

# THERMODYNAMICS-BASIC PRINCIPLES and DEFINITIONS

RUBIN GULABOSKI

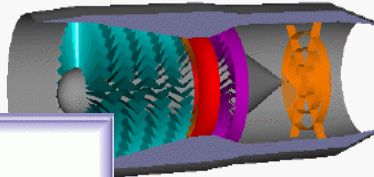
Faculty of Medical Sciences, Goce Delcev University Stip  
MACEDONIA



What is Thermodynamics?

Glenn  
Research  
Center

$$\Delta U = Q + W$$

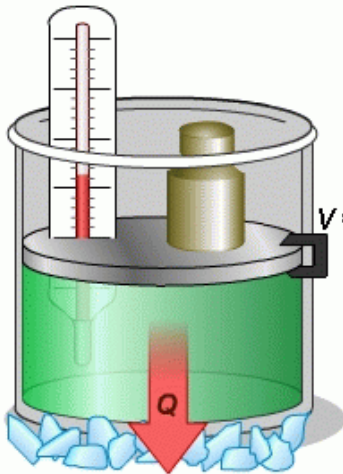


Law of conservation of energy  
in mechanical and thermal processes

$$Q = \Delta U$$

Q	A	$\Delta U$
		0

V = const



the study of the effect  
of energy on a system. The  
study with large scale obser

Dynamic Equilibrium and Tempe  
, and Energy

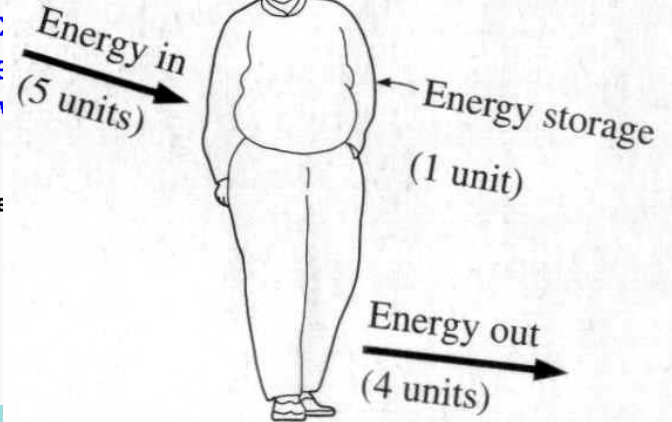


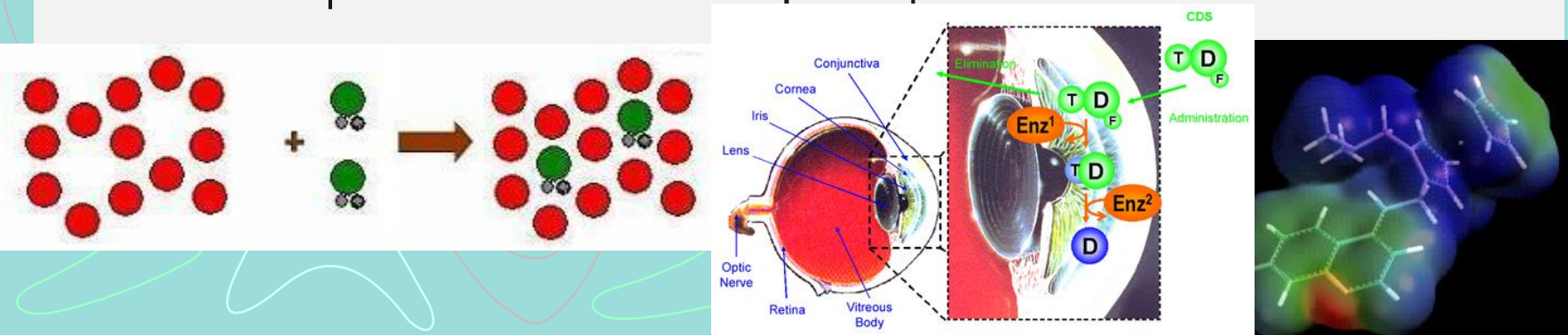
FIGURE 1-2

Conservation of energy principle for the  
human body.

# 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. ги проучува и енергетските промени што настануваат како взаемно дејство (интеркација) помеѓу честичките од даден систем
3. хемиските реакции и факторите од кои зависат брзините на хемиските реакции
4. импликациите на хемиските реакции во биолошките системи



**Системот што ние ќе го разгледуваме  
рамките на овој курс ќе биде даден  
ЛЕК (МЕДИКАМЕНТ)**



**Проучувајќи ги физичките својства на тој медикамент  
ние ќе извлекуваме заклучоци за неговото дејство и  
неговите функции**

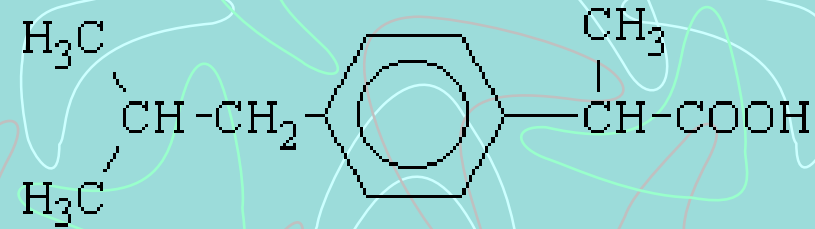
**-Во принцип ќе бидеме заинтересирани за неколку  
Феномени поврани со лекот како на пример:**

**-како да го синтетизираме лекот**

**-дали лекот ќе биде ефикасен**

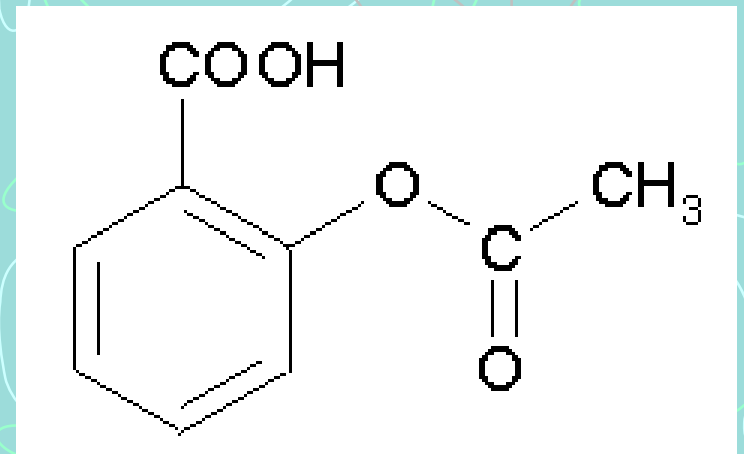
**-дали лекот ќе биде стабилен**

**-дали ќе може да стапува во реакции со дадени супстанции**

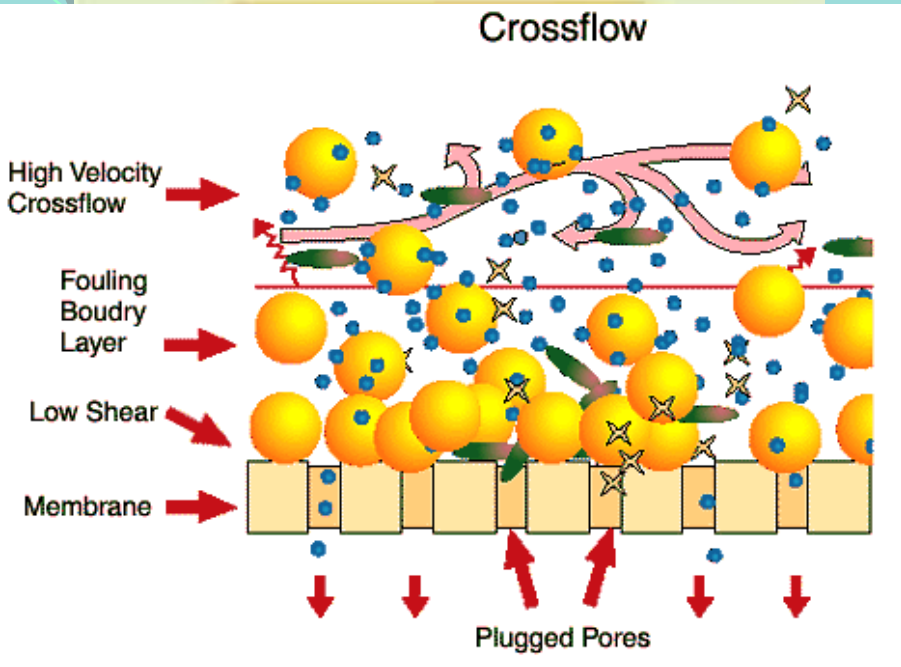


**Ibuprofen**

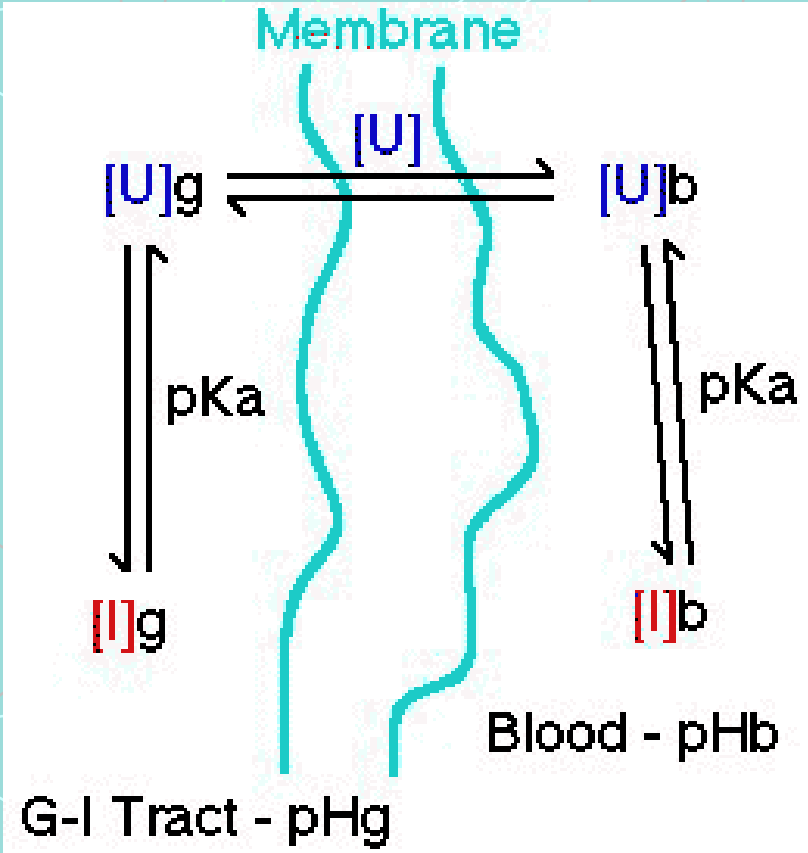
Ќе научиме да распознаваме како од  
Хемиската структура на даден лек ќе зависат  
многу од неговите својства



## PASSIVE DIFFUSION



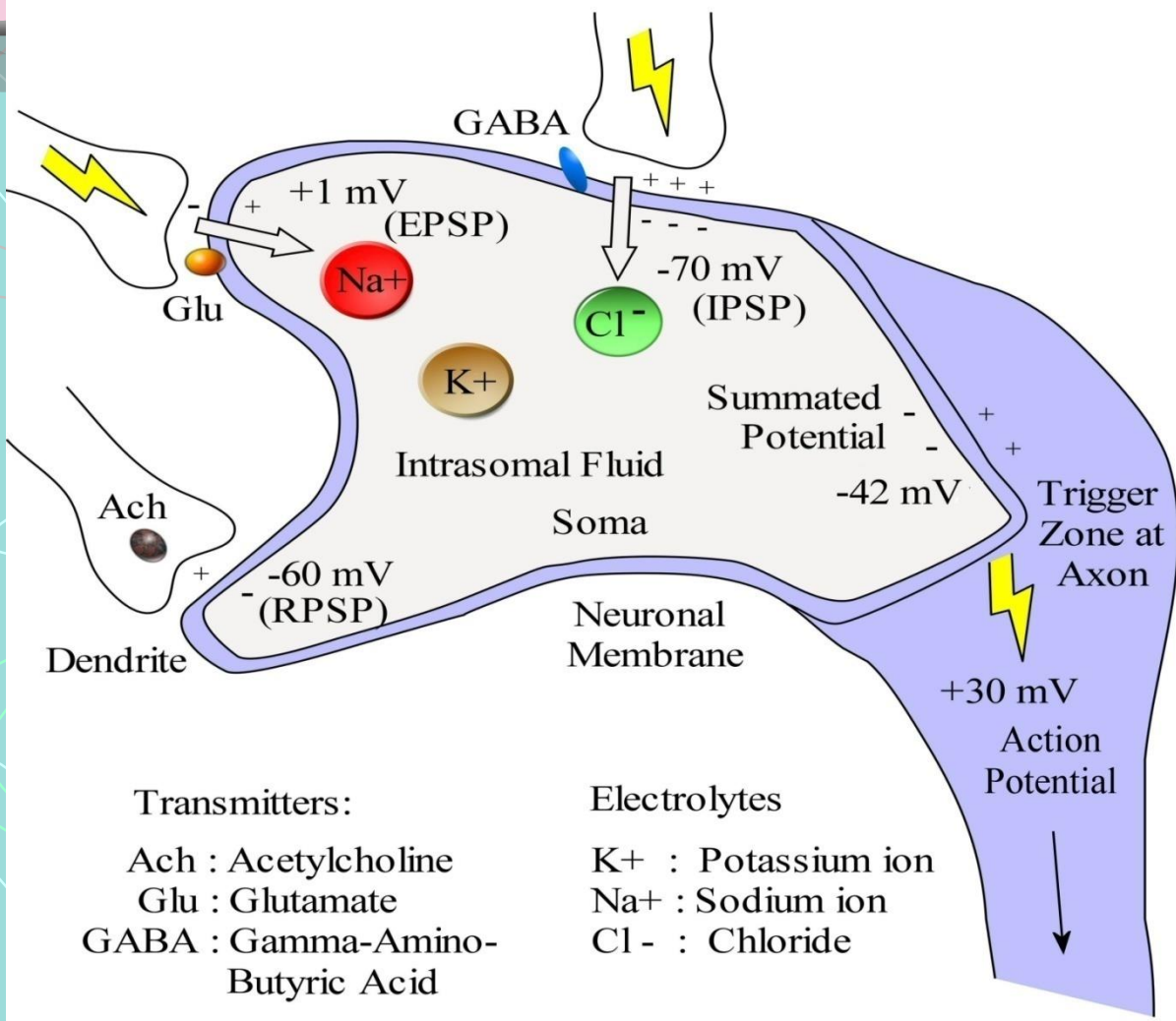
transmembrane  
protein channel



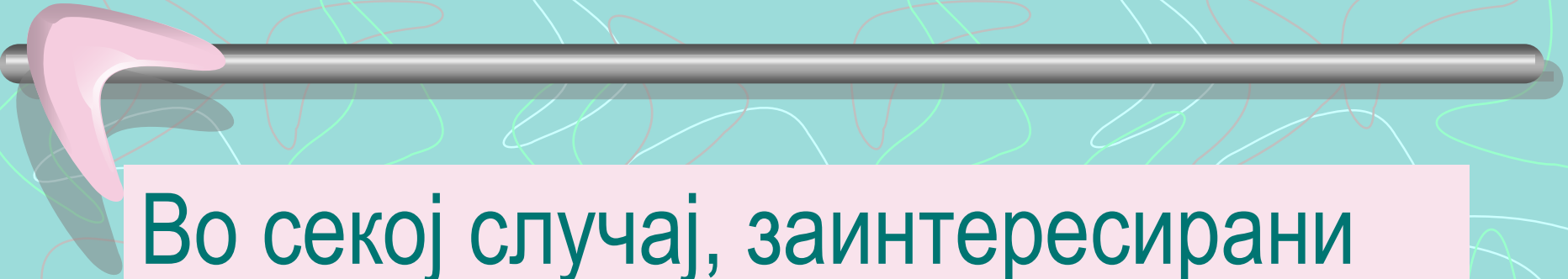
Пример: што ќе се случува при администрација на лекот во организмот?



**Figure 2. Summation of Postsynaptic Potentials**



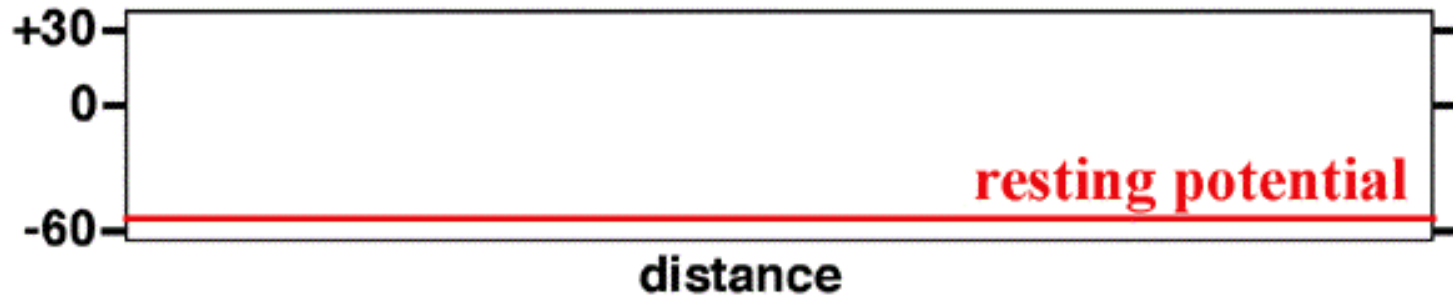
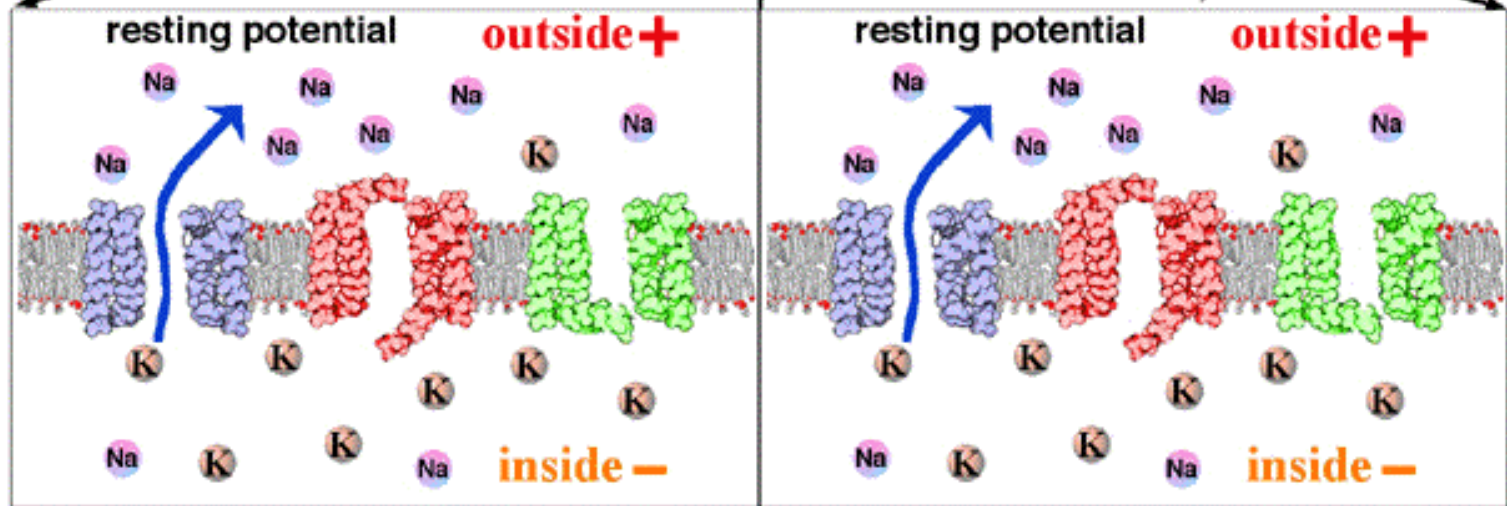
Или како доаѓа до трансфер на некој јонизиран лек преку мембраните,  
-кои се факторите што влијаат на неговиот трансфер,  
-како електрохемискиот потенцијал влијае на Трансферот на лекот низ мембраните,  
- што е тоа мембрански потенцијал и сл.



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



# action potential propagation



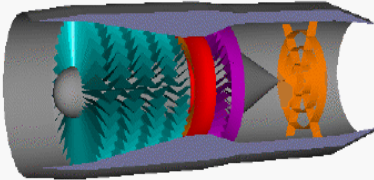


# 1. Зако̀ни на термодинамиката & Аплика̀ции

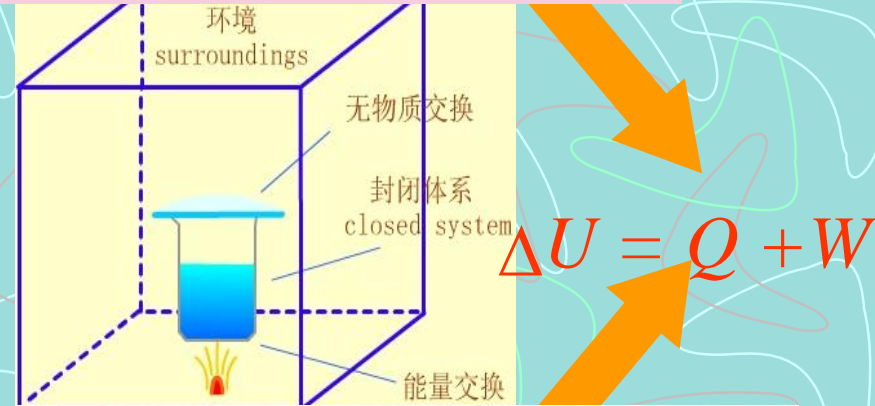


## What is Thermodynamics?

Glenn Research Center

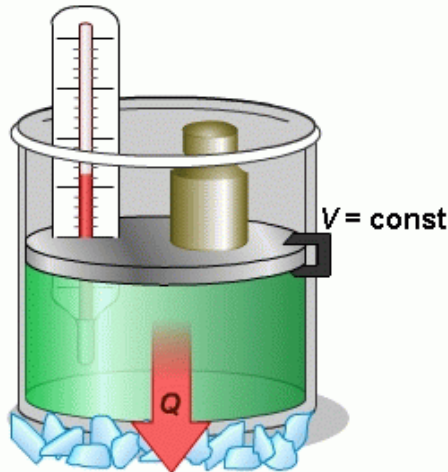


Thermodynamics is the study of the effects of work, heat, and energy on a system. Thermodynamics is only concerned with large scale observations.

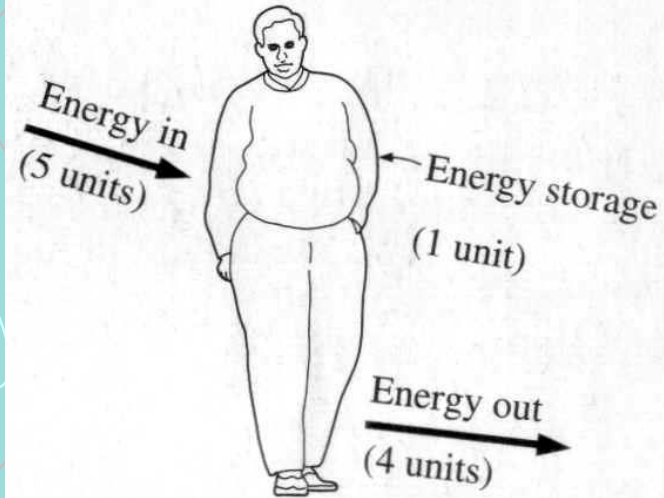


## Law of conservaion of energy in mechanical and thermal processes

$$Q = \Delta U$$



Q	A	$\Delta U$
		0



**FIGURE 1-2**

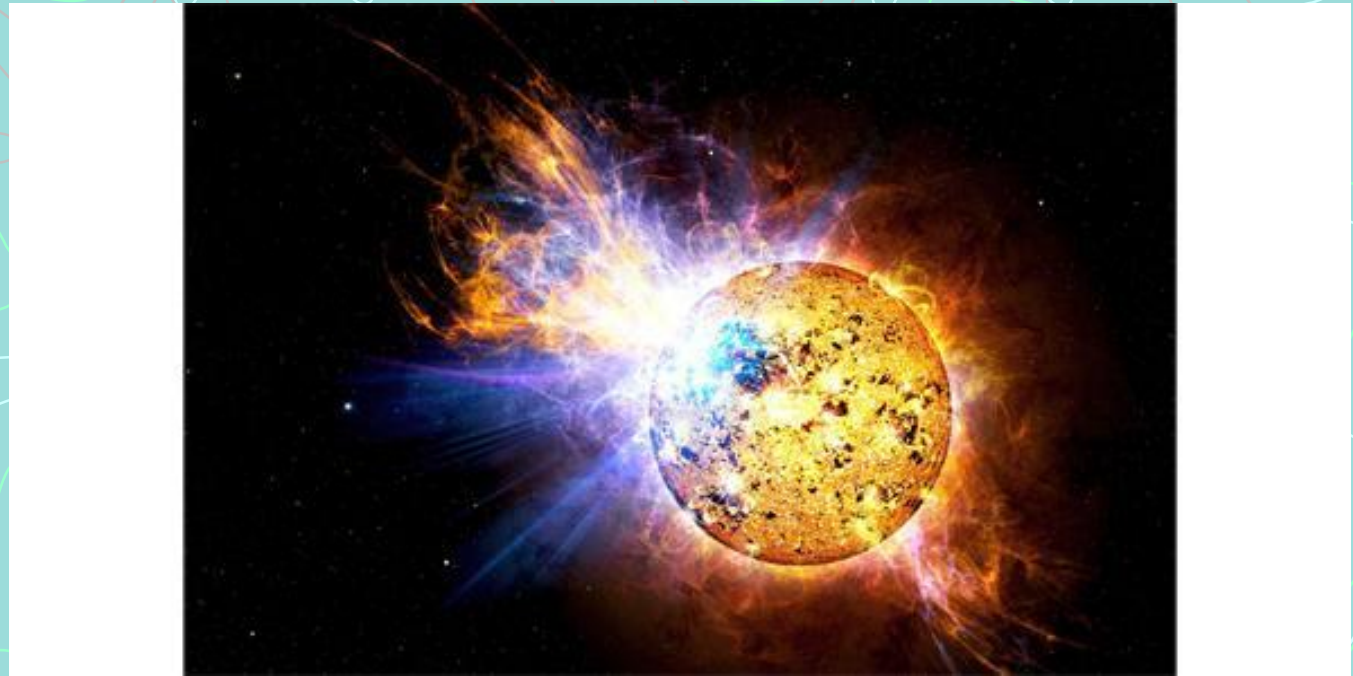
Conservation of energy principle for the human body.



# 1.1 Вовед во Термодинамиката

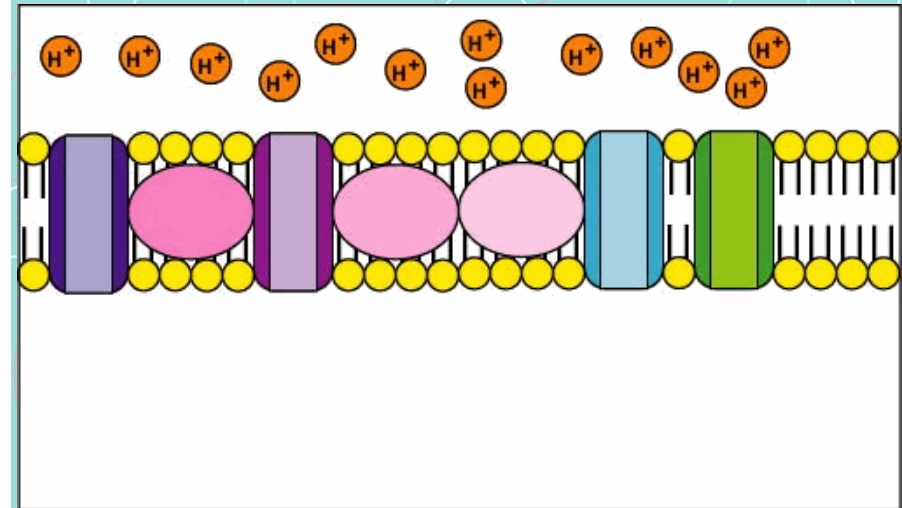
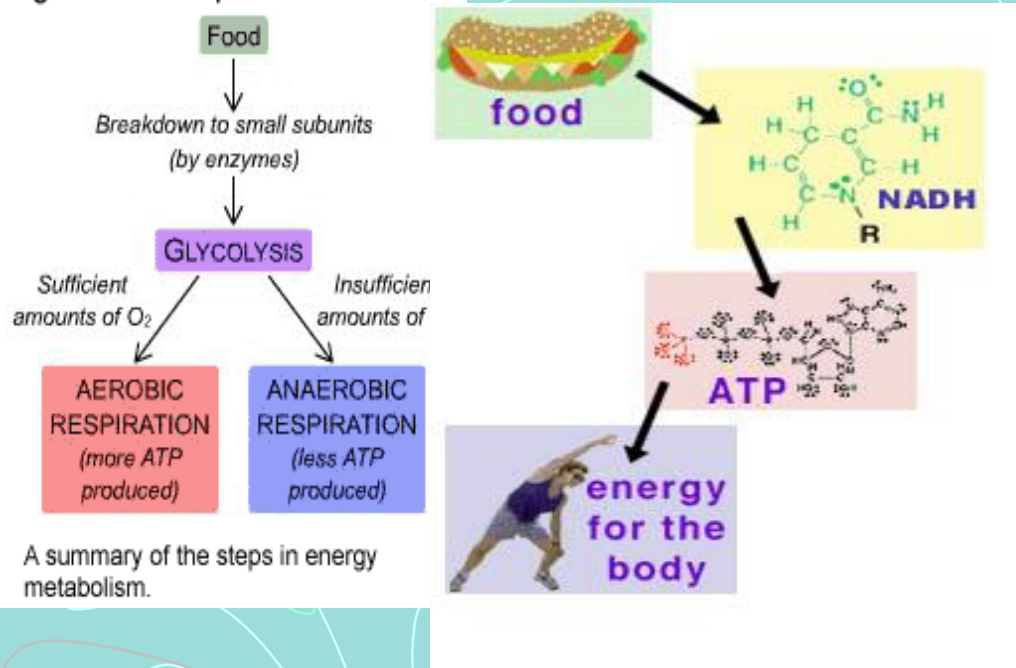
- Термодинамиката е дел од Физичката Хемија што ги проучува меѓусебните трансформации на топлината, работата и другите форми на енергија.

- Ги изучува и Енергетските ефекти при физичките и хемиските промени;



# Каде е скриена енергијата во живите системи?

Figure J-9: Steps in Metabolism



Скриена е главно во хемиските врски и во хемиските интеракции на соединенијата со околината.

-Енергијата ја добиваме главно преку енергетските материи од храната (јаглехидрати, масти протеини).

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

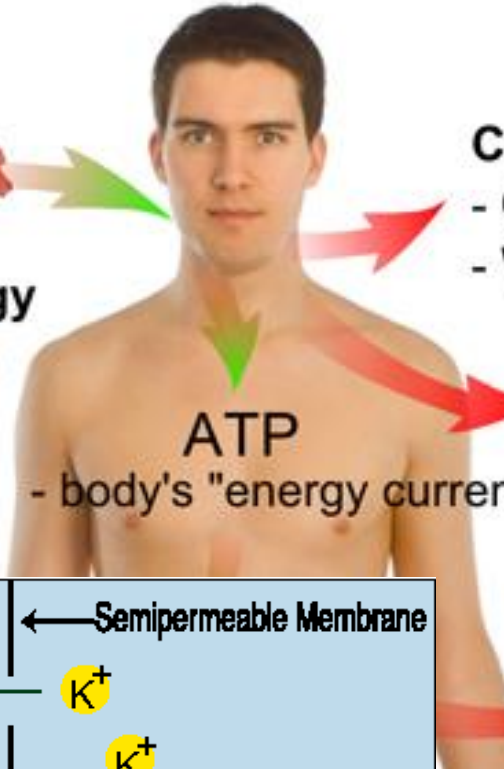
# Basic overview of Energy and human life

Сите патишта водат кон синтеза на АТП



## Chemical energy

- Carbohydrates
- Fats
- Others



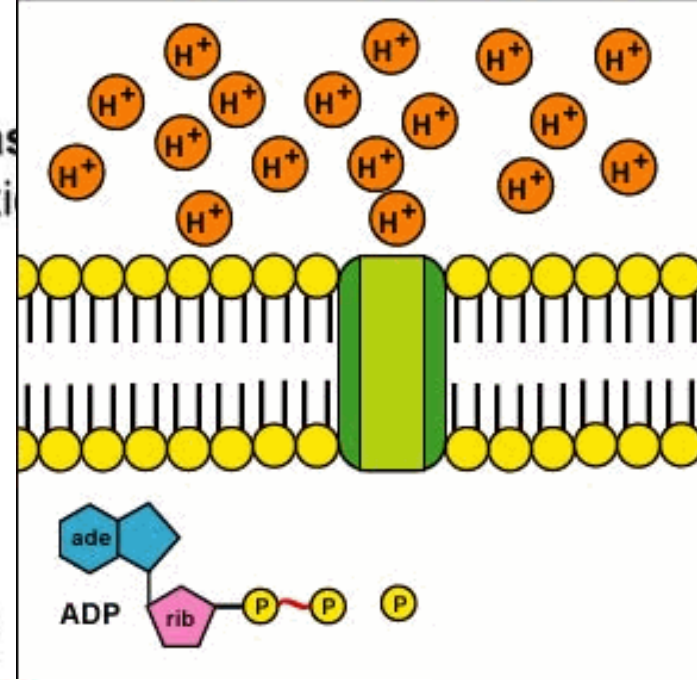
## Chemical waste

- Carbon dioxide
- Water

ATP

- body's "energy currency"

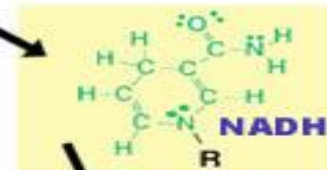
Heat



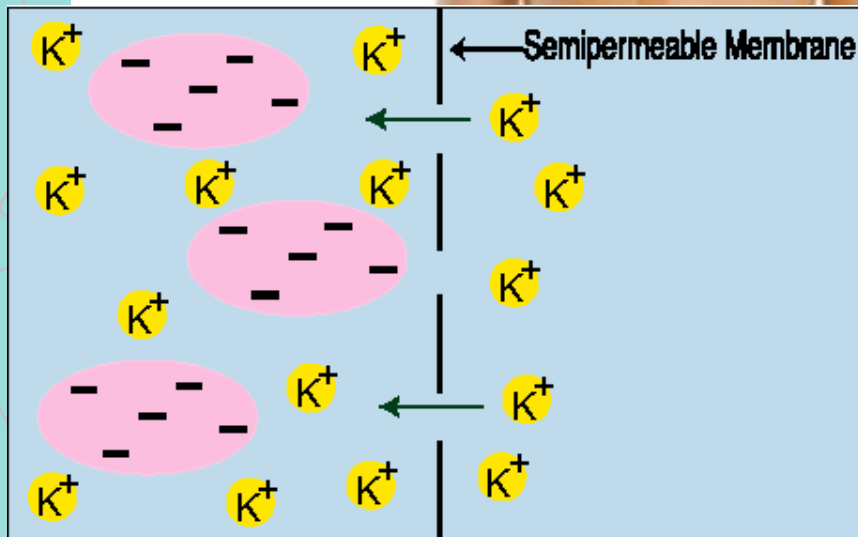
Heat



food



energy for the body



Cytoplasm

Extracellular Fluid

$K^+$  Concentration Gradient  $\rightarrow$

$\leftarrow$  Membrane Potential



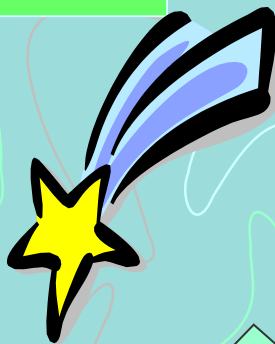
# Што е Енергија? (дефиниција)

- Капацитет на еден систем да врши работа

## Енергија

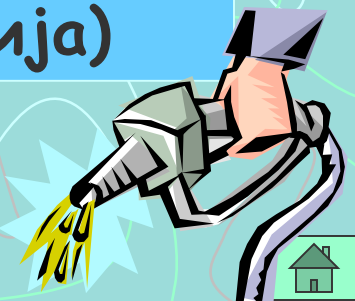
Кинетичка  
енергија  
( $E_k$ )

- е Енергија  
поради  
движење

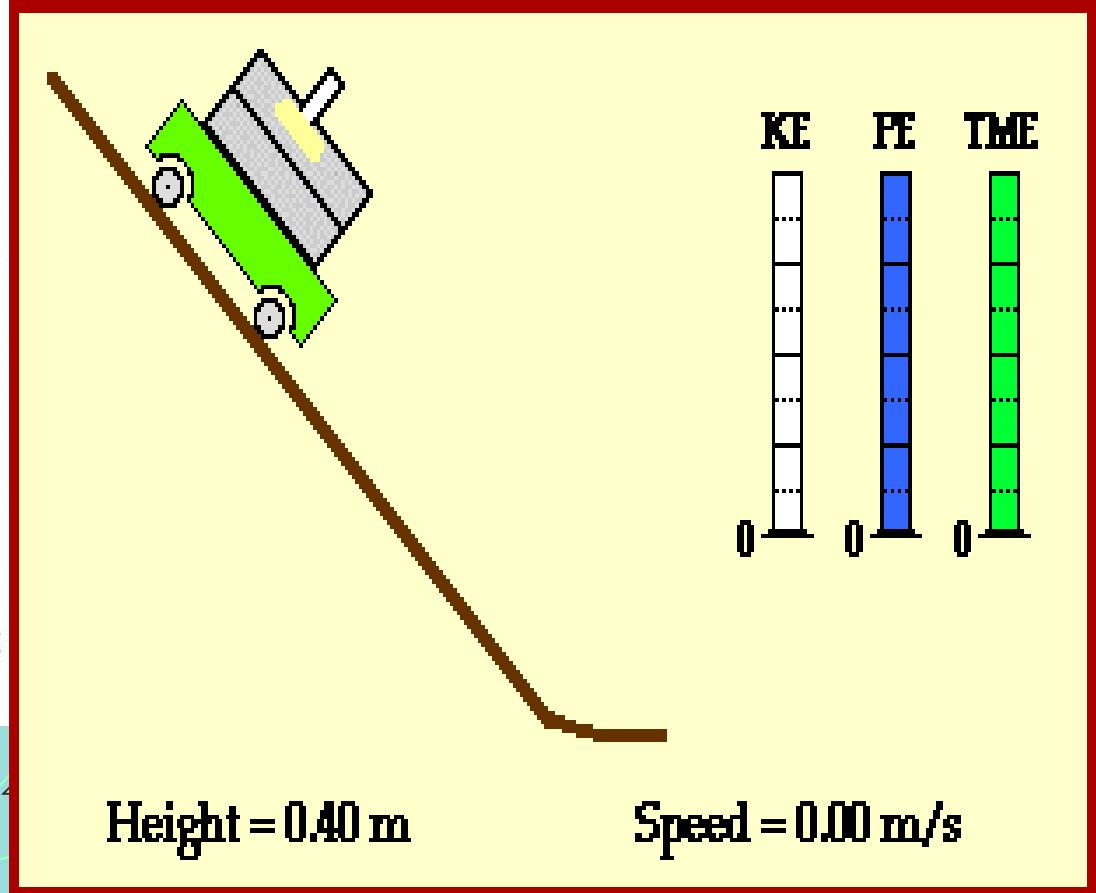
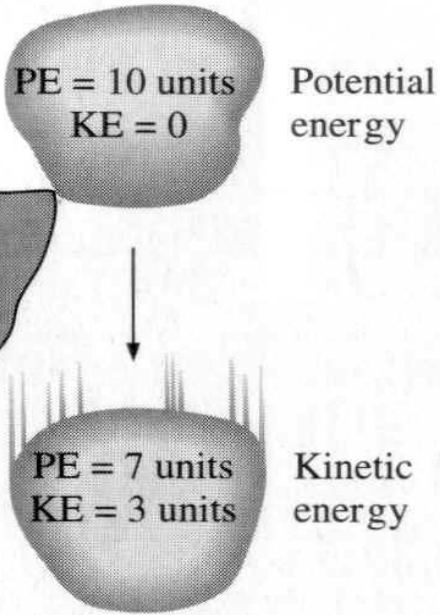


Потенцијална  
енергија ( $E_p$ )

- е Енергија  
поради  
позицијата  
(скриена  
енергија)



# Пример за конверзија на потенцијалната во кинетичка енергија



**FIGURE 1-1**

Energy cannot be created or destroyed; it can only change forms (the first law).

# 1.1.1 Дефиниции на некои термини во Физичката Хемија

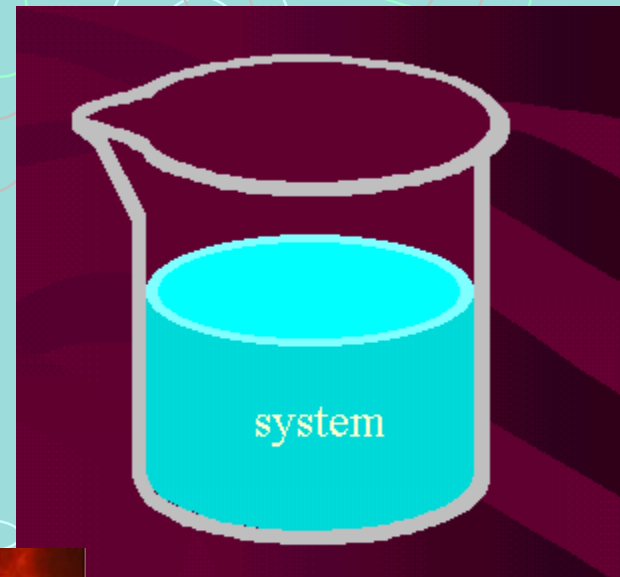
## Систем и Околина на системот

### Систем

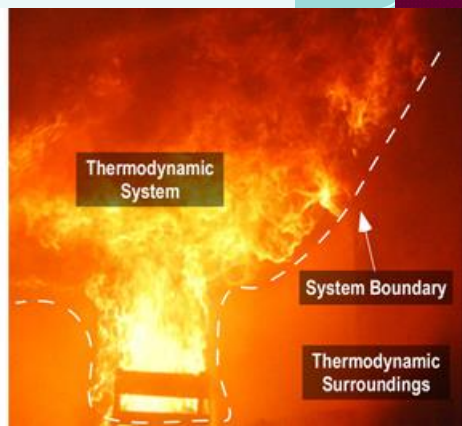
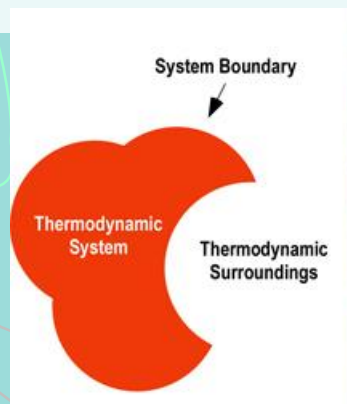
е фиксиран објект што е предмет на набљудување. Системот е одделен од останатите делови со граници.

### Околина на Системот

е делот што е надвор од границите на системот.

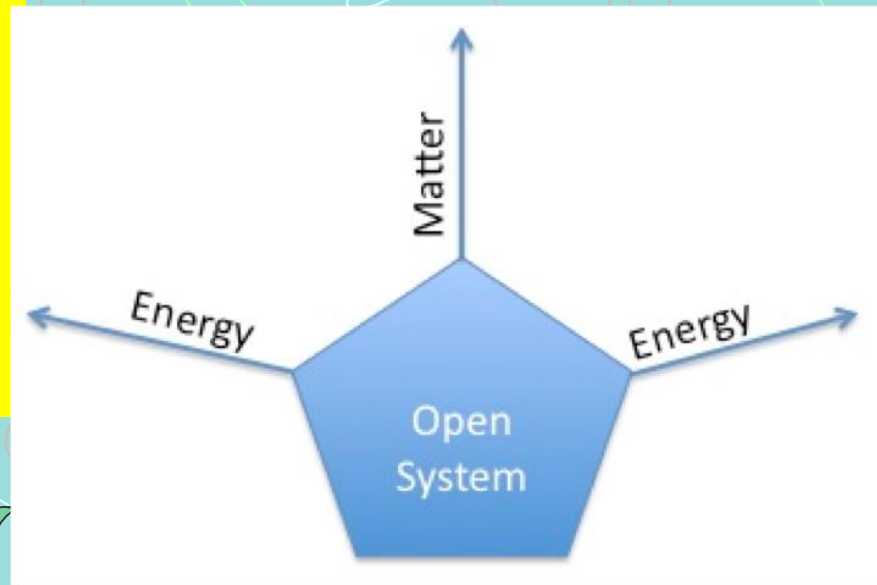
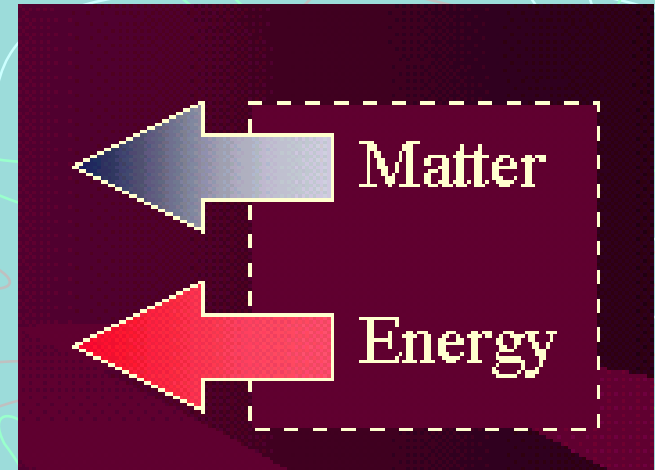


Околина на системот



# 1.1.1.1 Отворен Систем

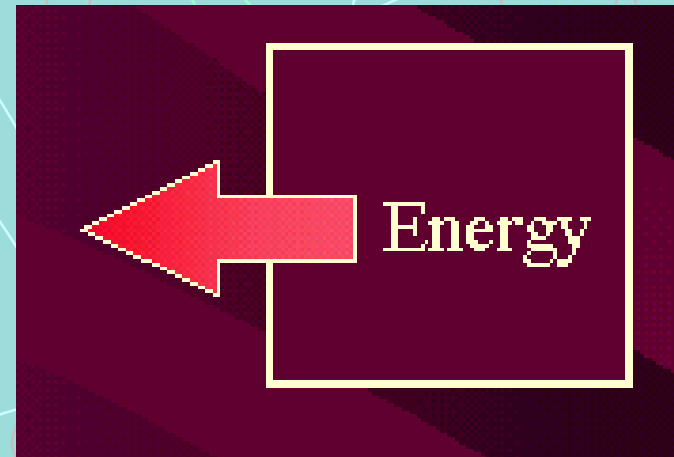
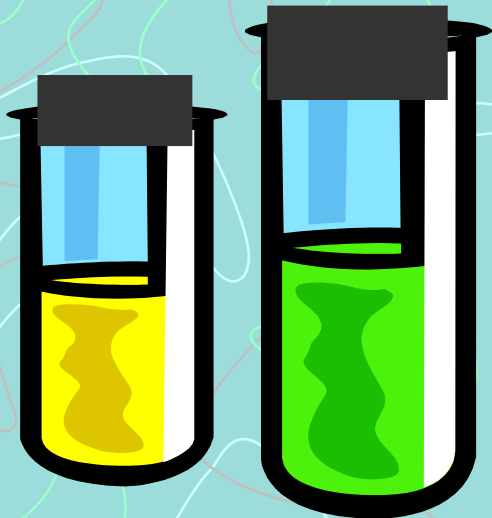
е систем во кој се случува размена и на маса и на енергија помеѓу системот и околината.





## 1.1.1.2 Затворен систем

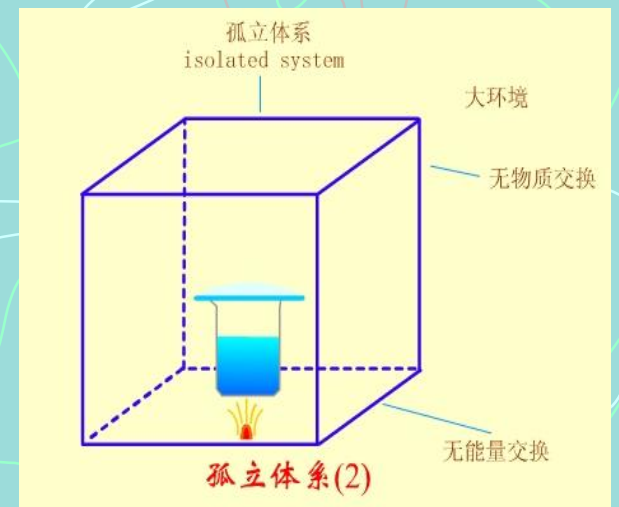
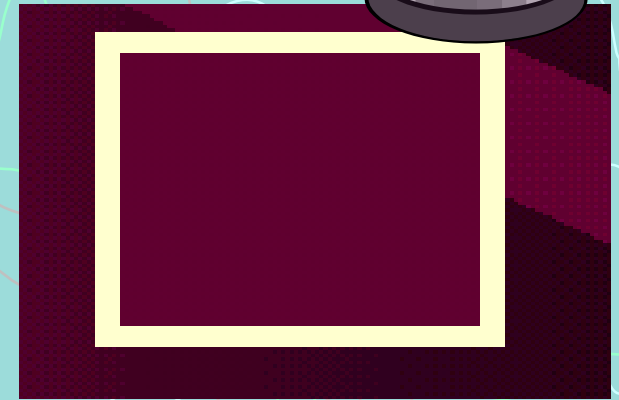
Нема размена на маса, но има размена на енергија помеѓу системот и околината.



# 1.1.1.3 Изолиран систем



- Нема размена ниту на маса ниту на енергија помеѓу системот и околината.
- понекогаш затворениот систем и неговата непосредна околина се сметаат за изолиран систем.



## 1.1.2 Својства на системите

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

**1.1.2.1** Овие својства може да бидат екстензивни и интензивни

### Екстензивни параметри (својства)

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**)



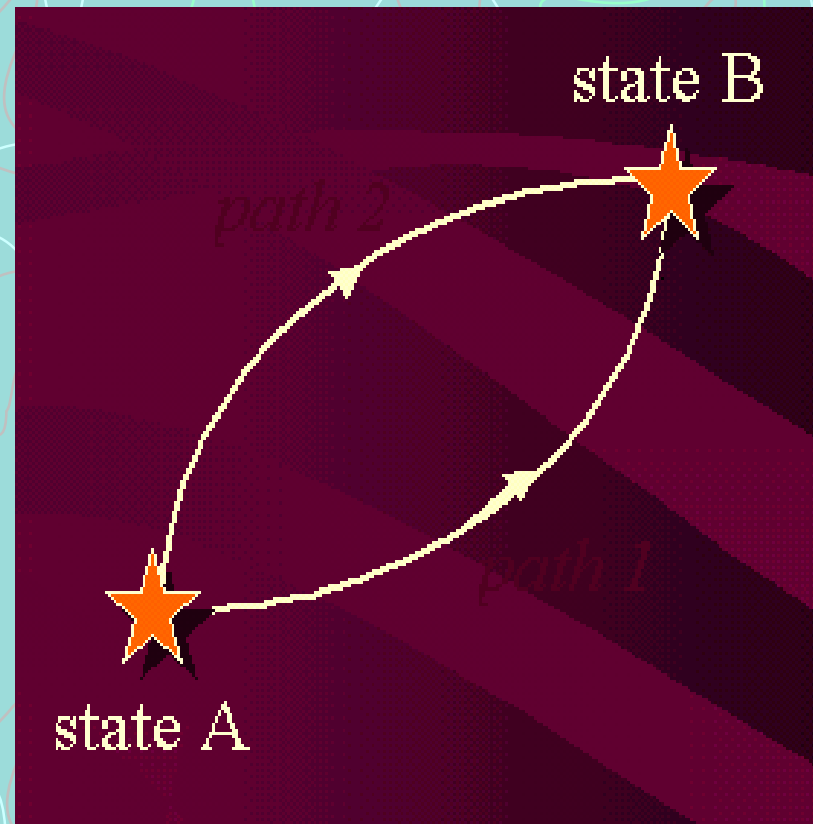
## 1.1.2.2 Интензивни параметри (или интензивни својства)

- 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  $P$
- Густина, концентрација.

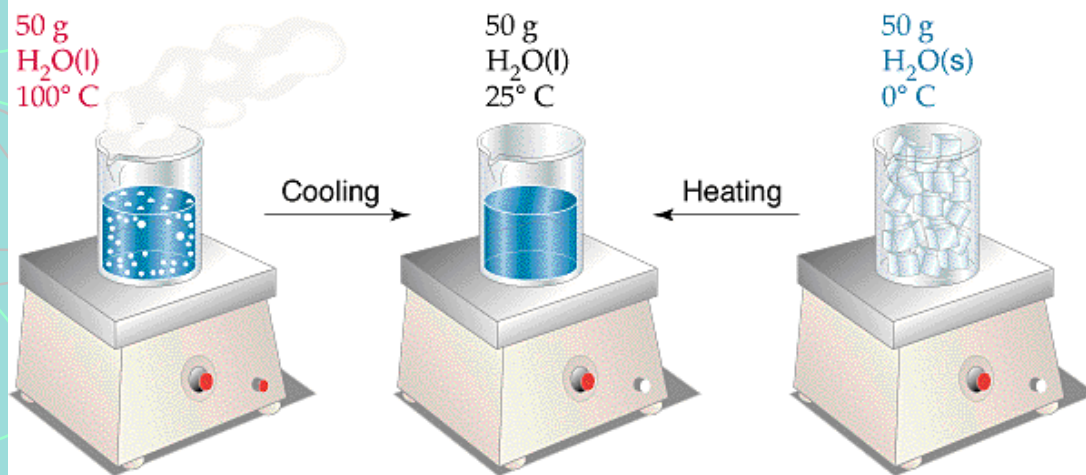


# 1.1.4 Функции на состојбата на системите

Некои параметри 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 пример, внатрешната енергија, температурата 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



Водата во садот во средината има  $T$  од  $25^\circ\text{C}$  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 кг 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  $\Delta h = 5m$ .

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  $\Delta h$  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 велíme дека **РАБОТАТА НЕ Е ФУНКЦИЈА НА СОСТОЈБАТА**.



# 1.1.5 Топлина и работа

## 1.1.5.1 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





# Температура

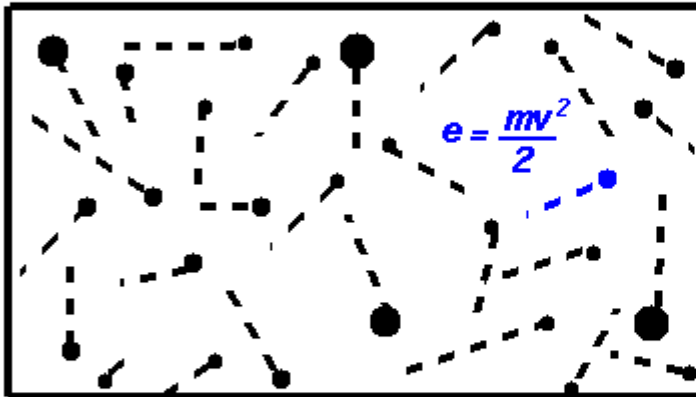


## Gas Temperature

Glenn  
Research  
Center

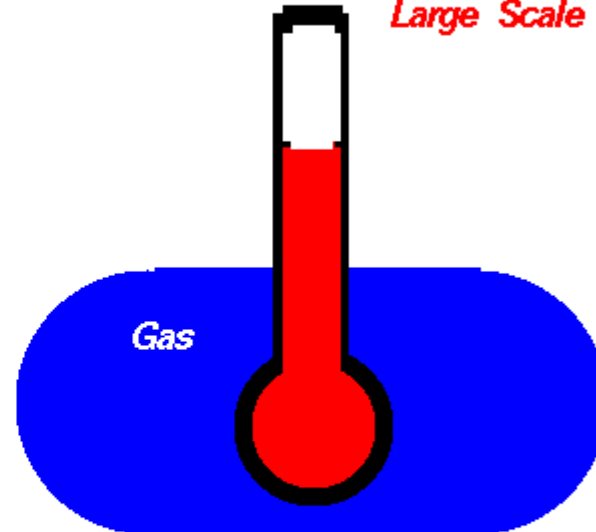
*Small Scale*

$m = \text{mass}$     $v = \text{velocity}$   
 $e = \text{kinetic energy}$



Temperature is a measure of the average kinetic energy of translation of the gas molecules.

*Large Scale*



Objects in thermal equilibrium have the same temperature.

Temperature is a scalar quantity.  
(magnitude, no direction)

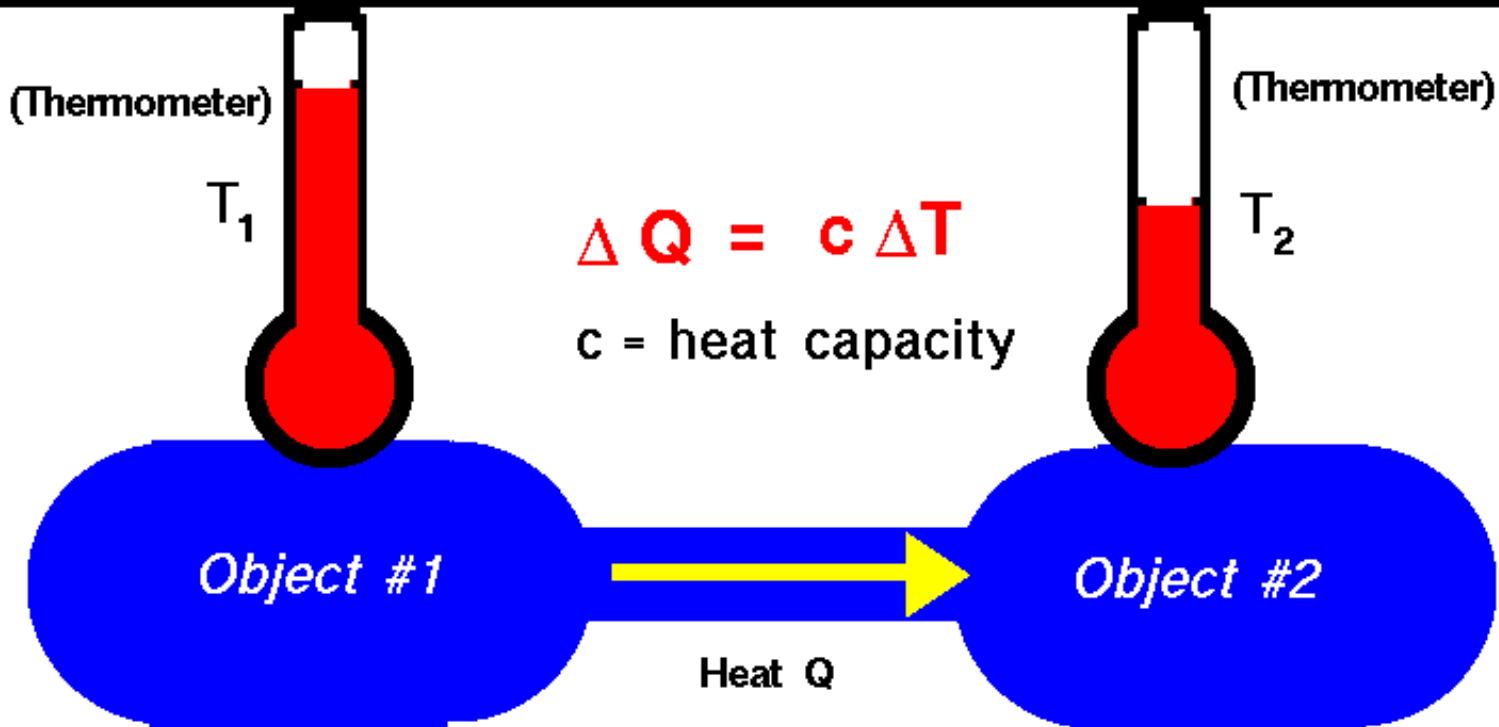
*Температурата е мерка за средната кинетичка енергија на молекулите во даден систем*

# Трансфер на топлина



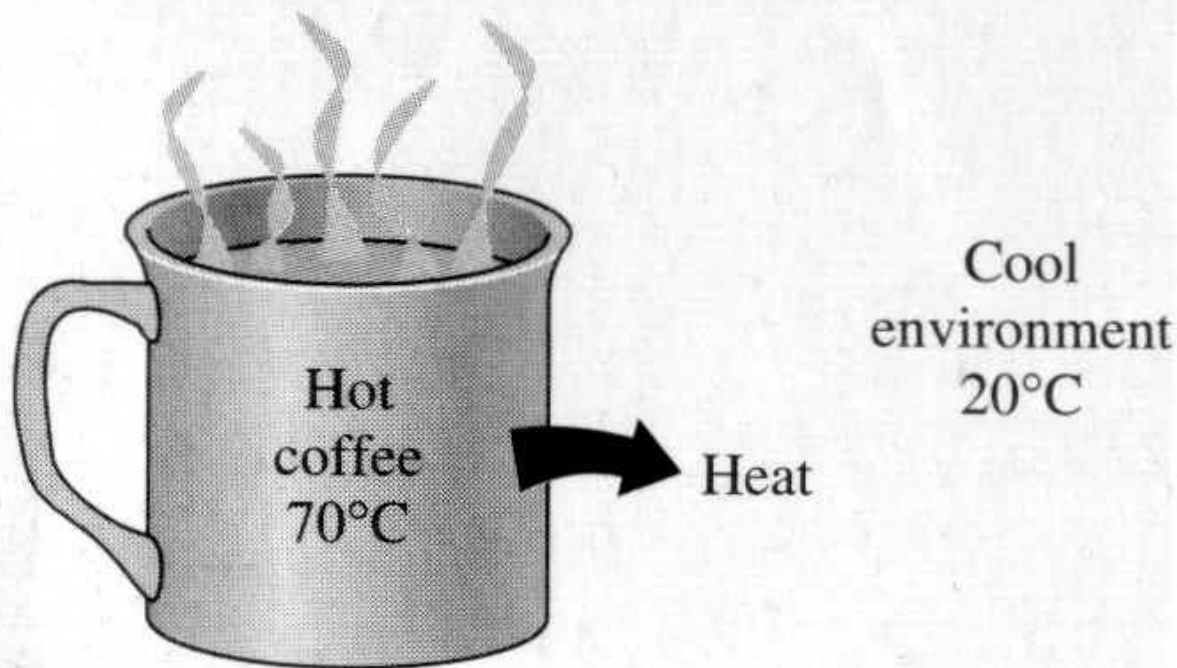
## Heat Transfer

Glenn  
Research  
Center



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.





**FIGURE 1-3**

Heat flows in the direction of decreasing temperature.

Пример за проток на топлина од место со повисока кон место со пониска температура



## 1.5 Топлински капацитет

-е способност на системите  
за апсорбирање на топлината

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 температурата се нарекува **ТОПЛИНСКИ КАПАЦИТЕТ** на системот

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

Топлински капацитет = топлина што треба да му се доведе на некој систем за 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

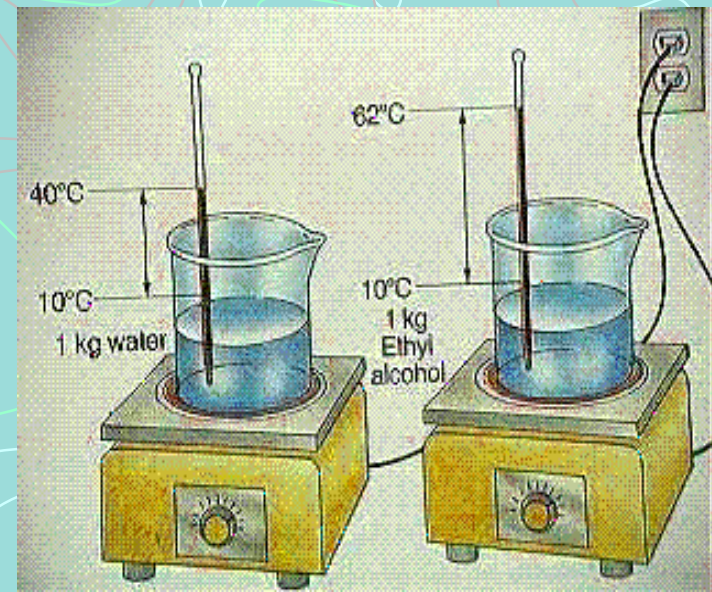
# Топлински капацитет

## 1.5.1 Израз за Среден топлински капацитет

$$\langle C \rangle = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

**Специфичен топлински капацитет:**  
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.



Има единици

$$J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1} \quad \text{or} \quad J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$$

$$Q = m c \Delta T$$

- Q = energy transferred (joules)
- m = mass of water (grams)
- c = specific heat capacity
- ΔT = temperature change (K or °C)

## Специфичен топлински капацитет на некои супстанции

$[C_g \text{ (} J K^{-1} g^{-1} \text{ or } J ^\circ C^{-1} g^{-1})]$

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	$C_g = 1.18$





**Start of Experiment**

Thermometers

**Copper  
(1.0 kg)**

**Aluminum  
(1.0 kg)**

**Од Експериментот заклучи кој елемент  
има поголем топлински капацитет? Алуминиум или бакар?**

# Моларен топлински капацитет ( $C_p$ )

на дадена супстанца

е **количина на топлина** потребна за да се зголеми температурата

на **1 МОЛ** од таа супстанца за  $1^\circ\text{C}$  (или за 1 K).

Единиците за моларен топлински капацитет се  $\text{J } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  или  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

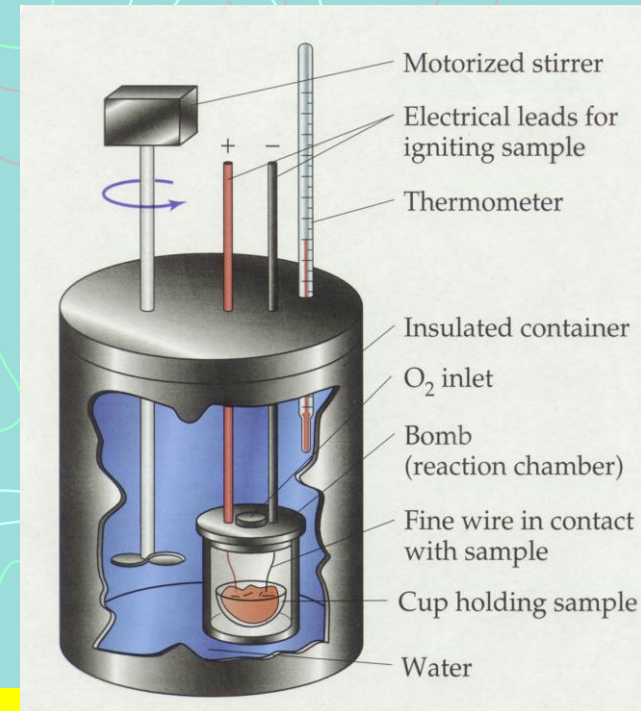
-потсети се од курсот по Општа и Неорганска хемија за овие дефиниции





# Пресметување на топлина на согорување на јаглеводородите

- Јаглеводородите се главни енергетски материи. (...масти, протеини, јаглехидрати)
- 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 лево. Таа содржи вода во изолиран контењер, мешалка, вентил, комора, греачи, & термометар.



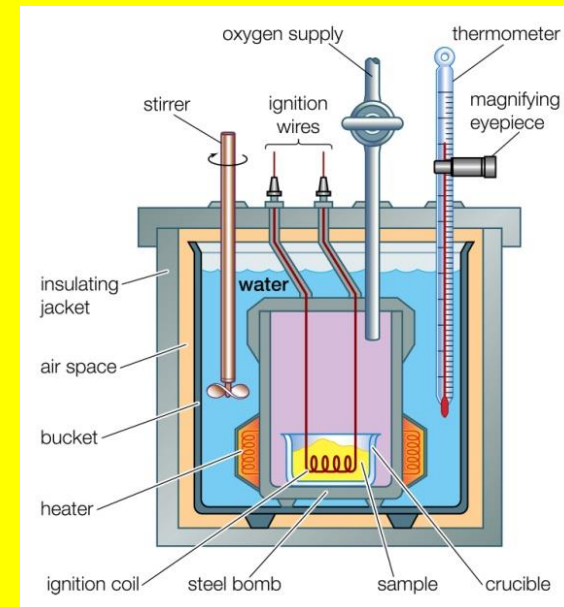
“калориметриската бомба ” внатре е изградена од челик што е отпорен на притисокот на гасовите што се ослободуваат при реакцијата на согорување. Тоа значи дека волуменот на калориметарот е **КОНСТАНТЕН** и не е можно да се врши работа.

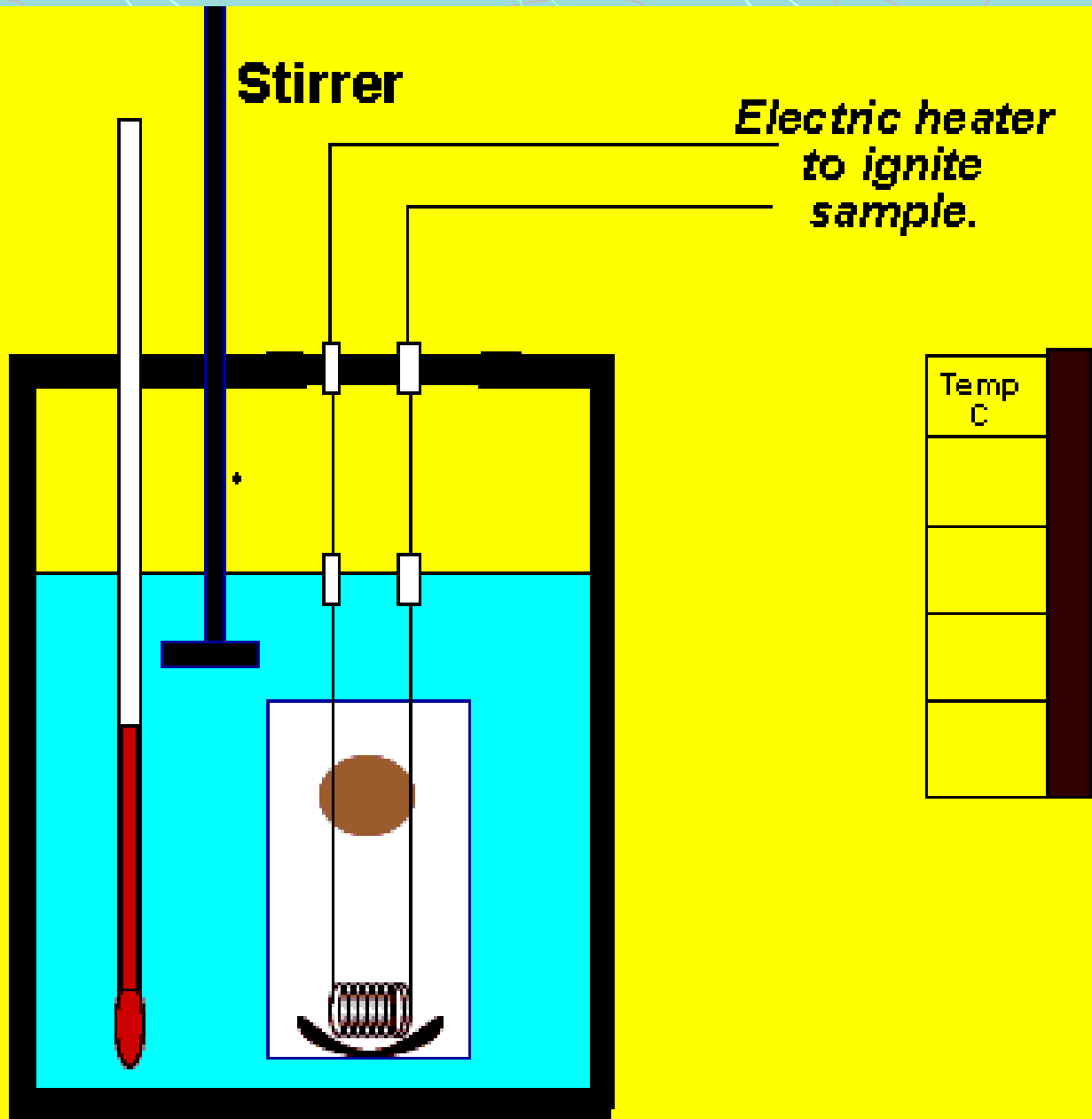
Топлинскиот капацитет на калориметарот е еднаков на збир од топлинскиот капацитет на водата + топлинскиот капацитет на самиот калориметар со сите делови во него

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

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

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





**Bomb calorimeter**



## 1.1.5.2 Работа

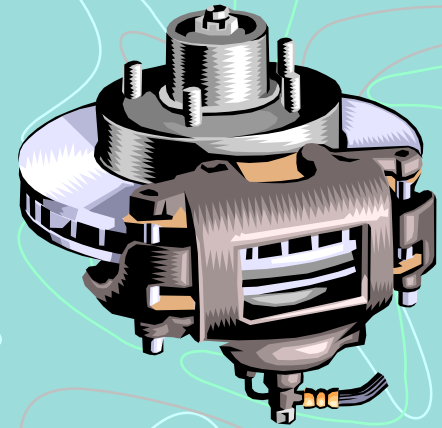
- Секоја друга трансформација на енергијата помеѓу системот и околината, со исклучок на преносот на топлина, се вика работа.
- $W$  е симбол за физичката величина работа.
- Кога **системот дава работа на околината**,  $W > 0$ ;
- Кога **околината дава работа на системот**,  $W < 0$ .
- Обата параметри  $Q$  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

$$\delta W = p dV = \frac{f}{A} dV = f dl$$



**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



## Работа

• 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

## Топлина

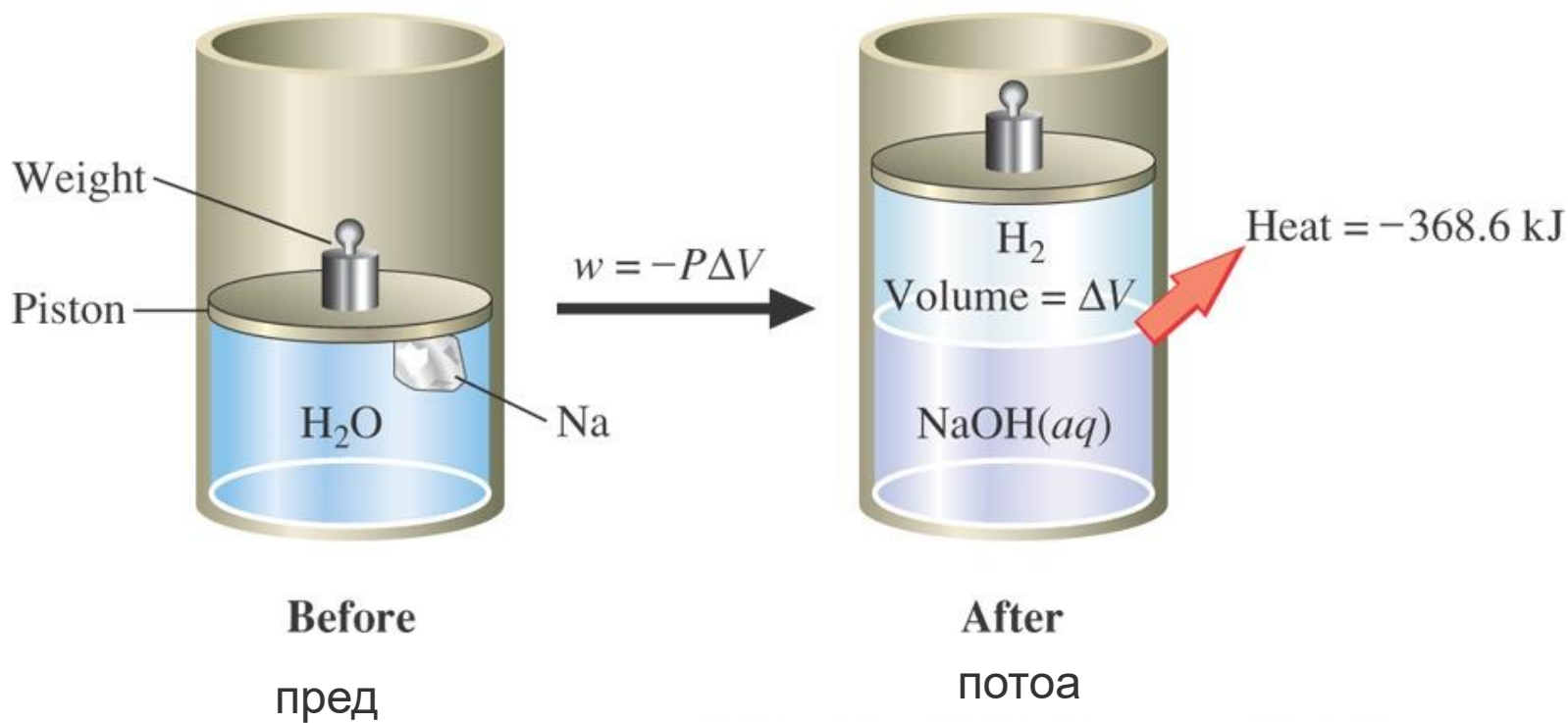
Во систем што не може да се експандира, не може да има и работа т.е. ( $w = 0$ )

$$\Delta U = q + w$$

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



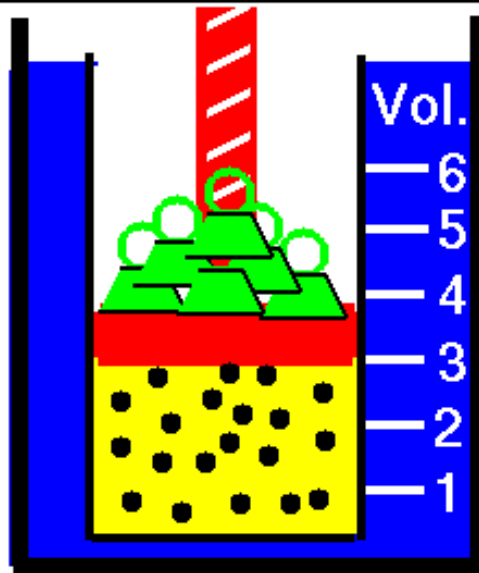
# Работа поради експанзија (притисок волумен или $PV$ работа)



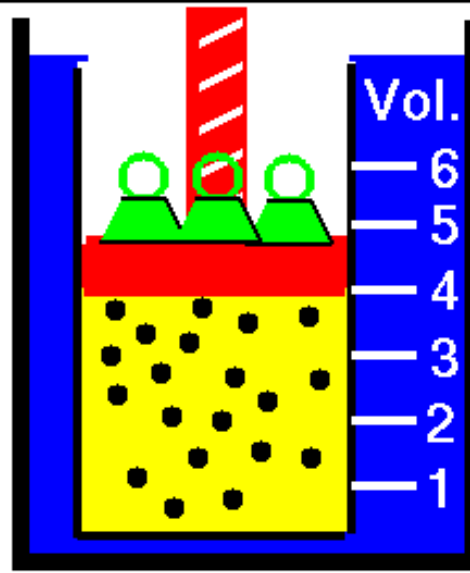


# Work Done by a Gas

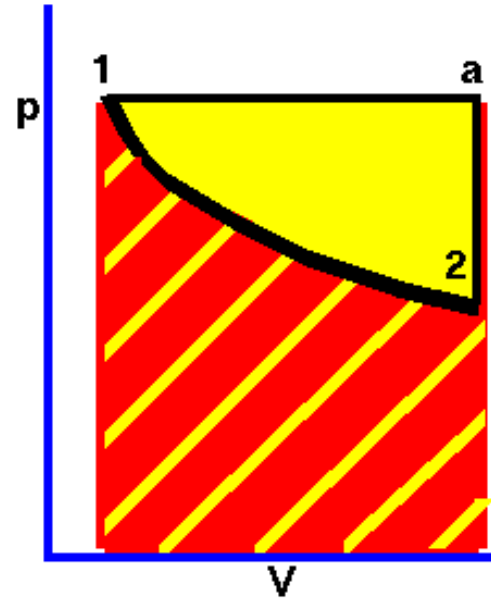
Glenn  
Research  
Center



State 1



State 2



Work equals force times distance.

For a gas:  $W = p V$

Units:  $\frac{\text{force}}{\text{area}} \text{ volume} = \text{force length}$

Pressure and volume vary:

$$W = \int dW = \int_1^2 p dV$$

Amount of work depends on initial and final state and the path.





# 1.2 Прв принцип на термодинамиката

## 1.2.1 *Топлината е еквивалентна со работата*

- Во 1840, Joule и Mayer ја потврдиле зависноста помеѓу топлината и работата преку голем број на различни експерименти: Енергијата се изразува во Џаули (J) или калории (cal): Фактор на конверзија:
  - $1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$
  - **Закон за конзервација на енергијата:**  
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.**



## 1.2.2 Термодинамичка енергија (Внатрешна Енергија) на Системите

- Термодинамичка (или ВНАТРЕШНА ЕНЕРГИЈА):
- 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.  $U$  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

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}}$$

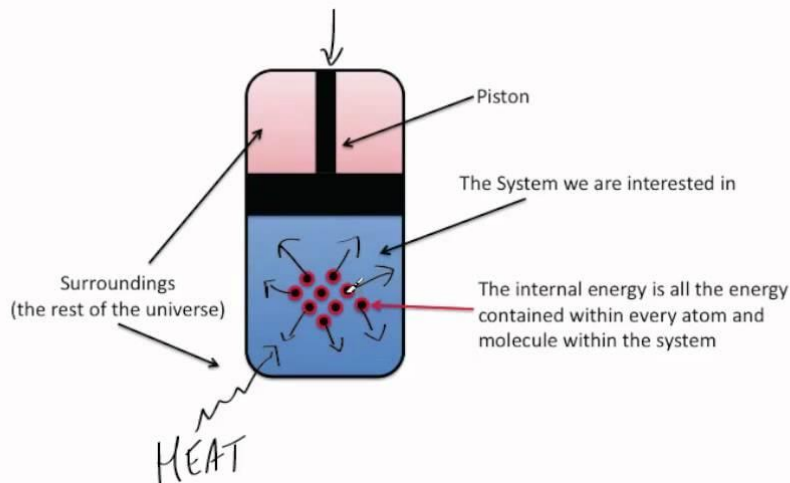


# ШТО Е ВНАТРЕШНА ЕНЕРГИЈА на системите?

-Сумата од сите енергии од атомите и молекулите што се содржат во еден систем

## Introduction to Thermodynamics - Internal Energy

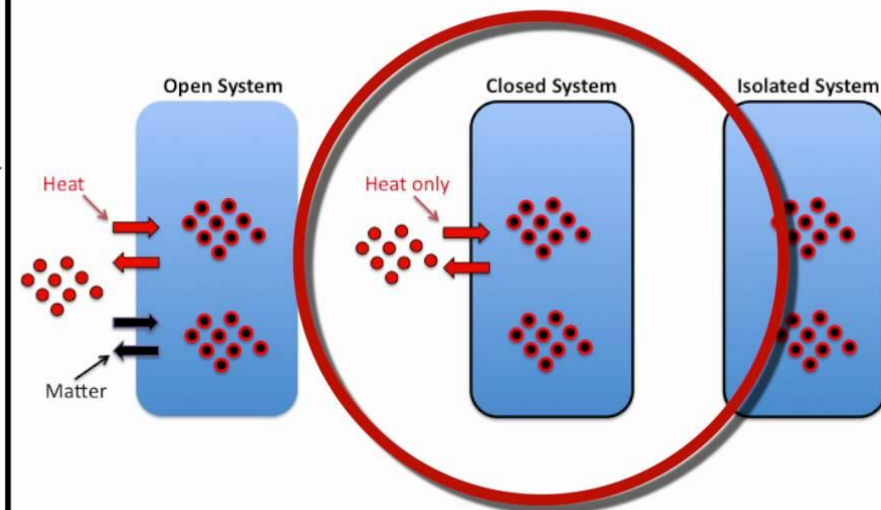
### Internal Energy



## Internal Energy

The total energy from all the atoms and molecules contained within your system

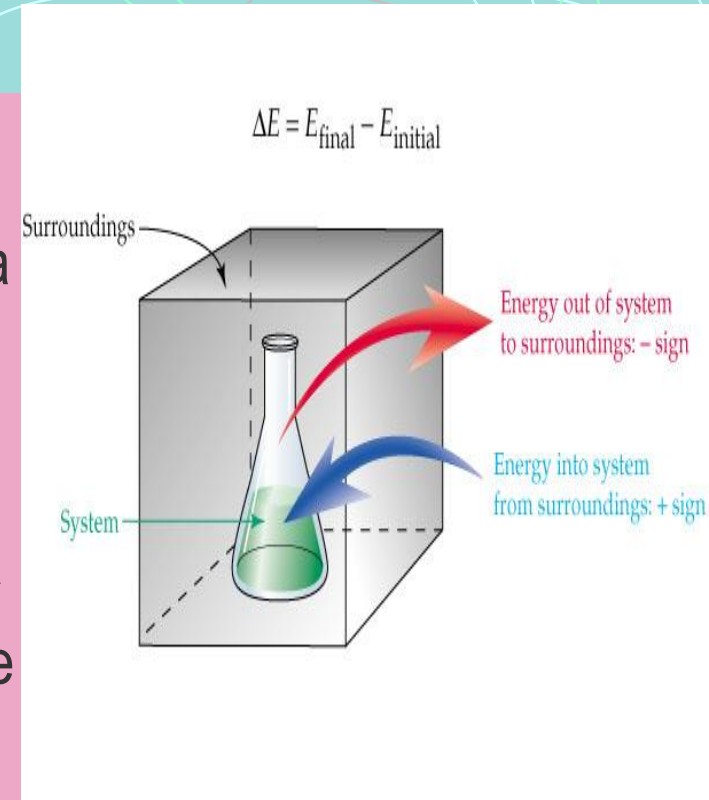
### Types of Systems



# 1.2.3 Прв закон на Термодинамиката

$$\Delta U = Q + W \quad dU = \delta Q + \delta W$$

- 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.



Промените  
во  
внатрешната  
енергија

=

Енергијата  
добиена од  
системот  
како топлина

+

Енергијата  
добиена од  
системот во  
форма на  
работа

$$\Delta U = Q (\text{топлина}) + W (\text{работа})$$

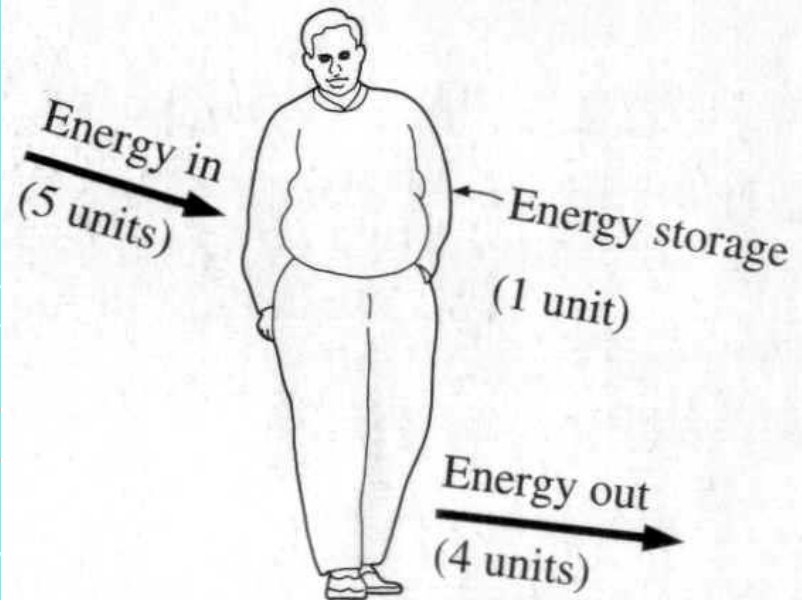


**U** е како  
депозитните  
резерви во банките:  
банката акцептира  
депозити и камати  
во две валути (**q** &  
**w**) но ги чува сите  
како резерви од  
пари, **U**.

# 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.



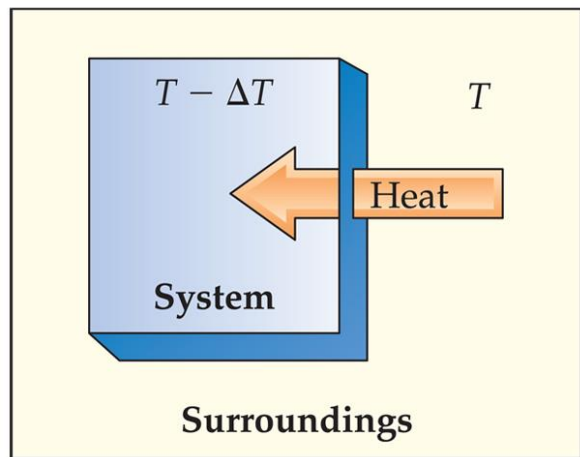
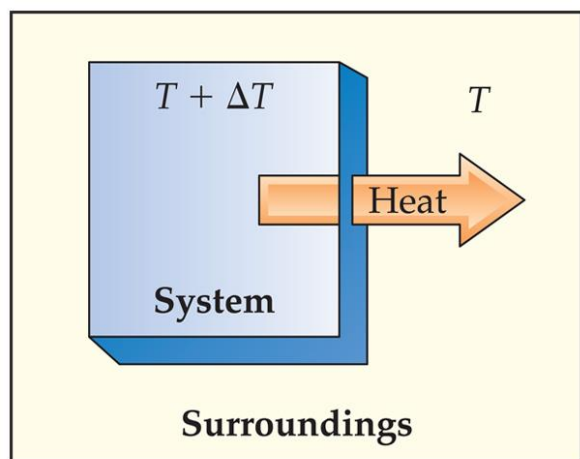
# 1.3.3 Дефиниција за процеси во Физичката хемија Реверзибилни процеси

Доколку еден систем помине од една дефинирана состојба (1) во друга дефинирана состојба (2) низ серија од процеси, доколку **и системот и околината може да се вратат во првобитните состојби без притоа да настанат промени во нивните параметри, тогаш за таквите процеси велеме дека се РЕВЕРЗИБИЛНИ. Спротивно, процесите се ИРЕВЕРЗИБИЛНИ.**



# Дефиниција на некои процеси во физичката хемија

## Реверзибилни процеси



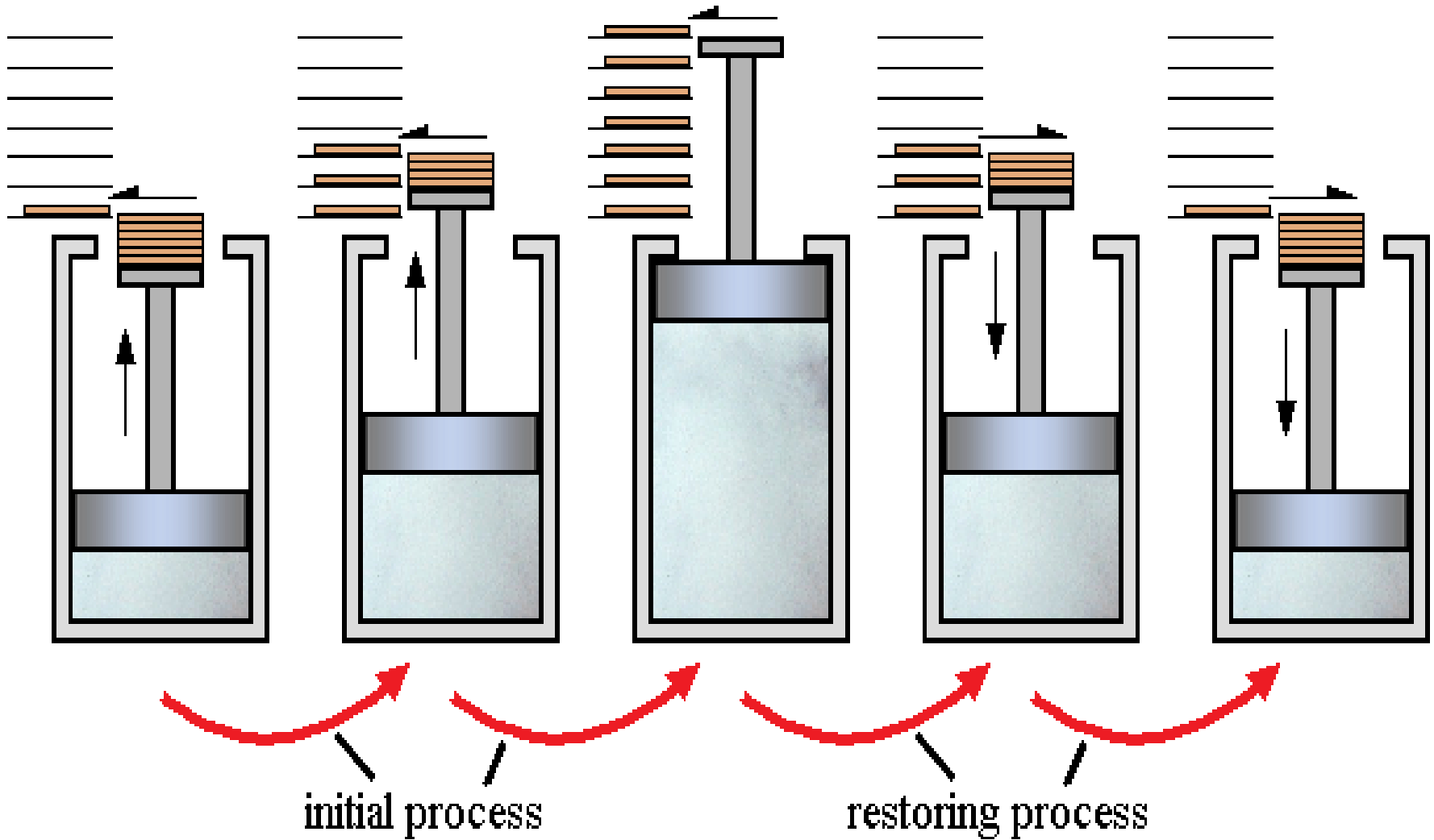
Кај реверзибилните процеси, промените во системот што го разгледуваме се такви што и најмала промена во обратна насока може да ги врати системот и околината во првобитната состојба.

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

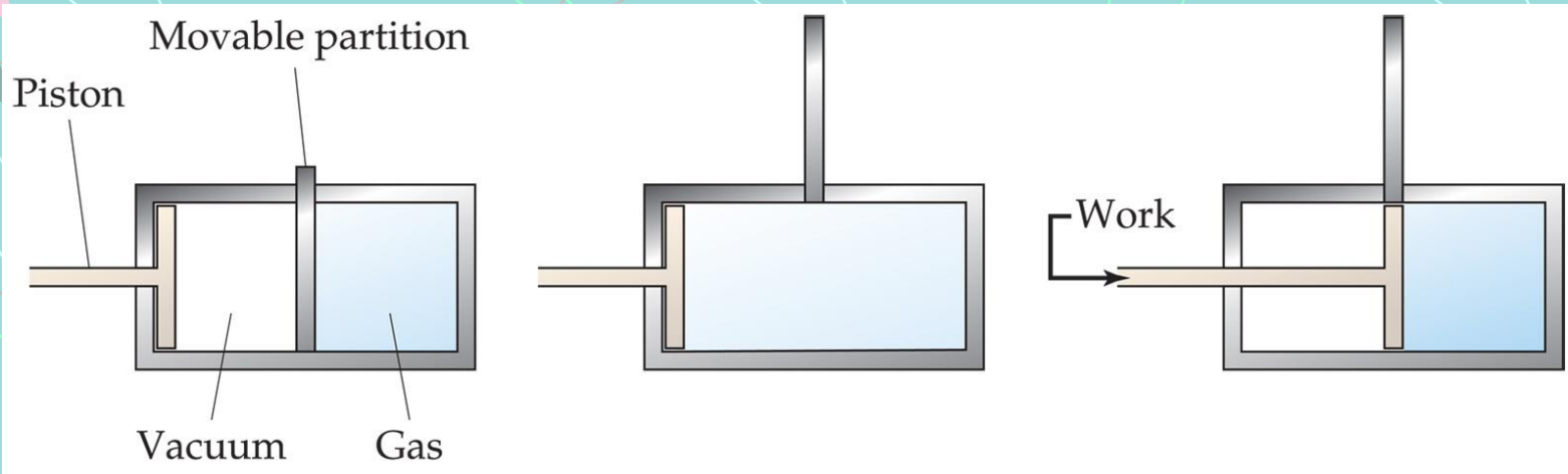




# Пример за реверзибилен процес

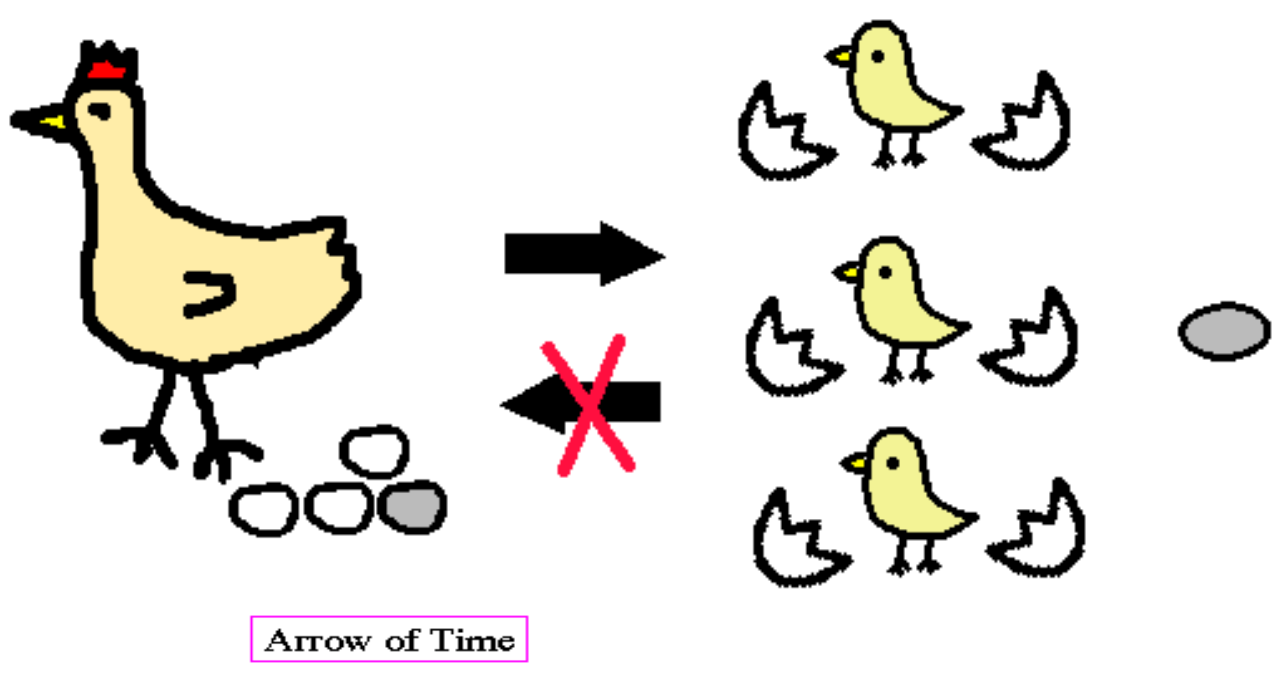


# Иререверзибилни процеси



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





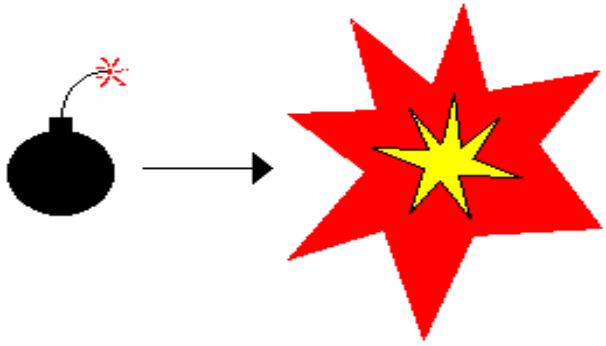
Arrow of Time



time reversible



not time reversible



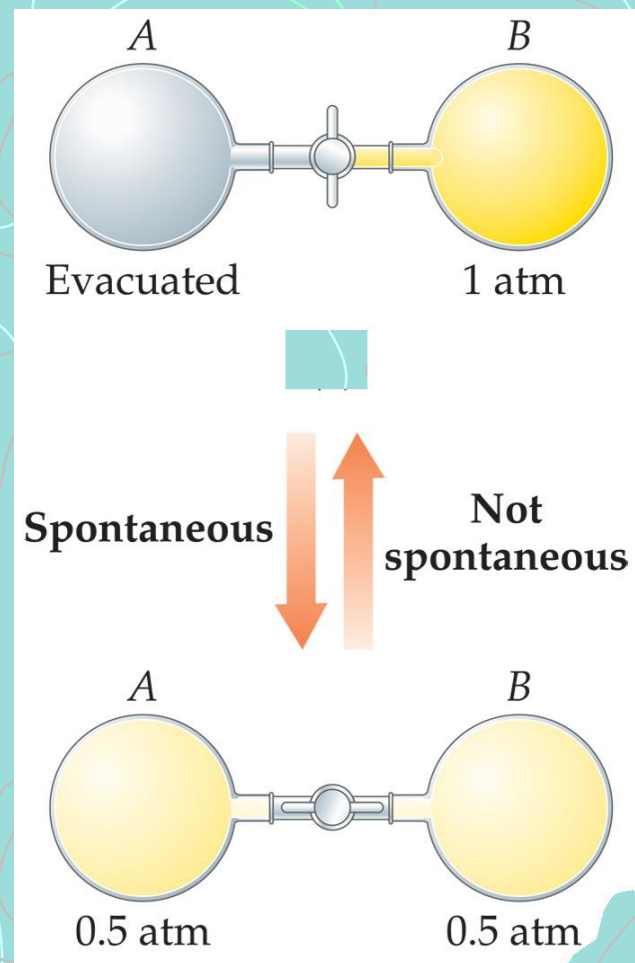
there is a temporal direction in the macroscopic world

**Примери за иреверзибилни и реверзибилни процеси**



# 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



Spontaneous



Non-spontaneous

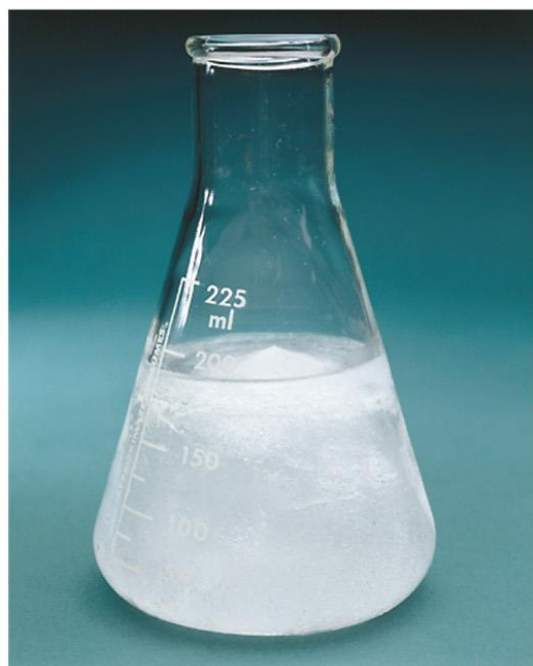


процесите што се спонтани во една насока, не се спонтани во обратната насока.



# Спонтаност на процесите

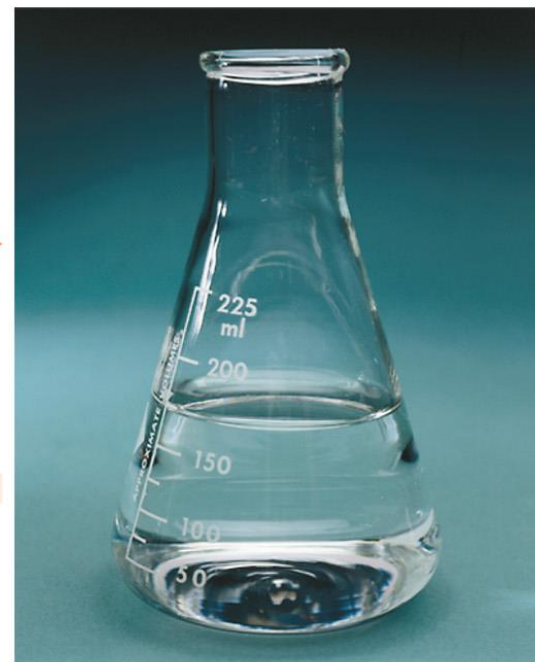
- Процесите што се спонтани на една температура, може да бидат неспонтани на друга температура.
- На температура над  $0^{\circ}\text{C}$  спонтан е процесот на топење на мразот.
- На температури под  $0^{\circ}\text{C}$  спонтан е обратниот процес.



Spontaneous for  $T > 0^{\circ}\text{C}$



Spontaneous for  $T < 0^{\circ}\text{C}$





## 1.3.4 Дефиниции за некои термодинамички процеси

### 1.3.4.1 Изотермни процеси

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

### 1.3.4.2 Изобарни процеси

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





### 1.3.4.3 Изохорни процеси

За време на процесот, волуменот на системот не се менува.

### 1.3.4.4 Адијабатски процеси

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

### 1.3.4.5 Циклични процеси

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





## 1.8 Термохемија

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

За изобарен топлински процес (при константен притисок) важи:

$Q_p = \Delta H$  односно разменетото количество топлина меѓу системот и околината е еднакво на промената на енталпијата

За изохорен 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  $Q_p$**



# 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





---

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 пареа во течна вода?



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



# Егзотермни & Ендотермни Реакции

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



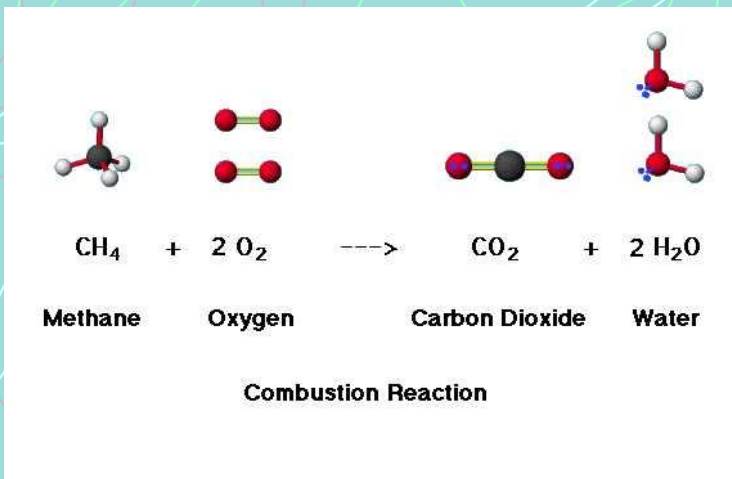
**Ендотермни процеси:** процеси (пр. Хемиска реакција) при кои системот апсорбира топлина од околината.

Апсорбирањето 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 апсорбција на енергија однадвор т.е. Од Сонцето за да таа се одвива)





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* ( $\Delta H$  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* ( $\Delta H$  е позитивна)

## Смрзнување

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

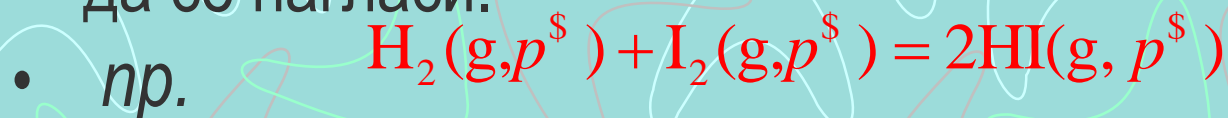
- СМРЗНУВАЊЕТО е *егзотермен процес* ( $\Delta H$  негативна)

(ние ослободуваме топлина од водата кога правиме мраз во фрижидерите)



# 1.8.1 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.



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



# 1.8.2.2 Термохемиски Равенки- значење на ознаките

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

- $\Delta$  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 Келвин (температурата на реакцијата )



## 1.8.3 Вредности за Стандардна состојба на притисокот и Температурата

-Се употребуваат овие стандардни состојби за притисок: **1 atm, 760 mmHg**

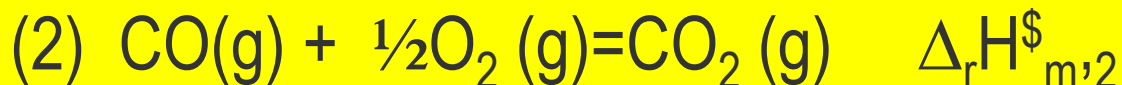
Во 1985 : **101.325 kPa**

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

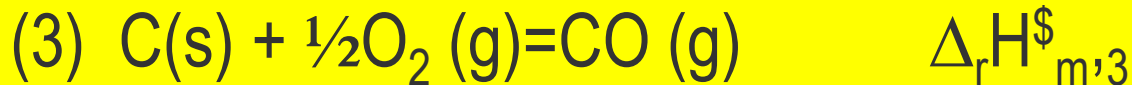


# 1.9 Hess'-ов Закон

- 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  $\text{CO(g)}$  од  $\text{C(s)}$  и  $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ ?
- Треба да најдеме  $\Delta_r H_m^\circ$ , за реакцијата  $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$
- Притоа, познати од литература се енталпиите на следните реакции



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



$$\Delta_r H_{m,3}^\circ = \Delta_r H_{m,1}^\circ - \Delta_r H_{m,2}^\circ$$

# ПРЕСМЕТУВАЊЕ НА ЕНТАЛПИИТЕ НА ХЕМИСКИТЕ РЕАКЦИИ

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

каде  $n$  е број на молови

*Пример за пресметување на енталпија на хемиски реакции:*

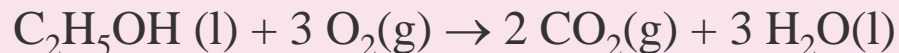
Стандардните МОЛАРНИ ЕНТАЛПИИ на формирање на следните соединенија од ПОЕДИНЕЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ се познати и тие изнесуваат:

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

за  $\text{CO}_2$   $-394 \text{ kJ/mol}$ ,

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

Пресметај ја енталпијата на следната реакција,

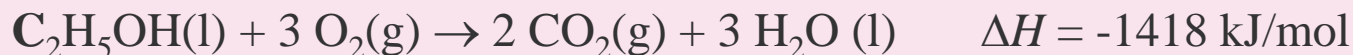


*Решение*

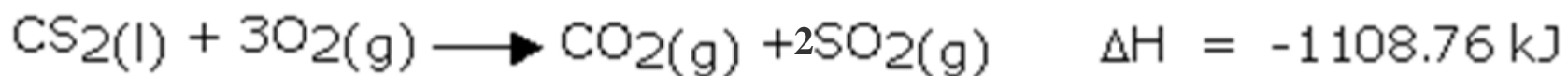
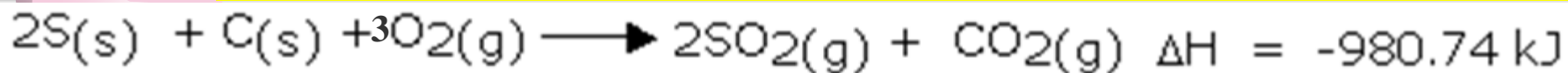
Од дефиницијата за Енталпија на Формирање, можеме да ги напишеме следните термохемиски равенки.



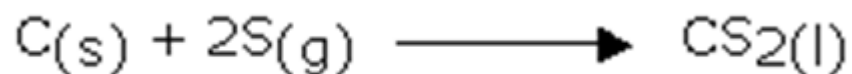
**Со собирање на сите три равенки, го добиваме следниот израз**



### Пример 1: ги имаме следните термохемиски реакции



Од горните равенки, пресметај колкав е термохемискиот ефект на следната Хемиска реакција



### Пример 2: ги имаме следните термохемиски реакции



Од горните равенки од пример 2, пресметај колкав е термохемискиот ефект на следната Хемиска реакција (3)

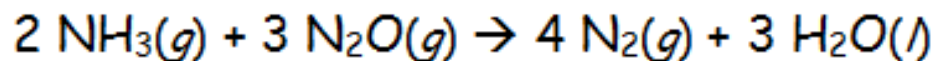


Помош: коефициентите во равенката (2) подели ги со 2 и потоа новодобиената равенка собери ја со равенката (1)



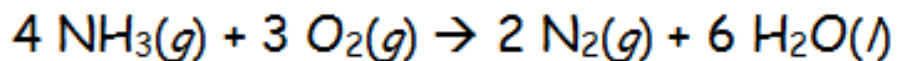
# Примери:

Пресметај ја енталпијата на реакцијата

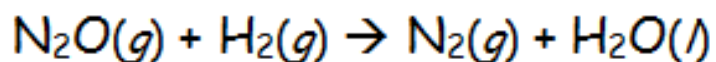


$$\Delta H = \underline{\hspace{2cm}}$$

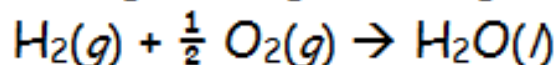
Ако се дадени се равенките...



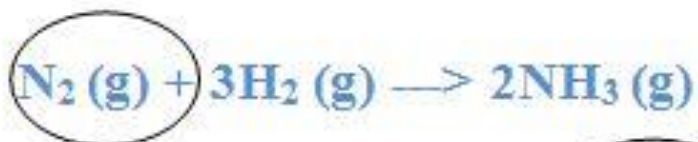
$$\Delta H = -1531 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -367.4 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -285.9 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_1 = -115 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_2 = -142.5$$



$$\Delta H_3 = -43.7 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{\text{rxn}} = ?$$

Ex: Calculate the enthalpy for the following reaction using the given information.



Given Reactions:



$$\Delta H_r = -199 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_r = -142.3 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_r = +495 \text{ kJ}$$

$$\text{answer} = -304.2 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -393.5 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -285.8 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -1299.8 \text{ kJ}$$

find the enthalpy change for:





# 1.10 Некои термохемиски термини

## 1.10.1 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.*

$\Delta_f H_m^\ominus$  (супстанца, фаза, температура)



# 1.10.1.2 Моларна енталпија на формирање на соединение



Енталпијата на оваа реакција е:

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

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

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



## Пр: Хемиска реакција на Формирање на $\text{CO}_2$



$$\Delta H^\circ_f = -394 \text{ kJ/mol}$$

Ова е стандардна моларна енталпија на формирање што важи за формирање на еден мол од дадена супстанца од нејзините составни елементи кои се во стандардна состојба.

По дефиниција:

$\Delta H^\circ_f = 0 \text{ kJ/mole}$  за СИТЕ ЕЛЕМЕНТИ во основна елементарна состојба



# Стандардни услови и стандардни состојби

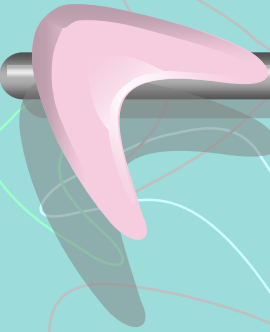
- Температура од 25°C или 298K
- Притисок од 101 325 Pa
- Елементот во неговата стабилна состојба



## 1.10.2 Стандардна моларна енталпија на согорување

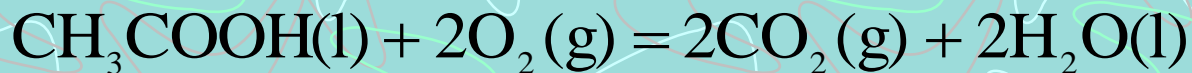
- $\Delta_c H_m^\circ$  (супстанца, фаза, T). “с” : combustion-согорување.
- Топлинскиот ефект при стандарден притисок и T, добиен со согорување на 1 mol од некоја органска супстанца кога е оксидиран (согорен) до некој краен продукт се нарекува стандардна моларна енталпија на согорување  $\Delta_c H_m^\circ$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





## 1.10.2.2 Примери за енталпија на согорување

При 298.15K и стандарден притисок:



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\$} = -870.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Значи  $\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\$}(\text{CH}_3\text{COOH}, 1, 298.15 \text{ K}) = -870.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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.





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







(a)  $C_p$  е функција на состојбата.

(b)  $C_p$  е екстензивна величина.





## 2.13 Точно или грешно?

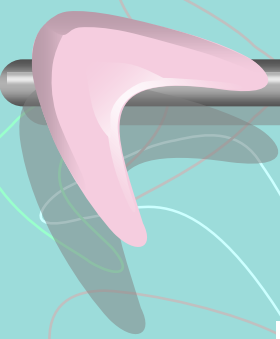
(а)  $\Delta H$  е функција на состојбата.

(б)  $\Delta U = q + w$  за секој термодинамички систем што е во состојба на рамнотежа во отсуство на надворешни сили.

(в) процесите при кои што крајната температура е еднаква на почетната температура во системот се наречени изотермни процеси.

(





## REFERENCES

1. V. Mirceski, S. Komorsky Lovric, M. Lovric, *Square-wave voltammetry, Theory and application*, Springer, 2008
2. Rubin Gulaboski, Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of “simple” protein-film reactions in square-wave voltammetry”, *Electroanalysis*, 31 (2019) 545-553.
3. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, Rubin Gulaboski, *Differential Square-Wave Voltammetry, Analytical Chemistry* 91 (2019) 14904-14910 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
4. VVC Rao, *An Introduction to Thermodynamics*,; Thermodynamics James Luscombe
5. Rubin Gulaboski, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, *New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study. Bioelectrochemistry* 111 (2016) 100-108.
6. Rubin Gulaboski, V. Markovski, and Z. Jihe, *Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (2016) 3229-3238.
7. Haeri, Haleh H. I. Bogeski, Rubin Gulaboski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, *An EPR and DFT study on the primary radical formed in hydroxylation reactions of 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone. Mol. Phys.* 114 (2016) 1856-1866.
8. V. Mirceski, D. Guziejewski and Rubin Gulaboski, *Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.
9. Rubin Gulaboski and V. Mirceski, *New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, Electrochimica Acta,* 167 (2015) 219-225.

**11. R. Gulaboski, S. Petkovska, A Time-Independent Approach to Evaluate the Kinetics of Enzyme-Substrate Reactions in Cyclic Staircase Voltammetry, ANALYTICAL & BIOANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY 10 (5), 566-575**

**12. R. Gulaboski, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study. Bioelectrochem. 111 (2016) 100-108.**

**13. R. Gulaboski, V. Markovski, and Z. Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, J. Solid State Electrochem., 20 (2016) 3229-3238.**

**14. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12.**

**15. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12. 7. Gulaboski and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, Electrochim. Acta, 167 (2015) 219-225.**

**16. V. Mirceski, Valentin and R. Gulaboski, Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). Maced. J. Chem. Chem. Eng. 33 (2014). 1-12.**

**17. V. Mirceski, R. Gulaboski, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, Electroanal. 25 (2013) 2411–2422.**

19. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "Surface Catalytic Mechanism in Square-Wave Voltammetry", *Electroanal.* **13** (2001) 1326-1334.
20. V. Mirčeski, R. Gulaboski and I. Kuzmanovski, "Mathcad-a Tool for Numerical Calculation of Square-Wave Voltammograms", *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, **18** (1999) 57-64.
21. Scholz, F.; Schroeder U.; Gulaboski R. *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets* Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005.
22. Gulaboski R. in *Electrochemical Dictionary*, A J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (eds.) Springer, 2nd Edition in 2012.
23. I. Bogeski, R. Kappl, C. Kumerow, R. Gulaboski, M. Hoth and B. A. Niemeyer "Redox regulation of calcium ion channels: Chemical and physiological aspects, *Cell Calcium* **50** (2011) 407-423.
24. V. Mirceski, S. Komorsky Lovric, M. Lovric, *Square-wave voltammetry, Theory and Application*, Springer 2008 (F. Scholz, Ed.)
25. Rubin Gulaboski, *Theoretical Contribution Towards Understanding Specific Behaviour of "Simple" Protein-film Reactions in Square-wave Voltammetry*, *Electroanalysis* 2018, <https://doi.org/10.1002/elan.201800739>
26. R. Gulaboski, V. Mirčeski, M. Lovrić and I. Bogeski, "Theoretical study of a surface electrode reaction preceded by a homogeneous chemical reaction under conditions of square-wave voltammetry." *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 515-522.
28. R. Gulaboski, C. M. Pereira. M. N. D. S. Cordeiro, I. Bogeski, E. Fereira, D. Ribeiro, M. Chirea and A. F. Silva, "Electrochemical study of ion transfer of acetylcholine across the interface of water and a lipid-modified 1,2-dichloroethane " *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 12549-12559.
29. F. Scholz and R. Gulaboski "Determining the Gibbs energy of ion transfer across water-organic liquid interfaces with three-phase electrodes ." *Chem. Phys. Chem.*, **6** (2005) 1-13.
31. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "A Theoretical and Experimental Study of Two-Step Quasireversible Surface

**33. R. Gulaboski, F Borges, CM Pereira, M Cordeiro, J Garrido, AF Silva, Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes-Recent achievements Combinatorial chemistry & high throughput screening 10 (2007), 514-526.**

**34. Rubin Gulaboski, Fernanda Borges, CM Pereira, M. N. D. S Cordeiro, J Garrido, AF Silva, *Combinatorial chemistry & high throughput screening* 10 (2007), 514-526**

**35. V Mirceski, R Gulaboski, Simple Electrochemical Method for Deposition and Voltammetric Inspection of Silver Particles at the Liquid– Liquid Interface of a Thin-Film Electrode, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), 2812-2820**

**36. R Gulaboski, V Markovski, Z Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, *Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (2016), 3229-3238**

**37. Rubin Gulaboski, Valentin Mirceski, Milivoj Lovric, Square-wave protein-film voltammetry: new insights in the enzymatic electrode processes coupled with chemical reactions, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23 (2019) 2493-2506.**

**38. V Mirčeski, Rubin Gulaboski, F Scholz, *Electrochemistry Communications* 4 (2002), 814-819**

