

كلية العلوم

القسم : علم العيادة

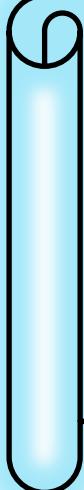
السنة : الثالثة



٩

المادة : كيمياء فيزياء حيوية

المحاضرة : الخامسة/نظري/د. مروى



{{{ A to Z }} مكتبة}

Maktabat A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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



السنة الثالثة	الكيمياء الفيزيائية الحيوية	المحاضرة الخامسة
د. مروءة رياح	الفصل الثالث مبادئ الترموديناميك	قسم علم الحياة
		الفصل الدراسي الثاني 2023 – 2024

ظهر علم الترموديناميك كعلم مستقل في النصف الأخير من القرن التاسع عشر، وقد ساهم في تطوره كل من كارنو وجول وماير وكيلفن وكلاوزيوس وهيلموليتر وجييس بلانك، وذلك بالرغم من أن معظم قوانين مثل قانون هييس (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 ومحدودها 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 الترموديناميكي):

من المعروف، ومن خلال الخبرة العادلة، بأنه عند وضع جسمين درجتي حرارتيهما مختلفتين بتماس مع بعضهما لفترة من الزمن طويلة وكافية، فسوف تصبح درجتا حرارتيهما متساويتين. أي ستتصبحان في حالة توازن بالنسبة لدرجة الحرارة، يعلل هذا الأمر على أساس أن الحرارة، وهي شكل من أشكال الطاقة، ستدفق من الجسم الأখن 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. ستجد تجريبياً بأن A و C أيضاً متوازنين حرارياً فيما بينهما.

يُنصَّ القانون الصفرى في الترموديناميكي Zeroth law على أنه إذا كان جسمان متوازنان حرارياً مع جسم ثالث، فإنَّهما يكونان متوازنان حرارياً فيما بينهما أيضاً.

نَمِيز 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 إن 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.

إذا 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 حرارياً لها خاصة شديدة واحدة مشتركة وهذه الخاصة هي درجة الحرارة.

يمكن للتحول أن يكون عكوسياً (Reversible) وفيه تكون الجملة في كل الأوقات في حالة توازن وخلاف ذلك يكون التحول لا عكوسياً (Irreversible). التحول العكسي نموذجي (مثالي) وذلك لأنّ الجملة خلال التحول تكون متوازنة ومن ثم فإنّ تغييرات خواص الحالة تكون لا متناهية في الصغر خلال التحول ولا يرافق بضياع للطاقة وهو وبالتالي يأخذ وقتاً لا نهائياً، ويمكن عكس جهة التفاعل بسهولة بتغيير لا متناه في الصغر في خواص الحالة، ومن ثم فإنّ الجملة تستطيع أن تعود إلى حالتها البدائية دون أن يحدث تغيير في الجملة أو وسطها الخارجي. أما خلال التحول اللاعكسي فتتغير خواص الحالة بكميات محددة ويأخذ التحول وقتاً معيناً ويحدث عادة بصورة طبيعية لذا يدعى بالتحول 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 يتบรร إلى الذهن مباشرة السؤالان التاليان الأول هل يمكن أن يحدث التحول؟ 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 تفني ومن ثم 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 كتوابع أساسية ويعبر عن باقي التوابع (هيلمھولتز وجیبس) بدلائلهما. هذا ونؤكد مرة أخرى أن العلاقات المستنبطة في الترموديناميك لا تعطينا أية معلومات عن بنية المادة الدقيقة إلا أنها

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

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

2-3: طاقة جملة ومبدأ احتفاظ 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 تحول 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 محمل 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 طاقية بينها وبين وسطها الخارجي على عدة أشكال. فمثلاً يمكن للطاقة الكيميائية أن تحول 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 طاقتها الداخلية تتناقض، وننظر إلى العمل على أنه طريقة لانتقال الطاقة من خلال جدران الجملة. كما يمكن للجملة المغلقة أن تتقبل حرارة من وسطها الخارجي وهذا فإن الحرارة هي طريقة أخرى لانتقال الطاقة من خلال جدران الجملة، وعندما يحدث ذلك فإن طاقة الجملة الداخلية ستتناقض إذا أعطت الجملة حرارة إلى وسطها أو ستزداد 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 ينبع أن طاقة جملة معزولة تكون ثابتة، وهذا هو المبدأ الأول في الترموديناميكي، والذي يمكن التعبير عنه بما يلي: «الطاقة لا تخلق ولا تفني».

عندما تقوم الجملة بعمل (W) فإن طاقتها الداخلية تتناقص بالكمية (W) وإذا أُعطيت 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 إنقاصلها 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 متاهياً في الصغر (dW) وحرارة لا متاهياً في الصغر (dq) فإن تغيير الطاقة الداخلية للجملة المغلقة سيكون أيضاً لا متاهياً في الصغر ويكون عندها:

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

تعتبر هذه العلاقة تعبيراً رياضياً عن المبدأ الأول بشكله التقاضي.

3-3: اصطلاح الإشارة :The Sign Convention

اعتبرنا أن dq هي كمية الحرارة المضافة إلى الجملة و dW العمل الذي تتناقله 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 ربحت 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 تافت عملاً وهذا سيساهم في ازدياد الطاقة الداخلية للجملة، وعلى العكس عندما dW تكون ذات قيمة سالبة (أي أن كمية سالبة من العمل قد تلقنها 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 لتغيير الطاقة الداخلية إذا تم التفاعل تحت حجم ثابت وللتغير الانتالبي إذا تم التفاعل تحت ضغط ثابت أي أن $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ ومن تعريف الانتالبي $\Delta H = \Delta U + \Delta q_p$ نلاحظ أن الفرق بين ΔH و ΔU 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 عند الضغط النظامي ($1 \text{ atm} = 101325 \text{ Nm}^{-2}$) فإن:

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

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

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

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

وبالتعويض في تعريف الانتالبية نحصل على:

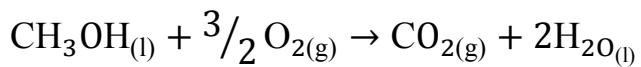
$$\boxed{\Delta H = \Delta U + R T \Delta n_g} \quad (3-4)$$

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

مثال (1):

تبليغ الحرارة المتحررة نتيجة احتراق g 1 من سائل الميتانول في المسرعية 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 للميتanol.

نبذل في العلاقة:

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

حيث:

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

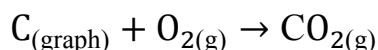
$$\begin{aligned} \Delta H &= -725.225 + 8.31 \times 298 \times 10^{-3} \times \frac{-1}{2} \\ &= -726.463 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

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

$$\Delta H = \Delta U$$

مثال (2):

تبّلغ 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 **K 298** 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 بواحدة

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



A to Z مكتبة