كلية العلوم

القسم : علم الحياة

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء فيزياء حيوية

المحاضرة : السادسة/نظري/د. مروى

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٥

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

المحاضرة السادسة	الكيمياء الفيزيائية الحيوية	السنة الثالثة
قســـم علم الحياة الفصل الدراسي الثاني 2023 – 2024	**الفصل الثالث** **الانتروبية والطاقة الحرة** THE SECOND LAW OF THERMODYNAMICS ENTROPY AND FREE ENERGY	د. مروة رباح

وجدنا في الفصلين السابقين أن المبدأ الأول في الترموديناميك يستخدم لإيجاد حرارة التفاعلات الكيميائيّة والتحولات الفيزيائية ونتيجة له استطعنا إيجاد قيم ΔU و ΔH المرافقة للتحولات الكيميائيّة والفيزيائية. فمثلاً من القياسات المباشرة نجد وفقاً للمبدأ الأول أنّ تفاعل أحادي أكسيد الكربون ومع الأكسجين لتشكيل غاز ثنائي أكسيد الكربون عند الدرجة 298 K والضغط 1 atm يعطي كمية من الحرارة تعادل 282.8 KJ/mol وعبرنا عنه بالعلاقة:

$$CO_{(g)} + {}^{1}/_{2}\, O_{2(g)} = CO_{2(g)} \;; \Delta H°_{298} = -282.8\ \text{KJ}$$

وأيضاً بين لنا المبدأ الأول أنّه عندما يتفكك غاز ثنائي أكسيد الكربون إلى CO و O_2 كل عند الدرجة 298 K والضغط 1 atm يتطلب طاقة قدرها 282.8 KJ/mol. أي أنّنا من المبدأ الأول نخصص الحالة البدائية والحالة النهائية للجملة والطاقة المرافقة والوحيدة للتحوّل لكل من ΔU و ΔH.

كما وجدنا أنّ المبدأ الأول يدل على عدم خلق طاقة من لا شيء أي على استحالة بناء آلة الحركة الدائمة من النوع الأول. إلا أن المبدأ الأول والمبدأ صفر مجتمعين لا يكونان مناسبين لوصف السلوك الترموديناميكي لجملة بصورة كاملة. فبعض الحوادث تحدث تلقائياً وبعضها الآخر لا يحدث، فالغاز يتمدد لشغل كل الحجم الممكن له إلا أنه لا يمكن أن ينضغط تلقائياً في حجم أصغر، والجسم الساخن يبرد

بصورة تلقائية إلى درجة حرارة محيطه الخارجي إلا أن الجسم لا يمكن أن يسخن إلى درجة أعلى من محيطه. كما أن التفاعل الكيميائي يحدث في اتجاه واحد أكثر من الاتجاه المعاكس، فمثلاً احتراق الماس يعطي ثنائي أكسيد الكربون الساخن إلا أن تسخين ثنائي أكسيد الكربون لا يعطي أبداً الماس.

كما أن تفكك الماء إلى الهيدروجين والأكسجين بالتبريد لا يحدث إلا أنّ حدوثه لا يتعارض مع المبدأ الأول، تدل جميع الأمثلة السابقة وغيرها على أنّ العمليات التلقائية تتمّ دائماً باتجاه واحد.

إذن لا بدّ من وضع مبدأ جديد في الترموديناميك لكي ندرك منه شيئاً ما عن أسباب التلقائية لمختلف التحولات فيزيائية كانت أم كيميائية والتي تحدث بصورة تلقائية، وكذلك عن لا تلقائية التحولات المعاكسة في الشروط النظامية، كما أننّا نحتاج إلى معرفة الطاقة الإضافية (الخارجية) اللازمة لحدوث بعض التحولات. كل هذا يمكن معرفته من المبدأ الثاني في الترموديناميك.

اقترح بلانك (Plank) شكلاً من أشكال المبدأ الثاني والذي يؤكد على لا عكوسية التحولات الطبيعية والتالي نصه: «**من المستحيل عكس أي تحول طبيعي بصورة كاملة بدون حدوث تغير معوّض في جملة أخرى**». وهذا يعني أن أي تحوّل أشير إليه سابقاً وهو عكس التحول التلقائي يمكن أن يحدث فقط عندما يكون متصلاً مع تغير تلقائي في جملة أخرى.

تسمح الانتروبية وهي تابع ترموديناميكي مع الطاقة بوصف كمي للتلقائية.

3-4: معنى الانتروبية:

يمكن إدراك معنى الأنتروبية بأخذ التمثيلات الوصفية لها، والتي يمكن استنتاجها من الفكرتين التاليتين:

1-الانتروبية تعين درجة اللانظامية أو العشوائية لجملة (Disorder).

2-تغير الانتروبية يقيس سعة التغير التلقائي للجملة.

وسنوضح كل فكرة على حدة.

يمكن وفقاً للميكانيك الكلاسيكي الذي يفسر سلوك الجملة بواسطة السلوك الوسطي لمكوناتها من الذرات والجزيئات أن نوضح المقصود باللانظامية أو العشوائية. لنأخذ مثالاً لذلك تغير أحوال المادة:

- **في الحالة الغازية** وعند الضغوط المنخفضة تتحرك الجزيئات بحرية مع قدر ضئيل جداً من التقييد، وعند زيادة الضغط فإنّ العدد نفسه من الجزيئات يجبر على شغل حجم أقل وبالتالي فإنّ الفرصة لإيجاد جزيئة في حجم معين ستكون أكبر عند الضغط المرتفع منها عند الضغط المنخفض وهكذا فإنّ الجزيئات تكون أكثر انتظاماً (أو تتوزع بصورة أقل عشوائية حيث هناك جزء من الحجم الأصلي غير مشغول) عند الضغط المرتفع وبازدياد الضغط فإنّ قوى التجاذب بين الجزيئات تزداد، وهذا له أيضاً تأثير تقييدي على الجزيئات.

- **في الحالة السائلة** تكون الجزيئات متراصة لبعضها أكثر بكثير من الحالة الغازية حيث أنّ الحجم الذي يحوي الجزيئات ذاتها يكون أصغر بكثير، وهكذا تكون الجزيئات منتظمة أكثر بكثير جداً منها في الغاز تحت ضغط مرتفع حتى

وأنّ قوى التجاذب الجزيئية تكون أكبر مسببة حالة أكثر انتظاماً، فالسوائل لها تركيب نصف بلوري.

- **في الحالة الصلبة** تكون جزيئات أو ذرات أو شوارد المادة موجودة في مواضع معينة في الشبكة البلورية قادرة فقط على الاهتزاز وإلى حدٍ ما على الدوران وإذا برد الجسم الصلب فإنّه حتى الاهتزاز يتناقص وتكون عندها عالية الانتظامية أو لها درجة حرية صغيرة جداً.

يقارن هذا التغير المنتظم في درجات الحرية والانتظام للجزيئات مع التغير في الانتروبية.

الطريقة الثانية للفكرة الوصفية للانتروبية هي أنّها تمثل سعة التغير التلقائية لتوضيح ذلك في الأمثلة التالية:

- انتشار المذاب في المذيب من مجال التركيز العالي إلى مجال التركيز منخفض فإذا كان الفرق في التركيز بين المجالين في المحلول كبيراً فإنّ تدفق المذاب سيكون أكثر ممّا لو كان الفرق صغيراً واحتمال التدفق سيكون أكبر فالأكبر سعة الجملة من أجل تغير تلقائي والأكبر يكون تغير الانتروبية.
- تمدد الغاز من مجال الضغط العالي إلى مجال الضغط المنخفض: كما في المثال السابق ولكن نستبدل كلمة (فرق التركيز) بفرق الضغط واستبدال كلمة (مذاب) بغاز.
- التفاعلات الكيميائيّة كما في تفاعلات الأكسدة والإرجاع كما هي الحال في التفاعل بين شوارد Ce^{4+} و Fe^{2+}:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

في هذا النوع من التفاعلات كلما كان الفرق كبيراً بين كموني مسريي الجملة كان احتمال حدوث التفاعل أكبر، فعندما يكون كمونا المسريين متجاورين فإنّ التفاعلات في هذا النوع لا تحدث، ولكن كلما كانا بعيدين عن بعضهما فإنّ التفاعل غالباً يكون كاملاً، وهكذا فإنّ الفرق بين كموني المسريين يقيس السعة للجملة حتى تتفاعل أي السعة لتغير تلقائي.

نستطيع الآن أن ندرك أنّ كلتا الفكرتين تقود إلى النتيجة نفسها إذا أدركنا أن الجملة التي تخضع لتغير تلقائي تتحرك إلى حلة أكثر عشوائية:

لنعد إلى التفاعلات التلقائية السابقة:

1- عندما ينتشر المذاب من مجال التركيز العالي إلى مجال التركيز المنخفض، فإنّ الجزيئات تتحرك أكثر عن بعضها، كل جزيئة مذاب لها حجم أكبر للتحرك فيه وبالتالي تكون أقل تقييداً في الموضع، أي أنّ جزيئات المذاب تتوزع أكثر عشوائية خلال المذيب.

2- عندما يتمدد الغاز من مجال الضغط العالي إلى مجال الضغط المنخفض فإنّ الجزيئات تتحرك أكثر عن بعضها وهكذا فإنّ التجاذب بين الجزيئات يكون أقل والجزيئات تعطي حجماً أكبر للتحرك فيه أي أنّ الجزيئة تعطي حرية أكثر والجملة تتحرك إلى حالة أكثر عشوائية خلال هذا التمدد التلقائي.

3- في التفاعل $Fe^{2+} + Ce^{4+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$ سينزاح التوازن إلى الطرف الأيمن لأنّ الجملة $Ce^{4+} - Ce^{3+}$ $(\varepsilon^0 = 1.61\ V)$ مؤكسدة أكثر بكثير من الجملة $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ $(\varepsilon^0 = 0.535\ V)$. قد يتبادر إلى الذهن أنّ هناك العدد ذاته من الشوارد فكيف يكون هناك تغير في اللانظامية، في التفاعل الكيميائي تكون عشوائية ترتيب الأنواع الخاصة على مختلف مستويات الطاقة (الإلكترونية والاهتزازية والدورانية... الخ) هي الهامة، وهذه تقاس بالانتروبية، فشوارد Fe^{2+} و Ce^{4+}

تتفاعل بتبادل الالكترونات وعند حدوث هذا التبادل يكون هناك تغير في درجة العشوائية في ترتيب الإلكترونات على مستويات الطاقة الإلكترونية. فالفارق الأكبر في كمون مسريي الجملتين يؤدي إلى تغير في العشوائية أكبر.

3-5: المبدأ الثالث وتعيين الانتروبية:

The Third Law and Entropy Determination

تتعلق انتروبية جملة عند الدرجة T بانتروبية الجملة عند الصفر المطلق S_0 وذلك لأنّ $\Delta S_T = S_T - S_0$، فإذا أردنا تعيين الانتروبية القياسية عند الدرجة T والضغط 1 atm أي $S_T°$ فيجب أولاً معرفة S_0 أو الانتروبية عند الصفر المطلق.

تكون جميع الطاقات الحرارية لجملة عند الصفر المطلق معدومة، وفي حالة البلورات صحيحة التبلور وعند الصفر المطلق تكون جميع الذرات (أو الشوارد) في بنية شبكية متناظرة ومنتظمة تماماً وإنّ غياب جميع العوامل التي تدخل عشوائية في التركيب البلوري مثل وجود نظائر أو وجود ترتيب محدّد لبعض الجزيئات (CO و NO... الخ) وكذلك العشوائية الحرارية أدت إلى الاقتراح بأنّ تكون الانتروبية نفسها لكل المواد، وهذا بالفعل ما ينص عليه المبدأ الثالث «إنّ جميع البلورات الصحيحة التبلور لها الانتروبية نفسها عند الصفر المطلق» إلا أنّ ماكس بلانك (Max Plank) فرض في عام 1912 فرضيته التي تعتبر حالياً تعبيراً عن **المبدأ الثالث: «تعتبر انتروبية كل مادة نقية وصحيحة التبلور صفراً عند الصفر المطلق» أي أنّ $S_0 = 0$ للمواد صحيحة التبلور.**

إذا كان هناك مزيج من عدة نظائر (مثل ^{35}Cl و ^{37}Cl) أو كانت هناك ترتيبات جزيئية مختلفة قليلاً في الطاقة مثل CO إذ يمكن أنّ تتوضع الجزيئات بالترتيب CO CO CO أو CO OC CO أو وجدت المادة عند الصفر المطلق في حالة فوق

مبردة (مثل الزجاج) أو كانت هناك مجموعات مختلفة في اللف الذاتي (مثل الهيدروجين بارا وأورتو)... الخ فإنّ هناك ترتيبات ممكنة ومن ثم فإنّ الانتروبية عند الصفر المطلق لا تكون صفراً.

$$\boxed{\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

تدعى هذه العلاقة بمعادلة **كلاوزيوس – كلابيرون**

إذا كانت ΔH_m تتغيّر مع درجة الحرارة فيجب وضع العلاقة المناسبة التي تمثل ذلك ثم إجراء المكاملة. لنطبق ما سبق على بعض الأمثلة الشائعة

مثال:

إذا علمت أن ضغط بخار الكلوروفورم عند الدرجتين $\mathbf{293\ K}$ و $\mathbf{313\ K}$ هما على التوالي:

$$\mathbf{2.133 \times 10^4}\ \text{و}\ \mathbf{4.88 \times 10^4\ Nm^{-2}}$$

فما هي الحرارة الكامنة لتبخر الكلوروفورم بين هاتين الدرجتين؟

الحل:

نعوض في علاقة كلاوزيوس – كلابيرون، ونعزل ΔH فنحصل على المطلوب، أي:

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$2.3\log\frac{488 \times 10^4}{2.133 \times 10^4} = -\frac{\Delta H}{8.314}\left(\frac{1}{313} - \frac{1}{293}\right)$$

$$\Delta H = 31.55 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

مكتبة A to Z