



كلية العلوم

القسم : علم الحياة

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزياء حيوية

المحاضرة : الخامسة / نظري / د. مروي

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



المحاضرة الخامسة	الكيمياء الفيزيائية الحيوية	السنة الثالثة
قسم علم الحياة الفصل الدراسي الثاني 2023 - 2024	الفصل الثالث مبادئ الترموديناميك	د. مروة رباح

ظهر علم الترموديناميك كعلم مستقل في النصف الأخير من القرن التاسع عشر، وقد ساهم في تطوره كل من كارنو وجول وماير وكيلفن وكلاوزيوس وهيلمهولتز وجيبس بلانك، وذلك بالرغم من أن معظم قوانين مثل قانون هيس (Hess) ودورة كارنو كانت معروفة قبل ذلك إلا أنها لم تكن تهتم إلا بالعلاقة بين العمل الميكانيكي والحرارة وذلك لأهميتها في الآلات الحرارية، ولكن عندما تقدمت العلوم وعرفت أنواع جديدة للطاقة مثل الطاقة الكهربائية والطاقة الكيميائية والطاقة الإشعاعية... الخ. أخذ العلماء يهتمون بالبحث عن قوانين جديدة تهتم في تحولات هذه الطاقات ليس فقط إلى طاقة حرارية وإنما إلى أشكال أخرى من الطاقة وقد اهتموا أيضاً بالبحث عن شروط حدوث التحولات واتجاهاتها وحدود سيرها التلقائي وتعيين شروط توازنها ومردودها الأعظمي وذلك وفقاً للشروط المطبقة عليها.

لذا نجد أن الترموديناميك يهتم أصلاً بالأمور التالية:

- 1- تحولات الطاقة من شكل إلى آخر.
- 2- تبادلات الطاقة بين مختلف أجزاء الجملة.
- 3- تحولات الطاقة المرافقة للتبدلات الفيزيائية والكيميائية وعلاقة هذه التحولات بشروط التجربة.
- 4- شروط حدوث التحولات التلقائية (إمكانية واتجاه وحدود التحولات التلقائية).

1-3: التوازن الحراري (القانون صفر في الترموديناميك):

من المعروف، ومن خلال الخبرة العادية، بأنه عند وضع جسمين درجتي حرارتيهما مختلفتين بتماس مع بعضهما لفترة من الزمن طويلة وكافية، فسوف تصبح درجتا حرارتيهما متساويتين. أي ستصبحان في حالة توازن بالنسبة لدرجة الحرارة، يعلّل هذا الأمر على أساس أن الحرارة، وهي شكل من أشكال الطاقة، ستتدفق من الجسم الأسخن لكي ترفع من درجة حرارة الجسم الأبرد. هذا يعني إذاً، أنّ الحرارة ليست درجة حرارة.

سوف نوسع مفهوم التوازن بأنّ نأخذ جسمين A و B واقعين في حالة توازن حراري فيما بينهما، وفي الوقت نفسه هناك جسم ثالث C موجود في حالة توازن مع B. سنجد تجريبياً بأن A و C أيضاً متوازنين حرارياً فيما بينهما.

ينص القانون الصفري في الترموديناميك Zeroth law على أنه إذا كان جسمان متوازنين حرارياً مع جسم ثالث، فإنّهما يكونان متوازنين حرارياً فيما بينهما أيضاً.

نميّز عند دراسة الجمل عادة توازنات، فإذا بقيت جميع أجزاء الجملة ثابتة بالنسبة لبعضها بعضاً قلنا إن هناك توازناً ميكانيكياً، وإذا بقي التركيب الكيميائي للجملة ثابتاً قلنا إنّ هناك توازناً كيميائياً، وإذا لم تتغير درجة حرار الجملة مع الزمن كان هناك توازن حراري. إذا كان هناك توازن حراري بين جميع أجزاء الجملة ووسطها الخارجي قلنا إن هناك توازناً ترموديناميكياً.

فإذا كانت الجملة A في حالة توازن حراري مع الجملة B وجملة أخرى C فإن الجملتين B و C ستكونان في حالة توازن حراري. يعتبر هذا تعبيراً عن المبدأ صفر

(Zeroth law) في الترموديناميك، وهكذا نجد أن جميع الجمل المتوازنة حراريًا لها خاصة شديدة واحدة مشتركة وهذه الخاصة هي درجة الحرارة.

يمكن للتحوّل أن يكون عكوسياً (Reversible) وفيه تكون الجملة في كل الأوقات في حالة توازن وخلاف ذلك يكون التحوّل لا عكوسياً (Irreversible). التحوّل العكوسي نموذجي (مثالي) وذلك لأنّ الجملة خلال التحوّل تكون متوازنة ومن ثم فإنّ تغيّرات خواص الحالة تكون لا متناهية في الصغر خلال التحوّل ولا يرافق بضياع للطاقة وهو بالتالي يأخذ وقتاً لا نهائياً، ويمكن عكس جهة التفاعل بسهولة بتغيّر لا متناه في الصغر في خواص الحالة، ومن ثمّ فإنّ الجملة تستطيع أن تعود إلى حالتها البدائية دون أن يحدث تغيّر في الجملة أو وسطها الخارجي. أما خلال التحوّل اللاعكوسي فتتغيّر خواص الحالة بكميات محددة ويأخذ التحوّل وقتاً معيناً ويحدث عادة بصورة طبيعية لذا يدعى بالتحوّل التلقائي ويرافقه ضياع في الطاقة ولا يمكن في هذه الحالة أن تعود الجملة إلى حالتها الأولية إلا إذا حدث تغير في وسطها الخارجي.

عندما يحدث تحول فيزيائي أو كيميائي فإنه يتبادر إلى الذهن مباشرة السؤالان التاليان الأول هل يمكن أن يحدث التحوّل؟ والثاني ما هي سرعة حدوثه؟

يجيب الترموديناميك عن السؤال الأول، فالترموديناميك يتعامل مع تحولات الطاقة وتلخص نتائجه في ثلاثة قوانين، يوضح القانون الأول العلاقة بين مختلف أشكال الطاقة، ويعرف بمبدأ انحفاظ الطاقة، أي أنّ الطاقة لا تخلق ولا تفتنى ومن ثمّ فإن أي تحول يجب أن يحفظ الطاقة الكلية للجملة، ويدخل القانون الثاني خاصة جديدة للجملة وهي الانتروبية والتي تدخل كقانون لا قرار ما إذا كان تحول جملة يميل للحدوث بصورة طبيعية أم لا. تختار عادة الطاقة والانتروبية كتابع أساسية ويعبر عن باقي التوابع (هيلمهولتز وجيبس) بدالتهما. هذا ونؤكد مرة أخرى أن العلاقات المستتبطة في الترموديناميك لا تعطينا أية معلومات عن بنية المادة الدقيقة إلا أنّها

تستخدم كمعيار لاختبار صحة النماذج الإحصائية. فمثلاً يمكن أن نعيّن انتروبية جملة بالطريقة التي تتوزع فيها الجزيئات على السويات الطاقية المسموح بها فإذا عرفت هذه المستويات الطاقية يمكن بسهولة حساب الانتروبية المطلقة للجملة، وهذه العلاقة الهامة بين نتائج النظرية الكوانتية وقوانين الترموديناميك هي موضوع القانون الثالث وهذا ما سنبينه في التفسير الجزيئي لخواص الجملة.

يجيب التحريك الكيميائي عن السؤال الثاني ولا نريد هنا الخوض به إلا أننا نكتفي هنا أن نقول أنه إذا اصطدم نوعان يمتلكان الكمية الكافية من الطاقة اللازمة لكسر وتشكيل الروابط فإننا نستطيع استنتاج قانون سرعة التفاعل. فمثلاً إذا كان تواتر الصدم (z) وكانت الطاقة الكافية لحدوث التفاعل هي E_a (طاقة تنشيط التفاعل) فإن احتمال حدوث التفاعل عندما يحدث تصادم بين نوعين يمتلكان هذه الطاقة سيتعين وفقاً لقانون بولتزمان، وهكذا فإن:

سرعة التفاعل \sim (معدل التصادم) \times (احتمال أن يكون التصادم يحمل الطاقة الكافية)
أو

$$v \sim z(T) e^{-E_a/RT}$$

والتي تُعرف بعلاقة ارينوس.

2-3: طاقة جملة ومبدأ انحفاظ الطاقة:

System Energy and the Principle of Conservation of Energy

لكل جسم مادي طاقة تتجلى بقدرته على القيام بعمل، ويمكن لهذه الطاقة أن تأخذ عدة أشكال، وهي الطاقة الحركية (E_k) لمركز ثقل الجسم والتي يمكن أن تكون انتقالية و/أو دورانية و/أو اهتزازية، والطاقة الكامنة (E_p) والتي تعود إلى وضع الجسم

في حقل قوى تؤثر فيه. إنّ مجموع هاتين الطاقتين يبقى ثابتاً إذ يمكن للطاقة الحركية أن تتحول إلى طاقة كامنة وبالعكس.

تمتلك الجملة بالإضافة إلى ذلك طاقة أخرى خاصة بها تتعلق بالتأثيرات الداخلية بين مكونات الجملة، وتعتمد على كتلتها ودرجة حرارتها وتركيبها والروابط الكيميائية بين الذرات في الجزيئة والروابط بين الجزيئات نفسها... الخ كما أنّ الجزيئات والذرات والجسيمات المكونة للذرة (Subatomic particles) لها طاقة حركية وكامنة خاصة بها. إنّ مجمل هذه الطاقات والتي تهتم بالتأثيرات الداخلية بين مكونات الجملة تدعى بالطاقة الداخلية أو الذاتية (Internal or intrinsic) للجملة ويرمز لها بالرمز (U) (وفي بعض المراجع بالرمز E).

يظهر تغيير الطاقة الداخلية لجملة أثناء خضوعها لتحول ما بتبادلات طاقة بينها وبين وسطها الخارجي على عدة أشكال. فمثلاً يمكن للطاقة الكيميائية أن تتحول إلى طاقة حرارية كما هي الحال عند تفاعل حمض مع أساس، أو إلى طاقة حرارية وضوئية كما يحدث عند احتراق الكربون، أو إلى طاقة حرارية وضوئية وميكانيكية كما يحدث عند حدوث شرارة كهربائية في مزيج من الكيروسين والهواء، أو إلى طاقة كهربائية كما هي الحال في الأبيال.

إذا ركزنا الآن على الجمل المغلقة (التي لا تستطيع تبادل المادة مع وسطها الخارجي)، فإنّ الطاقة يمكن أن تتبادل بين الجملة المغلقة ووسطها الخارجي بشكل عمل أو حرارة. فإذا قامت جملة مغلقة بعمل على وسطها الخارجي فإن طاقاتها الداخلية تتناقص، وننظر إلى العمل على أنه طريقة لانتقال الطاقة من خلال جدران الجملة. كما يمكن للجملة المغلقة أن تتقبل حرارة من وسطها الخارجي وهكذا فإن الحرارة هي طريقة أخرى لانتقال الطاقة من خلال جدران الجملة، وعندما يحدث ذلك فإن طاقة الجملة الداخلية ستتناقص إذا أعطت الجملة حرارة إلى وسطها أو سترداد إذا تدفقت

الحرارة إلى الجملة. إذاً لحرارة والعمل متكافئان من حيث أن كليهما يمكن أن تستخدم لتغيير طاقة جملة مغلقة. عندما لا تتبادل الجملة المغلقة عملاً وحرارة مع وسطها فتدعى بالجملة المعزولة (Isolated).

يعبر عن أي تغيير في طاقة جملة بدلالة العمل والحرارة التي تمر خلال جدران الجملة، والحرارة والعمل هي فقط الطرق الوحيدة لتغيير طاقة جملة مغلقة. من هذا ينتج أن طاقة جملة معزولة تكون ثابتة، وهذا هو المبدأ الأول في الترموديناميك، والذي يمكن التعبير عنه بما يلي: «الطاقة لا تخلق ولا تفتنى».

عندما تقوم الجملة بعمل (W) فإن طاقتها الداخلية تتناقص بالكمية (W) وإذا أعطت الجملة كمية من الحرارة (q) فإن طاقتها الداخلية تتناقص بالمقدار (q). والعكس صحيح، أي أنه إذا تلقت الجملة عملاً قدره (W) فإن طاقتها الداخلية ستزداد بالمقدار (W) وإذا تلقت الجملة كمية من الحرارة قدرها (q) فإن طاقتها الداخلية ستزداد بالمقدار نفسه (q)، وهكذا فإننا نستطيع التعبير عن المبدأ الأول بما يلي: «عندما يختفي نوع من الطاقة فإنه يتحول إلى كمية مكافئة من نوع آخر».

يمكن تشبيه الجملة بأنها بنك طاقة، فبداخل البنك طاقة داخلية كلية U وهذه الطاقة تخزن كطاقة حركية في الجزيئات أو كطاقة كامنة في الروابط، يمكن زيادة الطاقة أو إنقاصها بشكل عمل أو حرارة.

إذا تم تبادل الطاقة بكميات محددة فإنه يعبر رياضياً عن المبدأ الأول بالعلاقة:

$$\Delta U = q + W \quad (3-1)$$

أما إذا تبادلت الجملة عملاً لا متناهياً في الصغر (dW) وحرارة لا متناهية في الصغر (dq) فإن تغير الطاقة الداخلية للجملة المغلقة سيكون أيضاً لا متناهياً في الصغر ويكون عندها:

$$dU = dq + dW \quad (3-2)$$

تعتبر هذه العلاقة تعبيراً رياضياً عن المبدأ الأول بشكله التفاضلي.

3-3: اصطلاح الإشارة The Sign Convention:

اعتبرنا أن dq هي كمية الحرارة المضافة إلى الجملة و dW العمل الذي تتلقاه الجملة (الذي يقام على الجملة).

عندما تكون dq ذات قيمة موجبة فإن هذا يعني أن الحرارة قد أعطيت إلى الجملة من الوسط الخارجي، وهذا بدوره يؤدي إلى ازدياد الطاقة الداخلية للجملة، وعلى العكس عندما تكون dq ذات قيمة سالبة (أي أن كمية سالبة من الحرارة أضيفت إلى الجملة) فإن هذا يعني أن كمية من الحرارة قد تدفقت من الجملة إلى وسطها الخارجي وهذا سيؤدي بدوره إلى تناقص الطاقة الداخلية للجملة. إذا رحت الجملة كمية من الحرارة (dq) فإن محيطها الخارجي سيفقد الكمية ذاتها (أو يربح $-dq$).

عندما يكون dW قيمة موجبة، فإن هذا يعني أن الجملة قد تلقت عملاً وهذا سيساهم في ازدياد الطاقة الداخلية للجملة، وعلى العكس عندما dW تكون ذات قيمة سالبة (أي أن كمية سالبة من العمل قد تلقتها الجملة) فإن هذا يعني أن الجملة قد قامت بعمل على وسطها الخارجي، وهذا بدوره سيؤدي إلى تناقص الطاقة الداخلية.

3-4: العلاقة بين ΔU و ΔH :

وجدنا أن قياس حرارة التفاعل تعطي قياساً مباشراً لتغير الطاقة الداخلية إذا تم التفاعل تحت حجم ثابت ولتغير الانتالبية إذا تم التفاعل تحت ضغط ثابت أي أن $q_p = \Delta H$ و $q_v = \Delta U$ ومن تعريف الانتالبية $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ نلاحظ أن الفرق بين ΔU و ΔH لتفاعل ما يعتمد على تغيير الحجم المرافق للتفاعل الذي يتم تحت ضغط ثابت وعلى الضغط نفسه، فإذا كانت المواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن التفاعل

جميعها أجساماً صلبة أو سائلة فإن تغير الحجم يكون صغيراً جداً حيث أن حجم مول واحد من مادة صلبة نموذجية لا يتعدى 0.1 dm^3 وأكبر تغير في الحجم يكون 0.01 dm^3 وعند الضغط النظامي ($1 \text{ atm} = 101325 \text{ Nm}^{-2}$) فإن:

$$\Delta(P V) = P \Delta V = (101325)(0.01 \times 10^{-3}) = 1 \text{ J}$$

أي أن تغير الانتالبية يكون أكبر أو أصغر من ΔU بالمقدار 1 J وهذا يكون مهماً بالمقارنة مع أخطاء التجربة عند قياس حرارة التفاعل.

إذا تضمن التفاعل غازات فإن قيمة $\Delta(P V)$ تكون كبيرة وبالتالي فإن ΔH سوف تختلف عن ΔU . بما أن التحولات أو التفاعلات التي تتم في القنبلة المسعرية لا تكون تحت ضغط ثابت لذا فإن الطاقات الداخلية للنواتج والمواد المتفاعلة تكون عملياً مستقلة عن الضغط، ومن أجل الغازات يكون هذا مكافئاً تماماً لقولنا إنها مثالية، وبالتالي فإذا كان هناك تغير في عدد المولات الغازية قدره Δn فإن:

$$\Delta(P V) = R T \Delta n \quad (3-3)$$

وبالتعويض في تعريف الانتالبية نحصل على:

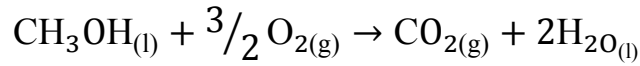
$$\boxed{\Delta H = \Delta U + R T \Delta n_g} \quad (3-4)$$

حيث $\Delta n_g = n_f - n_i$ الفرق بين عدد المولات الغازية، n_f عدد المولات الغازية لنواتج التفاعل، و n_i عدد المولات الغازية للمواد المتفاعلة.

مثال (1):

تبلغ الحرارة المتحررة نتيجة احتراق 1 g من سائل الميثانول في المسعرية عند الدرجة 25°C المقدار 22.635 KJ فما هو مقدار تغير الطاقة الداخلية للجملة؟ وما هو تغير انتالبيتها؟

تمثل معادلة تفاعل الاحتراق بالشكل:



وبالتالي فإنّه من تعريف حرارة الاحتراق:

$$\Delta U = q_v = -32.04 \times 22.635 = -725.3225 \text{ KJ/mol}$$

إنّ q_v سالبة لأنّ الحرارة متحرّرة وأنّ 32.04 هو الوزن الجزيئي للميتانول.

نبدل في العلاقة:

$$\Delta H = \Delta U + R T \Delta n$$

حيث:

$$\Delta n = n_f - n_i = 1 - \frac{3}{2} = \frac{-1}{2} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= -725.225 + 8.31 \times 298 \times 10^{-3} \times \frac{-1}{2} \\ &= -726.463 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

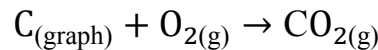
عندما يكون $\Delta n = 0$ أي أنّ عدد المولات الغازية للمواد المتفاعلة يساوي عدد المولات الغازية للمواد الناتجة فإن:

$$\Delta H = \Delta U$$

مثال (2):

تبلغ حرارة احتراق 1 g من فحم الغرافيت في القنبلة المسعرية 32792.5 J

وذلك عند الدرجة 25°C احسب ΔH_{298} للتفاعل:



$$\Delta U - q_v = -12 \times 32792.5 \times 10^{-3} = -393.51 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H = \Delta U + R T \Delta n$$

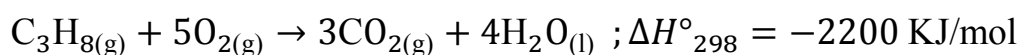
$$\Delta n = n_f - n_i = 1 - 1 = 0 \text{ mol}$$

وبالتالي:

$$\Delta H = \Delta U = -393.51 \text{ KJ/mol}$$

مثال (3):

احسب حرارة التفاعل التالي عند الدرجة **298 K** وتحت حجم ثابت.



نطبق العلاقة:

$$\Delta H = \Delta U + R T \Delta n$$

$$\Delta n = 3 - (5 + 1) = -3 \text{ mol}$$

$$-2200 = \Delta U + 8.314 \times 10^{-3} \times 298(-3)$$

$$\Delta U = -2196 \text{ KJ/mol}$$

يبين الجدول (3-1) قيم حرارة الاحتراق لبعض المواد عند الدرجة 25°C بوحدة

KJ/mol

Sucrose _(s)	5646.7	C ₆ H _{6(l)}	3267.62
H _{2(g)}	285.84	n – Butane _(g)	2878.52
C _(graph)	393.51	i – Butane _(g)	2871.65
CO _(g)	282.99	n – Heptane _(g)	4811.2
CH _{4(g)}	890.35	C ₂ H _{4(g)}	1410.97
C ₂ H _{6(g)}	1559.88	C ₂ H _{6(g)}	3301.51
C ₃ H _{8(g)}	2220.07	CH ₃ COOH _(l)	872.08
C ₂ H ₅ OH _(l)	1366	Glucose _(s)	2815.8
		C ₂ H _{2(g)}	1299.63



مكتبة
A to Z