

الصيدلة الفيزيائية

ص. نور يوسف آغا

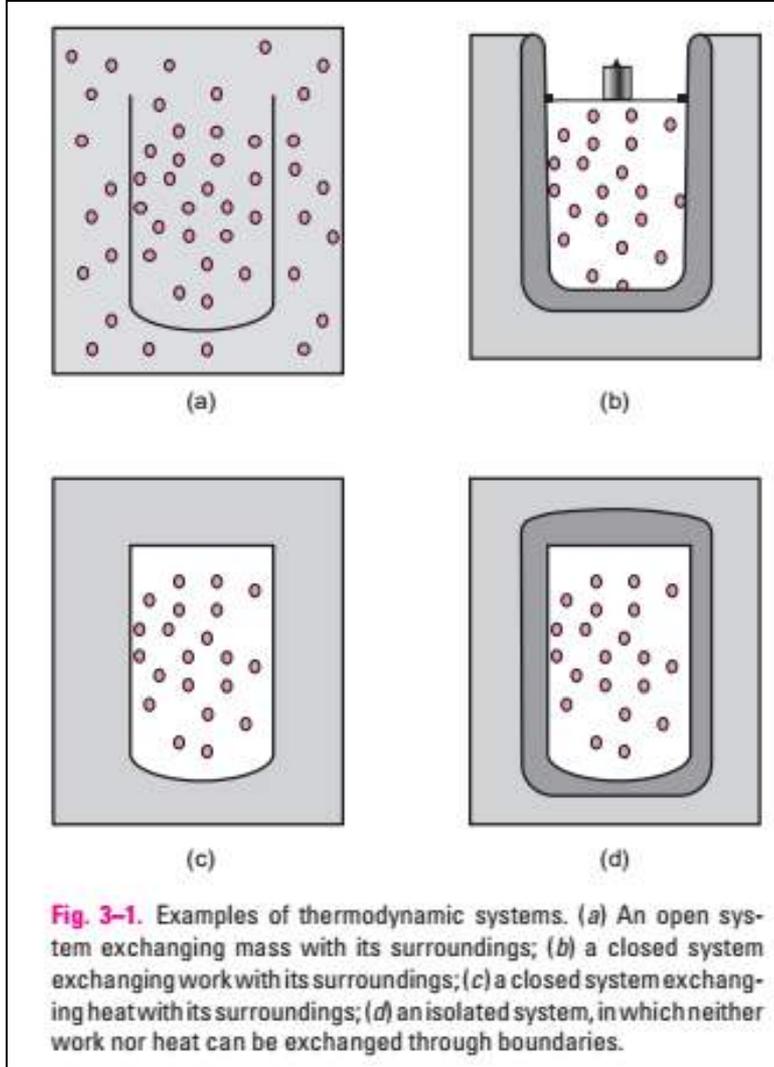
علم الترموديناميك

- علم الترموديناميك يتعامل مع العلاقات الكميّة المتبادلة لحالات الطاقة و التي تشمل الطاقة الميكانيكية و الكيميائية و الكهربائية و الإشعاعية
- يهتم الترموديناميك بالعلاقة الكميّة بين الحرارة والأشكال الأخرى للطاقة والتي تشمل الطاقات الميكانيكية، الكهربائية، الكيميائية- الإشعاعية.

الخواص المميزة للترموديناميك

- يهتم بالحالة البدئية وبالحالة النهائية للجملة التي تتطور كما يهتم بمحصلة هذا التطور.
وبالتالي فهو لا يهتم بآليات التحول لذا فهو مختلف عن علم الحركة.
- يحتل الزمن مركز الحركة في حين أنه غائب في الترموديناميك.
- يعتمد علم الترموديناميك على ثلاث مبادئ أو قوانين وحقائق تجريبية وهنا سوف نميز بين ثلاثة أنظمة :

مفاهيم أساسية



- **a النظام (الجملة) المفتوح** حيث يتم تبادل الطاقة و المادة مع المحيط
- **b نظام مغلق** لا يوجد تبادل طاقي مع المحيط تكون فيه كتلة النظام ثابتة و تنتقل الطاقة عن طريق عمل
- **c نظام مغلق** لا يوجد تبادل طاقي مع المحيط تكون فيه كتلة النظام ثابتة و تنتقل الطاقة عن طريق حرارة
- **d النظام المعزولة** التي لا يتم تبادل المادة و لا الطاقة فيها مع المحيط

مفاهيم أساسية

- يتم وصف الجملة أو النظام في حالة ما بمقادير فيزيائية ندعوها توابع الحالة أو متغيرات الحالة وتقسم إلى نوعين:
مقادير كمية: تعتمد على كمية المادة الموجودة مثل الكتلة أو الحجم أو كمية الحرارة.
- **مقادير تكثيفية:** لا تعتمد على الكمية وهي مستقلة عنها ولا يمكن إضافتها، مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة وقرينة الانكسار.
- تكون الجملة في حالة توازن عندما تحافظ توابع الحالة على مقادير ثابتة مع الزمن وفي كل نقطة من نقاط الجملة.
- نقول عن حالة توازن أنها ثابتة إذا عادت إلى حالتها البدئية بعد تحريضها المفتعل بتغير احد توابعها، فمثلا التوازن الحراري يعني ثبات درجة الحرارة.

مبادئ الترموديناميك

- يهتم علم الترموديناميك بدراسة قواعد توزيع الطاقة وانتقالها من جسم إلى آخر وهو يستند على أربعة مبادئ أساسية:

مبادئ الترموديناميك

إذا كانت الجملتان في حالة توازن ترموديناميكي مع جملة ثالثة فإنهما في حالة توازن فيما بينهما

مصونية الطاقة أي أن طاقة الكون ثابتة، يفسر ذلك بأن الطاقة تتحول من شكل لآخر دون ضياع وبالتالي يبقى المجموع الكلي للطاقة ثابتاً بغض النظر عن خطوات ومراحل التحول التي يمكن أن تحصل.

عندما تتطور جملة معزولة لا يمكن لها العودة إلى حالتها البدئية.

تتعدم أنتروبي الأجسام النقية البلورية كاملة التبلور في درجة الصفر المطلق.

المبدأ صفر في الترموديناميك

إذا كانت الجملتان في حالة توازن ترموديناميكي مع جملة ثالثة
فإنهما في حالة توازن فيما بينهما

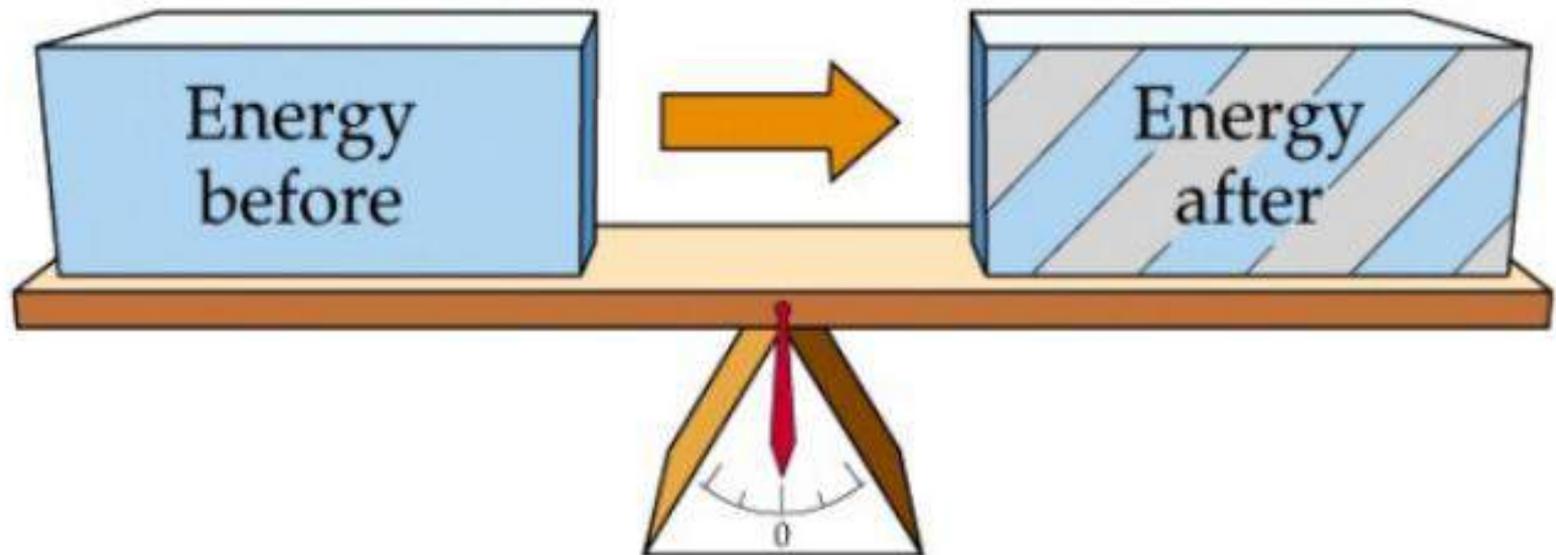
المبدأ الأول في الترموديناميك

- ينص المبدأ الأول في الترموديناميك على مبدأ مصونية الطاقة أي أن طاقة الكون ثابتة، يفسر ذلك بأن الطاقة تتحول من شكل لآخر دون ضياع وبالتالي يبقى المجموع الكلي للطاقة ثابتاً بغض النظر عن خطوات ومراحل التحول التي يمكن أن تحصل.

المبدأ الأول في الترموديناميك

- يعبر عن تغير و تبدل الطاقة
- يمكن أن تتغير الطاقة نتيجة تبادل عمل مع الوسط الخارجي أو نتيجة تبادل حرارة مع الوسط الخارجي
- لكن الطاقة الكلية للنظام تبقى ثابتة خلال أي عملية و هذا يعطي حقيقة أن أي شكل من أشكال الطاقة المتبادلة يكون متساوي أي أنه عندما يتشكل كمية من أي نوع من الطاقة يجب أن تختفي كمية مساوية لها بالمقابل.

(a) **The First Law of Thermodynamics**
Energy transformation



- فمثلاً تقدم التفاعلات الكيميائية الحرارة الضرورية للجمل أو للأنظمة ...وبجانب هذه التفاعلات الناشرة للحرارة exothermic
- يوجد التفاعلات الماصة للحرارة والمسؤولة عن تبريد الجو المحيط. endothermic.

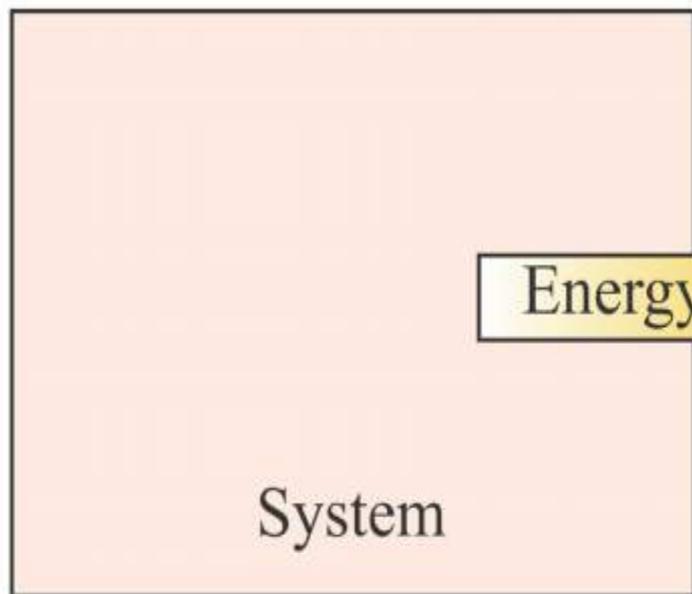
الطاقة الداخلية

فإذا كان ΔE سالباً فهذا يعني أن الجملة خسرت جزءاً من طاقتها الكامنة، أما إذا كان ΔE موجباً فهذا يعني أن الجملة اكتسبت طاقة إضافية.

وبشكل عام لا يمكن قياس الطاقة الداخلية لأي جملة بل يستعاض عنها بقياس التغير الذي يحصل على الطاقة الداخلية أثناء القيام بعمل،

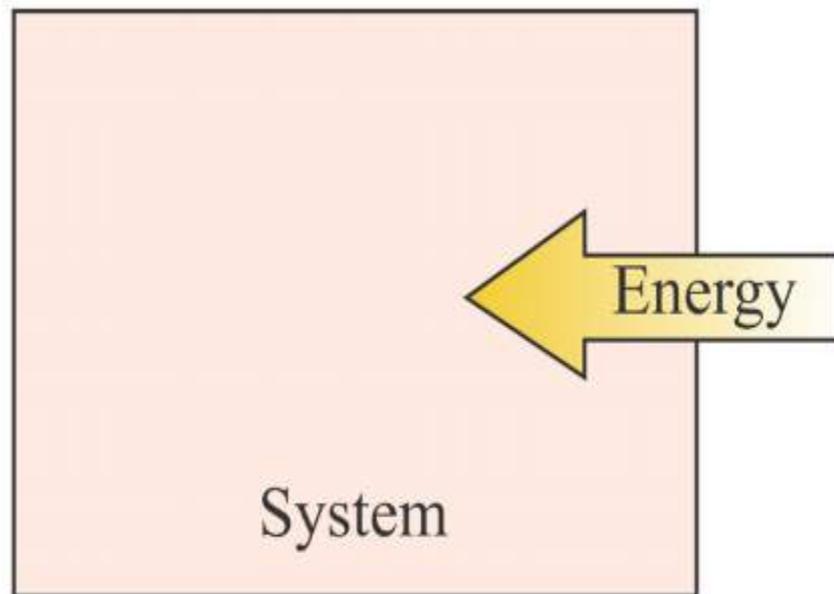
حتى تستطيع أي جملة القيام بعمل يجب أن تملك طاقة داخلية internal energy E or U

Surroundings



$$\Delta E < 0$$

Surroundings



$$\Delta E > 0$$

- فمثلاً لنفرض انتقال جملة من الحالة البدئية A إلى الحالة النهائية B بطريقتين مختلفتين أي بتبادل قيم مختلفة من كمية الحرارة Q والعمل W مع الوسط الخارجي فيكون:

الطريق الأول $W_1 + Q_1$

الطريق الثاني $W_2 + Q_2$

- ولنفترض أننا أعدنا الجملة بعدها إلى حالتها البدئية A بتبادل حرارة وعمل مع الوسط الخارجي $W_3 + Q_3$ فيكون لدينا

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

- يعتبر المبدأ الأول للترموديناميك أن الطاقة الداخلية لجملة ما تنتج عن مجموع العمل وكمية الحرارة، أي أنه يمكن التعبير عن المبدأ الأول في الترموديناميك عن طريق العلاقة:

$$\Delta E = E_{(final)} - E_{(initial)} = E_{products} - E_{reactants} = Q + W$$

- في حين يكون:

$$\Delta E_{system} + \Delta E_{surroundings} = 0$$

- كما ذكرنا سابقاً فإن متغيرات الحالة الأساسية هي الضغط والحجم ودرجة الحرارة وبالتالي يكون:

$$\Delta E = Q - P\Delta V$$

انتالية التفاعل

ولنميز نمطين من التفاعلات:

• أولاً: التفاعل تحت حجم ثابت:

• وبالتالي بالعودة إلى العلاقة السابقة فإن تغير الطاقة الداخلية يتبع فقط كمية الحرارة المتبادلة خلال التفاعل، أي

أن تغير الطاقة الداخلية يساوي تماماً كمية الحرارة التي تكتسبها الجملة خلال التفاعل أو تخسرها الجملة خلال التفاعل.

• ثانياً: التفاعل تحت ضغط ثابت:

$$\Delta E = Q - P\Delta V$$

$$Q = \Delta E - P\Delta V$$

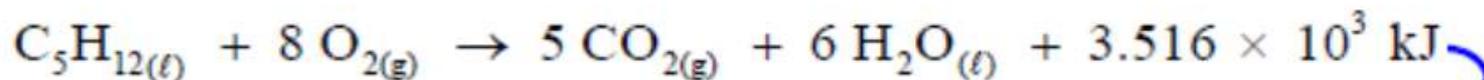
• وبما أن أغلب التفاعلات الكيميائية التي تحدث في المخبر تتم تحت ضغط ثابت، يستعاض عن Q بمفهوم الأنتالبية **Enthalpy** وتعرف بأنها حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت ويرمز لها ΔH .

$$\Delta H = Q = \Delta E - P\Delta V$$

• وبالتالي عندما يكون تغير الحجم خلال التفاعل مهملًا فإن:

$$\Delta H = \Delta E$$

وتكون الإنتالبية سالبة في حال التفاعلات الناشئة للحرارة كما في
المثال التالي



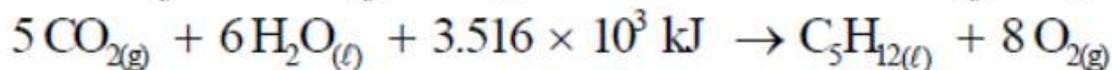
Indicates the
release of energy

$$\Delta H = -3.516 \times 10^3 \text{ kJ}$$

-or-

$$\Delta E = -3.516 \times 10^3 \text{ kJ}$$

بينما تكون الإنتالبي موجبة في حال التفاعلات الماصة للحرارة كما في المثال التالي:



Indicates the
absorption of energy

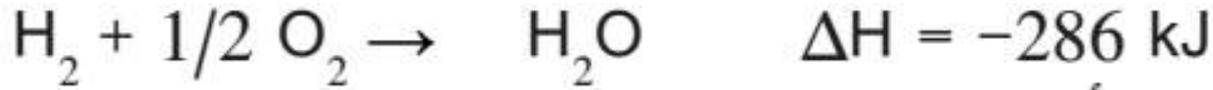
$$\Delta H = +3.516 \times 10^3 \text{ kJ}$$

-or-

$$\Delta E = +3.516 \times 10^3 \text{ kJ}$$

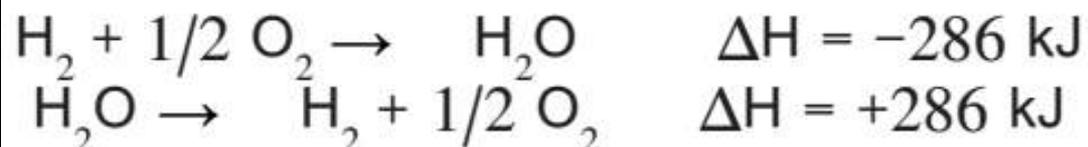
كما يجب الانتباه إلى أربع أمور رئيسية فيما يخص انتالبية التفاعل

- 1-الانتالبية تتعلق مباشرة بكمية المواد المتفاعلة:



- يبدو واضحاً في المثال السابق أن تفاعل مول من الهيدروجين مع نصف مول من الأكسجين يشكل مول من الماء وتحرر كمية طاقة قدرها 286 كيلوجول، وبالتالي فإذا تفاعلت ضعف الكميات السابقة فإن الطاقة المتحررة سوف تتضاعف أيضاً لتصبح 572 كيلوجول

2- إن انتالبية التفاعلات العكوسة المتوازنة متساوية بالقيمة ومتعكسة بالإشارة:

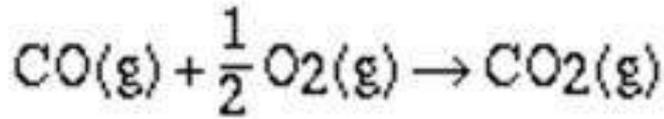


3- تتعلق انتالبية التفاعل بالحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة فإذا أخذنا نفس المثال السابق، وفي حال كان الماء الناتج عن التفاعل بحالته الغازية فإن $\Delta\text{H} = -242 \text{ kJ}$ أي أن كمية الطاقة اللازم صرفها لتحويل الماء من حالته السائلة إلى حالته الغازية تعادل 44 كيلوجول

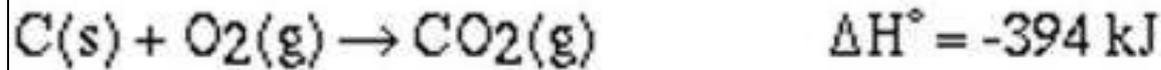
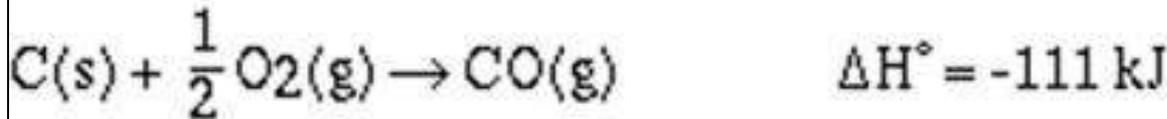
قانون هيس

- وفقاً لقانون هيس Hess'law فإذا كان التفاعل يتم عبر مجموعة من المراحل فإن انتالبية التفاعل تساوي إلى مجموع انتالبية التفاعلات المرحلية كافة.

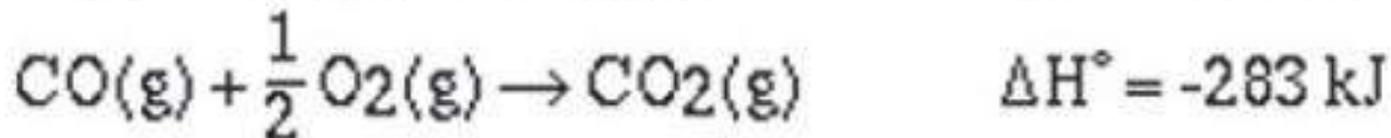
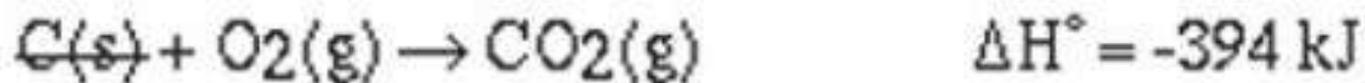
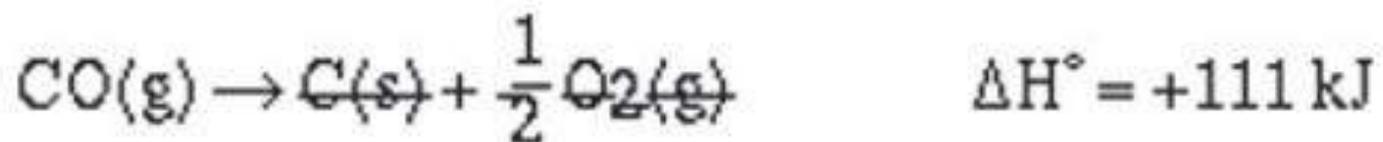
مثلاً ما هي انتالبي التفاعل التالي:



- اذا علمت:



• الحل: بقلب المعادلة الأولى وجمع المعادلتين نجد أن:

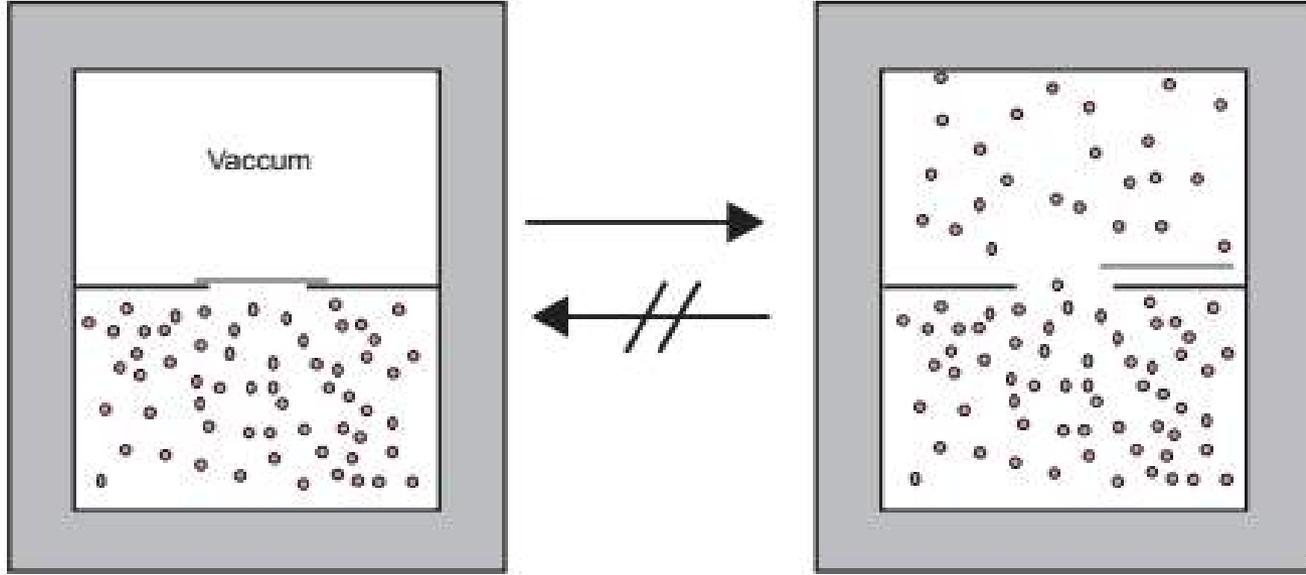


المبدأ الثاني في الترموديناميك

- عندما تتطور جملة معزولة لا يمكن لها العودة إلى حالتها البدئية.

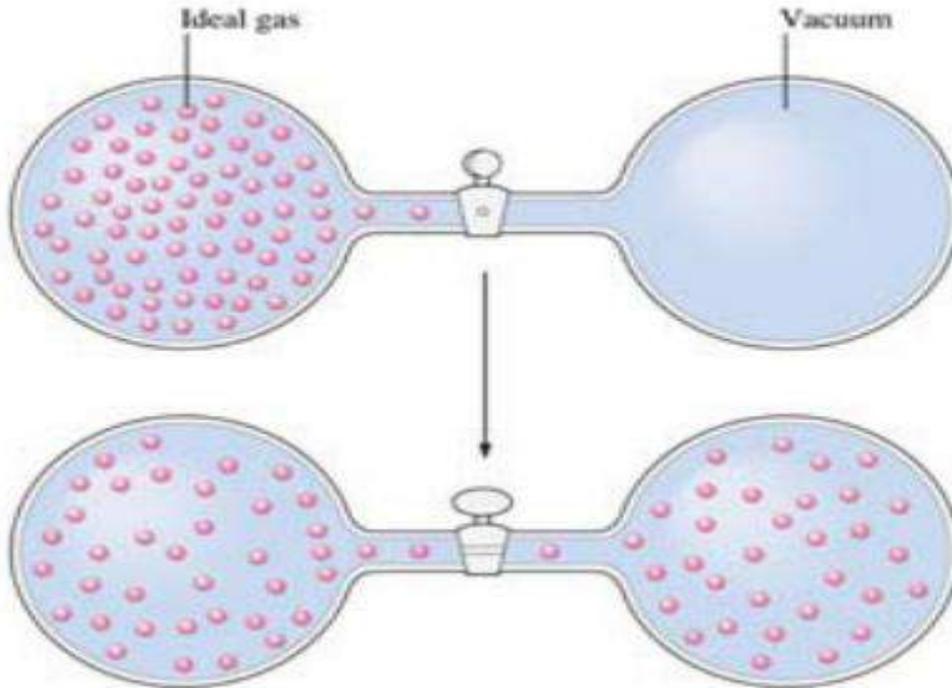
التطور العفوي لجملة

- **لنأخذ كمثال التجارب التالية:**
لنضع في حامل معزول حرارياً الجسم الأول ذي درجة الحرارة $T1$ والجسم الثاني ذي درجة الحرارة $T2$. في حالة التوازن يأخذ الجسمان نفس الدرجة من الحرارة وإن الرجوع إلى الحالة البدئية ليس ممنوعاً من حيث المبدأ إلا أنه لن يحصل مطلقاً ضمن جملة معزولة.



ليكن لدينا جسم مضخة ذات حجرتين مفصولتين بمكبس متحرك ولندخل الغاز الأول في الحجرة الأولى بضغط $P1$ وفي الحجرة الثانية الغاز الثاني بضغط $P2$ إن المكبس سوف يتحرك بشكل يصبح معه الغازان بالضغط P نفسه ونصل عندها إلى التوازن الميكانيكي. إن عودة المكبس إلى ما كان عليه من تلقاء نفسه لن يحدث أبداً.

- ليكن لدينا بالونين متصلين ببعضهما البعض ولنضع في أحدهما غاز ثم نفتح الصنبور الفاصل بينهما، سنصل إلى حالة توازن بالتركيز.



• من الواضح أنه يمكن أن نعيد كل الجمل السابقة إلى حالتها البدئية بتدخل من الوسط الخارجي وعندها لا تبقى جملاً معزولة.

• نلاحظ أن المبدأ الثاني يتعلق باتجاه التحولات في حين أن المبدأ الأول يتعلق بمصونية الطاقة.

الأنثروبوية

- بما أن الكون جملة معزولة لذلك تقود التطورات في الكون إلى حالات توازن غير قابلة للرجوع، لذا لا بد من أن نبحث عن تابع حالة يصف قابلية عدم الرجوع حيث لا يستطيع أن يستعيد قيمته البدئية بعد تطوره ضمن جملة معزولة على عكس الطاقة الداخلية والانتالبية، يسمى هذا التابع الأنثروبي S وهو عبارة عن تابع الحالة الذي يحدد لنا تطور الجملة.

بشكل عام تزداد أنتروبي جملة
معزولة خلال التطورات غير
العكوسة وتبقى ثابتة خلال
التحويلات العكوسة.

بشكل عام فإن المادة تتطور
عفويًا في الطبيعة باتجاه
الحالات الأقل ترتيباً إلا أن
جزيئات المادة تكون في درجة
الصفير المطلق متوضعة في
أوضاع واحدة

المبدأ الثالث للترموديناميك

- تنعدم أنتروبي الأجسام النقية البلورية كاملة التبلور في درجة الصفر المطلق.
تتعلق الأنتروبي بالحرارة، فمن الطبيعي أن تؤدي الزيادة في درجة حرارة الجملة إلى زيادة حركة جزيئاتها وبالتالي إلى عشوائيتها، وهكذا يتحول الجليد إلى ماء بتقديم الحرارة، وبازدياد كمية الحرارة المقدّمة يتحول هذا الأخير إلى بخار، أي تزداد أنتروبيته أكثر بامتصاص حرارة.

- في حالة التحولات العكوسة reversible تتعلق الانتروبية أيضاً بدرجة الحرارة، حيث يكون تغير الانتروبية بالتعريف مطابقاً للعلاقة:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

- أي أنه إذا تمت أية عملية بصورة عكوسة فإن نسبة كمية الحرارة التي تتبادلها الجملة بصورة عكوسة q_{rev} على درجة الحرارة الثابتة التي تجري فيها عملية التبادل تساوي تغير انتروبية الجملة.
- بالطبع إذا تمت العملية تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة فإن ، $q_{rev}(p) = \Delta H$ وبالتالي فإن:

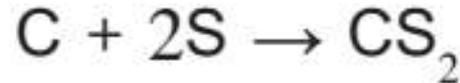
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

تطبيق

- مثال: احسب التغير في أنتروبية لتر واحد من الماء في درجة الحرارة 0°C عندما تمتص طاقة حرارية قدرها 235 جول، وما هو التغير في الأنتروبية إذا كانت درجة حرارة الماء 99°C ؟

أنتروبي التفاعلات الكيميائية

- تعتبر الأنتروبي مثل الأنتالبي تابع حالة تختلف أثناء التفاعل الكيميائي بين الحالة البدئية والحالة النهائية ويسمى هذا التغير بتغير الأنتروبي ΔS وهي تعبر عن الفرق بين أنتروبي المواد الداخلة والمواد الناتجة عن التفاعل. ليكن لدينا التفاعل التالي:



إذا علمت أن $\Delta S = 40.1 \text{ JK}^{-1}$ أي أن الأنتروبي تزداد خلال التفاعل وهو متوقع حيث تنتقل المادة من الحالة الصلبة المنتظمة إلى الحالة السائلة الأقل انتظاماً ويمكن للتفاعل السابق أن يحدث تلقائياً في وسط معزول. أما تفاعل اصطناع الماء:



- فهو يملك أن $\Delta S = -44.5 \text{ JK}^{-1}$ أي أن الأنتروبي تنخفض خلال التفاعل ، لذلك لايمكن للتفاعل السابق أن يتم في وسط معزول ولا بد من تدخل الوسط الخارجي لاتمام التفاعل.

الانتالبي الحرة (طاقة جيبس)

- كما وجدنا أن الجملة تميل إلى التحول الناشر للحرارة (ΔH سالبة) وكذلك تميل إلى التحول المؤدي إلى زيادة في الانتروبية (ΔS موجبة)، أي

$$\Delta S \geq \frac{\Delta H}{T}$$

- حيث تطبق حالة التساوي في التفاعلات العكوسة.

• شرط تطور أي جملة معزولة هو $\Delta H - T \Delta S \leq 0$

• إن اتحاد توابع الحالة السابقة مع بعضها البعض هو أيضاً تابع حالة للجملة ندعوه بالانتالبي الحرة (طاقة جيبس الحرة) وفي درجة حرارة معينة وتحت ضغط ثابت يكون:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

• وهذا يؤدي إلى نتيجة للمبدأ الثاني في الترموديناميك: إن شرط تطور الجملة عند درجة حرارة وضغط ثابتين هو تناقص انتالبيتها الحرة وفي الحالة الخاصة للتفاعل العكوس تبقى الانتالبية الحرة ثابتة.

- أي أن التفاعل يحدث في حالة كان $\Delta G < 0$ ولا يحدث بشكل تلقائي إذا كان $\Delta G > 0$
يمكن تفسير تغير طاقة جيبس على ضوء تغير كل من ΔH و ΔS حيث أن ΔH ينقص عندما تتشكل روابط أكثر قوة أي أن الجملة تميل إلى تشكيل مركبات أشد ارتباطاً،
- كذلك فإن ΔS تشير إلى درجة الفوضى ضمن الجملة وكلما ازدادت ΔS كلما تناقصت طاقة جيبس

إمكانية التفاعل وشروطه.	ΔG	ΔS	ΔH
يجري التفاعل تلقائياً بغض النظر عن درجة الحرارة.	-	+	-
يجري التفاعل تلقائياً في درجة حرارة منخفضة.	-	-	-
يجري التفاعل تلقائياً في درجة حرارة مرتفعة.	-	+	+
لا يحدث مهما كانت درجة الحرارة.	+	-	+

- تسمى طاقة جيبس أحياناً بالكمون الترموديناميكي وكلما كانت ΔG أكثر سلبية كلما كان حدوث التفاعل أكثر احتمالاً. بمعنى آخر إذا كان هناك تنافس بين تفاعلين فإن التفاعل الذي يملك ΔG أصغر يكون مفضلاً على الآخر