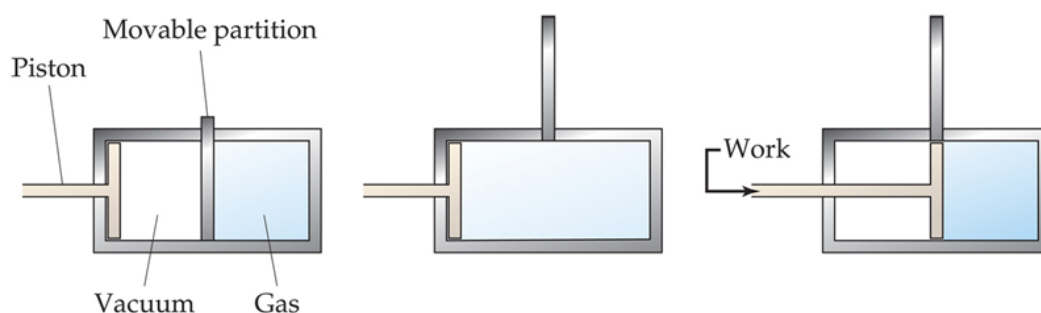


Кај реверзибилните процеси, промените во системот што го разгледуваме се такви што и најмала промена во обратна насока може да ги врати системот и околината во првобитната состојба.



Кај реверзибилните процеси, промените се **БЕСКРАЈНО МАЛИ**

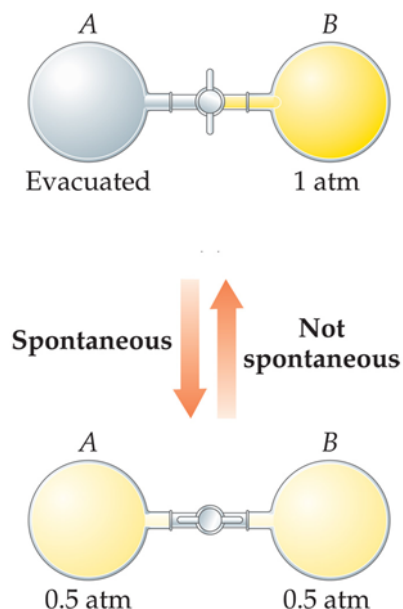
Б. Иреверзибилни процеси



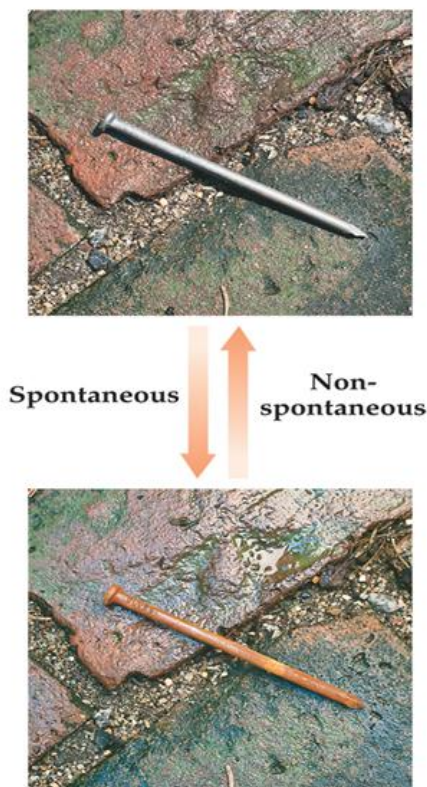
- Кај иреверзибилните процеси **НЕ Е МОЖНО** да се дојде во првобитната состојба со менување на насоката на промената во системот.
- Сите **СПОНТАНИ** процеси се **иреверзибилни**.
- Сите **РЕАЛНИ** процеси се **иреверзибилни**.

Спонтани процеси

- Спонтани процеси се оние што може да се одвиваат без да се врши дејство однадвор.
- Гасот од балонот *B* спонтано ќе премине во балонот *A*, меѓутоа кога веќе ќе имаме гас и во двата балони, тој нема спонтано да дојде се сепарира од едниот балон и да се испразни од другиот балон, т.е. нема да се постигне првобитната положба.



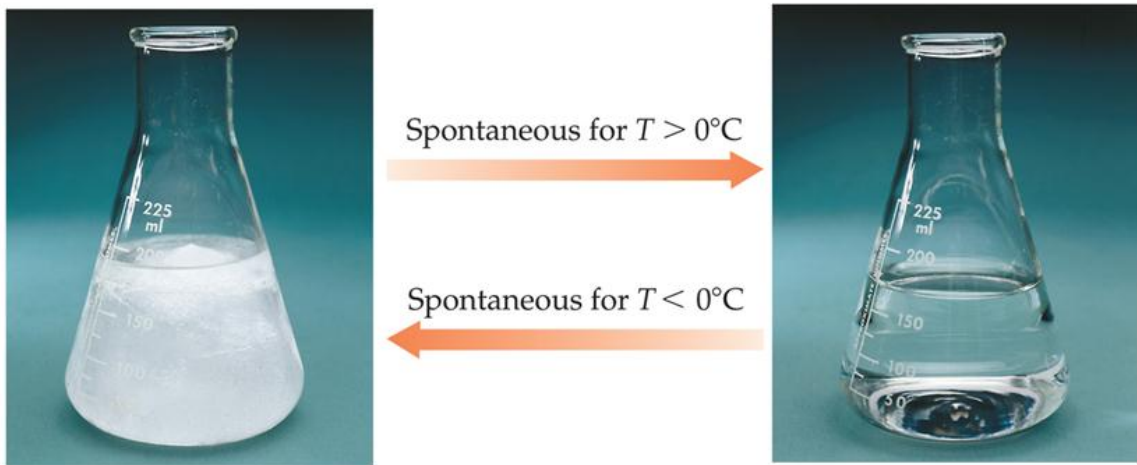
Спонтани процеси



процесите што се спонтани во една насока, не се спонтани во обратната насока.

Спонтаност на процесите

- Процесите што се спонтани на една температура, може да бидат неспонтани на друга температура.
- На температура над 0°C спонтан е процесот на топење на мразот.
- На температури под 0°C спонтан е обратниот процес.



Дефиниции за некои термодинамички процеси

Изотермни процеси

За време на целиот процес, крајната температура во системот е еднаква со почетната, и таа е еднаква на температурата на околината.

Изобарни процеси

За време на целиот процес, крајниот притисок во системот е еднаков со почетниот, и тој е еднаков на притисокот на околината.

Изохорни процеси-за време на процесот, волуменот на системот не се менува.

Адијабатски процес-За време на процесот, нема размена на топлина помеѓу системот и околината.

Циклични процеси-Процесот во системот се враќа назад во почетната состојба, поминувајќи во меѓувреме низ неколку меѓусостојби.

Термохемија

Термохемијата е област од Физичката Хемија што ги проучува топлинските Ефекти при хемиските реакции:

За изобарен топлински процес (при константен притисок) важи следната релација:

$$Q_p = \Delta H$$

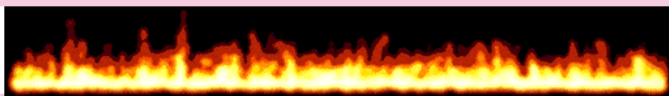
т.е. разменетото количество топлина меѓу системот и околината е еднакво на промената на енталпијата

За изометриски топлински ефект (при константен волумен) важи:

$$Q_v = \Delta U$$

Најголем број од хемиските реакции се одвиваат при константен притисок, па поради тоа промените во разменетата количина на топлина се еквивалентни на промената на енталпијата.

1.4 ЕНТАЛПИЈА



За посоодветна употреба на термините и дефинициите за топлината во системи во кои притисокот е константен, се дефинира нова функција на состојбата H :

Енталпија (H) ~ содржина на топлина (Q) при константен P (во хемиските и биолошките системи, обично имаме константен притисок)

$$H = U + pV$$

Од Прв принцип на термодинамика

ако $p = \text{const}$

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

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

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

при константен притисок, системот не врши дополнителна работа, така што промените во енталпијата се еднакви на изобарниот топлински ефект Q_p .

Запамти: Енталпија (H) ~ содржина на топлина (Q) при константен притисок

Термохемиска Терминологија

Егзотермна реакција е реакција при која се ГУБИ енергија од системот т.е. Енергија од системот се предава на околината ($\Delta H < 0$)

Ендотермна реакција е реакција при која системот АПСОРБИРА енергија од околината ($\Delta H > 0$)

Хемиска Енергија е енергија поврзана со дадена хемиска реакција

Да ја видиме промената на енталпијата кај некои општи физички процеси

Запамти: Енталпија (H) ~ содржина на топлина (Q)
при константен притисок

Да ја видиме промената на енталпијата кај некои
општи физички процеси



Ова е **топлина на испарување** $\Delta H_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ/mol}$

Што ќе се случува со обратниот процес
на кондензација на водената пара во течна вода?



$\Delta H = \ominus 44 \text{ kJ/mol}$, процесот е егзотермен

Егзотермен процес: процес (е.г. Хемиска реакција) при кој се ослободува топлина од системот кон околината.

Ослободувањето на топлина од системот всушност значи намалување на енталпијата.
Значи кај егзотермните процеси важи: $\Delta H < 0$ (при константен притисок)

Горењето на горивата е егзотермен процес. **Дишењето** исто така е Егзотермен процес.



Ендотермни процеси: процеси (пр. Хемиска реакција) при кои системот апсорбира топлина од околината.

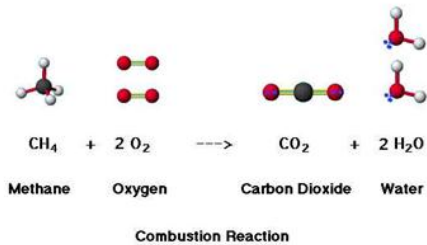
Апсобирањето на топлина однадвор значи дека енталпијата во нашиот систем се зголемила

За Ендотермен процес важи: $\Delta H > 0$ (при константен P)

Фотосинтезата е ендотермен процес (потребна е апсорпција на енергија однадвор т.е. Од Сонцето за да таа се одвива).



Фотосинтезата е ендотермен процес



Егзотермни процеси

Ендотермни процеси

Испарување

При процесите на испарување, потребно е **ОДНАДВОР** да се доведе енергија на системот со цел да се надминат меѓумолекулските сили што ги држат заедно молекулите

- **ИСПАРУВАЊЕТО** е *ендотермен процес* (ΔH е позитивна)

Топење

Енергија треба да се доведе на цврстото тело со цел неговите молекули да вибрираат побрзо при што како краен ефект доаѓа до топење на цврстото тело

- **ТОПЕЊЕТО** е *ендотермен процес* (ΔH е позитивна)

Смрзнување

Течноста испушта енергија при што молекулите преминуваат во пониски енергетски нивоа и се формираат помалку подвижни кристални структури

- **СМРЗНУВАЊЕТО** е *егзотермен процес* (ΔH негативна)
(ние ослободуваме топлина од водата кога правиме мраз во фрижидерите)

Термохемиски равенки

- Равенките во кои се прикажани хемиските реакции заедно со топлинските ефекти при тие хемиски реакции се наречени **Термохемиски Равенки**. Со нив може да се манипулира како и со обичните математички равенки, да се множат да се собираат и одземаат.
- *Во овие равенки, треба секогаш јасно да се нагласи фазата (цврста, течна или гасовита) во која се наоѓаат супстанците, температурата, притисокот.* Така на пример, за гасна состојба треба да се нагласи.



$$\Delta_r H_m^\$ (298.15 \text{ K}) = -51.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Термохемиски Равенки-значење на ознаките

$\Delta_r H_m^\$ (298.15 \text{ K})$

- Δ означува промена на H
- $\$$ е ознака за продукт и реактант што се во стандардна состојба
- r означува реакција
- m стои да значи 1 mol
- K е ознака за темепратурата на реакцијата

Вредности за Стандардна состојба на притисокот и Температурата:

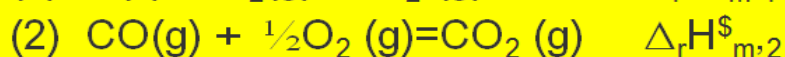
Се употребуваат овие стандардни состојби за притисок:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101.325 \text{ kPa}$$

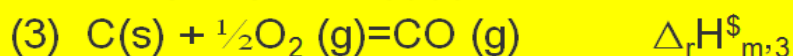
За стандардна температура обично се зема 298 K (25 °C) што одговара на собна температура

Hess'-ов Закон

- Термохемискиот ефект во една хемиска реакција е поврзан само со почетната и крајната состојба на системот. Термохемискиот ефект не зависи од патот по кој се одвивала хемиската реакција во системот.
- Пример, колкава ќе биде вредноста на енталпијата за реакцијата на добивање на CO(g) од C(s) и $\frac{1}{2}$ O₂(g)?
- Притоа, познати од литература се енталпиите на следните реакции



Сега, ако се направи разлика (1)-(2) се добива БАРАНАТА термохемиска р-ка (3)



ПРЕСМЕТУВАЊЕ НА ЕНТАЛПИИТЕ НА ХЕМИСКИТЕ РЕАКЦИИ

$$\Delta H_{\text{реакција}} = \sum n \Delta H_{\text{f,продукти}}^{\circ} - \sum n \Delta H_{\text{f,реактанти}}^{\circ}$$

каде n е број на молови

Пример за пресметување на енталпија на хемиски реакции:

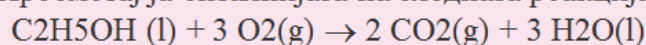
Стандардните МОЛАРНИ ЕНТАЛПИИ на формирање на следните соединенија од ПОЕДИНЕЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ се познати и тие изнесуваат:

за $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ -228 kJ/mol ;

за CO_2 -394 kJ/mol ,

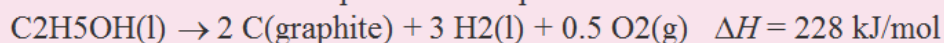
за $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ -286 kJ/mol .

Пресметај ја енталпијата на следната реакција,

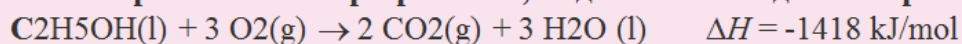


Решение

Од дефиницијата за Енталпија на Формирање, можеме да ги напишеме следните термохемиски равенки.



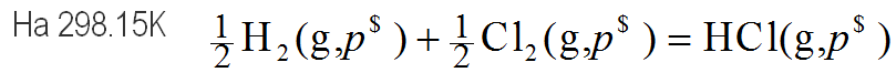
Со собирање на сите три равенки, го добиваме следниот израз



Некои термохемиски термини

стандардна моларна енталпија на формирање: при стандарден притисок и температура, промените на енталпијата на 1 mol на супстанца што е во стандардна состојба која е синтетизирана од поединечните елементи се нарекува стандардна моларна енталпија на формирање.

$\Delta_f H_m^{\circ}$ (супстанца, фаза, температура)

Моларна енталпија на формирање на соединение:

Енталпијата на оваа реакција е:

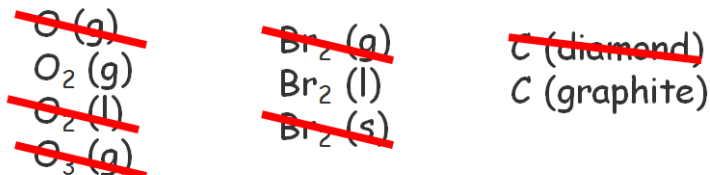
$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ова е воедно и стандардната моларна енталпија на формирање на HCl (g) (по дефиниција стандардните моларни енталпии на чистите елементи се 0):

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{HCl}, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

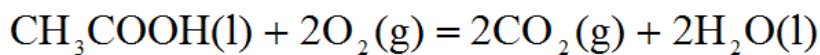
Стандардни услови и стандардни состојби

- Температура од 25°C или 298K
- Притисок од 101 325 Pa
- Елементот во неговата стабилна состојба

**Стандардна моларна енталпија на согорување:**

Примери за енталпија на согорување

При 298.15K и стандарден притисок:

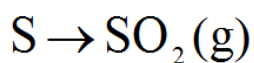


$$\Delta_r H_m^\ominus = -870.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Значи $\Delta_c H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{COOH}, 298.15 \text{ K}) = -870.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Според дефиницијата, стандардната моларна енталпија на согорување **на продуктите при органските согорувања т.е.** $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ е нула.

- $\Delta_c H_m^\ominus$ (супстанца, фаза, T). “с”: combustion-согорување.
- Топлинскиот ефект при стандарден притисок и T, добиен со согорување на 1 mol од некоја органска супстанца кога е оксидиран (согорен) до некој краен продукт се нарекува стандардна моларна енталпија на согорување $\Delta_c H_m^\ominus$.



Точно или грешно?

- (a) Затворените системи не може да стапат во интеркација со околината.
- (b) Густината е интензивна величина.
- (c) Атлантскиот океан е затворен систем.
- Д) Односот од две екстензивни величини е **СЕКОГАШ ИНТЕНЗИВНА** величина (покажи со пример!!!)

2. 6 Точно или грешно?

- (a) Физичките величини H , U , PV , ΔH , сите имаат исти единици.
- (b) ΔH е дефинирана при константен притисок.
- (c) При константен волумен, за процес што се одвива во затворен систем важи равенката, $\Delta H = \Delta U$.

Втор Принцип на Термодинамиката: Ентропија, Енталпија, Гибсова Слободна Енергија, Спонтаност на Процесите

А. Термодинамика и Ентропија

Да запамтите: Сите процеси во Универзумот се одвиваат поради разлика во енергијата помеѓу два соседни системи или помеѓу даден систем и неговата околина.

Дефиницијата за првиот принцип на термодинамиката беше дека: Енергијата не може да биде уништена. Таа само може да биде претворена од еден во друг облик.”

Првиот принцип на термодинамиката во суштина е принцип за конзервација на енергијата. Првиот принцип на Термодинамиката не кажува ништо околу насоката во која се трансферира енергијата.

Прв принцип на Термодинамиката-преку овој принцип добиваме податоци за топлинските ефекти во еден систем

- **ДА СЕ ПОТСЕТИМЕ;** Првиот принцип на термодинамиката беше даден во форма каде вкупната ВНАТРЕШНА енергија ΔU во еден систем е дефинирана како:

$$\Delta U = Q - w \quad (1)$$

каде Q = топлината разменета во текот на процесот а w = работа извршена од страна на системот, или работа доведена во системот

- Работата може да биде електрична или најчесто *притисок-волумен работа*
- **Работа** = сила F што дејствува на некое растојание d : $w = -d \times F$
 - За време на хемиските реакции, најчесто доаѓа до експанзија на гасови против некој притисок. Притисокот, пак, е дефиниран како сила на единица површина т.е.

$$P = \frac{F}{A}$$

Ако од овој израз ја изразиме силата F , добиваме

$$F = P \times A$$

- Изразот за работа се добива со замена на $F=P \times A$ во $w = -d \times F$:
 $w = -d \times F = -d \times (P \times A)$, а бидејќи $d \times A$ (површина \times должина = волумен)
 $w = -P \Delta V$.
- Ако последната равенка за w го замениме во равенката број (1), тогаш се добива изразот за Првиот закон на термодинамика во форма $U = Q - P \Delta V$.

Енергија и Енталпија

Да се потсетиме на изразите од првиот принцип на термодинамиката.

-Во првиот принцип на Термодинамиката важи релацијата: $Q = \Delta U + P\Delta V$ за зависноста помеѓу топлината (Q), промената на внатрешната енергија (ΔU) и работата што е извршена од страна на системот (ако системот е гас и ако може да се шири и компресира, тогаш работата на тој гас е дадена со изразот $P\Delta V$):

$$Q = \Delta U + P\Delta V$$

-Меѓутоа, ако во процесот што го разгледуваме не доаѓа до промена на волуменот, тогаш горниот израз се сведува на $Q_V = \Delta U$.

-При константен притисок важи релацијата: $Q_P = \Delta U + P\Delta V$.

Да се потсетиме како беше дефинирана енталпија:

- Енталпија: Топлината разменета при константен притисок помеѓу системот и околината се нарекува Енталпија и таа е дефинирана со изразот:

$$H = U + PV$$

- При константен притисок, промената на енталпијата е дадена со изразот:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = Q_P$$

- Обично, ΔH и ΔU се многу блиски по вредност. Пример, при согорување на пропанот, $\Delta U = -2043 \text{ kJ}$, $\Delta H = -2041 \text{ kJ}$ а $w = -P\Delta V = -2 \text{ kJ}$.

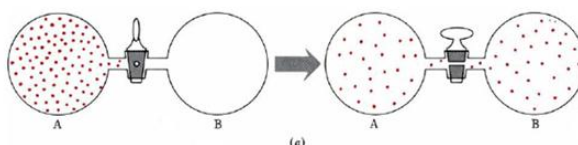
-Бидејќи термот на работата извршена при хемиските реакции е мнооогу мал, се смета дека енталпијата е еквивалентна со разменетата топлина помеѓу системот и околината при одвивањето на дадена хемиска реакција.

Значи *топлинските ефекти при хемиските реакции се предмет на изучување на првиот принцип на термодинамиката.*

Вториот принцип на Термодинамиката ја покажува преферираната (или природната) насока на трансферот на енергија, н -Вториот принцип на термодинамиката ни дава информации и дали даден процес ќе се случи или не

-Преку Вториот Принцип добиваме информација за **СПОНТАНОСТА НА ПРОЦЕСИТЕ**. Дали еден процес ќе биде спонтан или не (во дадена насока) во голема мера (но не целосно) зависи од промената на ЕНТРОПИЈАТА ВО СИСТЕМОТ.

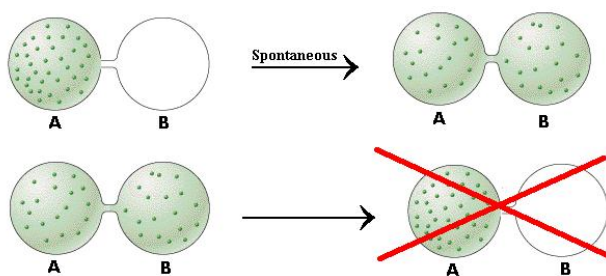
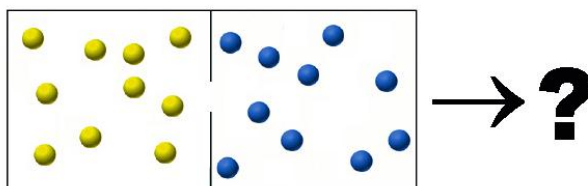
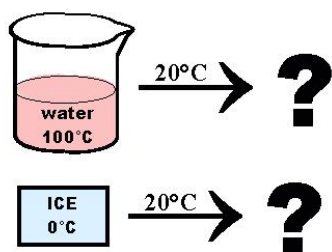
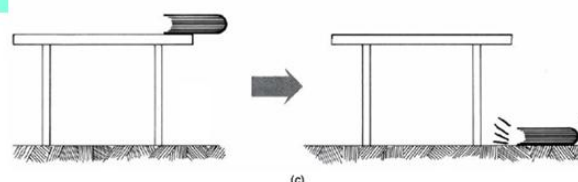
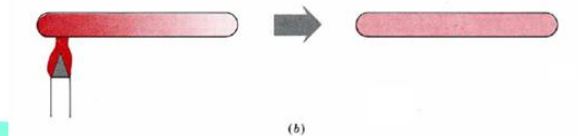
Привиден критериум за спонтаност на процесите е



$$\Delta S = S_{products} - S_{reactants} > 0$$

ΔS -е промена на ентропијата

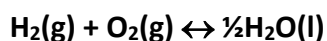
Подоцна ќе го разгледаме значењето на овој критериум за спонтаност на процесите е



Примери за спонтани или неспонтани процеси

Спонтани процеси: се оние што се одвиваат без употреба на надворешно влијание. Не мора тие процеси да бидат брзи, може да бидат и релативно спори овие процеси.

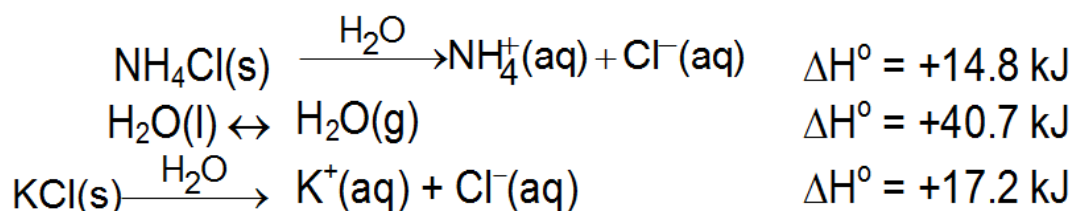
пример: горењето на водород во присуство на кислород е спонтан процес; меѓутоа, разградувањето на водата НЕ Е спонтан процес.



Наша цел е: Да ги утврдиме неопходните КРИТЕРИУМИ за да се предвиди спонтаноста на даден процес.

Енталпија, Ентропија и Спонтаност на Процесите

Првично се сметало дека НЕГАТИВНА ВРЕДНОСТ за реакционата енталпија бил главен критериум за спонтаност на реакциите, бидејќи најголем дел од реакциите со негативна вредност за ΔH (*егзотермните процеси*) се спонтани. Сепак, имало и исклучоци од овие правила, како следните примери:



Обратната реакција од спонтаната реакција не е спонтана. Реакцијата може да биде спонтана САМО во една насока.

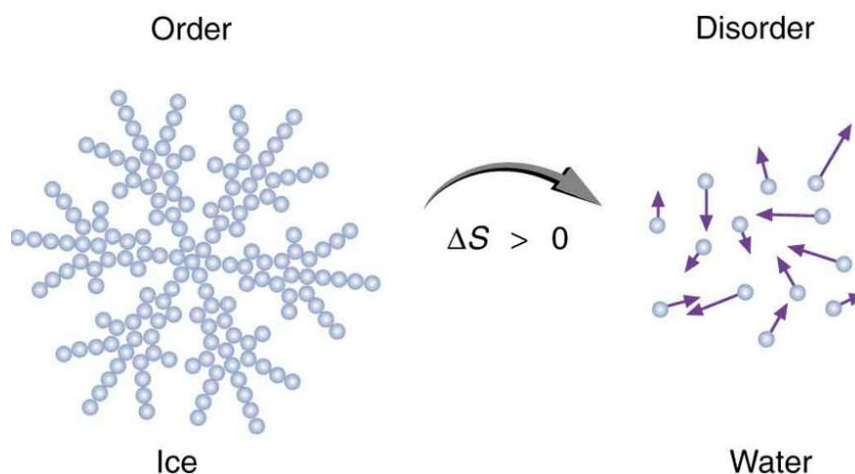
Тесно поврзана величина со спонтаноста на процесите е ЕНТРОПИЈАТА

- ЕНТРОПИЈА: е термодинамичка величина што е МЕРКА за СТЕПЕНОТ НА НЕРЕД во системите.
- Сите промени во еден систем се случуваат на начин на кој НЕРЕДОТ во системите се зголемува (ДЕФИНИЦИЈА за Втор принцип на термодинамиката).

$$\Delta S_{\text{total}} = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}}$$

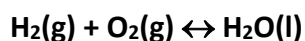
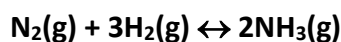
$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0.$$

- ΔS_{sys} може да биде понекогаш и негативна, но многу ретко
- ΔS_{sys} е *позитивна* при премин од систем со поголем ред кон ситуација со поголем хаос, а *негативна* за *обратниот процес*



Ентропијата секогаш се зголемува кога се оди од состојба на поголем ред кон состојба на поголем неред. На примерот на сликата, состојбата на поголем ред е МРАЗОТ, додека состојбата на поголем неред е течната вода.

Предвиди каков би бил знакот на ΔS за следниве реакции



Практична примена на ентропијата: Изрази за Ентропија при температурни промени во Околина & Систем

Промени на ентропијата во околината

- Топлината што се пренесува во или надвор од системот ја менува и ентропијата на околината.
- Така, за ентропијата во еден изотермен процес може да напишеме дека важи изразот:

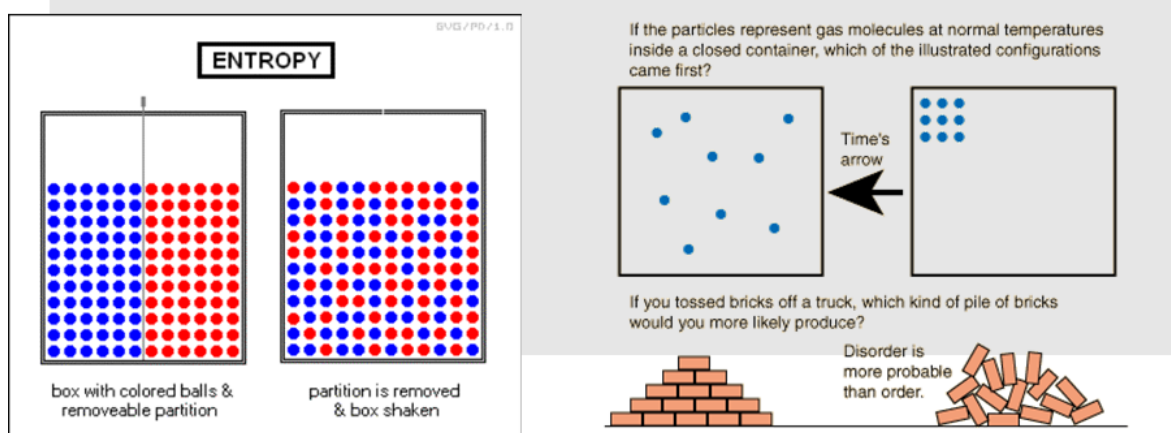
$$\Delta S_{surr} = \frac{-q_{sys}}{T}$$

- При константен притисок, q_{sys} е еднаква на ΔH° на системот, па горната равенка може да се напише во следниот облик.

$$\Delta S_{surr} = \frac{-q_{sys}}{T} = \frac{-\Delta H^\circ}{T}$$

Ентропијата и Вториот Принцип на Термодинамиката

- Втор принцип на термодинамиката: **сите системи се стремат кон зголемување на степенот на неред.** Искажано со дефиниција на ентропија, може да кажеме дека **ВКУПНАТА ЕНТРОПИЈА ВО УНИВЕРЗУМОТ СЕКОГАШ СЕ ЗГОЛЕМУВА.**



Ентропија и веројатност

Ентропијата е физичка величинa што е тесно математички поврзана со степенот на несреденост во системите. Од своја страна, степенот на несреденост во еден систем е определен од веројатноста на наоѓање на една молекула во дадена микросостојба;

- Пример: Определи ја веројатноста за постоење на некој перфектно подреден систем означен со НН, каде што:
- Двете микросостојби (тоа нека бидат на пример двете страни на една паричка-глава, Н, и петка Т) имаат иста енергија и иста веројатност на постоење.
- Значи имаме две честички, а можните комбинации од тие две честички би биле: НН, ТТ, ТН, НТ. Веројатноста, Р, за да се добие перфектно подреден систем (односно на двете парички да имаме глава) е 25% ($P_{\text{НН}} = \frac{1}{4} * 100\%$).

Пример 2: Определи ја веројатноста $P_{\text{ННН}}$ на 3 честички (пример, да фрлиме три парички и на сите нив да паднат три глави ННН истовремено).

- Возможни ситуации: ННН, ТТТ, ННТ, НТН, ТНН, НТТ, ТНТ, ТТН.

($P_{\text{HHH}} = 1/9 * 100\%$).

- Ludwig Boltzmann = дал статистички приод кон ентропијата S , при што ентропијата ја дефинирал со изразот: $S = k \cdot \ln W$, каде k = Boltzmann-ова константа = $R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.
- W = вкупен број на можни комбинации кои може да постојат кај сите атоми во еден систем што имаат иста енергија.

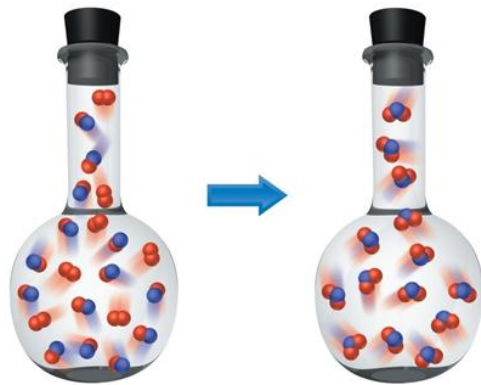
Кои се импликациите од ентропијата на молекуларно ниво?

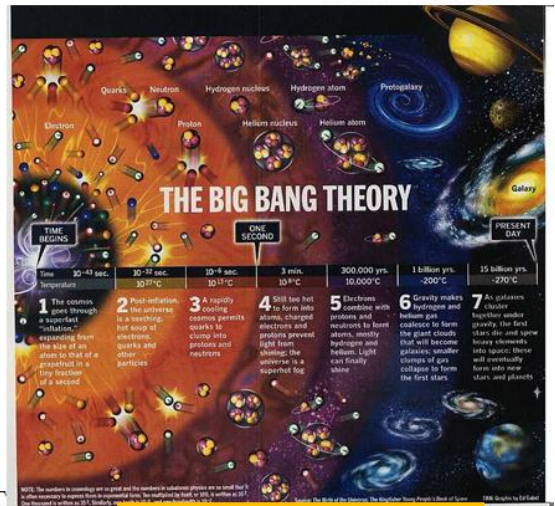
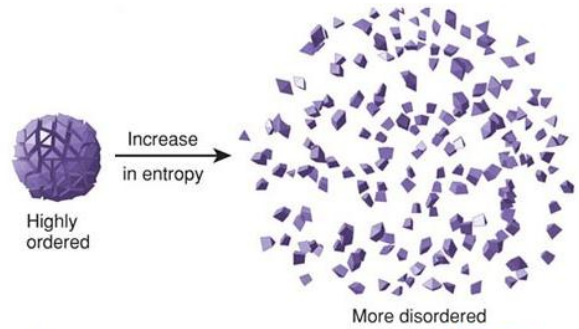
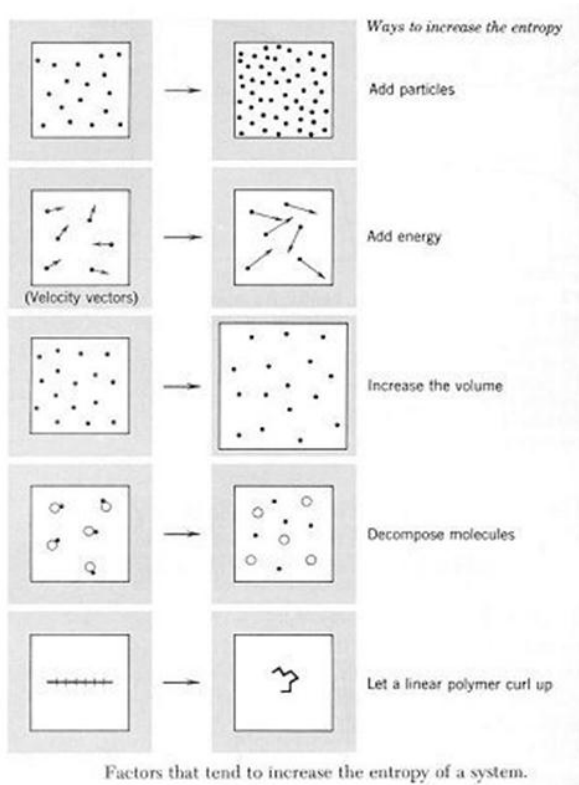
повеќе честички во системот -> повеќе возможни состојби -> поголема ентропија

- повисока T -> повеќе енергетски состојби -> поголема ентропија
- понесредна состојба (гас vs кристал) -> повеќе состојби -> поголема ентропија

Промени во Ентропијата

- Во принцип, ентропијата *се зголемува кога*
 - Гасови се формираат од течности и цврсти супстанции.
 - Течности се формираат од цврсти супстанции.
 - се зголемува бројот на молекули на гас.
 - Или Општо, се зголемува количеството на дадена супстанца.

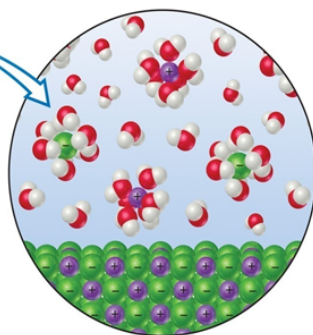




Примери за условите што доведуваат до зголемување на ентропијата

Теорија на Big Bang

Неки примери за промени на ентропијата
Ентропија на растворање



Растворање на кристал (сол):

Јоните имаат поголема ентропија (повеќе состојби на движење)

НО,

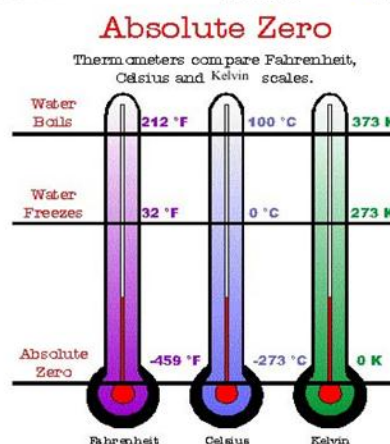
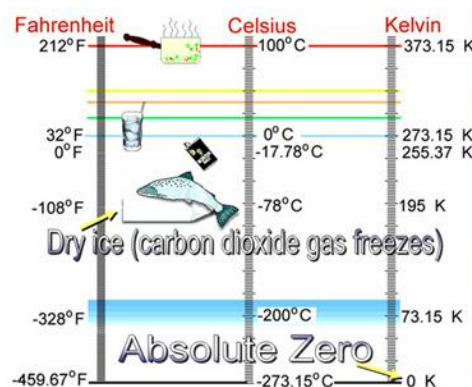
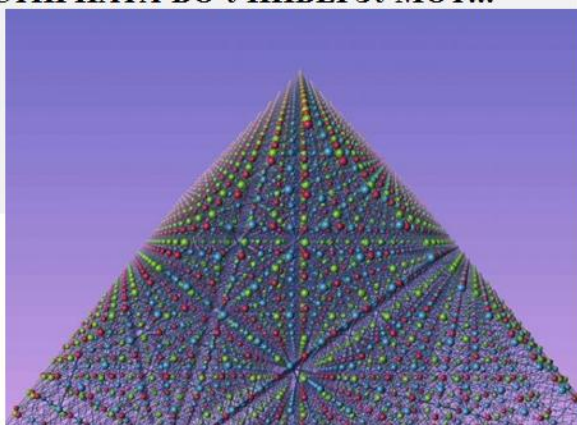
Некои молекули од растворувачот-водата, имаат помала ентропија бидејќи правилно се групираат околу јоните.

Во принцип, вкупниот ефект при растворање на кристали во вода е зголемување на ентропијата S.

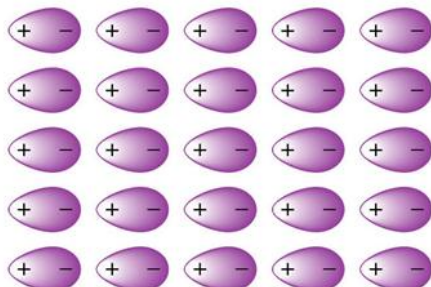
(Исклучок се случува при растворање на јони со висок полнеж, при што доаѓа до многу правилно групирање на молекулите на вода околу тие јони)

Ентропија и Веројатност

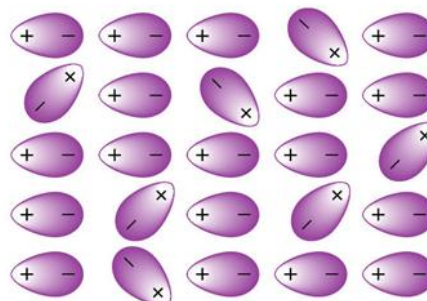
- Трет закон на термодинамиката = еден ПЕРФЕКТНО ПОДРЕДЕН СИСТЕМ секогаш има ентропија еднаква на НУЛА.
- или со други зборови
- Температура од АПСОЛУТНА НУЛА НИКОГАШ НЕМА ДА БИДЕ ПОСТИГНАТА ВО УНИВЕРЗУМОТ!!!



Трет Принцип на Термодинамика може да се формулира и како:
 -не постои перфектен кристал во природата



(a)



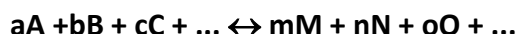
(b)

Перфектен кристал при 0 K Кристалот се дефинира при $T > 0$ K

Ентропија и Температура

На температура од АПСОЛУТНА НУЛА (тоа е 0 K или -273.15 C) не постои никаков движење на молекулите, и според тоа се работи за перфектно подреден систем, а ентропијата S кај таквите системи по дефиниција е НУЛА. Значи, логично е да очекуваме дека ЕНТРОПИЈАТА (степенот на неред) би се ЗГОЛЕМИЛ СО ЗГОЛЕМУВАЊЕ НА ТЕМПЕРАТУРАТА во даден систем.

- Во литература за соединенијата и за елементите се среќаваат физичките величини Стандардна моларна ентропија, S° , & ΔS° .
- Стандардната моларна ентропија, S° : е ентропијата на 1 mol на дадена супстанца на притисок од 1 atm и T од 25°C.
- Реакциона ентропија ΔS° : како и при пресметувањето на реакционата енталпија ΔH° , ΔS° на една хемиска реакција е дефинирана како разлика од сумата на ентропиите на продуктите и сумата на ентропиите на реактантите на хемиската реакција, секоја помножена по соодветниот стехиометриски коефициент. За една општа реакција од типот,



ΔS° се дефинира како $\Delta S^\circ = (mS_M + nS_N + \dots) - (aS_A + bS_B + \dots)$.

$$\Delta S_{rxn} = \sum S_{reactants}^\circ - \sum S_{products}^\circ$$

пр.напиши го изразот за ΔS° за следнава хемиска реакција.:



GIBBS-ова Слободна Енергија

-е **НАЈБТИНИОТ** физички параметар што ни дава до знаење дали еден процес ќе биде спонтан или не (ама при дадена температура!!!)
 -еден од најбитните параметри во физичката хемија за фармацевтите

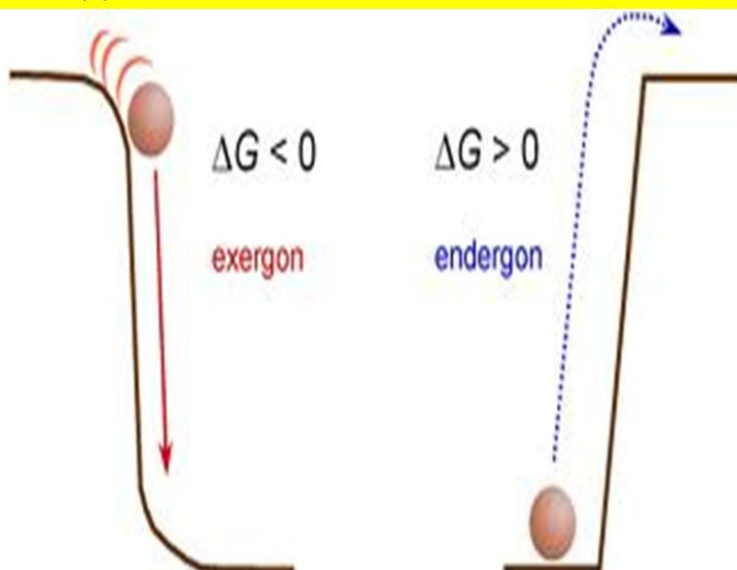
- Да се потсетиме дека изразот за спонтаност преку ентропија беше даден со: $\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{околина} \geq 0$, при што
 - $\Delta S_{околина} = -\Delta H/T$.
 - Со комбинација на овие два изрази добиваме: $\Delta S_{total} = \Delta S_{sys} - \Delta H/T \geq 0$ или
 - $-T\Delta S_{total} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sys} \leq 0$
- **Gibb's-ова Слободна ЕНЕРГИЈА, ΔG** , или општо дефинирана $G = H - TS$. **КРИТЕРИУМ ЗА СПОНТАНОСТ НА ПРОЦЕСИТЕ Е $\Delta G \leq 0$. ОВОЈ КРИТЕРИУМЕ СЕКОГАШ ТОЧЕН!!!**
- Ако вредностите на ΔH и ΔS се познати, тогаш **МОЖЕ да се определи спонтаноста на дадена реакција**. Еве како:
- Пример: можни знаци (+ или -) за енталпијата и ентропијата (Т е **ТЕРМОДИНАМИЧКА ТЕМПЕРАТУРА И Е СЕКОГАШ ПОЗИТИВНА** „+,„!!!):

ΔH	ΔS	ΔG	Spontaneous?
-	-	- or +	At low T (enthalpy driven).
-	+	-	Always.
+	-	+	Never.
+	+	- or +	At high T (entropy driven).

Пр. Определи ја ΔG° за топењето на мразот. $\Delta H^\circ = 6.03 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = 22.1 \text{ J/K}$ на -10°C .

Критериум за спонтаност кој секогаш важи е $\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sys} \leq 0$

Гибсовата енергија е ДЕЛОТ ОД ВКУПНАТА ЕНЕРГИЈА ШТО Е ДОСТАПЕН ЗА ВРШЕЊЕ НЕКАКВА РАБОТА



Шематски приказ за спонтаност на процеси изразени преку вредноста на Гибсовата енергија

Релација помеѓу слободната енергија и температурата

$$\Delta G = \Delta H_{sys}^{\circ} - T\Delta S_{system}$$

- Во оваа равенка има два терма:
 - ΔH° — терм на енталпијата и
 - $T\Delta S^{\circ}$ — терм на ентропијата
- Температурната зависност на Гибсовата слободна енергија доаѓа од термот на ентропијата.

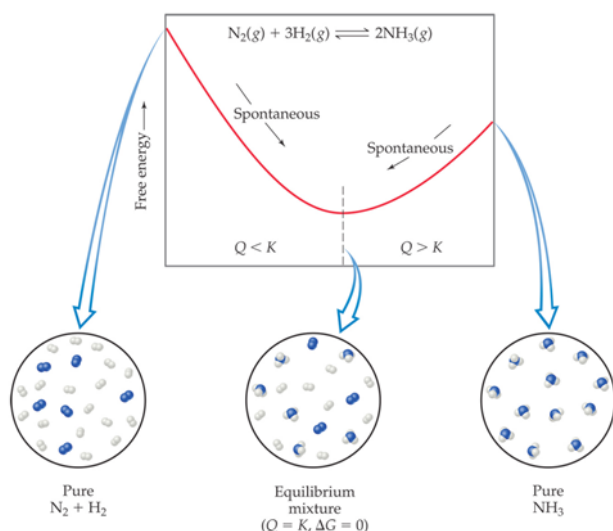
Гибсова енергија и температура

Ефект на температурата врз спонтаноста на процесите

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Карактеристики на реакцијата	Пример за реакција
-	+	-	-	Спонтана реакција при сите T	$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$
+	-	+	+	неспонтана реакција при сите T	$3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$
-	-	+	+ or -	Спонтана реакција при ниски T, неспонтана реакција при високи T	$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$
+	+	-	+ or -	Спонтана реакција при високи T, неспонтана реакција при ниски T	$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$

Ако ги знаеме знаците (+ или -) на ΔS и ΔH ,
Тогаш можеме да го определиме и знакот на ΔG на
дадена температура и да дознаеме дали една
реакција ќе биде спонтана или не на таа
температура. **ЗНАЧИ, СПОНТАНОСТА НА
ПРОЦЕСИТЕ Е ФУНКЦИЈА ОД ТЕМПЕРАТУРАТА**

Gibbs-ова слободна енергија



1. Ако ΔG е негативна, реакцијата е спонтанa кон добивање на продукти.
2. Ако ΔG е 0, системот се наоѓа во рамнотежа
3. Ако ΔG е позитивна, реакцијата е спонтанa во обратната насока

ΔG – зависност од температурата

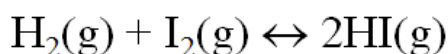
- *Спонтаност на процесите: една дадена реакција ќе биде спонтанa кога ΔG ќе оди од „+“, кон „-“.*
- Најчесто, при $\Delta G = 0$ е моментот кога реакцијата почнува да биде спонтанa т.е.

$$0 = \Delta H - T\Delta S \text{ или } T = \Delta H / \Delta S.$$

-Од овој услов може да се определи T на која една реакција ќе почне да биде спонтанa, еве како:

Пример. Определи ја температурата при која реакцијата на синтеза на Јодоводород $\text{HI}(g)$ ќе биде спонтанa.

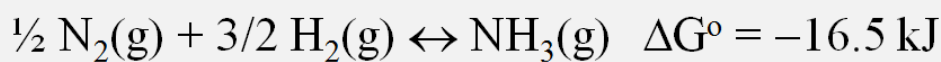
$$\Delta H^\circ = +52.96 \text{ kJ}; \Delta S^\circ = +166.4 \text{ J/K}$$



СТАНДАРДНА Гибсова Енергија на Хемиските Реакции

ГИБСОВАТА ЕНЕРГИЈА е функција на состојбата, таа е ЕКСТЕНЗИВНО СВОЈСТВО, што значи дека нејзината вредност зависи од масата (или бројот на моловите) што учествуваат во дадена хемиска реакција.

Пример

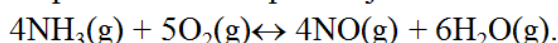


Стандардни гибсови енергии на формирање, ΔG_f° и на реакции.

- $\Delta G^\circ = 0$ за сите хемиски елементи кога се во нивната стабилна состојба (исто како и за енталпијата).
- За општа реакција од типот $aA + bB + cC + \dots \leftrightarrow mM + nN + oO + \dots$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = m\Delta G_{f,M}^\circ + n\Delta G_{f,N}^\circ + o\Delta G_{f,O}^\circ - a\Delta G_{f,A}^\circ + b\Delta G_{f,B}^\circ + c\Delta G_{f,C}^\circ$$

Пример: Напиши го изразот за ΔG на реакцијата



- Исто како и при пресметките за енталпијата на хемиските реакции, и за ΔG може да се применат математички реакции за пресметување на гибсовата реакциона енталпија на непозната реакција од Гибсовите енергии на некои познати реакции.
- Определи ја ΔG за реакцијата: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3/2\text{C}(\text{gr}) \leftrightarrow 3/2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{Fe}(\text{s})$.
- Дадено е:
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \leftrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta G^\circ = +742 \text{ kJ}$
 - $3/2 \text{C}(\text{gr}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 3/2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta G^\circ = -592 \text{ kJ}$.
 - кратенката gr означува графит
 - Решение: (собери ги левите и десните страни на равенките 1 и 2)

Врска помеѓу константата на рамнотежа на хемиските реакции и ΔG

- Да се потсетиме дека за една реакција од општ вид дадена со изразот $aA + bB + \dots \leftrightarrow mM + nN + \dots$ константата на рамнотежа K е дефинирана со

$$K = \frac{[M]^m [N]^n \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Вредноста на константата на рамнотежа (таа е секогаш позитивна вредност поголема од нула, а НИКОГАШ не е НЕГАТИВНА ВРЕДНОСТ!!!) **ни покажува на која страна е поместена рамнотежата во дадената реакција.** Пример:

- Ако K има голема вредност \Rightarrow главно имаме продукти во реакциониот систем.
- Ако K има мала вредност \Rightarrow главно има реактанти во системот.
- Стандардната Реакционата слободна енергија ΔG° и константата на рамнотежа се поврзани со следниот израз.

- $$\Delta G^\circ = -RT \ln(K).$$

или $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT)$

Според овие равенки, од вредноста на ΔG° може да се определи во која насока ќе биде поместена рамнотежата на една хемиска реакција во даден систем.

Пример: партиција (дистрибуција) на некој лек помеѓу вода и органски растворувач кој е немешлив со водата. Оваа ситуација ќе ни каже дали лекот би можел спонтано да помине преку мембраната на клетките или не. Ваквата ситуација можеме да ја опишеме со следната хемиска рамнотежа:



Константата на рамнотежа на оваа реакција на дистрибуција на лекот A помеѓу водата и органскиот растворувач би била $K = [A(\text{органски растворувач})]/[A(\text{вода})]$

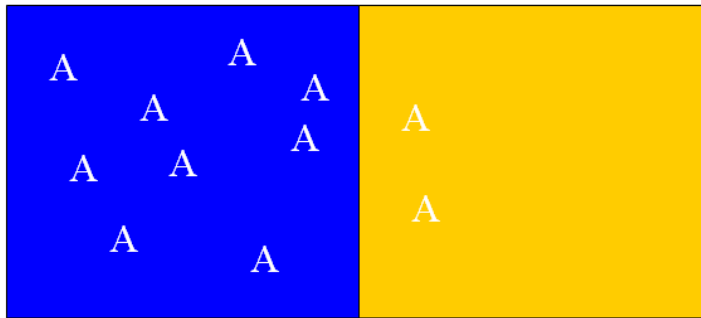
1. Кога вредноста на K е помала од 1 (нека биде 0.1 на пример).
Тоа значи дека рамнотежната концентрација на лекот A во водата е поголема од рамнотежната концентрација на лекот A во орг. растворувач. Во тој случај, вредноста на Гибсовата енергија би била

$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) = -RT \ln(0.1) = \text{позитивен број}$, бидејќи $\ln(0.1)$ ќе биде негативен број, па со знак $-$ пред членот RT , ќе се добие $\Delta G^\circ > 0$. Ова значи дека процесот нема да биде спонтан и мала е веројатноста дека лекот ќе ја премине мембраната на клетката и ќе делува ефикасно.

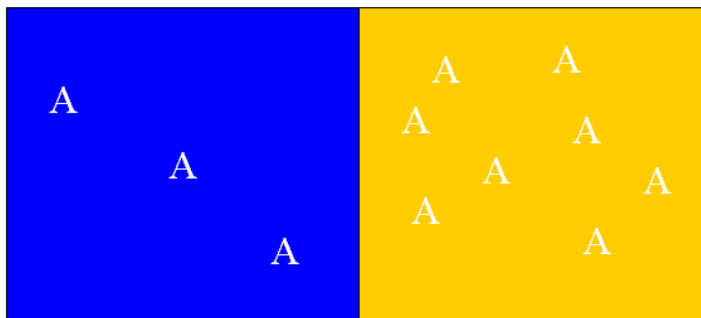
2. **Обратна ситуација ќе биде ако вредноста на за горната реакција е $K > 1$. Провери!!!**

ВОДА

Органски растворувач

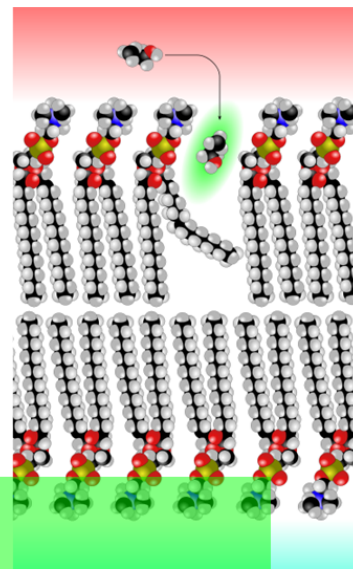
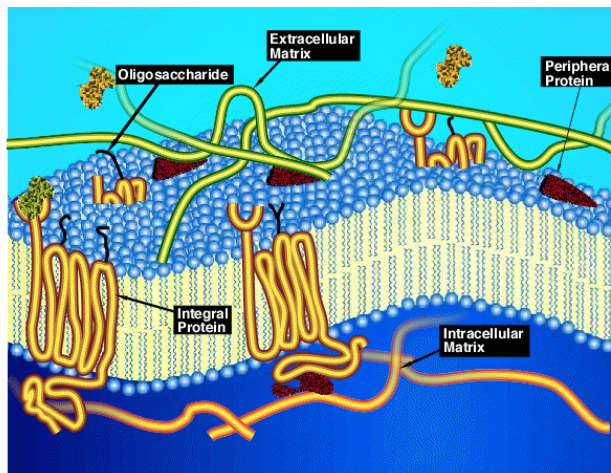


$K < 1$
 $\Delta G^{\circ} > 1$
 Процесот на премин на Лекот А Од водата во орг. р-орувач НЕМА да биде спонтан



$K > 1$
 $\Delta G^{\circ} < 1$
 Процесот на премин на Лекот А од водата во орг. р-орувач КЕ биде спонтан

Граница помеѓу водата и органскиот растворувач што одговара на клеточна мембрана



Приказ на клеточна мембрана
 Таа е многу липофилна, изградена Главно од масти и протеини и не пропушта така лесно све и свашта внатре во клетката. Затоа лекот што го Дизајнираме МОРА ДА Е ДОВОЛНО Липофилен (но не премногу липофилен) за да премине преку мембраната

Врска на константата на рамнотежа и ΔG° -задачи за Колоквиум-

- ΔG° може да се определи ако вредноста на K е позната. А пак константата на рамнотежа може да се определи ако е позната вредноста на ΔG° за дадена рамнотежа.

Пример 1. Определи ја ΔG° за растворливоста на $\text{AgCl}(s)$ ако се знае дека производот на растворливост на оваа сол на 25 C изнесува $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10}$;

Пример. 2. Определи ја ΔG° на дисоцијација на HF во вода ако се знае дека $K_a = 3.5 \times 10^{-4}$. (стандардна температура се смета 25 C или 298 K)