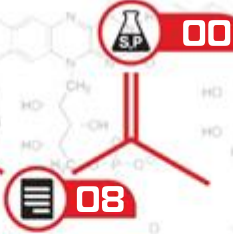
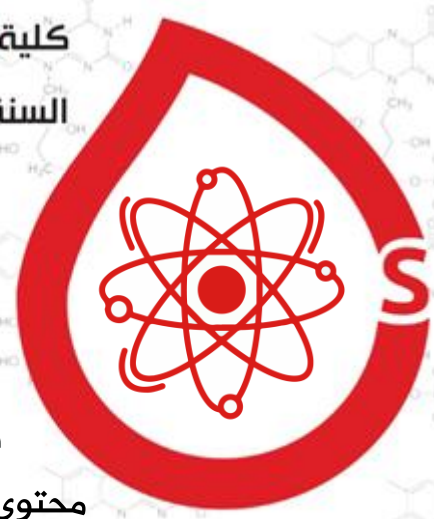


نظري



15/06/2025

كلية الصيدلة  
السنة الرابعة

## علم الترموديناميك

د. سمير نقار

محتوى مجاني غير مخصص للبيع التجاري

الصيدلة الفيزيائية | Physical pharmacy



## السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

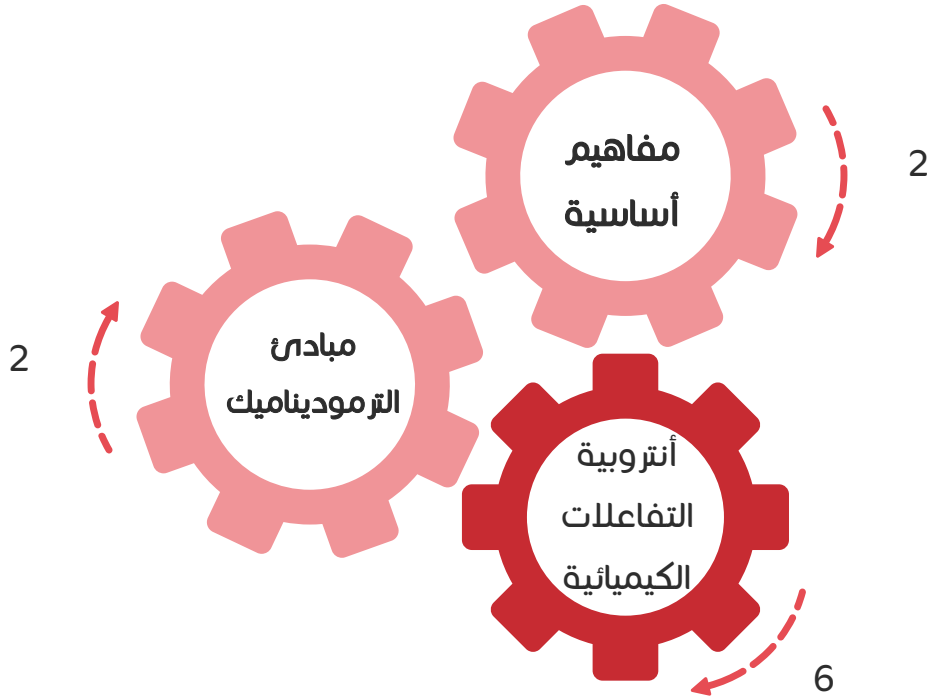
نُقدم لكم المحاضرة التامنة من مادة (الصيدلة الفيزيائية)

ونُحيطكم علماً بأن هذا العمل مُدقق من قبل دكتور المادة "الدكتور سمير نقار"

آملين أن نُحقق الفائدة المرجوة من وراء هذا العمل .

وفقنا الله وإياكم, وجبر قلوبكم, وآتاكم سُؤلكم

"لا تنسوا فريق الأربيسيز من صالح دُعائكم"





## مقدمة

- **علم الترموديناميك:** هو علم يتعامل مع العلاقة الكميّة بين الحرارة والأشكال الأخرى للطاقة (الميكانيكية-الكهربائية-الكيميائية-الإشعاعية)
  - يهتم بالحالة الأولية والنهائية للجملة ولا يهتم بكيفية التطور والانتقال.
  - على عكس علم الحركية الكيميائية لا يهتم بآليات التحول ولا بزمن التحول.
  - يعتمد الترموديناميك على ثلاث مبادئ وقوانين وحقائق تجريبية.

## مفاهيم أساسية

- النظام المفتوح أو الجملة المفتوحة: هي جملة تتبادل المادة والطاقة مع المحيط.
- النظام المغلق: لا يوجد تبادل طاقي مع المحيط ويمكن أن تتحول الطاقة إلى عمل.
- النظام المغلق: لا يوجد تبادل طاقي مع المحيط ويمكن أن تتحول الطاقة إلى حرارة.
- النظم المعزولة: لا تتبادل لا مادة ولا طاقة مع المحيط.

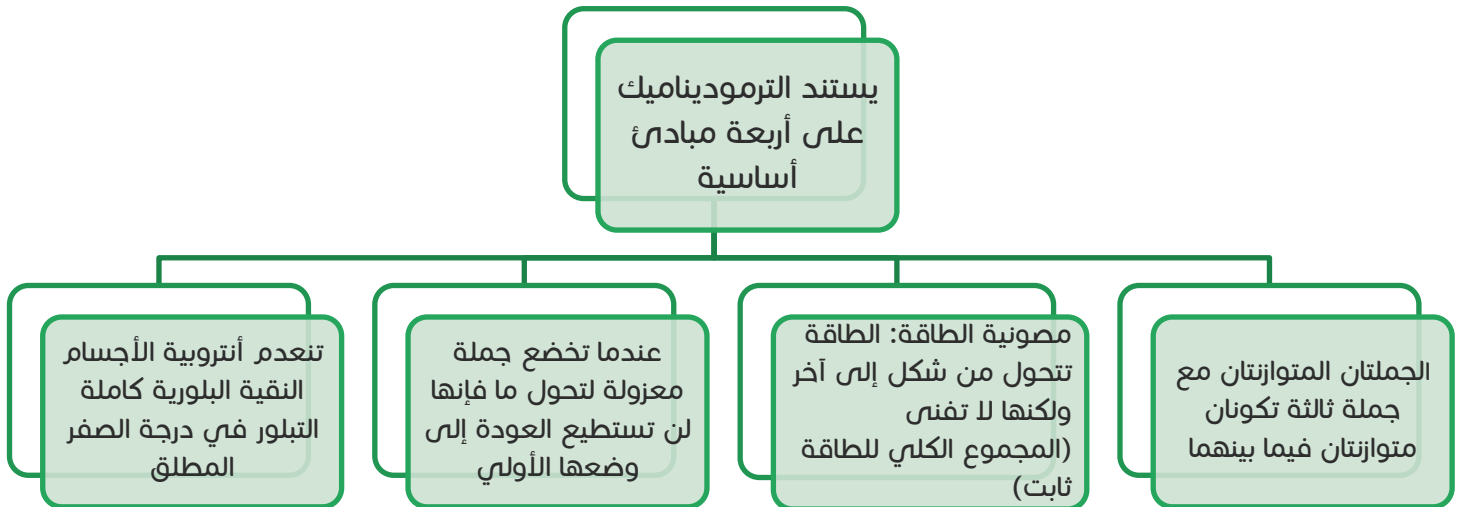
✗ لوصف حالة جملة أو نظام نستخدم مقادير فيزيائية وتسمى بتوابع الحالة وهي نوعين:

1. **مقادير كميّة:** وتعتمد على كميّة المادة الموجودة مثل الكتلة- الحجم- كميّة الحرارة.
2. **مقادير تكثيفية(سعوية):** وهي مقادير مُستقلّة عن الكميّة ولا يمكن جمعها مثال الضغط- درجة الحرارة- الكثافة- قرينة الانكسار.

✗ الجملة تكون في حالة توازن عندما تحافظ توابع الحالة على قيم ثابتة مع الزمن وفي كل نقطة من نقاط الجملة.

✗ نقول عن جملة أنها متوازنة وثابتة إذا تعرضت لتحريض ما ثم عادت إلى حالتها الأولية.

## مبادئ الترموديناميك





## مبدأ الصف الترموديناميكي

- الجملتان المتوازنتان **ترموديناميكياً** مع جملة ثالثة تكونان متوازنتان فيما بينهما.

## المبدأ الأول في الترموديناميك

- يؤكد على مصونية الطاقة فطاقة الكون ثابتة ولا يوجد ضياع ولكن يمكن أن تتحول من شكل لآخر ويبقى المجموع الكلي للطاقة ثابتاً بغض النظر عن مراحل التطور.
- يمكن للطاقة أن تتغير نتيجة تبادل عمل أو حرارة مع الوسط الخارجي ودائماً عند تشكل كمية من أي نوع من الطاقة يقابلها اختفاء كمية مساوية لها.

## الطاقة الداخلية:

- ✓ حتى تستطيع الجملة القيام بعمل ما يجب أن تمتلك طاقة داخلية (E) وهذه الطاقة الداخلية لا يمكن قياسها ولكن يمكن قياس التغيرات التي تحصل أثناء القيام بعمل.
- ✓ إذا كانت  $\Delta E$  سالبة فمعنى ذلك أن الجملة خسرت من طاقتها، وإذا كانت موجبة فمعناه أن الجملة اكتسبت طاقة.

## مثال:

- ✓ لنفترض جملة انتقلت من حالة A إلى حالة النهائية B وفق طريقتين تبادلت فيهما الحرارة والعمل مع الوسط الخارجي فيكون:

الطريق الأول  $Q_1+W_1$

الطريق الثاني  $Q_2+W_2$

- ✓ ولنفترض أنها عادت إلى وصفها الأولي وفق طريق ثالث تبادلت فيه  $Q_3+W_3$  , فحسب مصونية الطاقة :

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

- ✓ المبدأ الأول في الترموديناميك يُبين أن الطاقة الداخلية لجملة ناتج عن كميات العمل والحرارة:

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

- ✓ في حين يكون:

$$0 = E\Delta(\text{جملة}) + E\Delta(\text{وسط محيط})$$

- ✓ إن التغيرات الأساسية للحالة هي الضغط والحجم ودرجة الحرارة

$$W = -P\Delta v \text{ العمل الميكانيكي}$$

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

- ✓ كإصلاح كل ما تتلقاه الجملة من الوسط الخارجي يعتبر موجباً وكل ما تعطيه يعتبر سالباً





## انتالبية التفاعل:

✓ **أولاً: التفاعل يحدث تحت حجم ثابت:** في هذه الحالة  $\Delta E = Q_v$  أي تغير الطاقة الداخلية يساوي إلى الحرارة المكتسبة أو التي تخسرهما الجملة خلال التفاعل.

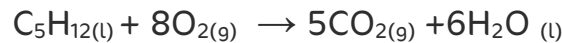
✓ **ثانياً: التفاعل تحت ضغط ثابت** وعبرة الانتالبية، أغلب التفاعلات المخبرية تتم تحت ضغط ثابت (الضغط الجوي)  
 $\Delta E = Q - P\Delta V \rightarrow Q_p = \Delta E - P\Delta V$

✓ يستعاض عن الرمز  $Q_p$  بالرمز  $\Delta H$  أي حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت

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

✓ إذا كان تغير الحجم مهملاً أثناء التفاعل تصبح العلاقة  $\Delta H = \Delta E$

تكون الانتالبية سالبة في حال التفاعلات الناشئة للحرارة، وموجبة في الماصة للحرارة.



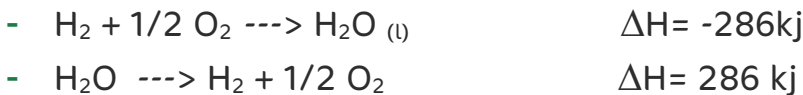
$$\Delta H < 0 = -3.5 \times 10^3 \text{ kJ}$$

• إذا عكسنا التفاعل السابق فيكون التفاعل ماص للحرارة:  $\Delta H > 0 = 3.5 \times 10^3$

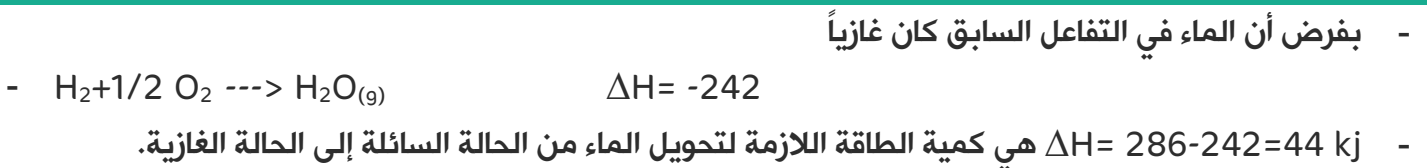
### الانتالبية تتعلق مباشرة بكمية المواد المتفاعلة:



### إن انتالبية التفاعلات العكوسة المتوازنة متساوية بالقيمة ومتعاكسة بالإشارة:



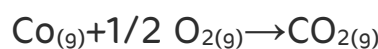
### تتعلق انتالبية التفاعل بالحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة:



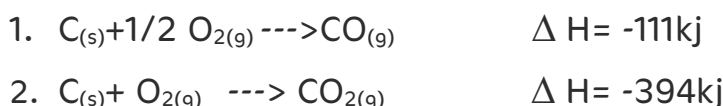
## قانون هيس:

☒ ينص على أن انتالبية التفاعل الذي يتم عبر عدة مراحل تساوي مجموع انتالبيات التفاعلات المرحلية كافة

### مثال: ما هي انتالبية التفاعل الآتي؟



- علماً أن:





- بقلب المعادلة (1) وجمعها مع (2):

- $\text{Co}_{(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + 1/2 \text{O}_{2(g)}$   $\Delta H = +111 \text{ kJ}$
- $\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$   $\Delta H = -394 \text{ kJ}$

- $\text{Co}_{(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$   $\Delta H = 111 - 394 = -283 \text{ kJ}$

## المبدأ الثاني في الترموديناميك

☒ الجملة المعزولة عندما يطرأ عليها تحول ما لا يمكن أن تعود إلى حالتها الأولية.

- **مثال:** وضعنا في حامل معزول جسمين مختلفين في الحرارة، نلاحظ بعد فترة يحصل توازن حراري بينهما ويصبح لهما نفس درجة الحرارة وحسب المبدأ الثاني في جملة معزولة لا يمكن عودتهما إلى الحالة الأولية بدرجتتي حرارة مختلفتين.
- **مثال آخر:** لدينا جملة معزولة تحوي حجرتين مفصولتين بمكبس متحرك فإذا وضعنا بالحجرة الأولى غاز ضغطه  $p_1$  وفي الثانية غاز ضغطه  $p_2$  نلاحظ أن المكبس يتحرك وبعد فترة يصبح الضغط واحد في كلا الحجرتين، إن العودة إلى الحالة الأولية  $p_1, p_2$  غير ممكنة تلقائياً

☒ يمكن إعادة الجمل السابقة إلى حالتها الأولية بتدخل خارجي وعندها لا تسمى الجملة بالمعزولة.

☒ نلاحظ أن المبدأ الأول في الترموديناميك يتعلق بمصونية الطاقة والثاني باتجاه تحولاتها.

## الأنتروبية:

- يمكن اعتبار الكون جملة معزولة تحدث فيه تحولات غير قابلة للرجوع، التابع الذي يصف قابلية عدم الرجوع يسمى بتابع الأنتروبية S
- تابع الأنتروبي S هو عبارة عن تابع حالة يحدد لنا تطور الجملة.
- تزداد انتروبية جملة معزولة خلال التحولات غير العكوسة وتبقى ثابتة خلال التحولات العكوسة.
- بشكل عام المادة تتطور عفويًا في الطبيعة باتجاه الحالات الأقل ترتيباً وتكون جزيئات المادة في درجة الصفر المطلق متوضعة في أوضاع معينة.

## المبدأ الثالث في الترموديناميك

☒ تنعدم انتروبية الأجسام النقية كاملة التبلور في درجة الصفر المطلق.

☒ تزداد الحرارة من انتروبية الجملة، فزيادة درجة حرارة الجملة يزيد من حركة جزيئاتها وبالتالي تزداد من عشوائيتها.

☒ رفع درجة حرارة الجليد يحوله إلى ماء ثم إلى بخار أي تزداد الأنتروبية بامتصاص الحرارة.

☒ في حال التحولات العكوسة فإن الأنتروبية تتعلق بالحرارة ويعطى تغير الأنتروبية بالعلاقة:

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





- $q_{rev}$ : نسبة كمية الحرارة التي تتبادلها الجملة بصورة عكوسة،
- $T$ : درجة الحرارة الثابتة.

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \text{ وبالتالي } q_{rev} = \Delta H \text{ إذا تمت العملية تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة فإن: } \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

### تطبيق:

- احسب التغير في أنتروبية لتر من الماء في درجة الحرارة  $0^\circ\text{C}$  عندما تمتص طاقة حرارية قدرها 235 جول، ما هو التغير في الأنتروبية إذا كانت درجة الحرارة  $99^\circ\text{C}$ ؟

$$\Delta S = 235/273 \approx 0.861 \text{ j/k} \quad 273\text{k} = 0^\circ\text{C}$$

$$\Delta S = 235/372 \approx 0.632 \text{ j/k} \quad 372\text{k} = 99^\circ\text{C}$$

## أنتروبية التفاعلات الكيميائية

- ❖ تعتبر الأنتروبية مثل الأنتالبية تابع حالة يختلف في التفاعلات الكيميائية بين الحالة الأولية والنهائية وتعتبر  $\Delta S$  عن الفرق بين أنتروبية المواد الداخلة والنااتجة عن التفاعل.

$$\text{مثال التفاعل: } \text{C} + 2\text{S} \rightarrow \text{CS}_2 \quad \Delta S = 40.1 \text{ j/k}$$

بما أن الأنتروبية تزداد، فالمتوقع هو انتقال المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة الأقل انتظاماً

$$\text{أما في التفاعل: } \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad \Delta S = -44.5 \text{ j/k}$$

- ❖ نلاحظ أن الأنتروبية تنخفض خلال التفاعل لذلك التفاعل لا يتم في وسط معزول ولا بد من تدخل خارجي لإتمام التفاعل.

## الانتالبية الحرة (طاقة جيبس)

- ❖ الجمل تميل إلى التحولات الناشرة للحرارة  $\Delta H < 0$  وكذلك إلى التحولات المؤدية إلى زيادة الأنتروبية  $\Delta S > 0$  أي:

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

وتطبق حالات التساوي في التفاعلات العكوسة

- ❖ شرط تحول أي جملة معزولة هو  $\Delta H - T\Delta S \leq 0$

- ❖ إن اتحاد توابع الحالة السابقة يؤدي إلى تابع حالة للجملة ويدعى بالإنتابلي الحرة (طاقة جيبس) وفي درجة حرارة معينة وتحت ضغط ثابت يكون:

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

- ❖ وهذه نتيجة للمبدأ الثاني في الترموديناميك

- إن شروط تحول الجملة عند درجة حرارة وضغط ثابتين هو تناقص انتالبيتها الحرة وفي الحالة الخاصة للتفاعل العكوس تبقى طاقة جيبس ثابتة.

- أي إن التفاعل يحدث بشكل تلقائي عندما  $\Delta G < 0$  ولا يحدث بشكل تلقائي عندما  $\Delta G > 0$

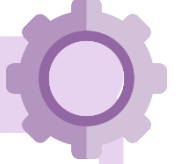




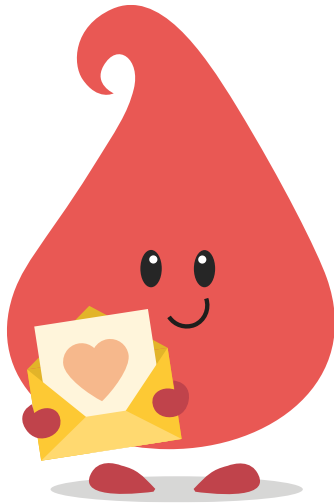
- تنقص  $\Delta H$  عندما تتشكل روابط أكثر قوة والجملة تميل لتشكيل مركبات أكثر ارتباطاً.
- $\Delta S$  تشير إلى درجة الفوضى أو العشوائية ضمن الجملة وكلما زادت  $\Delta S$  كلما تناقصت طاقة جيبس  $\Delta G$ .

إمكانية التفاعل وشروطه.	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta H$
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.	+	-	+

### ملاحظة:



تسمى طاقة جيبس أحياناً بالكمون الترموديناميكي، وكلما كانت  $\Delta G$  أكثر سلبية كان حدوث التفاعل أكثر احتمالاً.  
أي إذا كان هنالك تنافس بين تفاعلين فإن التفاعل الذي يملك  $\Delta G$  أصغر يكون مفضلاً على الآخر.



"إنَّما الإنسانُ أُثِّرُ  
فانظُرْ ما أنتَ تاركٌ خَلْفَكَ"



