

٢٠١٤
٢٠١٤
٢٠١٤

أسس الكيمياء الفيزيائية



دكتور مصطفى محمود عمارة
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم
جامعة الأزهر

دكتور أحمد مدحت إسلام
عميد كلية العلوم سابقا
وأستاذ الكيمياء بكلية العلوم
جامعة الأزهر

الطبعة الثانية
مزيدة ومنقحة
٢٠٠٥ / ١٤٢٥ م



000032859
جامعة طيبة
عمادة شؤون المكتبات

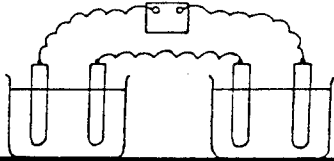
ملتزم الطبع والنشر
دار الفكر العربي

٩٤ شارع عباس العقاد . مدينة نصر . القاهرة
ت: ٢٧٥٢٩٨٤ . فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥

الباب الثامن

أساسيات الديناميكا الحرارية

Principles of Thermodynamics



يعد علم الديناميكا الحرارية أحد فروع العلوم الأساسية الهامة التي لها تطبيقات في مجالات صناعية وأكاديمية عديدة، وعند تطبيق هذا الفرع في علم الكيمياء فإننا نطلق عليه في أغلب الأحيان اسم «الديناميكا الحرارية الكيميائية» "Chemical Thermodynamic" وهو يتناول موضوعاً من أهم موضوعات الساعة، وهو موضوع الطاقة "Energy"، وهو يهتم بدراسة التغيرات في طاقة الأنظمة الفيزيائية أو الكيميائية.

وإذا كان فرع العلم المسمى بالكيناتيكية الكيميائية يهتم بمعدل سرعة التفاعل الكيميائي، وبالمسار الذي يتم به هذا التفاعل، فإن فرع الديناميكا الحرارية يهتم فقط ببداية التفاعل ونهايته، دون أن ينظر إلى الأسلوب الذي وصل به هذا التفاعل إلى نهايته.

وأهم ما يميز فرع الديناميكا الحرارية أن لديه القدرة على التنبؤ بإمكانية حدوث التفاعل من عدمه، وذلك من خلال بعض العوامل الهامة التي سنستعرضها بالتفصيل في هذا الباب.

وهناك نوعان من أنواع الديناميكا الحرارية، يطلق على أولهما اسم الديناميكا الحرارية الكلاسيكية، ويطلق على الثاني منها اسم الديناميكا الحرارية الإحصائية.

الديناميكا الحرارية الكلاسيكية Classical Thermodynamics:

يتم في هذا الفرع حساب معاملات ديناميكية محددة من خلال الخواص الشاملة للأنظمة "Macroscale".

ΔH	روابط كسرت
$6 (389 +) = 2334$ كيلو جول	H - H مول 6
$3 (243 +) = 729$ كيلو جول	Cl - Cl مول 3
ΔH	روابط تكونت
$1 (941 -) = 941$ كيلو جول	N \equiv N مول 1
$3 (431 -) = 1293$ كيلو جول	H - Cl مول 6

$$\Delta H = - 464 \text{ كيلو جول}$$

وجدير بالذكر أن النتائج التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة تعد أقل دقة من النتائج التي تحصل عليها لنفس حرارة التفاعل بإحدى الطرق الأخرى السابقة.

الديناميكا الحرارية الإحصائية Statistical Thermodynamics:

يختص هذا الفرع بحساب معاملات ديناميكية محددة من خلال خواص الأنظمة على المستوى الجزيئي "Microscale"، وفي جميع الحالات يجب أن تتفق نتائج كل من هذين الفرعين بالنسبة لأي نظام.

وسوف نتناول في هذا الباب فرع الديناميكا الحرارية الكلاسيكية فقط.

تلخص الديناميكا الحرارية في ثلاثة قوانين أساسية يطلق عليها القانون الأول، والقانون الثاني، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية. وهذه القوانين من النوع المسمى بالقوانين العددية أو الظواهرية "Numerical or Phenomenological Laws"، بمعنى أنها ليست قوانين مستنبطة نظريا أو من خلال وضع فروض معينة. ومن الجدير بالذكر أنه منذ الإعلان عن هذه القوانين لم تذكر حالة واحدة - فيزيائية أو كيميائية - تتعارض مع أي من هذه القوانين.

وقبل البدء في استعراض هذه القوانين تفصيليا نرى أنه من الضروري تقديم بعض التعريفات والمصطلحات العلمية التي سيرد ذكرها كثيرا في سياق الحديث عن هذه القوانين أو عند استعراض بعض تطبيقاتها، وفيما يلي نبذة موجزة عن بعض هذه المصطلحات والتعريفات.

النظام System:

يعرف أي نظام ديناميكي حراري (ترمو ديناميكي) على أنه أي جزء من العالم يراد وصفه أو دراسته بنفسه، وله حدود خاصة به، أما الجزء المتبقي من العالم حول هذا النظام فيسمى الوسط المحيط "Surroundings".

ومن أمثلة هذه الأنظمة الديناميكية الحرارية: المصباح الكهربائي، ومحرك السيارة، والسيارة نفسها، أو الكرة الأرضية. ويلاحظ أن اختيار النظام والوسط المحيط، يتغير من حالة إلى أخرى وذلك تبعاً لاهتمام الباحث أو الدارس للنظام الخاص به.

وتنقسم الأنظمة إلى ثلاثة أنواع هي:

نظام معزول "Isolated System":

وهو النظام الذي لا يتبادل مع الوسط المحيط أي مادة، أو أي نوع من أنواع الطاقة.

نظام مغلق "Closed System":

وهو النظام الذي يمكن أن يتبادل الطاقة مع الوسط المحيط، ولا يتبادل المادة.

نظام مفتوح "Open System":

وهو النظام الذي يمكن أن يتبادل كل من الطاقة والمادة مع الوسط المحيط.

الطور أو الحالة Phase:

كل الظروف التي يمكن أن تصف نظاما ما تسمى مجتمعة بالطور أو الحالة، وعندما تتغير هذه الظروف فإننا نقول أن الحالة قد تغيرت أو حدث تغيير في الحالة "Change of State".

والظروف التي يجب توافرها أو تحديدها للحصول على حالة نظام ما، تسمى بتغيرات الحالة، وهي في حالة الأنظمة الكيميائية: الضغط (P)، والحجم (V)، ودرجة حرارة (T)، وكمية المادة أو المواد (n).

وتسمى المعادلة الرياضية التي تصف العلاقة بين هذه المتغيرات باسم معادلة الحالة "Equation of State"، فإذا فرضنا أن النظام الذي نتحدث عنه كيميائيا عبارة عن غاز مثالي، فإن معادلة الحالة التي تصف هذا النظام هي المعادلة العامة للغازات التي سبق لنا دراستها (انظر باب الحالة الغازية)، وهي:

$$PV = nRT$$

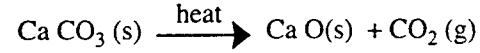
حيث (R) هو الثابت العام للغازات.

ويحدث دائما تغيير في الحالة في العمليات الديناميكية الحرارية، فإذا كان لدينا غاز تصفه عند البداية المتغيرات $(P_i), (V_i), (T_i), (n_i)$ ، وحدث تغيير في حالته نهائية، لأصبحت المتغيرات التي تصفه هي $(P_f), (V_f), (T_f), (n_f)$ (*).

وليس من الضروري أن يحدث تغيير في جميع الظروف والمتغيرات في أثناء تغيير نظام من حالة إلى أخرى، فإذا أخذنا واحد جرام جزئ (مول) من غاز الهليوم، وجعلناه يتمدد عند درجة حرارة ثابتة، فإن حجمه يزداد وضغطه يقل، على حين يبقى كل من عدد المولات (n) ودرجة الحرارة (T) ثابتة. ويعتبر هذا التمدد تغيرا فيزيائيا، وليس تغيرا كيميائيا في حالة الغاز.

(* i تعني Initial = ابتدائي، f تعني Final = نهائي).

وإذا أخذنا مثال للتغير الكيميائي في نظام ما مثل تحلل كربونات الكالسيوم عند درجات الحرارة العالية لتكوين أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون.



فإننا كى نصف هذا النظام والتغيرات التي تحدث في حالته تفصيليا، لابد من تحديد عدد مولات كربونات الكالسيوم التي تحللت، وكذلك تحديد درجة الحرارة والضغط التي يحدث عندهما هذا التحلل أو التفكك.

ومن المعروف أنه يحدث دائما في التفاعلات الكيميائية تكسير لبعض الروابط الكيميائية، وتكوين لبعضها الآخر. وغالبا ما يكون ذلك مصحوبا بتغير في الطاقة. ومثال ذلك تفكك كربونات الكالسيوم سالف الذكر، فإنه يلزم إمداد التفاعل بطاقة حرارية لإحداث هذا التفاعل.

وفي بعض الأحيان الأخرى تنطلق الحرارة من النظام إلى الوسط المحيط، وهنا يجيء دور الديناميكا الحرارية، حيث تساعد على تفهم الطريقة التي تساب بها الطاقة في أى عملية كيميائية.

دوال الحالة State Functions:

يمكن تقسيم متغيرات الحالة إلى قسمين أو مجموعتين. متغيرات مثل الضغط ودرجة الحرارة، وهي تعتمد على حالة النظام فقط، أى أن أى تغير في أى من هذه المتغيرات يعتمد على الفرق بين الظروف الابتدائية والنهائية للنظام، ولا يعتمد على الطريق أو الأسلوب الذى تم به هذا التغير. وتسمى مثل هذه المتغيرات التي تعتمد فقط على حالتى النظام الابتدائية والنهائية بدوال الحالة.

أما المجموعة الثانية من المتغيرات فهي تشتمل على المتغيرات التي تعتمد على الطريق أو الأسلوب الذى يتم به التغير من البداية إلى النهاية، ومن أمثلتها «الشغل» "Work"، وتسمى هذه المجموعة بدوال مسار التفاعل "Path Functions".

الطاقة (E) Energy:

الطاقة هي أساس الديناميكا الحرارية، ويمكن أن تنتقل بين الأشياء وتتحول من صورة إلى أخرى، ولكنها تكون دائما ثابتة القيمة.

وقد سبق لنا دراسة التفاعلات الكيميائية من وجهة نظر الكيمياء الحرارية، والتي تم فيها تقسيم التفاعلات الكيميائية إلى صنفين، صنف طارد للحرارة، وصنف ماص للحرارة.

الطاقة والحرارة Energy and Heat:

هناك صور عديدة للطاقة، مثل الطاقة الحركية للجزيئات "Kinetic Energy"، وطاقة الوضع "Potential Energy"، والطاقة الإشعاعية "Radiant Energy"، وواحدة من أهم صورها في الكيمياء هي الطاقة الحرارية "Thermal Energy"، وهي تسمى غالبا باسم كمية الحرارة، ويرمز لها بالرمز (q)، وغالبا ما تقاس بوحدة الجول "Joule" ويرمز له بالرمز (J).

ويعد انتقال الحرارة تغيرا في الطاقة، وينتج عنه تغير في درجة الحرارة، ودرجة الحرارة لا تعتبر طاقة، ولكن هناك علاقة بينهما.

ويعتمد التغير في درجة حرارة نظام ما (ΔT) على ثلاثة عوامل رئيسية هي:

١ - كمية الحرارة (q) التي انتقلت، ويعنى ذلك أن انتقال كمية حرارة قيمتها ٥٠ جول يتسبب في زيادة درجة الحرارة (ΔT) ضعف الزيادة الناتجة من انتقال كمية حرارة مقدارها ٢٥ جول.

٢ - تعتمد (ΔT) على كمية المادة، ويعنى ذلك انتقال ٥٠ جول إلى مول واحد من مادة ما يتسبب في زيادة درجة الحرارة بمقدار الضعف عن زيادة درجة الحرارة الناتجة من انتقال ٥٠ جول إلى اثنين من الجرامات الجزيئية من نفس المادة.

٣ - تعتمد (ΔT) كذلك على نوع المادة، بمعنى أن انتقال كمية حرارة قيمتها ٥٠ جول تتسبب في ارتفاع درجة حرارة مول من الذهب بنسبة أعلى من ارتفاع درجة حرارة مول واحد من الماء.

وبذلك تعتمد (ΔT) على كل من: كمية الحرارة، كمية المادة، ونوع المادة.

الحرارة النوعية المولارية Molar Heat Capacity:

هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد مول من المادة درجة حرارة واحدة مطلقة (1 K).

ويتضح من ذلك أن كمية الحرارة (q) يمكن حسابها من المعادلة الآتية:

$$W = dF$$

ووحدة القوة هي نيوتن (N) وهي تساوي:

$$1 \text{ N} = 1 \text{ Kg m s}^{-2}$$

حيث (m) تعبر عن المتر، و(s) تعبر عن الثانية.

ونظرا لأن ١ جول هو حاصل ضرب القوة في المسافة

$$1 \text{ Nm} = 1 \text{ Kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ J} \quad \therefore$$

وفي مجال الكيمياء، خاصة في حالة تمدد غاز أو انكماشه، فإنه يعبر عن الشغل في هذه الحالة على أنه الضغط مضروبا في الحجم، والشغل في حالتنا هذه يقع على الوسط المحيط، ولذلك يسمى (W_{surr})، وعلاقته بالضغط الخارجى (P_{ext}) المحيط بالأسطوانة التي بها الغاز يمكن تحديدها كما يلي:

$$W_{\text{surr}} = P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$

حيث (ΔV) هو التغير في الحجم سواء بالزيادة أو النقصان تبعا للتمدد أو الانكماش. والشغل المبذول بالنظام هو نفس كمية الشغل السابقة مع تغير الإشارة فقط.

$$W_{\text{sys}} = - P_{\text{ext}} \cdot \Delta V_{\text{sys}}$$

القانون الأول للديناميكا الحرارية:

أوضحنا فيما سبق أنه يمكن للنظام أن يتبادل الطاقة مع الوسط المحيط به بطريقتين، فيمكن انتقال الطاقة من وإلى النظام إما في صورة حرارة، وإما في صورة شغل مبذول.

وفي خلال التفاعلات الكيميائية قد يتسبب التغير في الطاقة الكيميائية في انتقال حرارة أو بذل شغل، وحيث إن الطاقة ثابتة لكل نظام، فإن التغير في طاقة هذا النظام سواء على هيئة كمية حرارة أو على هيئة شغل مبذول يجب أن يكون مساويا لطاقة هذا النظام، ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا كما يلي:

$$\Delta E_{\text{sys}} = q_{\text{sys}} + W_{\text{sys}}$$

وهذه هي الصورة الرياضية للقانون الأول للديناميكا الحرارية، وهو يدل على أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث، وعندما تختفى طاقة على هيئة صورة من الصور، لابد أن تظهر كمية مساوية من الطاقة على هيئة صورة أخرى.

$$q = n C_p \Delta T$$

حيث (n) عدد مولات المادة، (C_p) الحرارة النوعية المولارية، و(ΔT) هو التغير بالزيادة أو بالنقصان، في درجة حرارة المادة، وتحسب من الفرق بين درجة الحرارة الابتدائية (T_i) ودرجة الحرارة النهائية (T_f).

$$\Delta T = T_f - T_i$$

مثال (١):

إذا كان لدينا إناء للطعام مصنوع من الألومنيوم يزن ٧٤٥ جرام، ثم سخن هذا الإناء من ٢٥ إلى ٢٠٥ م. احسب كمية الحرارة (q) التي اكتسبها الإناء علما بأن الحرارة النوعية المولارية للألومنيوم (C_p) هي ٢٤,٣٥ جول / مول - لكل درجة مطلقة.

الحل: حيث إن الوزن الجزيئى للألومنيوم هو ٢٧، وحيث إن عدد المولات (n) يعطى من المعادلة التالية:

$$\begin{aligned} \frac{\text{الوزن بالجرامات}}{\text{الوزن الجزيئى بالجرامات}} &= n \\ \therefore \text{عدد مولات الألومنيوم} &= \frac{745}{27,6} = 27,6 \\ K \ 298 &= 273 + 25 = T_i \\ K \ 478 &= 273 + 205 = T_f \\ K \ 180 &= 298 - 478 = \Delta T \end{aligned}$$

وحيث إن $n C_p \Delta T = q$

$$180 \times 24,35 \times 27,6 = q \quad \therefore$$

$$\begin{aligned} &= 310 \times 121 \text{ جول} \\ &= \frac{310 \times 121}{31} = 121 \text{ كيلو جول (KJ)} \end{aligned}$$

الشغل (W) والطاقة (E): Energy

يعرف الشغل بأنه القوة المضادة للطاقة المستخدمة لإزاحة شيء ما، وإذا كانت القوة (F) اللازمة لإزاحة شيء ما مسافة قدرها (d)، فإن الشغل (W) يعرف رياضيا كما يلي:

ويراعى فى المعادلة السابقة أن الطاقة وصورها لها اتجاهات، فعندما تنتقل الحرارة أو الشغل من النظام إلى الوسط المحيط فإن النظام يفقد طاقة، على حين يكتسب الوسط المحيط هذه الطاقة.

وعلى العكس من ذلك، حيث تنتقل الحرارة أو الشغل من الوسط المحيط إلى النظام، فإن النظام يكتسب الطاقة التى فقدتها الوسط المحيط، ويمكن تلخيص هذه العلاقة الهامة فى المعادلتين التاليتين:

$$W_{\text{surr}} = - W_{\text{sys}}$$

$$q_{\text{surr}} = - q_{\text{sys}}$$

ويرتب على ذلك أنه يمكن إعادة كتابة القانون الأول للديناميكا الحرارية على النحو التالى:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{surr}} &= q_{\text{surr}} + W_{\text{surr}} \\ &= - q_{\text{sys}} + (- W_{\text{sys}}) \\ &= - (q_{\text{sys}} + W_{\text{sys}}) \\ &= - \Delta E_{\text{sys}} \end{aligned}$$

وتعد هذه العلاقة إعادة صياغة للقانون الأول للديناميكا الحرارية الذى يعرف أحيانا باسم «قانون بقاء الطاقة» "Law of Conservation of Energy"، وهى تدل على أن أى تغير يطرأ على طاقة النظام لا بد وأن يقابله تغير معاكس فى طاقة الوسط المحيط.

ولتبسيط التعامل مع هذه المعادلات، فقد اصطلح على أنه عندما لا يذكر أى من النظام أو الوسط المحيط فى معادلة القانون الأول للديناميكا الحرارية، فهذا يعنى أننا نتكلم عن النظام. وبذلك تصبح المعادلة

$$\Delta E = q + W$$

أما إذا رغينا فى التعبير عن الطاقة فى أى من صورها بالنسبة للوسط المحيط، فلا بد من ذكر ذلك فى المعادلة. وتعنى هذه المعادلة أن التغير فى طاقة النظام (ΔE) يساوى كمية الحرارة الممتصة (q) بواسطة النظام مضافا إليها الشغل المبذول على النظام (W).

وتذكر بعض المراجع العلمية أن معادلة القانون الأول للديناميكا الحرارية هى:

$$\Delta E = q + W$$

وهذا يعنى أن التغير فى طاقة النظام (ΔE) يساوى كمية الحرارة الممتصة بواسطة النظام، مضافا إليها جيريا الشغل المبذول بواسطة النظام.

وبصفة عامة، يجب أن تأخذ فى الاعتبار مفهوم الإشارات الجبرية، حيث تكون (q) موجبة إذا كانت الحرارة الممتصة بواسطة النظام من الوسط المحيط، على حين تكون سالبة إذا كانت الحرارة منطلقة من النظام إلى الوسط المحيط. كذلك تكون قيمة (W) موجبة إذا قام النظام ببذل شغل على الوسط المحيط، وتكون قيمتها سالبة إذا تم عمل شغل على النظام من الوسط المحيط.

وتعتمد قيمة كل من (q)، (W) على الأسلوب الذى يتم به تغيير حالة النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية. بينما يكون الفرق أو الجمع بينهما (الجمع الجبرى $q + W$) مقدارا ثابتا على الدوام ويساوى (ΔE)، بغض النظر عن الأسلوب أو الضريق الذى تم به هذا التغيير.

المحتوى الحرارى (الإنتالى) (Enthalpy (H)

تحدث أغلب العمليات الكيميائية فى وسط الغلاف الجوى للأرض الذى له ضغط ثابت عند سطح البحر يصل إلى واحد جو. ومن أمثلة هذه العمليات عملية التخليق الضوئى "Photosynthesis" فى النباتات، والتى يحول فيها غاز ثانى أكسيد الكربون والماء إلى كربوهيدرات وغيرها من المواد، وكذلك عمليات الأيض فى أجسام الحيوانات، واحتراق الغاز فى الأفران فى مطابخ المنازل، وإذابة السكر أو الملح فى الماء وغيرها.

وجميع هذه العمليات السابقة تكون دائما مصحوبة بتغير فى الطاقة، ولكنها تحدث تحت ضغط ثابت وهو الضغط الجوى المعتاد. كذلك فإن جميع العمليات الكيميائية التى تحدث فى المحاليل المائية تحدث عند ضغط ثابت وإن كان بعضا منها يحدث تحت حجم ثابت.

وعندما تحدث العمليات الكيميائية تحت ضغط ثابت، فإن التغير فى الطاقة يصبح

$$\Delta E = q_p + W_p$$

حيث (q_p)، (W_p) هما كمية الحرارة والشغل المبذول عند ضغط ثابت على الترتيب.

وكما ذكرنا من قبل يمكن حساب الشغل (W_p) من المعادلة:

$$W_p = - P_{\text{ext}} \cdot \Delta V_{\text{sys}} = - P \Delta V$$

وهذه هي العلاقة بين (ΔE) ، (ΔH) ، حيث إن إجراء القياسات في مسعر حرارى كما سبق ذكره فى باب الكيمياء الحرارية - يكون عند حجم ثابت. وتمثل الحرارة المقاسة (ΔE) وبذلك يمكن حساب قيمة $(q_p = \Delta H)$ إذا عرفنا قيمة $(q_v = \Delta E)$.

وإذا كان التفاعل أو القياس لغاز مثالي، فإن قيمة $(P\Delta V)$ يمكن أن تحسب بدلالة درجة الحرارة والتغير فى عدد المولات (Δn) الحادث فى التفاعل طبقا لمعادلة الغازات المثالية:

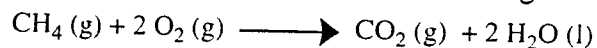
$$P\Delta V = \Delta n RT$$

وبذلك تكون

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

مثال (٢):

احسب كلا من (ΔE°) ، (ΔH°) للتفاعل



علما بأن حرارة تكوين (ΔH_f°) لكل من CH_4 ، CO_2 ، H_2O هي - ٧٥، - ٣٩٤، - ٢٨٦ كيلو جول / مول على الترتيب.

الحل: باستخدام المعادلة التى سبق ذكرها فى باب الكيمياء الحرارية:

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{prod}} \Delta H_f^\circ + \sum_{\text{react}} \Delta H_f^\circ$$

يمكن حساب (ΔH°) للتفاعل كما يلي:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)$$

$$\Delta H^\circ = - ٧٥ - (٢٨٦ \times ٢) + ٣٩٤ = - ١٦٧ \text{ كيلو جول}$$

$$= - ١٦٧ \text{ كيلو جول}$$

وباستخدام المعادلة:

$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + \Delta n RT$$

$$\Delta E^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n RT$$

وتعين (Δn) بطرح مولات الغازات الداخلة فى التفاعل من مولات الغازات الناتجة منه مع إهمال الماء فى حالته السائلة.

ويجب أن نأخذ فى الاعتبار أنه عند كتابة المتغير (P) أو (ΔV) على هذه الصورة دون تحديد، فإنه يقصد بها حالة النظام كما سبق ذكره.

وبالتعويض بقيمة (W_p) فى المعادلة السابقة

$$\Delta E = q_p - P\Delta V \quad \therefore$$

وتعد (q_p) من الكميات سهلة القياس فى هذه المعادلة، ولذلك فإنه من المفيد أن نحل هذه المعادلة بدلالة (q_p) كما يلي:

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

ويمكن إعادة تجميع $(P\Delta V)$ باستخدام

$$\Delta V = V_f - V_i$$

$$P\Delta V = P(V_f - V_i) \quad \therefore$$

$$= PV_f - PV_i = \Delta(PV)$$

وبذلك تصبح q_p مساوية للمقدار التالى:

$$q_p = \Delta E + \Delta(PV)$$

ونظرا لأنه من الناحية الرياضية

$$\Delta A + \Delta B = \Delta(A + B)$$

$$q_p = \Delta(E + PV) \quad \therefore$$

ويتضح من هذه المعادلة أن $(E + PV)$ لها علاقة مباشرة بكمية الحرارة المقاسة عند ضغط ثابت والتي يطلق عليها اسم «الإنتالبي» (H) وعليه فإن

$$H = E + PV$$

وحيث إن (E) هي دالة حالة، وكذلك كل من (P) ، (V) ، فإن (H) تعتبر دالة حالة كذلك.

$$q_p = \Delta H \quad \therefore$$

أى أنه عند ثبات الضغط يصبح التغير فى المحتوى الحرارى أو الإنتالبي لتفاعل ما هو:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

أيضا احتراق البنزين في وجود وفرة من الأكسجين ليعطى ثاني أكسيد الكربون. والماء مع انطلاق قدر كبير من الحرارة، فإنتا نجد أن هذا التفاعل يحدث بسهولة، على حين لا يمكن لبخار الماء وغاز ثاني أكسيد الكربون أن يتحدا معا تحت أى ظرف من الظروف لتكوين البنزين مرة أخرى.

ومع ذلك فهناك بعض العمليات التي تحدث في اتجاه ما في ظروف معينة، ثم تحدث في اتجاه معاكس له في ظروف أخرى، ومثال ذلك تحول الماء السائل إلى جليد عند تبريده إلى درجة حرارة تقل عن درجة الصفر المئوي، ثم تحول الجليد مرة أخرى إلى الماء السائل إذا ارتفعت درجة حرارته إلى أكثر من الصفر المئوي.

ويعتمد الاتجاه المفضل في التحول على درجة الحرارة، ويعتمد في حالات أخرى على الضغط، وقد يعتمد أيضا على الضوء.

ويرتب على ذلك أنه من الضروري أن يستطيع الكيميائي أن يعرف مقدما إذا كانت هناك إمكانية لحدوث تفاعل ما عند خلط بعض المواد عند ظروف معينة محددة، وإذا لم يكن في الإمكان حدوث هذا التفاعل فإن عليه أن يبحث عن الظروف العملية الجديدة التي يمكن أن يحدث فيها مثل هذا التفاعل.

وتعد مثل هذه التنبؤات أو التوقعات على درجة كبيرة من الأهمية في علم الكيمياء، وسوف يجيب هذا الجزء الذي نحن بصدد دراسته على التساؤلات الهامة التالية وهي:

١ - ما مدى تلقائية أى تفاعل "Spontaneity"؟.

٢ - ما هي الظروف المناسبة لحدوث هذا التفاعل، وكيف يمكن التنبؤ بهذه الظروف؟.

٣ - ما هو الاتجاه الذي يفضله التفاعل، ويسمى الاتجاه التلقائي "Spontaneous Direction"؟.

وبلاحظ أن كل عملية تتبع الاتجاه التلقائي لها إلا إذا أثر مؤثر خارجي عليها، يستطيع أن يحدث تغييرا في عكس هذا الاتجاه. ومن أبسط الأمثلة على ذلك انسياب الماء، فالماء ينساب تلقائيا من المستوى الأعلى إلى المستوى الأقل، إلا إذا استخدمنا مضخة ما لتعكس هذا الاتجاه وإجبار الماء على الصعود من أسفل إلى أعلى.

وهناك عمليات قد لا تحدث بالرغم من أنها عمليات تلقائية؛ وذلك بسبب وجود عائق يمنعها من الحدوث، مثل إقامة سد لحجز المياه يمنع انسيابها من أعلى إلى أسفل.

$$\Delta n = (1 + 2) - 1 = 2$$

$$\Delta E^\circ = \frac{(298)(8,3)(2-)}{1000} - 891 = -$$

$$= - 887 \text{ كيلو جول}$$

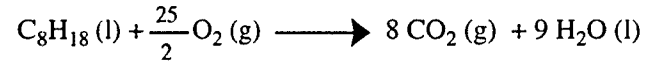
وبلاحظ أننا استخدمنا $T = 298$ درجة مطلقة؛ لأن (ΔE°) ، (ΔH°) تعنى القيم القياسية عند 25°م وتحت ضغط واحد جو، ولذلك فإن درجة الحرارة تعتبر معلومة لنا، أو معطاة لدينا، بطريقة غير مباشرة.

مثال (٣):

احسب الفرق بين كل من (ΔH) ، (ΔE) لاحتراق واحد مول من الأوكتان $(\text{C}_8\text{H}_{18})$ عند 298 درجة مطلقة.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

للحصول على قيمة (Δn) يلزم كتابة معادلة احتراق الهيدروكربون بواسطة الأكسجين وهي على النحو التالي:



$$\Delta n = \text{الفرق بين مولات الغازات الناتجة والداخلية في التفاعل}$$

$$= \frac{9}{2} - \frac{25}{2} = - 8$$

$$\Delta H - \Delta E = \Delta n RT$$

$$= \left(\frac{9}{2}\right)(8,314)(298)$$

$$= - 11200 \text{ جول}$$

$$\therefore \text{الفرق بين } (\Delta H), (\Delta E) = - 11,2 \text{ كيلو جول}$$

التلقائية في العمليات الكيميائية:

تفضل أغلب العمليات الفيزيائية أو الكيميائية اتجاهها معيناً لحدوثها، فإذا أخذنا على سبيل المثال ذوبان السكر في القهوة الساخنة لتعطي مشروباً حلو المذاق، فإنه يصعب علينا أن نحصل من هذا المشروب على قهوة غير حلوة المذاق، أو على السكر في صورته الأولى قبل ذوبانه فيها.

ترتيباً أو أكثر انتظاماً، على حين تكون قيمة الإنتروبي كبيرة عندما يكون النظام أقل ترتيباً أو قليل الانتظام، وبه نسبة عالية من الفوضى.

ولهذا فإن دالة الإنتروبي تساعدنا على تعريف القانون الثاني للديناميكا الحرارية.

القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

ينص القانون الثاني للديناميكا الحرارية على ما يلي:

«أى عملية تلقائية تكون مصحوبة بزيادة فى الإنتروبي»، ويعبر عن التغير فى الإنتروبي (ΔS) لأى نظام عند درجة حرارة ثابتة (T) ونه كمية حرارة (q) بالمعادلة الرياضية التالية:

$$\Delta S = q / T$$

وهناك صورة أخرى للقانون الثاني للديناميكا الحرارية وهي:

«يميل الإنتروبي الكلى للكون إلى الزيادة المستمرة، حيث إنه تحدث به عمليات تلقائية وفى اتجاه واحد»

ويمكن إعادة صياغة القانون الأول، والقانون الثانى رياضياً فى ضوء العمليات التى تحدث فى الكون وذلك على النحو التالى:

$$\Delta E = 0 \quad \text{القانون الأول:}$$

أى أن طاقة الكون ثابتة على الدوام.

$$\Delta S > 0 \quad \text{القانون الثانى:}$$

أى أن التغير فى إنتروبي الكون موجب دائماً.

والمقصود بكل من (ΔE)، (ΔS) هنا هو القيمة الكلية لكليهما، أى حاصل جمع قيمتى (ΔE للنظام) وهى (ΔE_{sys})، وينطبق ذلك أيضاً على التغير فى الإنتروبي أى أن $\Delta S_{univ} + \Delta S_{sys} = \Delta S$.

ويمكن الآن استخدام القانون الثانى للديناميكا الحرارية للحكم على تلقائية العملية الفيزيائية أو الكيميائية، فإذا كان لدينا عملية ما (فيزيائية أو كيميائية) فى حالتها الابتدائية (A)، ثم تحولت إلى حالتها النهائية (B) طبقاً للمعادلة:



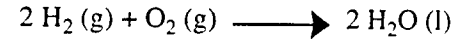
ويعنى ذلك أن عدم حدوث إحدى العمليات قد يعنى أنها عملية غير تلقائية أصلاً، أو يعنى أنها قد تكون تلقائية، ولكنها بطيئة الحدوث إلى حد كبير.

ومن أمثلة ذلك تحلل الماء إلى مكوناته الأصلية وهى غازى الأكسجين والهيدروجين، وهو أمر لا يحدث حتى إذا قذفنا الماء فى وسط النيران، وبذلك فإن مثل هذه العملية توصف بأنها عملية غير تلقائية.



عملية غير تلقائية

ومن ناحية أخرى فإن التفاعل بين غاز الأكسجين وغاز الهيدروجين يعتبر تلقائياً، ولكن هذا التفاعل يحدث ببطء شديد للغاية.



تفاعل تلقائى بطيء للغاية

وإذا نظرنا إلى القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإننا نجد أنه لا يضع أى قيود على التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية، اللهم إلا شرط واحد، أو قيد واحد، وهو أن طاقة هذا النظام ثابتة.

وهكذا فإن القانون الأول للديناميكا الحرارية، الذى يفيد إمكانية تحول الطاقة من صورة إلى أخرى دون وضع شروط خاصة بهذا التحول ودون أن يحدد تلقائية حدوث التغير الفيزيائى أو الكيميائى، يبدو فى حاجة إلى وضع أساس لتحديد إمكانية توقع تلقائية مثل هذا التغير، ومن هنا كان من الضرورى وجود ما يسمى بالقانون الثانى للديناميكا الحرارية.

ولما كان كل من التغير فى الطاقة (ΔE)، أو التغير فى الإنثالبي (ΔH) هما دالتى الحالة فى القانون الأول للديناميكا الحرارية، وأن كلا منهما لا يساعد على تحديد تلقائية التفاعل أو عدم تلقائيته، فقد أصبح من الضرورى إدخال دالة ديناميكية حرارية جديدة تساعدنا على التنبؤ بمدى تلقائية أى عملية فيزيائية أو كيميائية، وهذه الدالة هى ما يسمى بالإنتروبي.

الإنتروبي (S) Entropy:

يعتبر الإنتروبي دالة حالة وهو يستخدم مقياساً للعشوائية أو عدم الرتبة "Disorder" أو عدم الانتظام، وتكون قيمة الإنتروبي صغيرة عندما يكون النظام أكثر

والإشارة السالبة للقيمة السابقة تمشي مع الزيادة التي حدثت في العشوائية أو الفوضى في الحالة السائلة بالنسبة للحالة الصلبة للجليد. ويمكن حساب التغير في الإنتروبي للوسط المحيط (أي الثلجة) وذلك باعتبار سريان الحرارة المطلقة من النظام (الماء المتجمد) إلى الوسط المحيط (الثلجة) مع تغيير الإشارة.

$$\therefore q_{\text{ثلجة}} = -q_{\text{الماء}} = 1,202 \times 10^4 \text{ جول}$$

ولحساب (ΔS_{surr}) أي للثلجة فإننا نستخدم قيمة (للثلجة q) ونقسمها على درجة حرارة الثلجة (-10م).

$$\therefore \Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{ثلجة}}}{T_{\text{ثلجة}}}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{surr}} = \frac{1,202 \times 10^4}{258} = 46,6 \text{ جول / درجة مطلقة}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} / \Delta S_{\text{freezer}} \text{ حيث إن}$$

$$\therefore \Delta S = (46,6) + (44,0) = 90,6$$

$$= 90,6 \text{ جول / درجة مطلقة}$$

ونظرا لأن قيمة التغير في الإنتروبي الكلية موجبة الإشارة، فإنه طبقا للقواعد المستنبطة من القانون الثاني للديناميكا الحرارية، فإن هذه العملية تعد عملية تلقائية من وجهة نظر الديناميكا الحرارية.

ويتضح لنا الآن أن التغير في الإنتروبي يمكن أن يساعد على التنبؤ بتلقائية أي عملية، ولكن يشترط حساب التغير الكلي للإنتروبي وهو حاصل جمع كل من التغير في إنتروبي النظام، والتغير في إنتروبي الوسط المحيط.

ويلاحظ أنه في كثير من الأحيان يصعب عمل ذلك، ولذلك فإنه من الضروري البحث عن دالة حالة أخرى تساعد على التنبؤ بتلقائية مثل هذه العمليات الفيزيائية أو الكيميائية، وتسمى هذه الدالة التغير في الطاقة الحرة لجيبس (ΔG).

التغير في الطاقة الحرة لجيبس (ΔG) Change in Gibbs Free Energy

سبق أن ذكرنا أن أي حرارة تبتعث من النظام لا بد وأن تسرى إلى الوسط المحيط ما دام التعامل يتم عند ضغط ثابت وعند درجة حرارة ثابتة، وبذلك فإن قيمة (ΔS_{surr}) تحدد بقيمة المحتوى الحراري (الإنتالبي) للتفاعل مع تغيير الإشارة.

فإنه يمكن الحكم على تلقائية هذه العملية بحساب التغير في الإنتروبي الكلي (ΔS) ($\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$) المصاحب للعملية على الوجه التالي:

العملية تلقائية: إذا كان (ΔS) موجب الإشارة.

في حالة اتزان: إذا كان (ΔS) صفرا.

غير تلقائية: إذا كان (ΔS) سالب الإشارة.

وهناك شرط ضروري يجب أخذه في الاعتبار مع البيانات الموضحة عليه، وهو أن يكون النظام معزولا "Isolated".

مثال (4):

احسب التغير الكلي للإنتروبي (ΔS) عند تجميد 2 مول من الماء عند درجة الصفر المئوي في ثلجة درجة حرارتها -10م، علما بأن التغير في الإنتالبي (ΔH_{fus}) لانصهار الماء هو 6,01 كيلو جول / مول.

$$\text{الحل: } \Delta S = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

$$= \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}$$

عند تجميد الماء فإن الحرارة تنساب من النظام إلى الوسط المحيط، وبذلك نتوقع حدوث نقصان في الإنتروبي بالنسبة للماء، وزيادة في الإنتروبي بالنسبة للوسط المحيط.

ولحساب ($\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}$) عند درجة الصفر، والتي ستظل ثابتة حتى يتجمد كل الماء عد هذه الدرجة، سوف نهمل تجمد الماء من درجة الصفر إلى -10م.

ولحساب كمية الحرارة المفقودة من الماء، والتي ستنتقل إلى الوسط المحيط، يمكن استخدام المعادلة التالية:

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = -n \Delta H_{\text{fus}}$$

$$\therefore q_{\text{H}_2\text{O}} = - (2) (6,01 \times 10^3) = -12,02 \times 10^3 \text{ جول}$$

$$= -12,02 \times 10^3 \text{ جول}$$

$$\text{ونظرا لأن } \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = q_{\text{H}_2\text{O}} / T_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$= \frac{-12,02 \times 10^3}{273}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = -44,0 \text{ جول / درجة مطلقة}$$

(ΔS°) التغير في الإنتروبي القياسي .

(ΔG°) التغير في طاقة جيبس الحرة تقياسية .

وكما سبق لنا حساب قيمة (ΔH°) من حرارات التكوين القياسية (ΔH_f°) للمواد الداخلة في التفاعل والمواد الناتجة منه، فإنه يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) من الفرق بين حاصل جمع نطاقات الحرة تقياسية لتكوين المواد الناتجة ($\sum_{\text{prod}} \Delta G_f^\circ$)، وحاصل جمع نطاقات الحرة تقياسية لتكوين المواد المتفاعلة ($\sum_{\text{react}} \Delta G_f^\circ$) .

$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{prod}} \Delta G_f^\circ - \sum_{\text{react}} \Delta G_f^\circ \quad \text{أى أن}$$

وبصفة عامة، فإن قيم (ΔG_f°) تعطى دائما في جداول بالنسبة للمول الواحد، ولذلك فإنه من الضروري أخذ عدد المولات في الاعتبار كما هو مبين في المعادلات المترتبة للتفاعلات الكيميائية .

القانون الثالث للديناميكا الحرارية:

من المعروف أن درجة العشوائية أو عدم الانتظام، أو الفوضى كما تسمى أحيانا، تزداد كلما انتقلنا من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، ثم إلى الحالة الغازية بالنسبة لأي مادة. ومع ذلك فإن المادة الصلبة بها بعض درجات العشوائية، ويترتب على ذلك أننا إذا قمنا بزيادة تبريد المادة الصلبة، أو بمعنى آخر، إذا خفضنا من درجة حرارتها، فسوف تقل ما بها من عشوائية إلى حد ما .

ويوضح ذلك أن الإنتروبي يقل كلما انخفضت درجة حرارة المادة الصلبة، وإذا استمر هذا الانخفاض في درجة الحرارة تصل إلى أدنى حد للإنتروبي، خاصة عندما نصل إلى درجة الصفر المطلق، حيث تقترب قيمة الإنتروبي من الصفر .

وينص القانون الثالث للديناميكا الحرارية على ما يأتي:

«كل مادة في حالتها النقية وفي حالتها الصلبة المتبلورة عند درجة الصفر المطلق لا توجد لها أية قيمة للإنتروبي، أى أن قيمته تصل إلى الصفر» .

ويمكن التعبير عن القانون الثالث للديناميكا الحرارية رياضيا كما يلي:

$$S (\text{pure, perfect, } T = 0 \text{ K}) = \text{Zero}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = - \Delta H / T$$

وبالتعويض بهذه القيمة في التغير الكلي للإنتروبي

$$\Delta S = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

$$\Delta S = - \frac{\Delta H}{T} + \Delta S_{\text{sys}} \quad \therefore$$

وبضرب كل من طرفي المعادلة في T

$$T \Delta S = - T \Delta S_{\text{sys}} + \Delta H \quad \therefore$$

وبضرب الطرفين في -1

$$- T \Delta S = \Delta H - T \Delta S_{\text{sys}} \quad \therefore$$

ويمكن تسمية ($- T \Delta S$) باسم (ΔG) .

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S_{\text{sys}} \quad \therefore$$

وكما سبق أن ذكرنا يمكن استبدال (ΔS_{sys}) بالرمز (ΔS) فقط مع الأخذ في الاعتبار أنها خاصة بالنظام فقط، وليست القيمة الكلية للنظام والوسط .

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

ما دامت قيمة كل من الضغط والحرارة ثابتة، وتصبح المعادلة:

$$G = H - TS$$

ويمكن استخدام (ΔG) مقياسا لتلقائية العمليات الفيزيائية أو الكيميائية، وذلك على النحو التالي:

العملية تلقائية: إذا كانت قيمة (ΔG) سالبة الإشارة .

في حالة اتزان: إذا كانت قيمة (ΔG) مساوية للصفر .

غير تلقائية: إذا كانت قيمة (ΔG) موجبة الإشارة .

وعندما يكون النظام في ظروف قياسية من ناحية الديناميكا الحرارية، أى عند ضغط واحد جو، ودرجة حرارة 25°م تكتب الدوال السابقة على هذه الصورة (ΔH°)، (ΔS°)، (ΔG°) باعتبارها قيم قياسية، وبذلك تكون أسماؤها على التوالي:

(ΔH°) التغير في الإنثالبي القياسي .

$$\Delta H^\circ = [(20.41) 2 + (46.11) 2] - [(172.9) 2 + (285.83) 6] = \Delta H^\circ \therefore$$

$$= -1318 \text{ جول}$$

$$\Delta S^\circ = \sum_{\text{prod}} S^\circ - \sum_{\text{react}} S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = [(227.9) 2 - (192.45) 2 + (205.14) 3] - [(188) 2 + (69.91) 6] = \Delta S^\circ \therefore$$

$$= -659 \text{ جول/مطلقة}$$

ويتضح من قيمتي (ΔH°) ، (ΔS°) لهذا التفاعل أن التفاعل ضار للحرارة، إلا أنه يصبح أكثر انتظاماً وأقل عشوائية كلما استمر التفاعل، ويمكن تفسير ظاهرة النقص في الإنتروبي بأن نواتج التفاعل مواد سائلة، على حين أن المواد الداخلة في التفاعل وهي البروبين والنشادر والأكسجين جميعها غازات، وهو ما يتماشى تمامًا مع ما شرحناه نظرياً في مقدمة هذا الباب.

ولحساب (ΔG°) نستخدم المعادلة:

$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{prod}} \Delta G_f^\circ - \sum_{\text{react}} \Delta G_f^\circ$$

$$\Delta G^\circ = [(74.66) 2 + (16.45) 2] - [(20.8) 2 + (237.13) 6] = \Delta G^\circ \therefore$$

$$= -1122 \text{ كيلو جول}$$

وكان من الممكن حساب قيمة (ΔG°) دون الحاجة إلى معرفة قيم (ΔG_f°) خاصة بعد حساب كل من (ΔS°) ، (ΔH°) وذلك من المعادلة:

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

وهي تعطي نفس القيمة التي تم الحصول عليها من قيم (ΔG_f°) .

أى أن الإنتروبي (لمادة نقية ومثالية عند $T =$ الصفر نطلق) = الصفر.

وبذلك فإن القانون الثالث للديناميكا الحرارية يعطى مقياساً لنقطة البداية للإنتروبي لأي نظام أو لأي مادة، وتساوى هذه البداية الصفر عند درجة الحرارة المطلقة (-273.15°م) ، والتي يمكن إرجاع أى قيمة للإنتروبي عند أى درجة حرارة أخرى إليها.

وعادة ما توجد جداول خاصة بقيم الإنتروبي القياسى (S°) لكل مادة، أى عند ضغط واحد جو ودرجة حرارة 25°م . كذلك توجد قيم معروفة للإنتروبي التكوين (S_f°) لأي مادة، والتي يمكن استخدامها كذلك فى حساب قيم التغير فى الإنتروبي القياسى لأي نظام (ΔS°) ، وذلك عن طريق المعادلة التالية:

$$\Delta S^\circ = \sum_{\text{prod}} \Delta S_f^\circ - \sum_{\text{react}} \Delta S_f^\circ$$

مثال (٥):

إذا كان التفاعل الخاص بتحضير مركب أكريلونتريل Acrylonitrile باتحاد البروبين مع النشادر فى وجود الأكسجين تمثله المعادلة:



بروبين

أكريلونتريل

وإذا أعطينا القيم القياسية لكل من (ΔH_f°) ، (S°) ، (ΔG_f°) لكل من المواد الداخلة فى التفاعل والناجمة منه كما فى الجدول التالى:

الرابطة	بروبين	نشادر	أكسجين	أكريلونتريل	ماء
ΔH_f° كيلو جول	٢٠،٤١	-٤٦،١١	صفر	١٧٢،٩	-٢٨٥،٨٣
S° جول/مول/مطلقة	٢٢٦،٩	١٩٢،٤٥	٢٠٥،١٤	١٨٨	٦٩،٩١
ΔG_f° كيلو جول/مول	٧٤،٦٢	-١٦،٤٥	صفر	٢٠٨،٦	-٢٣٧،١٣

احسب كل من (ΔH°) ، (ΔS°) ، (ΔG°) لهذا التفاعل.

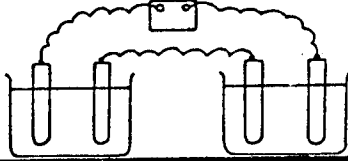
الحل:

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{prod}} \Delta H_f^\circ - \sum_{\text{react}} \Delta H_f^\circ$$

الباب الأول

الحالة الغازية للمادة

The Gaseous State of Matter



توجد المادة على هيئة حالات ثلاث، هي الحالة الغازية، والحالة السائلة، والحالة الجامدة أو الصلبة.

وتتوقف الحالة التي توجد عليها المادة على عاملين رئيسيين هما الضغط ودرجة الحرارة، ومثال ذلك أن الماء يكون على هيئة جليد في درجات الحرارة المنخفضة، ويوجد على هيئة سائل في درجات الحرارة المتوسطة، ويكون على هيئة بخار أو غاز في درجات الحرارة العالية.

وتتميز الحالة الغازية للمادة بأن جزيئات الغازات تكون بعيدة بعضها عن بعض مما يقلل من قوى التجاذب بينها، وهي شديدة الحساسية لكل تغير في الضغط أو في درجات الحرارة، وتتحرك جزيئاتها في حركة عشوائية وبسرعات عالية جدا بحيث تشغل أى حيز توضع فيه مهما كانت قلة عدد جزيئات الغاز، ويعتبر حجم الغاز هو حجم الإناء الموجود فيه.

وتنقسم الغازات إلى نوعين، النوع الأول منها يعرف باسم الغازات المثالية "Ideal Gases" وهي الغازات التي تتبع مجموعة قوانين الغازات في ظروف قياسية واسعة المدى. ويعرف النوع الثاني من الغازات باسم الغازات الحقيقية "Real Gases"، وهي الغازات التي تتبع قوانين الغازات في ظروف محددة من الضغط ودرجة الحرارة، وغالبا ما يكون ذلك عند الضغوط المنخفضة وعند درجات الحرارة العالية، وهي تحيد عن هذه القوانين تحت الضغوط العالية وعند درجات الحرارة المنخفضة.

وتتشابه جميع الغازات في سلوكها، وفي عدم وجود شكل ثابت أو حجم معين لها، وهي تتصرف بصغر كثافتها وقلة لزوجتها مما يؤدي إلى سهولة انتشارها وقدرتها على ملء الفراغ أو الإناء الحار لها.

الصفحة

الموضوع

الهدروجين - الدوال الموجية المشابهة للهدروجين - حل معادلة شرودنجر الموجية لذرات أكثر تعقيدا من الهدروجين - طريقة التفسير - طريقة الرابطة التكافؤية - طريقة الأوربتال الجزيئي.

٢٤٧.٣٢٧

الباب السابع عشر

الديناميكا الحرارية الإحصائية

احتمالية الديناميكا الحرارية لنظام ما - التوزيع الأكبر احتمالا - الدالة المجزأة Q - أنظمة من جسيمات لا تعتمد على غيرها - طاقة النظام - فصل الدالة المجزأة - الدالة المجزأة الانتقالية - حساب الدوال الديناميكية الحرارية الانتقالية - الغازات أحادية الذرة - دوال الديناميكا الحرارية الدورانية، الاهتزازية والإلكترونية - الدورانية - الاهتزازية - الدالة المجزأة الإلكترونية - الحسابات الإحصائية لثابت اتران تفاعل ما.

٣٧٥.٣٤٩

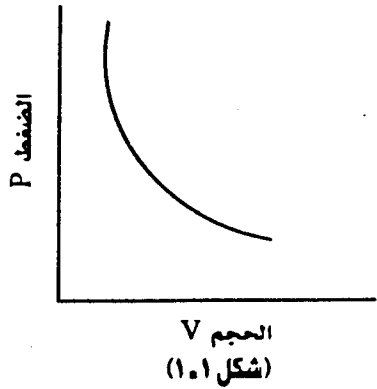
الباب الثامن عشر

الجزيئات الكبيرة

البلمرة - البلمرة بالإضافة - كيناتيكية البلمرة بالإضافة - درجة التيلمر - البلمرة بالإضافة الأيونية - البلمرة بالتكاثف - الفرق بين البلمرة بالإضافة والبلمرة بالتكاثف - محاليل الجزيئات الكبيرة - تعيين الوزن الجزيئي بقياس الأسموزية - الوزن الجزيئي من قياسات اللزوجة - الأوزان الجزيئية للبوليمرات الإلكترونية - الحالة الفيزيائية للبوليمرات - لزوجة المادة المنصهرة - الانفعال والتوتر في البوليمرات - العلاقة بين خواص البوليمر واستخداماته - تأثير الوزن الجزيئي وطريقة توزيعه - تأثير المجموعات الوظيفية بالبوليمر - تأثير التركيب الفيزيائي - الجزيئات الكبيرة البيولوجية.

أسئلة ومسائل

العناصر الكيميائية



وإذا فرضنا أننا بدأنا بكتلة معينة من الغاز حجمها V_1 ، وضغطها P_1 ، ثم تغيرت حالة هذه الكتلة الغازية من الحجم V_1 إلى الحجم V_2 بسبب تغير الضغط من P_1 إلى P_2 ، فإنه طبقا لقانون بويل

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = K$$

بشرط ثبات درجة الحرارة في أثناء هذا التغير.

قانون شارل Charles's Law

تمدد جميع المواد عند تسخينها، وتتفاوت هذا التمدد من مادة إلى أخرى، ولكن هذا التمدد يكون ملحوظا بصفة خاصة في حالة الغازات.

وفي عام ١٧٨٧م وضع العالم الفرنسي «شارل» قانونا يعبر عن تغير حجم الغاز مع درجة الحرارة عند ثبات الضغط. وينص قانون شارل على أنه: «عند ثبات الضغط يتناسب حجم كتلة معينة من الغاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة».

وقد توصل إلى نفس النتيجة عالم فرنسي آخر هو «جاي لوساك»، ولذلك يسمى هذا القانون أحيانا بقانون شارل وجاي لوساك.

ويعبر هذا القانون رياضياً كما يلي:

$$V \propto T$$

$$\therefore \frac{V}{T} = K \text{ أو } V = KT$$

كما يمكن تمثيله بالرسم البياني الموضح في (شكل ٢) حيث V = حجم كتلة معينة من الغاز، أى أن كتلة الغاز ثابتة، T = درجة الحرارة المطلقة، K = ثابت يعتمد على كل من ضغط الغاز وكتلته.

ويمكن أن يأخذ قانون شارل الصورة التالية:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = K$$

وقوة التجاذب بين جزيئات الغازات تكاد لا تذكر، وتعتبر مهملة تقريبا، ويمكن لجميع الغازات أن يمتزج بعضها ببعض امتزاجاً تاماً ولا يكون بينها حدود فاصلة وهي لذلك تكون معا مخاليط متجانسة.

قوانين الغازات:

تتميز الغازات بحساسية حجمها للتغيرات التي تحدث في درجة الحرارة أو في الضغوط الواقع عليها، وتحكم هذه التغيرات قوانين خاصة تعرف باسم قوانين الغازات، وتنطبق هذه القوانين تماماً على ما يعرف بالغاز المثالي ولكنها تنطبق في حدود معينة على الغازات الحقيقية.

وبالنسبة للمتغيرات الثلاثة، وهي الضغط، ودرجة الحرارة، والحجم، فإنه يلزم إبقاء واحد منها ثابتاً حتى يمكن استنباط تأثير المتغير الثاني على المتغير الثالث، وفيما يلي وصف للقوانين التي تبين سلوك الغاز تجاه هذه المتغيرات.

قانون بويل Boyle's Law

توصل العالم الإنجليزي روبرت بويل عام ١٦٦٢م إلى هذا القانون من بعض التجارب التي كان يجريها على الغازات، وهو يبين العلاقة بين حجم الغاز والضغط الواقع عليه عند ثبات درجة الحرارة.

وينص قانون بويل على أنه: «عند ثبات درجة الحرارة، يتناسب حجم مقدار معين من الغاز مع الضغط الواقع عليه تناسباً عكسياً»، ويمكن التعبير عنه رياضياً كما يلي:

$$\text{عند ثبات درجة الحرارة فإن } V \propto \frac{1}{P}$$

$$\text{أو } PV = K$$

حيث V هي حجم الغاز، و P ضغط الغاز، و K ثابت.

أى أن حاصل ضرب قيمة حجم الغاز في ضغطه يساوى مقدارا ثابتا بشرط ثبات درجة الحرارة.

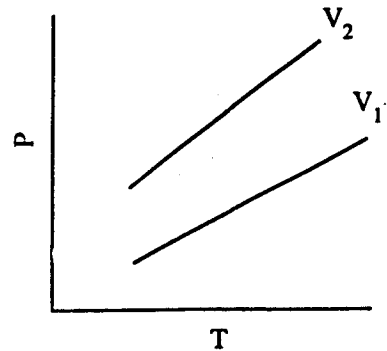
ويمكن تمثيل قانون بويل بالشكل رقم (١ - ١)، ويمثل هذا المنحنى التغير المثالي لحجم الغاز مع ضغطه عند ثبات درجة الحرارة. ويسمى على الغاز الذي يتبع هذه العلاقة اسم الغاز المثالي Ideal Gas.

وجدير بالذكر أن أول من وضع هذه العلاقة العالم أمونتونس عام ١٧٠٣ م.

القانون العام للغازات:

يمكن الجمع بين المتغيرات الثلاثة، وهي الحجم والضغط ودرجة الحرارة في قانون واحد يعرف باسم القانون العام للغازات، وتعرف المعادلة الخاصة به باسم المعادلة العامة للغازات.

وإذا فرضنا أن لدينا كمية معينة من غاز ما وكانت في حالتها الابتدائية درجة



(شكل ٣.١)

حرارتها T_1 ، وضغطها P_1 ، وحجمها V_1 ، ثم تغيرت حالتها إلى حالة ثانية كانت فيها درجة حرارتها T_2 ، وضغطها P_2 ، وحجمها V_2 ، فإن هذا التغير يمكن أن يحدث على خطوات كما يلي:

أولاً: إذا ثبتت درجة حرارة هذا الغاز عند T_1 ، وتغير الضغط الواقع عليه من P_1 إلى P_2 ، فإنه تبعاً لقانون بويل سوف يتغير حجم الغاز من V_1 إلى V_X (ينكمش الحجم)، أي أن:

$$P_1 V_1 = P_2 V_X \quad \therefore V_X = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

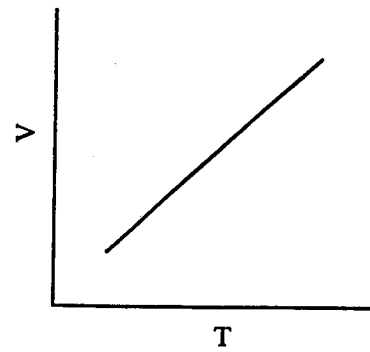
ثانياً: إذا ظل ضغط الغاز ثابتاً عند P_2 ، وزادت درجة حرارته، فإنه طبقاً لقانون شارل سوف يتغير الحجم من V_X إلى V_2 عند تغير درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 .

$$V_X = \frac{T_1 V_2}{T_2} \quad \text{أو} \quad \frac{V_X}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \therefore$$

وبالتعويض في هذه المعادلة الأخيرة بقيمة V_X في المعادلة السابقة تصبح

$$\frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{T_1 V_2}{T_2}$$

$$P_1 V_1 T_2 = P_2 V_2 T_1 \quad \text{أي أن}$$



(شكل ٢.١)

ويتضح من ذلك أن المنحنى الذي نحصل عليه برسم قيم الحجم (V) مقابل درجات الحرارة المطلقة (T) يكون عبارة عن خط مستقيم كما في (شكل ١ - ٢).

ومن الناحية النظرية طبقاً لهذا القانون فإن حجم أى غاز يصبح مساوياً للصفر عند درجة الحرارة المطلقة (- ٢٧٣ م)، إلا أن الغاز تحت هذه الظروف يحميد كثيراً عن السلوك المثالي، وغالباً ما يتحول إلى سائل، وقد يتجمد إلى مادة صلبة قبل أن تنخفض درجة حرارته إلى هذه الدرجة.

قانون الحجم الثابت:

إذا سخن حجم معين من الغاز في إناء مغلق، فإن حجم هذا الغاز لن يتغير، ولكن جزيئات هذا الغاز سوف تزداد حركتها بارتفاع درجة الحرارة، وبالتالي تزداد شدة ضرباتها على جدار الإناء، ويعنى ذلك أن ضغط الغاز سوف يزداد بارتفاع درجة الحرارة ما دام حجم هذا الغاز يظل ثابتاً.

ويعبر عن قانون الضغط Law of Pressure كما يلي:

«يتناسب ضغط كتلة معينة من الغاز تناسباً طردياً مع درجة حرارتها المطلقة عند

ثبات الحجم» ويعبر عنه رياضياً:

$$P \propto T$$

$$\frac{P}{T} = K$$

أو

حيث K ثابت الغاز لحجم معين منه ويتغير بتغير حجم الغاز عند درجات حرارة

مختلفة ويمكن كتابة هذه العلاقة:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

وترسم العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبات الحجم على هيئة خط

مستقيم كما في الشكل رقم (١ - ٣) وكل خط في المنحنى (Isochore) له ميل معين،

ويكون الميل أقل عندما يكون حجم الغاز أكبر (V_1 أكبر من V_2).

الحرارة المطلقة عند ضغطين ثابتين P_1 ، P_2 ، ولذلك فإن قيمة الثابت K تختلف باختلاف قيمة الضغط، ويلاحظ وجود خط مستقيم لكل قيمة من قيم الضغط، وكل خط في هذه الحالة يعرف باسم «الأيزوبار» "Isobar"، ولكل منهما ميل تقل قيمته مع انخفاض الضغط (P_1 أقل من P_2).

إيجاد قيمة الثابت العام للغازات:

يعرف R باسم الثابت العام للغازات؛ لأن قيمته تكون ثابتة بالنسبة لجميع الغازات. ويمكن كتابة المعادلة العامة للغازات $PV = nRT$ وعند استخدام واحد مول، أي واحد جرام جزئى من الغاز تصيح:

$$PV = RT$$

وتعطى هذه المعادلة العلاقة بين المتغيرات P ، V ، T ، n ، لهذا فهي تسمى «معادلة الحالة» "Equation of State"، وإذا فرضنا أن قيم كل هذه المتغيرات معلومة لنا، فإنه يمكن إيجاد قيمة الثابت R ، حيث:

$$R = \frac{\text{الحجم} \times \text{الضغط}}{\text{درجة الحرارة المطلقة} \times \text{عدد المولات}} \quad \text{أو} \quad R = \frac{PV}{T \times n}$$

وبما أن الضغط هو القوة على وحدة المساحة

$$R = \frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}} \times \frac{\text{الحجم}}{\text{درجة الحرارة المطلقة} \times \text{عدد المولات}} \quad \therefore$$

$$= \frac{\text{القوة}}{(\text{الطول})^2} \times \frac{(\text{الطول})^3}{\text{درجة الحرارة المطلقة} \times \text{عدد المولات}}$$

$$= \frac{\text{الطاقة (الشغل)}}{\text{درجة الحرارة المطلقة} \times \text{عدد المولات}} = \text{Energy } K^{-1} \text{ mol}$$

ويمكن حساب القيمة العددية للثابت R من المعادلة $PV = nRT$ بالتعبير عن الضغط بالجو، عند استخدام واحد مول من الغاز ($n = 1$) واعتبار أن حجم هذه الكمية من الغاز عند درجة الصفر المئوى، أي عند $273,15$ مطلقة يساوى $22,414$ لترا.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = K \quad \text{وتصح منها}$$

وتعرف هذه المعادلة باسم المعادلة العامة للغازات حيث K ثابت بالنسبة لآى كمية من الغاز.

ثابت الغاز The Gas Constant:

يمكن كتابة المعادلة السابقة على الهيئة التالية:

$$PV = KT$$

وتعتمد قيمة هذا الثابت K على عاملين هما:

١ - كمية الغاز المستخدمة.

٢ - الوحدات المستعملة للتعبير عن المتغيرات الثلاثة وهي الضغط والحجم ودرجة الحرارة.

ومن الملاحظ أنه عند ثبات درجة الحرارة T ، وكذلك ثبات الضغط P ، فإن أى زيادة فى كمية الغاز المستخدم تتبعها زيادة فى حجم هذا الغاز، وبالتالي زيادة فى قيمة الثابت K .

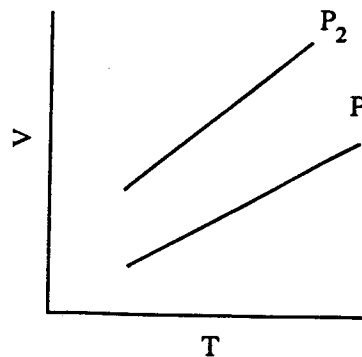
ويتضح من ذلك أن قيمة الثابت K تتناسب طرديا مع عدد مولات الغاز المستخدمة عند ثبات كل من الضغط P ودرجة الحرارة T ، ولكن هذا الثابت لا يعتمد على طبيعة الغاز.

$$K \propto n$$

أى أن

$$K = nR$$

أو



(شكل ٤.١)

حيث n هي عدد المولات المستخدمة من الغاز، و R هو الثابت العام للغازات، ومن الواضح أن حجم الغاز ما هو إلا دالة خطية لدرجة الحرارة المطلقة عند ثبات الضغط كما هو مبين فى (شكل ١ - ٢) الذى يمثل العلاقة بين حجم الغاز V ، ودرجة الحرارة المطلقة (T) عند ثبات الضغط، ويوضح الشكل رقم (١ - ٤) حدوث التغير فى الحجم بتغير درجة

مثال (١):

إذا كان لدينا ٤٦٢ سم^٣ من غاز عند درجة حرارة ٣٥°س، ضغط قدره ١,١٥ جو. احسب حجم هذا الغاز عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة (ضغط ١ جو، وعند درجة الصفر المئوي).

$$\text{الحل: } P_1 = 1,15 \text{ جو} \quad , \quad P_2 = 1,0 \text{ جو}$$

$$T_1 = 273 + 35 = 308 \text{ K}$$

$$T_2 = 273 \text{ K}$$

$$V_1 = 462 \text{ سم}^3 \quad , \quad V_2 = ?$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{بتطبيق المعادلة}$$

$$\frac{1,15 \times 462}{308} = \frac{1 \times V_2}{273}$$

$$\therefore V_2 = 471 \text{ سم}^3$$

مثال (٢):

احسب ضغط ٠,٢٥ مول من غاز النيتروجين (N₂) الذي يشغل حجماً مقداره ١٠ لتر عند ١٠٠°س.

$$\text{الحل: } P = ? \text{ س} \quad , \quad V = 10 \text{ لتر}$$

$$n = 0,25 \text{ مول} \quad , \quad T = 273 + 100 = 373 \text{ K}$$

وبتطبيق المعادلة العامة للغازات

$$PV = nRT$$

$$\therefore p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,25 \times 8,314 \times 373}{10}$$

$$\therefore P = 7,66 \text{ جو}$$

مثال (٣):

احسب عدد مولات غاز أول أكسيد الكربون CO الذي يشغل حجماً مقداره ٥٠٠ سم^٣ عند درجة ٥٠°س، وضغطه يساوي ١,٥ جو.

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$= \frac{1 \times 22,414 \text{ (لتر)} \times 1 \text{ (جو)}}{1 \times 273,15 \text{ (مول)}} = 0,0821$$

$$\text{أي أن } R = 0,0821 \text{ لتر - جو - K}^{-1} \text{ مول}^{-1}$$

$$= 82,1 \text{ سم}^3 \text{ - جو - K}^{-1} \text{ مول}^{-1}$$

وجدت بالذكر أن قيمة الثابت R تتغير بتغير الوحدات المعبرة عن الحجم والضغط، فإذا عبرنا عن الضغط بوحد «النيوتن» على المتر المربع، وعن الحجم بشتر المكعب، فإن قيمة R تصبح كما يلي:

$$\text{الضغط } P = 101325 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\text{و } n = 1 \text{ مول}$$

$$\text{و } V = 0,022414 \text{ متر}^3 \text{ (} 1 \text{ لتر = } 10^{-3} \text{ متر}^3 \text{)}$$

$$\therefore R = \frac{101325 \times 0,022414}{1 \times 273,15} = 8,3143$$

$$\therefore R = 8,3143 \text{ Nm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

حيث واحد J (جول) = Nm

ونظراً لأن كل سعر حراري يكافئ شغلاً قدره ٤,١٨ جول

$$\therefore R = \frac{8,3143}{4,18} = 1,987 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

أي $R \cong 2$ كالوري لكل درجة مطلقة لكل مول.

وفيما يلي بعض الأمثلة على استخدام المعادلة العامة للغازات في حساب قيم الحدود الموجودة بها:

$$PV = (g/M) RT \quad \text{باستخدام المعادلة}$$

$$= \frac{d V RT}{M}$$

حيث الوزن $g = d \times V$ (الكثافة)

$$PM = d RT \quad \therefore$$

$$\therefore \text{الكثافة } (d) = \frac{PM}{RT} = \frac{17 \times 1,10}{0,821 \times 373} = 0,638 \text{ جم / لتر}$$

مثال (٦):

احسب كثافة غاز الفلور F_2 بوحدة جم/لتر عند درجة حرارة 27°C وسضغط 700 مم زئبق.

الحل: الوزن الجزيئي للفلور = 38

$$d = \frac{PM}{RT} \quad \text{وبما أن} \quad p = \frac{760}{760}$$

$$\therefore \text{الكثافة} = \frac{(760 / 700) \times 38}{0,821 \times 300} = 1,42 \text{ جم/لتر}$$

مثال (٧):

احسب الوزن الجزيئي لغاز وزنه 10 جم ويشغل حجما مقداره $2,8$ لتر عند 27°C وسضغط 2 جو.

$$PV = (g/M) RT \quad \text{الحل:}$$

$$\frac{g RT}{PV} = M \quad \therefore \text{الوزن الجزيئي}$$

$$= \frac{300 \times 0,821 \times 10}{2,8 \times 2} = 44 \text{ جم / مول}$$

قانون أفوجادرو Avogadro's Law:

ينص قانون أفوجادرو على أن جميع الغازات المثالية التي تتكون من نفس العدد من المولات (الجرامات الجزيئية) تشغل حجوما متساوية تحت ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة.

$$\text{الحل: } P = 1,5, \quad V = 500 = 2,5 \text{ لتر}$$

$$T = 273 + 50 = 323 \text{ K}$$

$$n = ?$$

$$PV = nRT \quad \text{من المعادلة}$$

$$n = PV/RT$$

$$\therefore n = \frac{(1,5)(2,5)}{(0,821)(323)} = 0,283 \text{ مول}$$

مثال (٤):

احسب الحجم الذي يشغله عشرة كيلوجرامات من غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 عند 27°C وسضغط 2 جو.

$$\text{الحل: حيث إن } n = \frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$\therefore \text{عدد مولات } CO_2 = \frac{10}{44}$$

وبالتعويض في المعادلة:

$$PV = nRT = (g/M) RT$$

$$\therefore V = \frac{300 \times 0,821 \times 10}{2 \times 44} = 2,8 \text{ لتر}$$

مثال (٥):

احسب كثافة غاز النشادر NH_3 عند 100°C وسضغط $1,15$ جو.

الحل: الوزن الجزيئي للنشادر = $17 = 3 + 14$ جم/مول

$$T = 273 + 100 = 373 \text{ K}$$

$$P = 1,15 \text{ جو}$$

$$P_3 = n_3 (RT / V) \quad (\text{ج})$$

∴ الضغط الكلي للخليط

$$P_{\text{Total}} = n_1 (RT / V) + n_2 (RT / V) + n_3 (RT / V)$$

$$= (n_1 + n_2 + n_3) (RT / V)$$

$$= n_i (RT / V) \quad (\text{د})$$

$$n_i = n_1 + n_2 + n_3 \quad \text{حيث}$$

وبقسمة المعادلات الثلاث الأولى (أ)، (ب)، (ج) على المعادلة الأخيرة (د) نجد

أن:

$$P_1 = \frac{n_1}{n_i} P_{\text{Total}}$$

$$P_2 = \frac{n_2}{n_i} P_{\text{Total}}$$

$$P_3 = \frac{n_3}{n_i} P_{\text{Total}}$$

ويطلق على كل من القيم n_1 / n_i ، n_2 / n_i ، n_3 / n_i اسم الكسر المولي للغاز "Mole Fraction"، ويمكن أن نرمز لها على الترتيب بالرمز X_1 ، X_2 ، X_3 وتصبح عندئذ المعادلات السابقة:

$$P_1 = X_1 P_T \quad , \quad P_2 = X_2 P_T \quad , \quad P_3 = X_3 P_T$$

ويعنى ذلك أن الضغط الجزئي لأى غاز من الغازات المكونة للخليط يساوى الكسر الجزئي أو الكسر المولي لهذا الغاز مضروباً فى الضغط الكلي للخليط (P_T).

مثال (٩):

احسب الضغط الجزئي لغاز الأكسجين فى خليط من ٤٠ جم أكسجين، و ٤٠ جم هليوم، علماً بأن الضغط الكلي لهذا الخليط الغازى هو ٠,٩ جو.

الحل: الوزن الجزئى للأكسجين = ٣٢

$$\text{عدد مولات الأكسجين } (n_{O_2}) = \frac{٤٠}{٣٢} = ١,٢٥ \text{ مول}$$

الوزن الذرى للهليوم = ٤

وقد لوحظ بالتجربة أن الغازات المثالية التى تتبع كل من قانون بويل وقانون شارل، عند الضغوط المنخفضة، أن المول الواحد من كل هذه الغازات يشغل حجماً مقداره ٢٢,٤١٤ لتراً، وأن المول الواحد من كل غاز من هذه الغازات يحتوى على نفس العدد من الجزيئات، أى يحتوى على $٦,٠٢٣ \times ١٠^{٢٣}$ من الجزيئات، ويعرف هذا العدد باسم عدد أفوجادرو، ويرمز له بالرمز (N_A).

مثال (٨):

احسب كتلة النتروجين N_2 عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة حيث $P = ٧٦٠$ مم زئبق، $T = ٢٧٣$ مطلقة.

الحل: كتلة النتروجين = الوزن الجزئى مقسوماً على عدد أفوجادرو

$$= \frac{٢٨}{٦,٠٢٣ \times ١٠^{٢٣}} = ٤,٦٥ \times ١٠^{-٢٣} \text{ جم}$$

قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures

يتعلق هذا القانون بسلوك خليط الغازات، وقد وضعه دالتون عام ١٨٠١م. وعند خلط غازين أو أكثر لا يتفاعلان معاً، فى إناء واحد، فإن كل من هذه الغازات يكون له ضغط جزئى مساو لضغطه لو أنه شغل هذا الحجم بمفرده، ويكون الضغط الكلي للخليط مساوياً لمجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات، أى أن:

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 \dots + P_n$$

حيث P_1 ، P_2 ، P_3 هى الضغوط الجزئية للغازات المكونة للخليط.

وينطبق قانون دالتون تماماً على الغازات المثالية التى لا يتفاعل بعضها مع بعض، أما بالنسبة للغازات الحقيقية "Real Gases" فيحدث حيود طفيف عن هذا القانون بسبب حدوث نوع من التجاذب بين جزيئاتها.

وإذا فرضنا أن لدينا خليطاً من عدة غازات لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها البعض، وأنها تشغل إناء حجمه V ، وأن عدد المولات من كل غاز هى n_1 ، n_2 ، n_3 ، وأن درجة الحرارة هى T . فإذا شغل كل غاز الحجم V بمفرده، فإنه يمكن تحديد الضغط الجزئى لكل غاز من العلاقة التالية:

$$P_1 = n_1 (RT / V) \quad (\text{أ})$$

$$P_2 = n_2 (RT / V) \quad (\text{ب})$$



وبما أن الكثافة تتناسب تناسبا طرديا مع الوزن الجزيئي للغاز، فإنه يمكن هذه المعادلة كما يلي:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث M_1 ، M_2 الوزن الجزيئي لكل غاز.

وقد استخدم قانون جراهام في فصل النظائر، وبعض المخاليط الغازية الأخرى، فقد استخدم في فصل يورانيوم 235 ، ويورانيوم 238 لتحضير وقود المفاعلات النووية نظرا لأهمية العنصر الأول يورانيوم 235 كعنصر قابل للاشتعال.

مثال (١٠):

احسب النسبة بين سرعتي انتشار غازي الهيدروجين والأكسجين، علما بأن الأوزان الجزيئية لهذين الغازين ٢، ٣٢ على الترتيب.

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

الحل: بما أن

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

أي أن معدل سرعة انتشار غاز الهيدروجين أكبر من سرعة انتشار غاز الأكسجين بمقدار أربع مرات.

ومن الملاحظ أن سرعة انتشار غاز ما تتناسب عكسيا مع الزمن اللازم لهذا الغاز كي يقطع مسافة معينة، ويعني ذلك أن الغاز الذي يكون زمن انتشاره أكبر، تكون سرعة انتشاره أقل، ويمكن إعادة صياغة القانون كما يلي:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

حيث t_1 ، t_2 تمثل كل منهما الزمن اللازم لانتشار كل غاز على الترتيب.

$$r_1 \propto \frac{1}{t_1} \quad , \quad r_2 \propto \frac{1}{t_2} \quad \text{أي أن}$$

$$\text{عدد مولات الهليوم } (n_{\text{He}}) = \frac{4.}{4} = 1.0 \text{ مول}$$

$$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{He}} + n_{\text{O}_2}} = \chi_{\text{O}_2} \text{ الكسر الجزئي (المولي) للأكسجين}$$

$$\therefore 0.112 = \frac{1.25}{11.25} = \frac{1.25}{1.0 + 1.25} = \chi_{\text{O}_2}$$

$$(P_T) (\chi_{\text{O}_2}) = P_{\text{O}_2} \text{ الضغط الجزئي للأكسجين}$$

حيث P_T الضغط الكلي للخليط وقيمته ٠,٩ جو

$$\therefore P_{\text{O}_2} = 0.9 \times 0.112 = 0.101 \text{ جو}$$

ويمكن أيضا حساب الضغط الجزئي للهليوم كما يلي:

$$P_{\text{He}} = 0.101 - 0.9 = 0.799 \text{ جو}$$

قانون جراهام للانتشار Graham's Law of Diffusion:

كل الغازات لها القدرة على الانتشار وملء الفراغ الذي توجد فيه، وإذا كان لدينا مخبرين يمتلئ أحدهما بغاز الكلور، ويمتلئ الثاني بالهواء، ثم قلبنا مخبار الكلور على مخبار الهواء، فإننا نجد بعد فترة أن لون المخبارين قد أصبح مائلا للخضرة دليلا على انتشار الغازين أحدهما في الآخر.

وقد لاحظ جراهام عام ١٨٢٩م أن انتشار الغاز لا يعتمد على الجاذبية، ولكنه يعتمد على كثافة كل غاز، وأن الغازات تنتشر بمعدل يتناسب مع الجذر التربيعي لكثافتهما تناسبا عكسيا.

فإذا فرضنا أن (r) هي معدل الانتشار، وأن (d) كثافة الغاز، فإنه يمكن التعبير عن ذلك رياضيا كما يلي:

$$r = 1 / \sqrt{d}$$

وإذا كان لدينا غازان معدل انتشارهما r_1 ، r_2 ، وكثافتهما d_1 ، d_2 على الترتيب، فإنه يمكن صياغة القانون كما يلي:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

Kinetic Theory of Gases النظرية الحركية للغازات

يتشابه سلوك الغازات في كثير من الأشياء، ولشرح هذا السلوك فقد أعلن «بيرنولي» عام ١٧٣٨م النظرية الحركية التي تنص على أن الغاز، أيا كان نوعه، يتكون من عدد كبير من الجزيئات في حركة دائمة في الفراغ. ويعد بيرونولي أول من استنتج أن ضغط الغاز إنما ينشأ عن ضربات جزيئاته على جدار الإناء الحاوي له.

وتعتبر هذه النظرية الأساس الذي استخدمه «كلاوزيوس» لاشتقاق المعادلة الحركية. كما أنه برهن معظم قوانين الغاز عام ١٨٥٧م، وقد اعتبرت هذه النظرية فيما بعد مجالا لسرعات التي قام بها كل من «ماكسويل»، و«بولتزمان»، و«فان درفالس».

وتتلخص الفروض الأساسية لهذه النظرية فيما يلي:

١ - يتكون الغاز من عدد كبير من جسيمات صغيرة تعرف بالجزيئات، والحجم الفعلي لهذه الجزيئات صغير جدا؛ حتى إنه يمكن إهماله بالمقارنة بحجم الإناء.

٢ - هذه الجزيئات في حركة دائمة، وهي تتحرك في جميع الاتجاهات الممكنة وتسير في خطوط مستقيمة بسرعات كبيرة، ويتغير اتجاه مسار الجزيء عند اصطدامه بجزيء آخر، أو عندما يصطدم بجدار الإناء.

٣ - قوى التجاذب بين هذه الجزيئات ضعيفة جدا، ولا يمكن إدراكها، وبذلك يمكن إهمالها.

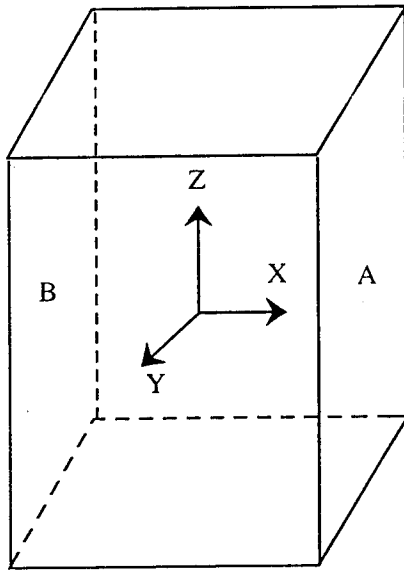
٤ - جزيئات الغاز كروية الشكل وعالية المرونة، ولكن الاصطدامات التي تحدث بينها تكسب الغاز نوعا من الطاقة تعرف بالطاقة الحركية "Kinetic Energy"، وعند اصطدام جزيئين معا فإن أحدهما يكتسب طاقة حركية، على حين يفقد الجزيء الآخر كمية من الطاقة مساوية للطاقة التي اكتسبها الجزيء الأول.

٥ - ينتج الضغط نتيجة لاصطدام الجزيئات المتواصل على السطوح الداخلية للإناء، ويعرف بالضغط الكلي للغاز.

٦ - يتناسب متوسط الطاقة الحركية لكل جزيئات الغاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة، وأي زيادة في درجة حرارة الغاز تؤدي إلى زيادة سرعة جزيئاته مما يؤدي إلى زيادة عدد ضربات هذه الجزيئات على جدار الإناء في الثانية الواحدة، وتسبب بذلك في زيادة ضغط الغاز.

المعادلة الحركية للغازات:

يمكن بناء على الفروض السابقة إيجاد علاقة تربط بين ضغط الغاز المثالي وكتل وسرعة جزيئاته. وإذا فرضنا أن لدينا مكعباً به عدد من الجزيئات (n) وكتلة كل من (m)، وسرعته (c)، فإنه بالرغم من أن الجزيئات تتحرك في حركات عشوائية في جميع الاتجاهات، إلا أنه يمكن تحليل السرعة (c) لهذه الجزيئات في أي لحظة في ثلاثة اتجاهات محورية (X, Y, Z) متعامدة على بعضها البعض، كما هو مبين في (شكل ١ - ٥).



(شكل ٥.١)

وإذا رمزنا إلى سرعة الجزيئات في الاتجاهات الثلاث بالرموز (u, v, w) فإن جذر متوسط مربع السرعة "Root Mean Square Velocity" (c^2) يصبح كما يلي:

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

إذا تصورنا أن أحد الجزيئات قد اصطدم بجدار المكعب (A) في اتجاه المحور (X) بسرعة قدرها (u)، وبفرض أن عملية الاصطدام عملية مرنة، فإن هذا الجزيء سوف يرتد بنفس سرعته السابقة مع عكس إشارتها، أي (-u)، وعلى ذلك تصبح كمية تحرك هذا الجزيء قبل اصطدامه بالسطح (A) في اتجاه المحور (X) مساوية (μ)، وتصبح

وطبقا لقانون نيوتن للحركة فإن معدل التغير في كمية التحرك يكون مساويا للقوة المؤثرة، وبما أن القوة الناتجة من ضربات جزيء واحد هي $2 m c^2 / L$ ، فإن مجموع القوى الناتجة من عدد (n) من الجزيئات يصبح:

$$\frac{2 m}{L} (c_1^2 + c_2^2 + \dots c_n^2)$$

وحيث إن

$$\frac{(c_1^2 + c_2^2 + \dots c_n^2)}{n} = \bar{c}^2$$

(\bar{c}^2 هي متوسط مربع سرعة جزيئات الغاز)

فإن القوة الكلية الناتجة من عدد (n) من الجزيئات هي:

$$2 m n \bar{c}^2 / L$$

وبما أن الضغط يعرف على أنه القوى الواقعة على وحدة المساحات

$$\therefore P = \frac{F}{A} = \frac{2 m n \bar{c}^2}{AL}$$

حيث (P) تساوى الضغط، و(A) مساحة سطح الواحد من المكعب، ونظرا لأن مساحة أوجه المكعب الستة هي:

$$6 A = 6 L^2$$

$$\therefore P = \frac{2 m n \bar{c}^2}{6 L^2 \times L} = \frac{1}{3} \frac{m n \bar{c}^2}{L^3} \text{ Nm}^{-2}$$

$$V = L^3 \quad \text{وبما أن}$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{m n \bar{c}^2}{V} \text{ Nm}^{-2} \quad \therefore$$

$$PV = \frac{1}{3} m n \bar{c}^2 \text{ Nm}^{-2} \quad \text{أى}$$

وتعرف هذه المعادلة باسم المعادلة الحركية للغازات المثالية، ومنها يتضح أن حاصل ضرب (PV) يساوى ثلث كتلة الجزيئات مضروبا في متوسط مربع السرعة لجزيئات الغاز.

كمية تحركه بعد الاصطدام في عكس الاتجاه لنفس المحور (X) مساوية ($-\mu$) حيث (m) تساوى كتلة الجزيء.

ويترتب على ذلك أن التغير في كمية تحرك الجزيء في كل اصطدام له على السطح (A) كما يلي:

$$\mu - (-\mu) = 2 \mu \text{ Kg ms}^{-1}$$

ولكى يعود هذا الجزيء للاصطدام بالسطح (A) مرة أخرى، يجب أن يتحرك إلى السطح المقابل (B) ثم يعود إلى (A)، أى يقطع المسافة بينهما ذهابا وإيابا، أى أن الجزيء سوف يقطع مسافة قدرها $2L$ في كل اصطدام.

ويصبح بذلك عدد الاصطدامات على السطح (A) في كل ثانية مساويا $\frac{u}{2L}$ ، ولهذا سيكون التغير في كمية التحرك لكل ثانية بالنسبة لهذا الجزيء وبالنسبة للسطح الواحد في الذهاب:

$$2 \mu u \times \frac{u}{2L} = \frac{m u^2}{L} \text{ Kg ms}^{-1}$$

وعند الإياب سوف يتعرض السطح (B) المقابل للاصطدام بحيث يصبح التغير في كمية التحرك لكل ثانية لنفس الجزيء هو $\frac{m u^2}{L}$ ، وبالتالي فإن معدل التغير في كمية التحرك لكل ثانية للجزيء الواحد على السطحين المتقابلين (A, B) على طول المحور (X) هو:

$$\frac{m u^2}{L} + \frac{m u^2}{L} = \frac{2 m u^2}{L}$$

ويمكن بالمثل حساب التغير في كمية التحرك لنفس الجزيء في اتجاه المحورين الآخرين (Y, Z) ويساوى على الترتيب:

$$\frac{2 m v^2}{L}, \quad \frac{2 m w^2}{L}$$

ويصبح التغير الكلى في كمية التحرك بالنسبة للأوجه الستة للمكعب كما يلي:

$$\begin{aligned} \frac{2 m u^2}{L} + \frac{2 m v^2}{L} + \frac{2 m w^2}{L} &= \frac{2 m}{L} (u^2 + v^2 + w^2) \\ &= \frac{2 m \bar{c}^2}{L} \text{ newtons} \end{aligned}$$

اشتقاق قوانين الغاز المثالي من المعادلة الحركية:

١. استنباط قانون بويل:

طبقا للنظرية الحركية للغازات تتناسب الطاقة الحركية للجزيئات تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة، أي أن:

$$\frac{1}{2} mn \bar{c}^2 = K T \quad \text{أو} \quad \frac{1}{2} mn \bar{c}^2 \propto T$$

حيث K هو ثابت التناسب Proportionation Constant.

ويضرب المعادلة الحركية في (٢) والقسمة على (٢)

$$PV = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} mn \bar{c}^2 \right) \quad \therefore$$

$$PV = \frac{2}{3} K \quad \text{أو}$$

وعند ثبات درجة الحرارة T

$$PV = K \quad \therefore$$

$$PV = \text{ثابت} \quad \text{أي}$$

وهو ما يعرف بقانون بويل.

٢. استنباط قانون شارل:

$$PV = RT \quad , \quad PV = \frac{1}{3} mn \bar{c}^2 \quad \text{بما أن}$$

$$RT = \frac{1}{3} mn \bar{c}^2 \quad \therefore$$

وحيث إن (R) ثابت، وكذلك (mn) وهي كتلة الغاز وهي الأخرى مقدار ثابت

$$T \propto \bar{c}^2$$

أي أن درجة الحرارة المطلقة لغاز ما تتناسب مع متوسط مربع سرعة جزيئات هذا الغاز، وعندما تكون (T) مساوية للصفر تصبح (\bar{c}^2) مساوية أيضاً للصفر، أي أنه عند الصفر المطلق يصبح متوسط سرعة جزيئات الغاز مساوياً للصفر وتصبح $v = 0$.

إثبات فرض أفوجادرو:

نفرض أن لدينا غازين مختلفين متساويين في الحجم وفي الضغط، وطبقاً لفرض أفوجادرو فهما يحتويان على نفس العدد من الجزيئات، ولإثبات ذلك:

$$P_1 V_1 = \frac{1}{3} m_1 n_1 \bar{c}_1^2 \quad \text{بالنسبة لغاز الأول}$$

$$P_2 V_2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 \bar{c}_2^2 \quad \text{بالنسبة لغاز الثاني}$$

ونظراً لتساويهما في الحجم والضغط

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{فإن}$$

$$m_1 n_1 \bar{c}_1^2 = m_2 n_2 \bar{c}_2^2 \quad \text{(i) أي أن}$$

وعند ثبات درجة الحرارة بالنسبة للغازين، تصبح الطاقة الحركية لكل الجزيئات متساوية.

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{c}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{c}_2^2 \quad \text{أي أن (ب)}$$

ويقسمة معادلة (i) على المعادلة (ب)

$$n_1 = n_2 \quad \therefore$$

أي أن حجماً متساوية من الغازات عند ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات (n) وهو فرض أفوجادرو.

استنباط قانون جراهام:

$$PV = \frac{1}{3} mn \bar{c}^2 \quad \text{بما أن}$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{mn \bar{c}^2}{V} \quad \therefore$$

$$P = \frac{1}{3} d \bar{c}^2 \quad \text{أو}$$

حيث (mn) كتلة الغاز، و (V) حجم الغاز، و (d) كثافته.

مثال (١١):

احسب الجذر التربيعي لمتوسط السرعة لجزء الهيدروجين عند درجة:

(أ) الصفر المئوي (ب) ١٠٠ م

الحل: $JK^{-1} mol^{-1} 8,314 = R$ ، $K 273 = T$ ، $Kg^{-1} \cdot 10 \times 2 = M$

$$ms^{-1} 10 \times 1,84 = \frac{273 \times 8,314 \times 3}{10 \times 2} = C_{rms} \quad \text{(أ) عند الصفر:}$$

$$ms^{-1} 10 \times 2,15 = \frac{273 \times 8,314 \times 3}{10 \times 2} = C_{rms} = 10 \text{ م} \quad \text{(ب) عند ١٠٠ م}$$

مثال (١٢):

احسب درجة حرارة غاز التروجين عندما يكون الجذر التربيعي لمتوسط سرعة جزيئاته مساويا لجزيئات غاز الهليوم عند ٢٧ م.

الحل: $Kg^{-1} \cdot 10 \times 4 = M_{He}$

وبالنسبة لغاز الهليوم

$$\sqrt{\frac{3RT}{M}} = C_{rms}$$

$$ms^{-1} 1367,4 = \frac{300 \times 8,314 \times 3}{10 \times 4} =$$

وبالنسبة لغاز التروجين

$$45,82 = \sqrt{T} \therefore \frac{T \times 8,314 \times 3}{10 \times 28} = 1367,4$$

$$T = 2100 \text{ مطلقة.}$$

متوسط المسار الحر: Mean Free Path

يعرف مدى متوسط المسافة التي يقطعها جزء الغاز بين كل اصطدامتين متتاليتين بمتوسط المسار الحر، ويرمز له بالرمز (L).

$$P_1 = \frac{1}{3} d_1 \bar{c}_1^2 \quad \text{وبالنسبة لغاز آخر فإن}$$

$$P_1 = P_1 \quad \text{وعند ثبات الضغط يصبح}$$

$$\frac{1}{3} d \bar{c}^2 = \frac{1}{3} d_1 \bar{c}_1^2 \quad \text{أى}$$

$$\frac{\bar{c}^2}{\bar{c}_1^2} = \sqrt{\frac{d_1}{d}} \quad \therefore$$

$$\frac{x}{x_1} = \sqrt{\frac{d_1}{d}} \quad \text{أى}$$

وهو قانون جراهام للانتشار.

الجذر التربيعي لمتوسط السرعة (rms): Root mean Square Velocity

يمكن حساب الجذر التربيعي لمربع السرعة لجزيئات الغاز الموجودة في واحد جرام جزئية (١ مول) من الغاز كما يلي:

$$\frac{1}{3} m N_A \bar{c}^2 = PV = RT$$

حيث N_A عدد أفوجادرو

$$M = m N_A \quad \text{ونظرا لأن}$$

$$\frac{1}{3} M \bar{c}^2 = PV = RT \quad \therefore$$

$$\bar{c}^2 = \frac{3PV}{M} = \frac{3RT}{M}$$

$$\sqrt{\bar{c}^2} = \sqrt{\frac{3PV}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \text{أو}$$

\therefore الجذر التربيعي لمربع السرعة (C_{rms}) يساوي

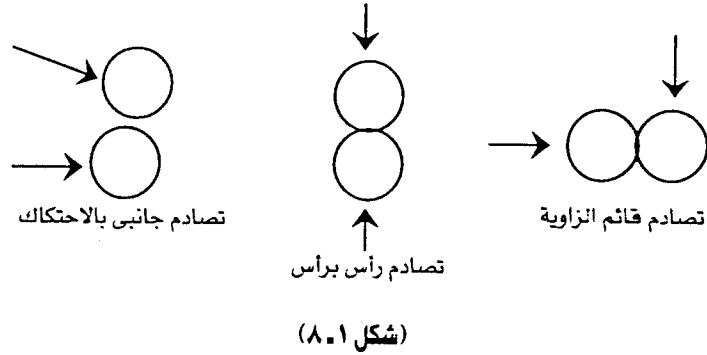
$$C_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

ويعنى ذلك أن عدد الاصطدامات التي يحدثها الجزيء (A) في كل ثانية يكون مساويا للمقدار:

$$n * \pi \sigma^2 \bar{c}$$

ويفترض في هذا التصور أن الجزيء (A) هو الوحيد الذي يتحرك، في حين أن جميع الجزيئات الأخرى تكون في حالة سكون، وهذا يخالف طبيعة هذه الجزيئات؛ لأن جميع جزيئات الغاز تتحرك في داخل هذه الأنوية بشكل عشوائي ولذلك تحدث بينها عدة أنواع من الاصطدامات كما يلي:

- ١ - تصادم جانبي بالاحتكاك (Grazing Collision)
 - ٢ - تصادم رأس برأس (Head-on Collision)
 - ٣ - تصادم قائم الزاوية (Right Angle Collision)
- ويمكن توضيح هذه الأنواع في (شكل ٨ - ١).



ولهذا يلزم أخذ كل هذه الأنواع من الاصطدامات في الحسبان؛ فقيمة السرعة النسبية في حالة التصادم الجانبي للجزيئات صغيرة جدا ويمكن إهمالها، أما قيمة السرعة النسبية في حالة التصادم رأس برأس فهي $(2\bar{c})$ ، وقيمة السرعة النسبية في حالة التصادم قائم الزاوية فهي $(\sqrt{2}\bar{c})$.

ومن الواضح أن هذا التصور الأخير بالنسبة لأنواع التصادم الثلاثة هو السائد بين الجزيئات، وبذلك يكون عدد الاصطدامات الفعلية بواسطة الجزيء (A) في الثانية الواحدة هو:

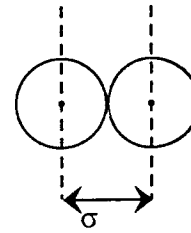
$$Z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n * \bar{c}$$

وإذا تصورنا جزيئا ما يسير بسرعة متوسطة (\bar{c} cm) في الثانية، وفي خلال مدة زمنية معلومة حدثت له عدة اصطدامات سواء مع جدار الإناء الحاوي له، أو مع جزيء آخر، وإذا رمزنا لعدد الصدمات بالرمز (Z) فإن متوسط المسار الحر:

$$L = \frac{\bar{c} \text{ cm s}^{-1}}{Z_1 \text{ (Collision) s}^{-1}}$$

قطر التصادم (σ) Collision Diameter

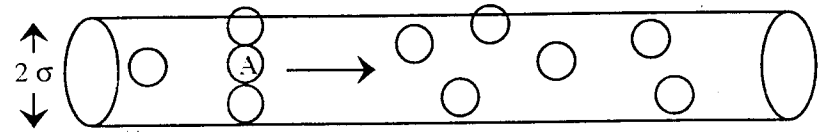
جزيئات كل الغازات كروية الشكل، ولكل من هذه الجزيئات قطر معين، وتتراوح أنصاف أقطارها بين 2×10^{-3} ، 4×10^{-8} سم عند الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة. ويتضح من ذلك أن كل نوع من أنواع الغازات له نصف قطر خاص بجزيئاته.



(شكل ٦.١)

ويحدث التصادم بين الجزيئات إذا كانت المسافة بيننا تساوى المسافة التي تقع بين مركزي جزيئين من هذه الجزيئات كما في (شكل ٦ - ١) ويرمز لهذه المسافة بالرمز (σ). ونحن الآن في حاجة لإيجاد علاقة تربط بين متوسط المسار الحر، وبين قطر التصادم وعدد الاصطدامات في كل وحدة من وحدات الحجم.

إذا كان لدينا جزيء ما (A) يتحرك خلال أسطوانة في اتجاه اليمين كما في (شكل ٧ - ١) وكان قطر الأسطوانة (2σ) ، ومتوسط سرعة الجزيء (\bar{c} cm s⁻¹)، وكان هذا الجزيء يتحرك مسافة قدرها (\bar{C} cm)، ويصطده في خلال هذا التحرك بجزيئات أخرى داخل الأسطوانة في أثناء تحركه.



(شكل ٧.١)

وإذا كان طول الأسطوانة (\bar{c} cm) فإن حجم هذه الأسطوانة هو $(\pi \sigma^2 \bar{c})$ من السنتيمترات المكعبة، وبذلك يكون عدد الجزيئات في داخل الأسطوانة هو $(n * \pi \sigma^2 \bar{c})$ حيث ($n *$) عدد الجزيئات في كل سنتيمتر مكعب.

$$\eta = \frac{\bar{c} m}{2 \sqrt{2} \Pi \sigma^2}$$

مثال (١٣):

احسب عدد الاصطدامات التي يمكن حدوثها في اثنائية الواحدة لغاز الاكسجين في حجم قدره ١ سم^٣، عند درجة حرارة ٢٥ م^٢، وضغط ١.٠١ × ١٠^٣ نيوتن / م^٢ جو.

$$\text{الحل: الضغط} = 1.01 \times 10^3 \text{ N m}^{-2}$$

$$\text{والحجم} = 1 \text{ سم}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\text{ودرجة الحرارة المطلقة} = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

وبالتعويض في المعادلة $n = PV / RT$

$$\therefore \text{عدد الجزيئات} = n = \frac{10^{-6} \times 1.01 \times 10^3}{298 \times 8.314}$$

وعدد الجزيئات في السنتيمتر المكعب (n^*)

$$= \frac{10^{-6} \times 1.01 \times 10^3}{298 \times 8.314} \times 10^6 = 19.0 \times 10^2 = 1900$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 RT}{\Pi M}} \quad \text{ونظرا لأن}$$

$$\therefore \bar{c} = \sqrt{\frac{298 \times 8.314 \times 8}{10^{-3} \times 32 \times 3.14}}$$

$$= 444 \text{ m s}^{-1}$$

$$= 444 \text{ cm s}^{-1}$$

$$\sigma = 1.81 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{ومن العلاقة} \quad Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Pi \sigma^2 n^* \bar{c}$$

وبالتعويض في المعادلة الخاصة بمتوسط المسار الحر وهي:

$$L = \frac{\bar{c} (\text{cm s}^{-1})}{Z_{11} (\text{Collision}) \text{ s}^{-1}}$$

$$L = \frac{\bar{c}}{\sqrt{2} \Pi \sigma^2 n^* \bar{c}} \quad \text{نحصل على}$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \Pi \sigma^2 n^*} \quad \text{أو}$$

عدد الاصطدامات:

عدد الاصطدامات هو مقدار الاصطدامات التي تحدث في كل ثانية ويرمز لها بالرمز (Z_{11})، ويجب حساب عدد الاصطدامات الكلية في وحدة الحجم أي ($n^* Z_{11}$)، ونظرا لأن كل اصطدام يحتاج إلى وجود جزيئين، فإنه يجب قسمة الصدمات على (2) كما يلي:

$$Z_{11} = \frac{1}{2} n^* Z_{11}$$

ويتعلق متوسط المسار الحر (L) بلزوجة الغاز (η) بواسطة العلاقة التالية:

$$L = \frac{3 \eta}{m n^* \bar{c}}$$

وبالتعويض عن قيمة Z_{11} فإن قيمة Z_{11} تصبح على النحو التالي:

$$Z_{11} = \left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{2} \Pi \sigma^2 \bar{c} (n^*)^2$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \Pi \sigma^2 \bar{c} (n^*)^2$$

وحيث إنه يمكن حساب قيمة σ من حساب كل من \bar{c} ، L ومعامل لزوجة الغاز،

فإنه يسهل حساب قيمة كل من Z_{11} ، Z_{11} ، والاستعانة بالمعادلة التالية:

∴ عدد الاصطدامات (Z_{11})

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \times 3,14 \times 3,14 \times (1,81 \times 10^{-10}) \times (2,46 \times 10^{-10}) \times (4,44 \times 10^{-10}) \times (2,46 \times 10^{-10}) \times 1,96 \times 10^{-10}$$

مثال (١٤):

احسب متوسط المسار الحر لجزء غاز الهيدروجين، علماً بأن لزوجة الغاز عند درجة الصفر تساوي $8,41 \times 10^{-7}$ كيلوجرام م⁻¹ ثانية⁻¹، وضغط $121,3 \times 10^{-3}$ نيوتن م⁻² جو

الحل: اللزوجة $\eta = 8,41 \times 10^{-7}$ كجم م⁻¹ ثانية⁻¹

ومن المعادلة $\bar{c} = \sqrt{8RT/\Pi M}$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \times 273 \times 8,314 \times 8}{10^{-10} \times 2 \times 3,14}} = 1,7 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$$

ونظراً لأن حجم الغاز عند معدل الضغط ودرجة الحرارة هو $0,224$ لتراً

$$\therefore \text{الكثافة } d = \frac{10^{-2} \times 2}{0,224} = 8,9 \times 10^{-2} \text{ كج م}^{-3}$$

ومن المعادلة $L = 3\eta/\bar{c}d$

$$\therefore L = \frac{3 \times 8,41 \times 10^{-7}}{1,7 \times 10^3 \times 8,9 \times 10^{-2} \times 1,67 \times 10^{-27}} = 1,67 \times 10^7 \text{ م}$$

مثال (١٥):

احسب σ ، L ، Z_1 ، Z_{11} لغاز النيتروجين (N_2) عند ضغط مقناره واحد جو ودرجة حرارة 25 م علماً بأن معامل لزوجة هذا الغاز (η) عند هذه الدرجة هو $1,78 \times 10^{-4}$ بواز (Poise).

الحل: n^* هو عدد الجزيئات في واحد سم³ عند درجة 25 م وواحد جو، ويمكن حسابه من القاعدة المعروفة بأن واحد مول من الغاز يشغل عند الصفر الثرى وضغط واحد جو حجم قيمته 22414 سم³.

$$\therefore n^* = \frac{23 \times 10^{-10} \times 6,023 \times 10^{23}}{(298) \left(\frac{298}{273}\right) (22414)} = 1,9 \times 10^{19} \text{ جزء لكل سم}^3$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\Pi M}} \quad \text{وحيث إن}$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \times 298 \times 8,314 \times 28}{(298) (3,14) (28)}} = 4,75 \times 10^4 \text{ م/ثانية}$$

ويمكن حساب كتلة الجزيء (m) كالآتي:

$$m = \frac{28}{23 \times 10^{-10} \times 6,023 \times 10^{23}} = 4,65 \times 10^{-23} \text{ جم}$$

وبالتالي يمكن حساب قيمة قطر التصادم (σ) من المعادلة:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\bar{c} m}{2\sqrt{2}\Pi\eta}}$$

$$\therefore \sigma = \sqrt{\frac{(4,75 \times 10^4) (4,65 \times 10^{-23})}{2\sqrt{2} \times 1,78 \times 10^{-4} \times 28}} = 3,74 \times 10^{-8} \text{ سم} = 3,74 \text{ أنجستروم}$$

$$\therefore L = \frac{\bar{c} m}{2\sqrt{2}\Pi\sigma^2 n^*}$$

$$\therefore L = 6,5 \times 10^{-7} \text{ سم} = 650 \text{ أنجستروم}$$

$$\therefore Z_1 = \sqrt{2} \Pi\sigma^2 \bar{c} n^*$$

$$\therefore Z_1 = 7,31 \times 10^9 \text{ تصادم لكل ثانية}$$

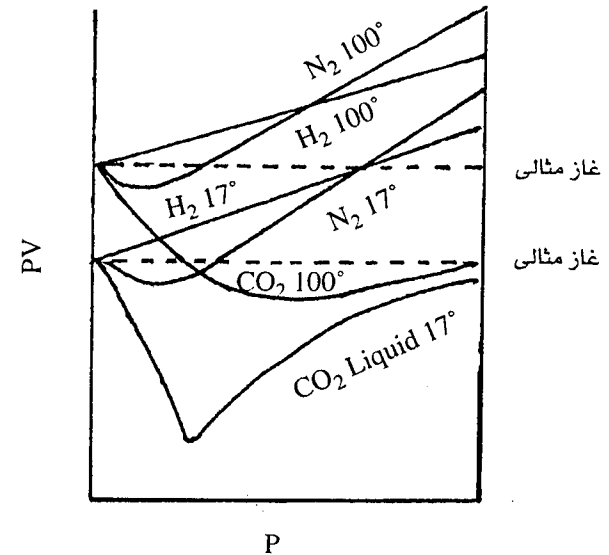
$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Pi\sigma^2 \bar{c} (n^*)^2$$

$$\therefore Z_{11} = 8,99 \times 10^{18} \text{ تصادم لكل ثانية لكل سم}^3$$

الحيود عن سلوك الغاز المثالي:

يطلق على الغازات التي تتبع قانون بويل، وقانون شارل، اسم الغازات المثالية، ويعنى هذا أنه بالنسبة لكتلة معلومة من غاز مثالي، عند ثبات درجة الحرارة، يكون حاصل ضرب الحجم في الضغط (PV) مساويا مقدارا ثابتا عند جميع الضغوط المرتفعة والمنخفضة، وذلك لأن أى زيادة في الضغط الواقع على الغاز المثالي تؤدي إلى نقص في الحجم، وأى نقص في الضغط يؤدي بالمثل إلى زيادة حجم الغاز بطريقة متناسبة.

ويعنى هذا أننا إذا رسمنا العلاقة بين (PV)، ضغط الغاز المثالي (P)، سوف نحصل على خط أفقى مستقيم مواز لمحور الضغط (P) بشرط ثبات درجة حرارة الغاز (شكل ١ - ٩).



(شكل ٩.١)

وقد وجد بالتجربة أن أغلب الغازات المعروفة التي يطلق عليها اسم الغازات الحقيقية تحيد قليلا عن هذا السلوك بالنسبة للغاز المثالي. ويمكن ملاحظة هذا الحيود بالنسبة لقانون بويل عند تطبيقه على غازات الهيدروجين والنيتروجين وثاني أكسيد الكربون، فعند رسم منحنيات (PV) مقابل (P) بالنسبة لهذه الغازات عند الظروف التجريبية التالية وهى:

أ - عند ضغط منخفض.

ب - عند ضغط مرتفع.

ج - عند تغير درجة الحرارة، نجد ما يلى:

أ - عند الضغط المنخفض تقل قيمة (PV) كلما ازداد الضغط بالنسبة لغاز التروجين، وكذلك بالنسبة لغاز ثاني أكسيد الكربون، ويظهر ذلك جليا في الطرف الأيسر لمنحنيهما في (شكل ٩). أما بالنسبة لغاز الهيدروجين فتزداد قيمة (PV) مع زيادة الضغط (P).

بصفة عامة، تكون قيمة (PV) أقل مما هو متوقع بالنسبة لجميع الغازات، أى أن قيمة (PV) تكون أقل من قيمة (PV) للغاز المثالي، وذلك عند استعمال ضغوط منخفضة نسبيا، ويشذ عن ذلك غاز الهيدروجين كما سبق ذكره.

ب - عند الضغوط المرتفعة تزداد قيمة (PV) بالنسبة لغاز الهيدروجين مع زيادة الضغط (P)، أما في حالة كل من غازي الأكسجين والنيتروجين فيلاحظ أن قيمة (PV) تقل أولا مرة بنهاية صغرى وتبقى ثابتة عندها مدة وجيزة، ثم تبدأ بعد ذلك فى الارتفاع بزيادة الضغط. وعند الضغوط العالية جدا، تمر المنحنيات عبر منحنى الغاز المثالي (شكل ١ - ٩)، ثم تتعداه إلى أعلى. وعلى ذلك فإنه عند الضغوط العالية جدا تكون قيم (PV) أكبر مما هو متوقع بالنسبة للغاز المثالي، وذلك لجميع الغازات الحقيقية بما فيها غاز الهيدروجين.

ج - تؤثر درجة الحرارة على سلوك الغاز، ويتضح ذلك بوضوح عند رسم العلاقة بين (PV)، (P) بالنسبة للغازات الحقيقية عند درجتى حرارة ١٧م، ١٠٠م (شكل ١ - ٩).

ويلاحظ أنه بالنسبة لغاز التروجين فإن المنحنى الخاص به عند درجة ١٧م يحيد حيودا ملحوظا مصحوبا بنهاية صغرى وذلك بالمقارنة بسلوكه عند درجة حرارة ١٠٠م.

ويبدو تأثير درجة الحرارة بشكل أكثر وضوحا لغاز ثاني أكسيد الكربون، فهو يحيد عن القيمة المثالية بشكل كبير ويبدى انخفاضا أكثر عمقا عند درجة حرارة ١٠٠م، أكثر مما يلاحظ بالنسبة لغاز التروجين.

أما عند درجة حرارة 17م، فإن منحنى العلاقة بين (PV)، (P) بالنسبة لغاز ثاني أكسيد الكربون تظهر به نهاية صغيرة مفاجئة عند ضغط ٥٥ جو، وعندها يتحول الغاز إلى سائل.

ويصفة عامة، يكون حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي أكثر وضوحا عند الضغوط العالية، وعند درجات الحرارة المنخفضة، التي تحدث عندها إسالة الغاز، أي تحوله إلى سائل.

أسباب حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي:

يعزى حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي إلى وجود فرضين خاطئين ضمن فروض النظرية الحركية للغازات المثالية، وهذان الفرضان هما:

١ - افتراض أن الحجم الفعلى لجزيئات الغازات صغير جدا، وأنه يمكن إهمال هذا الحجم بالنسبة إلى الحجم الكلى للغاز أو حجم الإناء الحاوى له، ويعرف حجم هذا الإناء بالحجم الحر للغاز.

٢ - افتراض عدم وجود قوى تجاذب بين جزيئات الغاز.

وقد تبين أن هذين الافتراضين غير صحيحين بالنسبة للغازات الحقيقية، وبخاصة عندما يكون الضغط الواقع على الغاز مرتفعا، أو عندما تكون درجة حرارة الغاز منخفضة، ولذلك يجب أخذ الحجم الفعلى لجزيئات الغاز فى الاعتبار، كما يجب أن تؤخذ فى الاعتبار قوى التجاذب الموجودة بين هذه الجزيئات.

ويستدعى ذلك إجراء تصحيحين هامين بالنسبة للمعادلة العامة للغازات المثالية التى سبق ذكرها وهما:

أولا - تصحيح الحجم نتيجة لحجم جزيئات الغاز:

عندما يضغط غاز ما، فإن جزيئاته يقترب بعضها من بعض وتصبح أكثر تلاصقا، وعندما يكون الضغط الواقع على الغاز كبيرا فإن الجزيئات تزداد التصاقا وتبدأ فى مقاومة هذا الضغط، خاصة عندما تصبح هذه الجزيئات محصورة فى حجم صغير جدا.

وجدير بالذكر أن الحجم المذكور فى معادلة الغاز المثالي $PV = RT$ ، هو الحجم الحر للغاز الذى تكون فيه الجزيئات حرة الحركة، ولكن عندما تشغل الجزيئات حيزا

صغيرا نتيجة لضغطها، يصبح حجمها محسوسا بالنسبة للحجم الكلى للغاز، ولهذا يصبح الحجم الحر للغاز هو الفرق بين الحجم الكلى له، وحجم جزيئاته كما يلي:

حجم الغاز الحر (V) = الحجم الكلى - حجم الجزيئات

وفى المعادلة العامة للغاز المثالي افترض أن حجم الجزيئات يساوى الصفر. ولهذا فإن الحجم الكلى للغاز يصبح هو حجمه الحر.

وقد افترض فان درفالس أن (V) فى معادلة الغاز المثالي يجب أن تستبدل أو تتغير إلى (V - b) حيث (b) هى الحجم الفعال لجزيئات الغاز الحقيقى، وقد أمكن نظريا إثبات أن (b) تساوى نحو 4 مرات مثل حجم الجزيئات لوجود بعض المسافات البينية التى تفصل بينها، وتعرف باسم الحجم غير القابل للانضغاط "Incompressible Volume".

ثانيا - تصحيح الضغط نتيجة لقوى التجاذب بين الجزيئات:

تؤدى قوى التجاذب المتبادلة بين الجزيئات دورها الفعال عندما تصحح الجزيئات أكثر اقترابا بعضها من بعض؛ نتيجة لزيادة الضغط الواقع على الغاز.

إذا أخذنا أحد جزيئات الغاز التى تقع فى وسطه نجد أن هذا الجزيء محاط من جميع الجهات بجزيئات أخرى مماثلة له كما فى (الشكل ١ - 11٠). وفى هذه الحالة تساوى قوى التجاذب المؤثرة عليه وتصبح محصلتها مساوية للصفر.

وعندما يتحرك هذا الجزيء متجها إلى جدار الإناء، فإنه يصبح واقعا تحت تأثير جذب نحو الداخل نتيجة للجذب الجزيئى غير المتزن (شكل ١ - ١٠ - ب). وعندما يصبح هذا الجزيء على وشك الاصطدام بجدار الإناء ويساهم فى الضغط الكلى للغاز. تكون الجزيئات الأخرى المحيطة به من الداخل مؤثرة عليه بقوى جذب نحو الداخل فى محاولة لمنعه من الاصطدام بالجدار، وبذلك يكون ضغط الغاز الملاحظ (P) أقل من الضغط الحقيقى (P_i) لو كان هذا الجزيء يصطدم بالجدار بقوته الفعلية. أو لو كان هذا الجزيء لا يتأثر بقوى جذب بقية الجزيئات كما فى حالة الغاز المثالي.

وإذا فرضنا أن النقص فى الضغط بسبب قوى جذب الجزيئات هو (P')

الضغط الحقيقى للغاز وهو الضغط الكيناتيكي

$$P_i = P + P'$$

$$\left(P + \frac{na}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

ويعرف الثابتان (b, a) بثابتي فان درفالس، ويمكن تحديد كل منهما معمليا، وذلك من قياسات الحجوم عن معادلة الغاز المثالي عند الظروف المناسبة من الضغط ودرجة الحرارة التي يكون فيها تأثير كل من حجم الجزيئات والتجاذب المتبادل بينها هو السائد.

ويعتمد تأثير كل من الضغط ودرجة الحرارة على نوع الغاز المستخدم وعلى وحدات الضغط، ويوضح الجدول التالي رقم (١) قيم الثوابت (a, b) لبعض الغازات في معادلة فان درفالس.

جدول رقم (١)

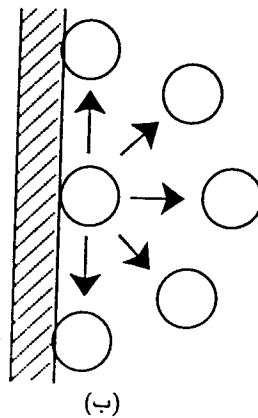
الغاز	(a) (لتر ^٢ جومول ^{-١})	(b) (لتر مول ^{-١})	قطر الجزيء (σ) انجستروم
هيدروجين	٠,٢٤٤	٢-١٠ × ٢,٦٦	٢,٧٦
هليوم	٠,٠٣٤	٢-١٠ × ٢,٢٧	٢,٦٦
اكسجين	١,٣٥٠	٢-١٠ × ٢,١٨	٢,٩٣
نتروجين	١,٣٩٠	٢-١٠ × ٣,٩١	٣,١٤
ثاني أكسيد الكربون	٣,٥٩٠	٢-١٠ × ٤,٢٧	٣,٢٣
النشادر	٤,١٧٠	٢-١٠ × ٣,٧١	٣,٣٠
بخار الماء	٥,٤٦٤	٢-١٠ × ٣,٠٥	٢,٩

وإذا عبرنا عن الضغط بالجو، وعن الحجم باللتر، فإن وحدات (b) هي لتر مول^{-١}، ووحدات (a) لتر^٢ / جو / مول^{-١}.

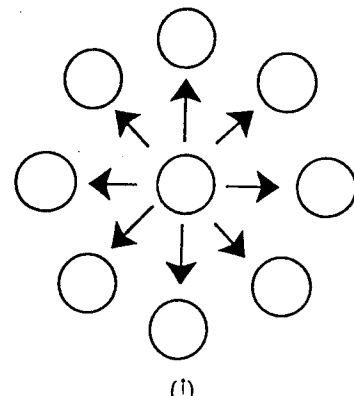
ويلاحظ من الجدول السابق أن الغاز الذي يسيل بسهولة أكبر مثل غاز ثاني أكسيد الكربون والنشادر تكون له أعلى قيمة للثابت (a)، وهو أمر متوقع إذا اعتبرنا (a) مقياسا لقوى التجاذب بين جزيئات الغاز.

مثال (١٦):

احسب الضغط المتوقع باستخدام معادلة الغاز المثالي، وباستخدام معادلة فان درفالس، إذا وجد أن واحد مول من غاز النشادر يشغل حجما مقداره واحد لتر عند ٢٥ م.



(ب)



(ا)

(شكل ١٠-١)

وقد رأى فان درفالس أن ذلك الجزء المفقود من الضغط نتيجة لقوى التجاذب بين الجزيئات يجب أن يقل كلما ازداد حجم الغاز، أي أن (P') تتناسب عكسيا مع مربع الحجم

$$P' \propto \frac{1}{V^2} \text{ أو } P' = a / V^2$$

حيث (a) هو معامل التجاذب "Coefficient of Attraction"، أي التجاذب لكل وحدة من وحدات الحجم، وأن قيمة (a) ثابتة لكل غاز، وعلى ذلك فإن الضغط الكيناتيكي الفعال هو:

$$P_i = P + \frac{a}{V^2}$$

وعند إدخال هذه التعديلات لكل من الضغط والحجم على معادلة الغاز المثالي، بالنسبة لواحد مول من غاز حقيقي، فإنها تصبح

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT$$

الحجم الملاحظ وهو الضغط الملاحظ وهو

الحجم الحر لغاز حقيقي الضغط الكيناتيكي لغاز حقيقي

وأول من وضع هذه المعادلة هو «فان درفالس» ١٨٧١ م "Van der Waals" ولهذا فهي تعرف باسمه (معادلة فان درفالس) وهي تبين سلوك الغازات الحقيقية (غير مثالية) في مدى واسع من درجات الحرارة والضغط، بدقة أكبر من معادلة الغاز المثالي. وعند استخدام عدد من مولات الغاز (n) تأخذ المعادلة الصورة التالية:

الحل: أ - بالنسبة للغاز المثالي $PV = nRT$
 $298 \times 0,0821 \times 1 = \frac{nRT}{V} = P \therefore$ جو ٢٤,٤٦

ب - بالنسبة لمعادلة فان درفالس $(P + na/V^2)(V - b) = nRT$
 حيث إن $a = ٤,١٧$ ، و $b = ٣,٧١ \times 10^{-2}$ (من الجدول رقم ١).
 $298 \times 0,0821 \times 1 = (0,0371 - 1) \left(\frac{4,17 \times 1 + P}{1 \times 1} \right) \therefore$
 $P = 21,24$ جو

ب. عند الضغط المرتفع:

إذا كان ضغط الغاز مرتفعا فإن قيمة (P) تكون أكبر من قيمة (V)، وبالتالي يمكن إهمال الحدين اللذين تشترك فيهما (V)، وهما $(\frac{a}{V})$ ، $(\frac{ab}{V^2})$ بالمقارنة بالحد (Pb) وتصبح المعادلة بذلك على الصورة التالية:

$$PV - Pb = RT = P_1 V_1$$

$$PV = P_1 V_1 + Pb \therefore$$

أى أن حاصل ضرب الحجم في الضغط بالنسبة للغاز الحقيقي يكون أكبر من قيمة $(P_1 V_1)$ للغاز المثالي، وهو ما يفسر الجزء المرتفع من المنحنى في (شكل ١-٩)، والذي يعزى بدرجة كبيرة إلى الحد (b) الذي يمثل حجم الجزيئات وما بينها من تناثر.

ويجب الإشارة إلى أن الحد $(\frac{a}{V})$ الذي يمثل قوى التجاذب بين الجزيئات، والحد (Pb) الذي يمثل قوى التناثر بينها، يعملان في اتجاهين متضادين، أى أن $(\frac{a}{V})$ هي السائدة عند الضغوط المنخفضة، و(Pb) هي السائدة عند الضغوط المرتفعة.

ومن الواضح أنه عند ضغط معين يتعادل تأثير أحدهما مع تأثير الآخر، وعندئذ سوف تصبح معادلة فان درفالس ماثلة لمعادلة الغاز المثالي.

(ج) عند درجات الحرارة العالية:

إذا كانت درجة حرارة الغاز عالية جدا فإن كلا من الحدود (Pb)، $(\frac{a}{V})$ ، $(\frac{ab}{V^2})$ سوف تصبح صغيرة جدا لدرجة يمكن إهمالها جميعا، وعندئذ تختزل معادلة فان درفالس إلى معادلة الغاز المثالي $PV = RT$ ، وفي هذه الظروف، تتبع جميع الغازات

الحل: أ - بالنسبة للغاز المثالي $PV = nRT$

$$298 \times 0,0821 \times 1 = \frac{nRT}{V} = P \therefore$$

ب - بالنسبة لمعادلة فان درفالس $(P + na/V^2)(V - b) = nRT$
 حيث إن $a = ٤,١٧$ ، و $b = ٣,٧١ \times 10^{-2}$ (من الجدول رقم ١).

$$298 \times 0,0821 \times 1 = (0,0371 - 1) \left(\frac{4,17 \times 1 + P}{1 \times 1} \right) \therefore$$

$$P = 21,24 \text{ جو}$$

مدى صلاحية معادلة فان درفالس:

إذا كانت معادلة فان درفالس تتفق مع أشكال المنحنيات الناتجة في (شكل ١-٩)، فإن ذلك يعد اختبارا هاما لصلاحية التصحيحات التي أخذت في الاعتبار عند استنباط تلك المعادلة.

ويمكن أن نتبين ذلك بضرب أجزاء الطرف الأيسر في هذه المعادلة بعضها ببعض، وذلك عند استخدام واحد مول من الغاز، ومثال ذلك:

$$(P + na/V^2)(V - b) = RT = P_1 V_1$$

$$PV - Pb + \frac{aV}{V^2} - \frac{ab}{V^2} = P_1 V_1 \therefore$$

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = P_1 V_1 \text{ أو}$$

أ. عند الضغط المنخفض:

عند الضغط المنخفض يكون حجم الغاز (V) كبيرا، وتكون قيمة Pb صغيرة، بحيث يمكن إهمال الحدود (Pb)، $(\frac{ab}{V^2})$ في المعادلة، وذلك بالمقارنة بالمقدار $\frac{a}{V}$ الذي يمثل تأثير التجاذب بين الجزيئات وعندئذ تأخذ المعادلة الصورة التالية:

$$PV + a/V = P_1 V_1$$

$$PV = P_1 V_1 - \frac{a}{V} \text{ أو}$$

الحقيقية المعادلة العامة للغازات المثالية، ويتفق ذلك مع ما لوحظ من أن الغازات الحقيقية تشابه بشكل كبير مع الغازات المثالية عند درجات الحرارة العالية نسبياً.

د. السلوك الاستثنائي لغاز الهيدروجين:

يعزى هذا السلوك الاستثنائي لغاز الهيدروجين إلى كتلة جزيئاته الصغيرة، ويؤدى ذلك إلى أن تصبح قوى التجاذب بين جزيئات الهيدروجين مهملة تقريباً، ولذلك تصبح الحدود $(\frac{a}{V})$ ، $(\frac{ab}{V^2})$ صغيرة جداً ويمكن إهمالها وتصبح المعادلة:

$$PV - P_b = P_1 V_1$$

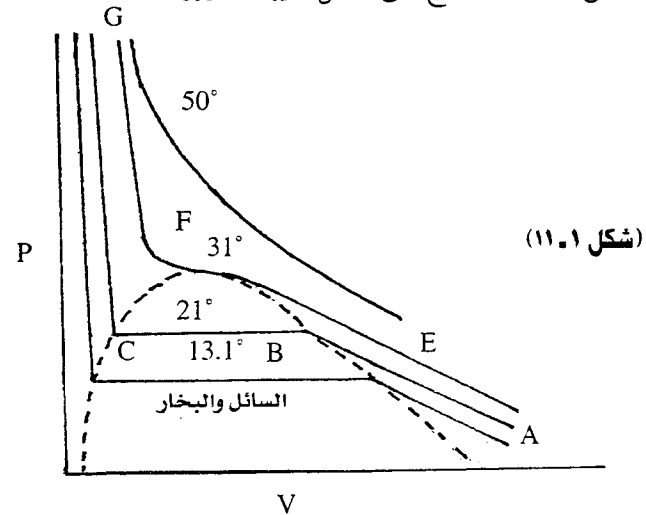
$$PV = P_1 V_1 + P_b \quad \text{أو}$$

أى أن حاصل ضرب الحجم فى الغاز (PV) بالنسبة لغاز الهيدروجين تكون قيمته أعلى من قيمة $(P_1 V_1)$ لغاز المثالى، حتى عند الضغوط المنخفضة.

الظواهر الحرجة Critical Phenomena:

درس العالم «أندروز» "Andrews" عام ١٨٦٩م العلاقة البيانية بين حجم غاز ثانى أكسيد الكربون وضغطه عند درجات حرارة مختلفة، ويطلق اسم «أيزوثرم» "isotherm" على كل منحنى للغاز عند درجة حرارة ثابتة.

ويوضح (شكل ١ - ١) النتائج التى حصل عليها «أندروز»:



ويلاحظ أن أيزوثرم ثانى أكسيد الكربون عند ٥٠م كان شبيهاً بالمنحنى الخاص بالغاز المثالى، ولكن منحنى الغاز عند ٣١م كان يتجه أفقياً لمدة بسيطة عند النقطة (F) مينا نقصاً كبيراً فى الحجم عند حدوث تغير بسيط فى الضغط.

ويبدأ هذا التغير فى شكل المنحنى عند درجات حرارة أدنى من ذلك بسبب ظهور ثانى أكسيد الكربون السائل فى هذه الحالات، ويكون الجزء الأفقى فى هذه المنحنيات أكثر وضوحاً كلما قلت درجة الحرارة.

وعند درجة حرارة ٢١,٥م يمثل الجزء (AB) من المنحنى انضغاط الغاز فى حالة الغازية، وتبدأ إسالة ثانى أكسيد الكربون عند النقطة (B) ويستمر المنحنى أفقياً كما فى (BC) حيث يتحول الغاز إلى سائل عند ضغط ثابت.

وتكون إسالة الغاز تامة عند النقطة (C)، ثم يرتفع المنحنى (CD) رأسياً إلى أعلى موضحاً نقصاً بسيطاً فى الحجم بزيادة الضغط، وهى خاصية مميزة للسائل الذى لا يتأثر كثيراً بالضغط.

وتوضح هذه الاعتبارات، أنه عند أى نقطة داخل المساحة الخاصة بالقطع المكافئ، والموضحة حدودها بالخط المتقطع، يكون فيها كل من السائل والبخار موجودين، أما خارج حدود هذه المنطقة فلا يوجد إلا البخار وحده (الغاز) أو السائل وحده.

ويوضح المنحنى أو الأيزوثرم (EFG) الحدود الفاصلة بين الحالة الغازية والحالة السائلة، وعند النقطة (F) لا يمكن التمييز بين الحالة الغازية والحالة السائلة، ويمكن القول أن ثانى أكسيد الكربون يوجد عند هذه النقطة فى الحالة الحرجة "Critical State" وتعرف النقطة (F) بالنقطة الحرجة، ويعرف المنحنى المار بهذه النقطة بالأيزوثرم الحرج، كما تعرف درجة الحرارة التى يحدث عندها هذا المنحنى، وهى ٣١م، بدرجة الحرارة الحرجة.

ويمكن ملاحظة هذه الظاهرة الحرجة التى اكتشفها «أندروز» فى حالة ثانى أكسيد الكربون، بالنسبة لأى غاز آخر، وبذلك فإن درجة الحرارة الحرجة تعد خاصية مميزة لأى غاز، ويمكن تعريفها كما يلى:

«درجة الحرارة الحرجة هى الدرجة التى عند درجات حرارة أدنى منها تؤدى الزيادة المستمرة فى الضغط الواقع على الغاز إلى إسالته، وعند درجات حرارة أعلى منها لا يمكن إسالة الغاز مهما كان الضغط الواقع عليه».

$$P_C = \frac{RT_C}{V_C - b} - \frac{a}{V_C^2}$$

$$0 = -\frac{RT_C}{(V_C - b)^2} + \frac{2a}{V_C^3}$$

$$0 = \frac{2RT_C}{(V_C - b)^2} - \frac{6a}{V_C^4}$$

ويحل المعادلات الثلاث يمكن الحصول على القيم التالية:

$$b = \frac{1}{3} V_C, \quad a = 3 P_C V_C^2, \quad R = \frac{8 P_C T_C}{3 T_C}$$

وبترتيب القيم السابقة يمكن الحصول على قيم P_C ، T_C على النحو التالي:

$$T_C = \frac{8a}{27Rb} \quad ; \quad P_C = a/27b^2$$

ويوضح جدول (٢) قيم الثوابت الحرجة لبعض الغازات الشائعة:

جدول رقم (٢)

قيم الثوابت الحرجة لبعض الغازات الشائعة

الحجم الحرج (cc/ mol)	الضغط الحرج (جو)	درجة الحرارة الحرجة (K)	الغاز
٤٥,٠	٢١٧,٧	٦٤٧,٢	بخار الماء
٥٧,٦	٢,٦	٥,٢	هليوم
٦٥,٠	١٢,٨	٢٢,٢	هيدروجين
٩٠,٠	٢٢,٥	١٢٦,١	نتروجين
٧٤,٤	٤٩,٧	١٥٢,٤	أكسجين
٩٥,٠	٧٢,٠	٣٠٤,٢	ثاني أكسيد الكربون
٧٢,٤	١١١,٥	٤٠٥,٦	النشادر
١٢٥,٠	٧٧,٦	٤٣٠,٢	ثاني أكسيد الكبريت
٢٢٦,٤	٤٧,٩	٥٦١,٦	بخار البنزين

ويعرف الضغط اللازم لإسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة باسم الضغط الحرج، كما يعرف الحجم الذي يشغله واحد مول من الغاز عند هذه الظروف، أي عند الضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجة، باسم الحجم الحرج.

الثوابت الحرجة للغاز ومعادلة فان درفالس:

من المعلوم أنه يمكن تعيين بعض الثوابت الحرجة للغاز مثل درجة الحرارة الحرجة أو الحجم الحرج معملياً من خلال تجارب بسيطة. وقد وجد أن معادلة فان درفالس تتماشى جيداً مع سلوك الغاز الحقيقي حتى عند الأتزان بين السائل والغاز، إلا أنه عند درجة حرارة معينة فإن استخدام قيم بعينها لثوابت معادلة فان درفالس (a, b) سوف يؤدي إلى نقطة انقلاب Inflection Point على الخط البياني بين P, V. وعندئذ تكون قيم كل من الضغط P، والحجم V المحسوبة عند هذه الدرجة، وبواسطة معادلة فان درفالس والمتطابقة مع الأيزوثرم الحرج (أي عند بداية إسالة الغاز).

ويمكننا باستخدام معادلة فان درفالس حساب الثوابت الحرجة V_C ، T_C ، P_C بدلالة كل من a, b, R. وفيما يلي توضيح ذلك.

إذا بدأنا بمعادلة فان درفالس مع اعتبار $n = 1$

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

فإنه يمكن إعادة صياغتها على النحو التالي:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

وحيث إنه رياضياً وعند نقطة الانقلاب تصبح قيم التفاضل الأول والثاني للضغط بالنسبة للحجم على الأيزوثرم الحرج تساوي صفراً. أي أن

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V - b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

وبمساواة المعادلتين السالفتين بالصفر وإضافة معادلة فان درفالس إليهما، يصبح لدينا ثلاث معادلات معلومة هي على النحو التالي:

مثال (١٧):

إذا كان غاز ثاني أكسيد الكربون يسلك سلوك الغاز الحقيقي، احسب ضغط واحد مول عند درجة حرارة ٢٥°م وحجم قدره ١٥٠ سم^٣. علما بأن درجة الحرارة الحرجة له هي ٣٠٤,٣ K والضغط الحرج له ٧٣ جو.

الحل: يتم استخدام قيم T_C ، P_C لحساب كل من a ، b

حيث: $P_C = ٧٣$ جو ، $T_C = ٣٠٤,٣$ جو

$$\therefore \frac{R T_C}{8 P_C} = b = \frac{(٠,٠٨٢١) (٣٠٤,٣)}{٧٣ \times ٨}$$

$$= ٤,٢٨ \times ١٠^{-٢} \text{ لتر مول}^{-١}$$

$$27 b^2 P_C = a$$

$$= (٧٣) (٢٧) (٤,٢٨ \times ١٠^{-٢})^2$$

$$= ٣,٦ \text{ لتر}^٢ \text{ جو مول}^{-١}$$

بالتعويض في معادلة فان درفالس واستخدام قيمتي a ، b ودرجة الحرارة ٢٥°م والحجم ١٥٠ سم^٣ يمكن حساب قيمة P عند هذه الظروف.

$$(P + \frac{a}{V^2}) (V - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad \therefore$$

$$\text{حيث } V = ٠,١٥ \text{ لتر ، } T = ٢٩٨ \text{ K}$$

$$\therefore P = \frac{(٢٩٨) (٠,٠٨٢١)}{(٠,١٥) - ٣,٦} - \frac{٤,٢٨ \times ١٠^{-٢}}{(٠,١٥)^2}$$

$$= ٢٢٨,٦ - ١٦٠$$

$$= ٦٨,٧ \text{ جو}$$

الحرارة النوعية للغازات:

يمكن تسخين الغاز إما تحت ضغط ثابت، وإما تحت حجم ثابت، ولهذا توجد لدينا حرارة نوعية لكل غاز تحت ضغط ثابت (C_p)، وحرارة نوعية أخرى تحت حجم ثابت (C_v).

والحرارة النوعية للغاز تحت ضغط ثابت (C_p) أعلى دائما من الحرارة النوعية تحت حجم ثابت (C_v)، وذلك لأن تسخين الغاز تحت ضغط ثابت يسمح له بالتمدد، وبذلك يبذل شغلا يحتاج إلى بعض الطاقة التي تتوافر له على هيئة حرارة. أما الغاز المسخن تحت حجم ثابت فلا يبذل شغلا ما، ولهذا لا نحتاج إلى طاقة كبيرة لرفع درجة حرارة الغاز.

والنسبة بين $C_p/C_v = \delta$ ويمكن نظريا أن نعتبر أنه إذا كانت كل الحرارة التي تعطى للغاز تتحول إلى حركة خفية للجزيئات، فإن $\delta = ١,٦٦٦$ بافتراض أن الطاقة الداخلية للغاز مستقلة تماما عن حجمه. أي لا تعتمد على حجم الغاز، ولكن نظرا لوجود قوى تجاذب بين الجزيئات، فإن هذا الفرض غير حقيقي بالنسبة للغازات الحقيقية.

وقد وجد عمليا أن السعة الحرارية الجزيئية "Molar Heat Capacity" للغازات الحقيقية تكون أكبر من القيمة المحسوبة نظريا، وذلك بسبب إهمال جزء من الطاقة في القيم المحسوبة. ويمكن تقسيم صفة الجزيئات إلى نوعين: الطاقة الحركية الخطية - Translational، وطاقة الجزيئات الداخلية وهي تشمل طاقة اللف Rotational، وطاقة التذبذب Vibrational.

وفي حالة الغازات التي تتكون من ذرات مفردة Monoatomic مثل الغازات الخاملة، يبدو أنها لا تملك إلا الطاقة الحركية الخطية فقط، وحتى إن وجدت لها طاقة لف، فهي قليلة جدا ولا تتغير بتغير درجة الحرارة ويمكن إهمالها، وهذا يفسر السبب في أن الغازات النادرة أو الخاملة تتفق سعتها الحرارية الجزيئية مع القيم المحسوبة.

أما بالنسبة للغازات التي تتكون جزيئاتها من ذرتين فإن لها طاقة لف وطاقة تذبذب، بالإضافة إلى حركتها الخطية، ويؤدي ذلك إلى الحيود عن قيمة (δ) المحسوبة، وكلما زاد عدد الذرات المكونة لتجزيء زاد حيود قيمة (δ)، وفيما يلي قيم (δ) لبعض الغازات الشائعة.

الغاز	δ	الغاز	δ
أرجون	١,٦٦	كلوريد الهيدروجين	١,٣٠
هيدروجين	١,٤١	ثاني أكسيد الكربون	١,٣١
نتروجين	١,٤٠	الماء	١,٣١
أكسجين	١,٤٠	النشادر	١,٣٢

تأثير جول - طومسون Joule - Thomson Effect:

عندما يتمدد الغاز المثالي فإن طاقته الداخلية لا يحدث بها أى تغيير، وذلك لأن قيمة حاصل ضرب الضغط فى الحجم (PV) تبقى ثابتة قبل التمدد وبعده، وبذلك يمكن تمثيلها بخط مستقيم مواز للمحور الأفقى فى الرسم نيسنى الممثل للعلاقة بين (PV)، (P).

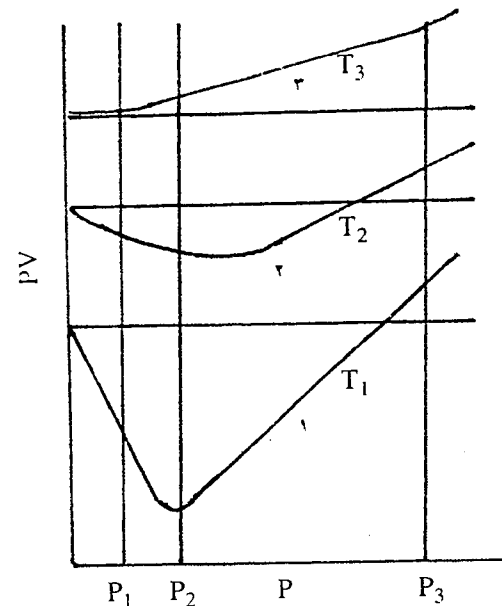
أما الغازات الحقيقية فهى تتكون من جزيئات تقع بينها بعض قوى التجاذب، ولهذا فإن الغاز الحقيقى عندما يتمدد فى الفراغ فإنه لابد أن يستخدم جزءاً من طاقته للتغلب على قوى الجذب الواقعة بين جزيئاته.

وإذا كان هذا الغاز معزولاً تماماً عن الوسط المحيط به فإن هذا الجزء من الطاقة يجب أن يؤخذ من طاقة الغاز نفسه، ويترتب على ذلك انخفاض درجة حرارة الغاز الحقيقى عند تمدده. وتسلك جميع الغازات المعروفة هذا المسلك، فتنخفض درجة حرارتها عندما يسمح لها بالتمدد فجأة، فيما عدا غاز الهيدروجين وقليل من الغازات الأخرى.

وبما أن قيمة (PV) بالنسبة للغاز الحقيقى وعلاقتها بالضغط ليست ثابتة على

الدوام، فإنه يمكن اعتبار الفرق فى قيمة (PV) قبل التمدد وبعده، مقياساً للتغير فى درجة حرارة الغاز.

وإذا أخذنا (شكل ١-١٢) فى الاعتبار فإن الغاز عندما يتمدد من الضغط (P₂) إلى (P₁) تنخفض درجة حرارته، وبالنسبة للمنحنى (٢) الذى يكون فيه الغاز فى درجة حرارة أعلى نسبياً (T₂)، فإن الانخفاض فى درجة حرارته يكون قليلاً نسبياً؛ لأن الفرق بين قيمة (PV) قبل التمدد وبعده يكون أقل بكثير من الغاز



(شكل ١.١٢)

عند درجة حرارة (T₁) الذى يمثله المنحنى (١)، ويكون فيه الفرق بين قيم (PV) قبل التمدد وبعده كبير إلى حد ما.

أما المنحنى (٣) عند درجة الحرارة العالية (T₃) فإن قيمة (PV) تكون أكبر قبل التمدد من قيمتها بعد التمدد، ولهذا فإن تمدد الغاز فى هذه الحالة يكون مصحوباً بازدياد فى درجة حرارته.

أما فى حالة الضغط بالغ الارتفاع مثل (P₃) فإن قيمة (PV) فى جميع الحالات تكون أكبر قبل التمدد عنها بعد حدوث التمدد، ولهذا يكون تمدد الغاز فى هذه الحالة أيضاً مصحوباً بازدياد فى درجة حرارته.

وأغلب الغازات الحقيقية تسلك عند تمددها كما فى حالة المنحنى (١)، (٢) عند درجات الحرارة المتوسطة، ويكون تمددها مصحوباً بانخفاض فى درجة الحرارة.

أما الغازات التى تشبه الغاز المثالى فى سلوكها مثل غاز الهيدروجين وغاز الهليوم فهى تتبع فى سلوكها المنحنى رقم (٣) ويصحب تمددها فى درجات الحرارة العادية ارتفاع طفيف فى درجة حرارتها، ولكن عند تبريد هذه الغازات إلى درجات حرارة منخفضة فإنها تسلك مسلك بقية الغازات التى يمثلها المنحنيات رقم (٢)، (١).

إسالة الغازات Liquefaction of Gases:

يتضح من دراسة الظواهر الحرجة أنه يمكن إسالة الغازات بشرط أن تكون درجة حرارتها أقل من درجة حرارتها الحرجة وذلك بتأثير ضغوط عالية.

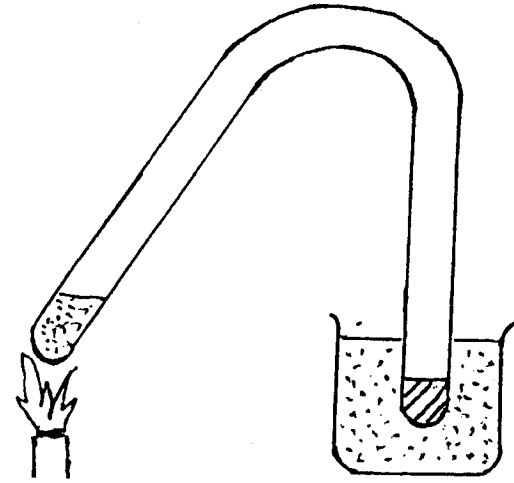
ونظراً لأن ما يعرف بالغازات الدائمة مثل الهليوم، والهيدروجين، والنتروجين والأكسجين لها درجات حرارة منخفضة جداً، فقد احتاج الأمر إلى استخدام طرق خاصة لإسالتها عند درجات حرارة أدنى من درجات حرارتها الحرجة.

وتتميز الغازات بأن الطاقة الحركية لجزيئاتها عالية جداً، ولهذا فإن جزيئاتها تكون دائماً فى حركة مستمرة سريعة وعشوائية، أما السوائل فإن قوى التجاذب بين جزيئاتها قوية إلى حد ما، وبذلك يتهيأ لها وزن وحجم معلوم. وتصبح جزيئاتها أقل حرية فى حركتها من جزيئات الغاز.

ويؤدى خفض درجة حرارة الغاز إلى تقليل الطاقة الحركية لجزيئاته، كما أن زيادة الضغط الواقع على الغاز يؤدى إلى حدوث نوع من التلاصق بين هذه الجزيئات، وعندئذ يمكن بخفض درجة الحرارة وزيادة الضغط تحويل الغاز إلى سائل.

وقد كان العالم فاراداي (١٨٢٣م) أول من قام بدراسة منتظمة لإسالة الغازات، وتمكن من إسالة عدة غازات بخفض درجة حرارتها وزيادة الضغط الواقع عليها.

وقد استخدم فاراداي جهازا مبسطا كما في (شكل ١ - ١٣)، وهو يتكون من أنبوبة زجاجية على شكل حرف (U) ووضع المادة في أحد طرفيها وقام بتسخين هذا الطرف، على حين غمر الطرف الآخر للأنبوبة في مخلوط مبرد. وعند تصاعد الغاز من طرف الأنبوبة الساخن يزداد الضغط في داخلها، وعند وصول الغاز إلى الطرف البارد من الأنبوبة يتحول جزء منه إلى سائل نتيجة لخفض درجة حرارته وزيادة الضغط الواقع عليه.



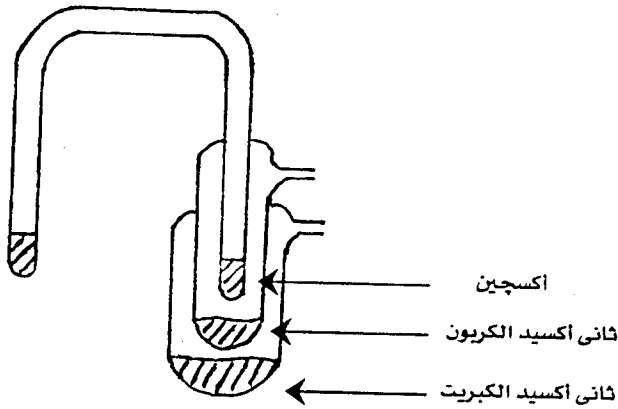
(شكل ١-١٣)

وقد تمكن فاراداي من إسالة بعض الغازات بهذه الطريقة مثل غاز ثاني أكسيد الكربون، وكبريتيد الهيدروجين، وغاز الكلور، والنشادر، وثاني أكسيد الكبريت، ولكنه فشل في إسالة غازات أخرى مثل الأكسجين والنتروجين، والهليوم، والهيدروجين ولذلك أطلق على هذه الغازات اسم الغازات الدائمة "Permanent Gases" مع العلم بأن فاراداي استخدم ضغطا قدره ٣٠٠٠ مم زئبق. والسبب في هذا الفشل هو أن فاراداي لم يستطع تبريد هذه الغازات الأخيرة إلى ما دون درجة حرارتها الحرجة التي تتميز بانخفاضها انخفاضاً كبيراً.

وقد استخدمت بعد ذلك طرق أخرى لإسالة مثل هذه الغازات الدائمة أهمها:

طريقة بكتيت Pictet Method (١٨٧٧م):

نجح العالم بكتيت في إسالة غازي الأكسجين والهيدروجين بطريقة تتابع التبريد واستخدام في هذا جهازا كالمبين في (شكل ١ - ١٤) وهو يتكون من أنبوبة ثلاثية الجدران، ووضع في الغلاف الخارجي ثاني أكسيد الكبريت المسال، ووضع في الغلاف الثاني ثاني أكسيد الكربون المسال، وعند تبخير هذه السوائل تبخيرا سريعا يمكن الحصول على درجة حرارة منخفضة، وتمكن بذلك «بكتيت» عن طريق التبريد المتتابع الوصول إلى درجة حرارة -١٣٠م، وكانت هذه الدرجة كافية لإسالة غاز الأكسجين.



(شكل ١-١٤)

وقد تمكن «بكتيت» من الوصول إلى درجات حرارة أقل من ذلك تصل إلى نحو -٢١٨م للأكسجين ونحو -٢٢٨,٧م للنيون، ونحو -٢٣٩,٩م للهيدروجين. ونحو -٢٦٧,٨٤م للهيليوم باستخدام الضغط والتبريد المتتابع.

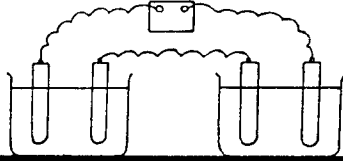
طريقة ليند-هامبسون Lind Hampson (١٨٩٥م):

تعتمد هذه الطريقة على استخدام تأثير «جول - طومسون» وفيها يضغط الهواء الخالي من ثاني أكسيد الكربون والرطوبة والمواد العضوية ويمرر في أنبوبة حلزونية تحت ضغط ٢٠٠ جو، ويحيط بهذه الأنبوبة غلاف تبريد يحتوي على غاز النشادر (شكل ١ - ١٥). وعند خروج الهواء البارد والمضغوط من فتحة ضيقة ينخفض ضغطه من ٢٠٠ جو إلى ١١ جو فجأة، فيبرد الهواء نتيجة لتمدده الفجائي بتأثير جول - طومسون؛ لأنه استخدم جزءاً من طاقته الداخلية للتغلب على قوى التجاذب بين جزيئاته الناشئة عن الضغط العالي.

الباب الثاني

الحالة السائلة

Liquid State



توجد المادة في حالات ثلاث هي الحالة الغازية، والحالة السائلة، والحالة الجامدة أو الحالة الصلبة.

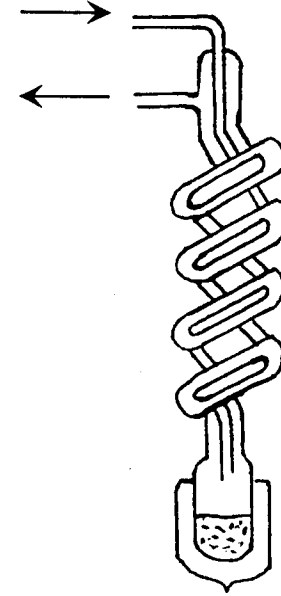
ويقع الفرق بين هذه الحالات الثلاث في كمية الطاقة الحركية التي تمتلكها جزيئات المادة، فالطاقة الحركية للجزيئات تكون أعلى ما يمكن في الحالة الغازية، ولهذا نجد أن قوى التجاذب بين جزيئات الغازات ضعيفة إلى حد كبير مما يسمح لها بقدر كبير من حرية الحركة، كما يسمح لها بالابتعاد بعضها عن بعض.

ومما يؤكد ذلك أن الغازات تستطيع أن تملأ أي حيز توضع فيه، كما أنها تنتشر سريعا من مكان إلى آخر، فنحن نستطيع أن نشم رائحة الشواء من بعد، كما أننا نشم رائحة الحريق من مسافات بعيدة عن مكان النيران.

وعندما يتعرض الغاز إلى التبريد أو الانضغاط، تقل الطاقة الحركية لجزيئاته، ويقترّب بعضها من بعض، فتزداد بذلك قوى التجاذب بينها. وعندما تنخفض درجة حرارة الغاز إلى حد معين تبدأ جزيئاته في التجمع معا ويتحول الغاز إلى سائل.

وإذا استمرت درجة حرارة السائل في الانخفاض، تقل أيضا الطاقة الحركية لجزيئاته وتزداد قوى التجاذب بينها إلى حد كبير، وعند حد معين يتحول السائل إلى مادة جامدة.

وتتناسب قوى التجاذب بين الجزيئات تناسباً عكسياً مع الأس السابع للمسافات التي تفصل بينها، ولهذا فإن قوى التجاذب بينها تكون عظيمة القدر عندما تفصل الجزيئات مسافات صغيرة لا تزيد على قير هذه الجزيئات كما في حالة السوائل. وهذه القوى الهائلة هي التي تعطي السوائل خواصها المعروفة،



(شكل ١٥.١)

وقد نجح «ليند» في إسالة بعض الغازات الدائمة مثل الأكسجين والتروجين باستخدام هذه الطريقة.

طريقة كلود. هيلان Cloud - Haylan

تعتمد هذه الطريقة على التمدد الأديباتي للغاز "Adiabatic Expansion"، وفيها يسمح للهواء أن يعمل شغلا ميكانيكيا مما يساعد على خفض درجة حرارته بشكل أكبر من الطريقة السابقة.

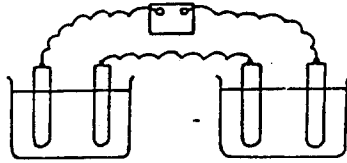
ويستخدم لهذا الغرض جهاز يضغظ فيه الهواء بمكبس خاص، ويمر الهواء في خلال أنبوبة خاصة ومنها ينتقل الهواء إلى منطقة واسعة حيث يتمدد ويعمل شغلا على مكبس في الآلة. ويعاد ضغط الغاز بواسطة المكبس الآلي عدة مرات حتى يتحول إلى سائل.

وقد استخدمت هذه الطريقة في إسالة عدد كبير من الغازات، وأمكن بواسطتها إسالة غاز الهليوم عام ١٩٠٨م.

الباب السادس عشر

كيمياء الكم

Quantum Chemistry



إن المحاولات العديدة التي تناولت موضوع التركيب الذري والتركيب الجزيئي كانت جميعها مقامة على مبدأ استخدام الميكانيكا الكلاسيكية والتي فيها عوملت الوحدة الأساسية التركيبية لذرة ما على أنها جسيمات ذات عزم محدد مع افتراض إمكانية تطبيق مبدأ ما يعرف باسم شرط الكم كما وصفها العالم بوهر في عام ١٩٢٣م. وفي عام ١٩٢٥-١٩٢٦م قام العالمان فيرنر هايزنبرج وأروين شرودنجر في بحثين منفصلين واقترحا ما عرف حيثئذ باسم الميكانيكا الكمية quantum mechanics أو الميكانيكا الموجية Wave mechanics، والتي تم الاقتراح من خلالها أن المادة لها خواص جسيمية وكذلك خواص موجية، أي أنه يمكن للمادة أن يكون لها خاصية الازدواجية في الجسيمية والموجية، وخاصة عندما يكون حجمها على المستوى الذري أو الجزيئي. وبالرغم من أن مدخل كل من العالمين يختلفان عن بعضهما إلا أن النتيجة كانت في النهاية واحدة تقريباً، ونظراً لأن النظرية الموجية أو الكمية والخاصة بالعالم شرودنجر أكثر ارتباطاً بالفهم الفيزيائي فلقد أصبح اسمها أكثر شيوعاً عن نظيرتها للعالم هايزنبرج، ونتج عن هذا الفرع ما يعرف باسم معادلة شرودنجر في كيمياء الكم.

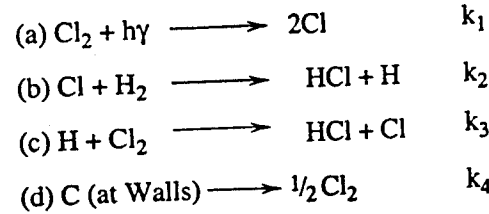
ويجدر بالذكر أن معادلة شرودنجر لا تعتبر نتاج نظرية محددة ذات فروض بعينها، ولكنها معادلة شبه عددية ونتاجة عن ظواهر كمية، وهي ليست مستنبطة من قوانين ديناميكية حرارية أو غيرها، ولكننا سوف نحاول استنباطها بأسلوب آخر ولكن بشرط أن تطبيقاتها تتم على أنظمة ذات سلوك ذري أو جزيئي فقط. وفيما يلي الأسلوب المتبع في الحصول على معادلة شرودنجر.

تلاشياً مباشرة في الخطوة التالية ولم يظهر مرة ثانية إلا مرة واحدة في الخطوة (c)، وهذا يعني أن الخطوة الأولى هي الوحيدة التي تنتج فيها المواد الانتقالية الوسيطة Intermediates واختفت هذه المواد في الخطوات التالية؛ بينما إذا قارنا ذلك بتفاعل اتحاد الهيدروجين بالبروم فإننا نلاحظ ظهور ذرات البروم Br في الخطوة (a) وتكونت مرات أخرى في الخطوات (c)، (d)، وكذلك ثم ظهور ذرة الهيدروجين في الخطوة (b)، وبالتالي فإنه يتضح أنه في هذا التفاعل فإن المواد الوسيطة وهما Br, H في هذه الحالة قادران على إحداث تفاعلات متسلسلة. وهذه النوعية من التفاعلات تسمى التفاعلات الضوئية المتسلسلة Photo chemical chain reactions.

والوضع في حالة التفاعل بين الهيدروجين والكلور يختلف عن الحالتين السابقتين، حيث إن السلسلة أو المتسلسلة في هذا التفاعل طويلة نسبياً حيث تصل إلى ما يقرب من المليون جزيء من كلوريد الهيدروجين، وقد وجد أنه عند الضغوط المتوسطة حيث لاحظ العالمان بودينشتين وأنجر وآخرون أن ميكانيكية وسرعة تفاعل تكوين HCl هو على النحو التالي حيث وجد أن معدل سرعة التفاعل هي:

$$\frac{d C_{HCl}}{dt} = k I_a C_{H_2}$$

وأن خطوات التفاعل هي على النحو التالي:



ويلاحظ هنا أن جميع الخطوات من a حتى c يمكن أن تستمر وتعمل كمتسلسلة ما عدا الخطوة الأخيرة (d).

استنباط معادلة شرودنجر

نفترض أن لدينا نظاما وليكن خيطا يهتز بتردد قيمته γ ويحدث موجة متحركة فى الاتجاه x بسرعة u_x وبسعة α (ارتفاع الموجة)، وبتطبيق قوانين الميكانيكا الكلاسيكية على النظام المذكور هنا فإننا نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} \quad (1)$$

حيث t تمثل الزمن اللازم للموجة لكى تصل إلى المكان x . وحل هذه المعادلة (1) يمكن تمثيله فى المعادلة التالية:

$$\alpha = f_1(x)f_2(t) \quad (2)$$

حيث $f_1(x)$ هى دالة للمتغير x فقط، $f_2(t)$ هى دالة للمتغير t ويمكن كتابتها على النحو التالى:

$$f_2(t) = A \sin 2\pi\gamma t \quad (3)$$

حيث A يمثل قيمة ارتفاع الموجة العظمى. وبالتعويض بالمعادلة (3) فى المعادلة (2) نحصل على المعادلة التالية:

$$\alpha = f_1(x)A \sin 2\pi\gamma t \quad (4)$$

وبمفاضلة المعادلة (2) بالنسبة للمتغير x مع ثبات t نحصل على ما يلى:

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2} = f_2(t) \frac{\partial^2 f_1(x)}{\partial x^2} \quad (5)$$

وبمفاضلة نفس المعادلة (2) بالنسبة للمتغير t مع ثبات x نحصل على ما يلى:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2} &= -4\pi^2\gamma^2 f_1(x)(A \sin 2\pi\gamma t) \\ \frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} &= -4\pi^2\gamma^2 f_1(x)f_2(t) \end{aligned} \quad (6)$$

وبالتعويض عن (5)، (6) فى المعادلة (1) نحصل على ما يلى:

$$\frac{\partial^2 f_1(x)}{\partial x^2} = \frac{-4\pi^2\gamma^2}{u_x^2} f_1(x) \quad (7)$$

ولكن لدينا معلومة تفيد بأن $\lambda = u_x / \gamma$ وبالتعويض بها فى المعادلة (7) نحصل

على ما يلى:

$$\frac{\partial^2 f_1(x)}{\partial x^2} = \frac{-4\pi^2}{\lambda^2} f_1(x) \quad (8)$$

وعليه فإن المعادلة رقم (8) تعطى العلاقة الخاصة بحركة موجة فى الاتجاه السبى

x فقط، والتي يمكن تطبيق نفس الشيء على كل من الاتجاهين y, z ومنه تصبح المعادلة (8) على النحو التالى:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (9)$$

حيث تم التعويض بقيمة $f_1(x)$ بالدالة ψ وهى دالة بدلالة المتغيرات

$$\psi = \psi(x, y, z) \quad z, y, x$$

ويمكن إعادة كتابة المعادلة (9) بالاختصار التالى:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (10)$$

حيث الرمز ∇^2 (del squared) يعبر عنه رياضيا كالتالى:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

وطبقاً لمعادلة أو افتراض دى بروجلى de Broglie's hypothesis لطول موجة

(λ) ما يمكن الحصول عليه بدلالة جسيمة ذات كتلة m تتحرك بسرعة γ وتعطى

بالمعادلة:

$$\lambda = h/mv \quad (11)$$

وبالتعويض عن قيمة λ من المعادلة (11) فى المعادلة (10) نحصل على ما يلى:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi \quad (12)$$

وفى النهاية فإنه يمكن الحصول على الطاقة الكلية لهذه الجسيمة التى

تتحرك موجياً على أنها حاصل جمع كل من طاقتها الوضعية U وكذلك طاقتها

الحركية: $E_k = 1/2 mv^2$ ومنه $E = U + E_k$ أو:

أولاً، حركة الجسيم الحر The free particle،

نفترض أن لدينا جسماً كتلته m يتحرك بسرعة v وتحت ظروف طاقة وضع u تساوى صفر.

وعندما يتم تطبيق المعادلة (15) لشرودينجر فإننا نحصل على ما يلي:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0 \quad (16)$$

بالقسمة على ψ نحصل على ما يلي:

$$\frac{1}{\psi} \nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = 0 \quad (17)$$

وإذا اعتبرنا النظام المطروح في ثلاثة أبعاد عادية x, y, z فإن طاقته الكلية E تكون حاصل جمع طاقته في الاتجاهات الثلاثة E_x, E_y, E_z :

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (18)$$

وأن الدالة الموجية ψ تعطى بالمعادلة التالية بدلالة كل من ψ_x, ψ_y, ψ_z :

$$\psi = \psi_x \psi_y \psi_z \quad (19)$$

حيث ψ_x, ψ_y, ψ_z هي الدوال في الاتجاهات الموضحة لكل منها.

بالتعويض من المعادلتين (18)، (19) في المعادلة (17) نحصل على ما يلي:

$$\left(\frac{1}{\psi_x} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m E_x}{h^2} \right) + \left(\frac{1}{\psi_y} \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} + \frac{8\pi^2 m E_y}{h^2} \right) + \left(\frac{1}{\psi_z} \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m E_z}{h^2} \right) = 0 \quad (20)$$

حيث إن ما بين القوسين يعتبر دالة لمتغير واحد فقط.

وحيث إن كلا من هذه المتغيرات له القدرة على التغير منفرداً دون ارتباط بالآخر فإنه يمكن إجراء التفاضلات منفصلة عن بعضها البعض ويصبح حل المعادلة (20) على

$$\psi_x = A_x \sin \left(\frac{2\pi x}{h} \sqrt{2mE_x} \right) \quad \text{النحو التالي:} \quad (21a)$$

$$\psi_y = A_y \sin \left(\frac{2\pi y}{h} \sqrt{2mE_y} \right) \quad (21b)$$

$$\psi_z = A_z \sin \left(\frac{2\pi z}{h} \sqrt{2mE_z} \right) \quad (21c)$$

$$E = U + \frac{1}{2} m v^2 \quad (13)$$

ومنه تكون قيمة mv^2 تساوى:

$$m v^2 = 2 (E - U) \quad (14)$$

وبالتعويض عن هذه القيمة في المعادلة (12) نحصل على التالي:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad (15)$$

وتمثل المعادلة رقم (15) ما يعرف بمعادلة شرودنجر الموجية Schrödinger Wave equation.

ما هي طبيعة ومعنى الدالة ψ :

توضح المعادلة (15) والمعروفة باسم معادلة شرودنجر الموجية العلاقة الرياضية لجسيم يتحرك بكتلة m وبسرعة v وله طاقة وضع u وطاقة كلية E التي تعطى شكل هذه الحركة الموجية والتي لها ارتفاع محدد وتوصف بالدالة الموجية ψ .

كما توضح المعادلة أن الدالة ψ لها قيمة محددة وقيمة واحدة فقط ومستمرة؛ والقيم التي تأخذها هذه الدالة وتكون متوافقة مع المعادلة (15) تسمى دوال أيجن eigen function أو دوال موجية مميزة، كما أن قيم الطاقة المناظرة لكل قيمة من قيم ψ تسمى قيم أيجن eigen values لهذا النظام التي تمثل معادلة شرودنجر الموجية.

إن المعنى الفيزيائي للدالة ψ ربما يكون ذا مدلول محدد، بينما مربع هذه الدالة ψ^2 فإنه يمكن أن يكون ذا معنى محدد ومفهوم حيث إنه يمثل أو يفسر على أساس أنه احتمالية وجود الجسيم الذي تمثله المعادلة، وذلك في منطقة معلومة في الفراغ الموجود فيه النظام. وعلى العموم فإنه من الممكن وضع معادلة تفاضلية موجية لنظام بعينه. ولكن حل هذه المعادلة ربما يكون ممكناً وربما لا يكون في أحيان أخرى؛ ولذلك فإنه يجب إجراء بعض التقريبات لإمكانية حل مثل هذه المعادلة تحت هذه الظروف.

وسوف نستعرض فيما هو قادم بعض الأنظمة التي تمثل بعض الظروف التي يمكن أن تحدث في الطبيعة عموماً أو في الأنظمة الكيميائية على وجه الخصوص.

وتطبيق معادلة شرودنجر الموجية (15) على هذا النظام فإننا نحصل على المعادلة التالية فى الاتجاه x:

$$\frac{1}{\psi_x} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_x - u_x) = 0 \quad (25)$$

وحل هذه المعادلة بين $x = 0$ ، $x = a$ يعطى دالة أيجن التالية:

$$\psi_x = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \quad (26)$$

وكذلك نحصل على قيمة أيجن للطاقة الكلية فى الاتجاه x على النحو التالى:

$$E_x = n_x^2 h^2 / 8ma^2 \quad (27)$$

حيث n_x هى العدد الكمي الذى يأخذ قيما $n_x = 1, 2, 3, \dots$ وبفس الطريقة يمكن الحصول على قيم E_y, ψ_y, E_z, ψ_z على النحو التالى:

$$\psi_y = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \quad (28)$$

$$\psi_z = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad (29)$$

$$E_y = n_y^2 h^2 / 8mb^2 \quad (30)$$

$$E_z = n_z^2 h^2 / 8mc^2 \quad (31)$$

حيث n_y, n_z هما العددا الكميان ويأخذان قيما $1, 2, 3, \dots$ وهكذا.

ومن المعادلات (27), (28), (29) يمكن الحصول على قيمة ψ الكلية:

$$\psi = \psi_x \psi_y \psi_z$$

$$\psi = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad (32)$$

والطاقة الكلية لهذا النظام E يمكن الحصول عليها بجمع (27), (30), (31):

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (33)$$

حيث A_x, A_y, A_z ثابت، وعند استخدام الظروف القياسية الحدودية للدالة ψ فإننا نحصل على ما يلى:

$$E_x = 1/2 m v_x^2 \quad (22a)$$

$$E_y = 1/2 m v_y^2 \quad (22b)$$

$$E_z = 1/2 m v_z^2 \quad (22c)$$

حيث v_x, v_y, v_z هى سرعة الجسم فى كل من الاتجاهات الثلاثة x, y, z على التوالى:

ومن المعادلة (19) فإننا نجد أن الدالة أيجن ψ هى حاصل ضرب كل من ψ_x, ψ_y, ψ_z المعوضة عنها من المعادلات 21a, 21b, 21c، بينما تصبح الطاقة الكلية E طبقا للمعادلة (18) على النحو التالى:

$$E = 1/2 m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (23)$$

$$E = 1/2 m v^2$$

وهى نتيجة يمكن أن تكون متوقعة لجسيم حر يتحرك بكتلة m وبطاقة وضع u تساوى صفرًا، وعليه تكون الطاقة الكلية هى الطاقة الحركية للجسيم $1/2 m v^2$ وهو ما تم الحصول عليه من المعادلة (23).

ثانياً، جسيم فى صندوق The Particle in a Box

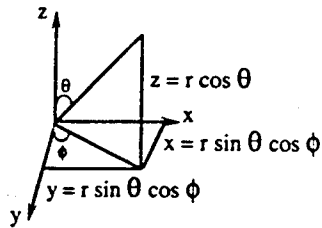
وتعد دراسة جسيم فى صندوق مثلاً جيداً للحركة الانتقالية الخالصة pure translational mode لأى جزيء أو ذرة أو مركب والتنتائج التى ستسهمى إليها هذه الحسابات يمكن تطبيقها على الحالة الانتقالية فى أى مثال فيما بعد.

وإذا اعتبرنا الجسيم يتحرك فى صندوق ذات أبعاد a, b, c فى الطول حيث يكون a هو الطول فى الاتجاه x ما بين $x = 0$ ، $x = a$ بينما b يمثل الطول فى الاتجاه y ما بين $y = 0$ ، $y = b$ وأخيراً يمثل c الطول فى الاتجاه z ما بين $z = 0$ ، $z = c$. كما أن طاقة وضع الجسيم يؤخذ على أن قيمته تكون صفرًا داخل الصندوق وبما عدا ذلك فإنها تساوى قيمة لا نهاية (∞) وخاصة خارج الصندوق، وإذا أخذنا طاقة الوضع u على أنها:

$$u = u_x + u_y + u_z \quad (24)$$

ويمكن إعادة كتابة المعادلة (35) بدلالة الاتجاهات القطبية الكروية Spheri- cal polar Coordinates التي يمكن ربطها بالاتجاهات العادية (z,x,y) طبقا للشكل (٢-١٦) بدلالة كل من ϕ, θ, r وعليه تصبح المعادلة (35) على النحو التالي:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (36)$$



(شكل ٢-١٦)

الاتجاهات القطبية الكروية

وإذا عبرنا عن الدالة ψ بدلالة كل من ϕ, θ, r فإنه يمكن كتابتها على النحو

التالي:

$$\psi = R \cdot \Theta \cdot \Phi \quad (37)$$

حيث R دالة للمتغير r فقط بينما Θ دالة للمتغير θ فقط، Φ دالة للمتغير ϕ فقط وعليه تصبح المعادلة (36) على النحو التفاضلي الجديد التالي:

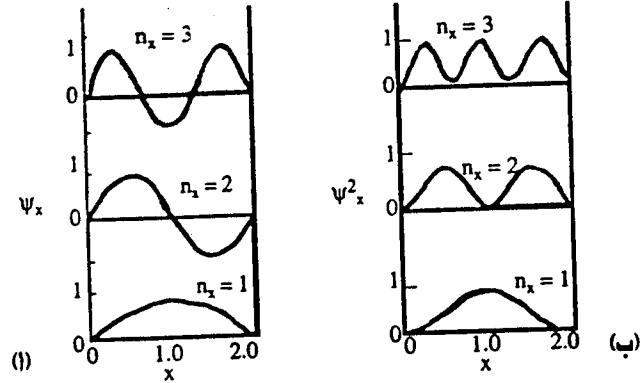
$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (38)$$

$$\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial \Theta}{\partial \Theta} \right) - \frac{m^2}{\sin \Theta} \Theta + \beta \Theta = 0 \quad (39)$$

and

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{\beta}{r^2} R + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{ze^2}{r} \right) R = 0 \quad (40)$$

ويوضح الشكل (١٦-١ب) الرسم والعلاقة بين كل من ψ_x مع x وكذلك ψ_x^2 مع x لقيم متعددة من n_x ، a تساوي 2. والشكل (١٦-١ا) يوضح أن عدد أطوال أنصاف الموجة والمعطى بالدالة ψ_x يساوي ويشابه القيمة العددية n_x ، وكذلك في الشكل (١٦-١ب) فإن قيمة n_x تساوي نفس عدد النهايات العظمى الحادة برسم العلاقة بين ψ_x^2 مع x .



(شكل ١-١٦)

(ا) رسم يوضح العلاقة بين ψ_x مع x .
(ب) والعلاقة بين ψ_x^2 مع x .

ثالثا: كيمياء الكم لذرة الهيدروجين،

نفترض أن لدينا ذرة تتكون من نواة كتلتها m' وشحنتها ze ويدور حولها إلكترون كتلته m . في علم الميكانيكا فإن مثل هذا النظام يُنظر إليه على أنه جسيم ذو كتلة مختزلة μ تعطى قيمتها من المعادلة:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m'} \quad (34)$$

وأن هذا الجسيم يدور حول مركز الكتلة على مسافة r من الاصل.

وفي هذه الحالة يكون طاقة الوضع u تساوي $u = -ze^2/r$.

وبالتعويض عن القيمتين μ ، u في معادلة شرودنجر نحصل على:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (35)$$

$$E = \frac{-2\pi^2\mu z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

وهذه هي نفس معادلة الطاقة للإلكترون في ذرة بوهمر (الهدروجين) إذا ما أخذنا الكتلة المختزلة μ هي نفسها m .

الدوال الموجية المشابهة للهدروجين

The Hydrogen like Wave Functions:

تعرف الدالة الموجية للإلكترون في ذرة ما باسم الأوربتال الذري atomic orbital وفى أى إلكترون يتم تحديد الأوربتال بمعرفة ثلاث قيم من الأعداد الكمية هي m, l, n . وبفس المنطق فإن الدالة الموجية الكلية لذرة مشابهة للهدروجين على أنها حاصل ضرب الجزء المسمى الشعاعى Rodial (R) من هذه الدالة وكل من المسمين الجزئيين الزاوين Φ, Θ angular portions. ويعطى الجدول رقم (١٦-١) قيم كل من Φ, Θ, R لحل المعادلة (36) عند قيم $l=n$ حتى $n=3$ بينما تعطى قيمة $q = z\pi/a_0$ حيث:

$$a_0 = h^2/4\pi^2\mu e^2 = 0.529 \text{ \AA}$$

ويمكن الحصول على أوربتالات ذرة الهيدروجين من جدول (١٦-١) بعد أخذ z بواحد.

وإذا أخذنا على سبيل المثال الجزء الشعاعى الأول (R) من الدالة Ψ لذرة الهيدروجين فإنه فى كل حالة يؤخذ R^2 على أنه احتمالية تواجد الإلكترون عند نقطة ما بين نصف القطر r ، $r + dr$ فى فراغ هذه الذرة. وإذا اعتبرنا احتمالية تواجد الإلكترون فى المنطقة الكروية التى سمكها dr وعلى مسافة r من مركز ثقل الذرة وهو نفس مركز نواتها. فإننا نجد أن احتمالية تواجد الإلكترون فى المنطقة الشعاعية يعرف بالقيمة $D(r)$ ويسمى دالة التوزيع الشعاعية radial distribution function ويعبر عنها رياضياً من المعادلة:

$$D(r) = 4\pi^2 r^2 R^2 \quad (41)$$

ويرسم العلاقة بين $D(r)$ مع r لقيم مختلفة من n, l فإننا نحصل على الشكل (١٦-٣). وعندما تكون $n=1, l=0$ فإن $D(r)$ تعطى نهاية عظمى عند $r = a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ وبالتالي فإن الاحتمال الأكبر لوجود الإلكترون يكون مساوياً تماماً

حيث β, m ثوابت. ويحل هذه المعادلات الثلاثة (38), (39), (40) على التوالى فإننا نحصل على القيم R, Θ, Φ ، وكذلك قيمة E .

ويتضح لنا أن الظروف والضوابط التى على أساسها يتم حل كل من المعادلات السابقة سوف يضع بعض التحديدات لكل من قيم الثوابت β, m أو أى مشتقات تستخرج عنهما. فمثلاً حل المعادلة (38) يحدد قيم m بحيث إنها تأخذ القيم التالية: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

وعند استخدام هذه الأرقام فى المعادلة التالية (39) ونحلها رياضياً فإننا نجد أن الحل يكون عندما تأخذ β قيمة محددة هي:

$$\beta = \ell(\ell + 1)$$

$$\ell = |m|, |m| + 1, |m| + 2, \dots$$

حيث

وحيث $(|m|)$ هي قيمة m المطلقة.

وفى النهاية عند استخدام كل من β, m فإنه يمكن حل المعادلة (40) وذلك بشرط أن يكون العدد الكمي الرئيسى n له قيم على النحو التالي:

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

وبأخذ هذه الأرقام والقيم فى الاعتبار فإننا نلاحظ أن المعادلة (36) قد تم حلها عند تحقيق العلاقات التالية بين الثوابت السابقة التى عرفت فيما بعد بالأعداد الكمية المختلفة n, l, m وهى تربط بقيمة العدد الكمي (ℓ) .

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

إلخ

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$$

$$m = -\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$$

والتي سميت وعرفت من سابق دراستنا فى فرع النظرية الذرية بالعدد الكمي الرئيسى (n) ، والعدد الكمي الفرعى (الشانوى) ℓ ، والعدد الكمي المغناطيسى m للإلكترون ما، وهى الأعداد التى تم تقديمها فيما سبق على شكل افتراض فقط ولكننا هنا قد أستبطنناها على أساس معادلة شرودنجر الموجية لذرة الهيدروجين.

وللحصول على ما يعرف بالعدد الكمي المغزلى s والذي يأخذ قيمة $1/2$ أو $-1/2$ فإنه يجب دراسة ما يعرف بالتأثيرات النسبية، وقد أعطى حل المعادلة (36) الطاقة الكلية للإلكترون على النحو التالي:

جدول (١٦-١)
الدوال الموجية المشابهة للهدروجين

Orbital Designation	n	l	m	R	$\Theta\Phi$
1s	1	0	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2s	2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2p _z	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
2p _x	2	1	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\varphi$
2p _y	2	1	-1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\varphi$
3s	3	0	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27-18\rho+2\rho^2)e^{-\rho/3}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
3p _z	3	1	0	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-\rho)\rho e^{-\rho/3}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
3p _x	3	1	1	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-\rho)\rho e^{-\rho/3}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\varphi$
3p _y	3	1	-1	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-\rho)\rho e^{-\rho/3}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\varphi$
3d _{z²}	3	2	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
3d _{xx}	3	2	1	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$
3d _{xy}	3	2	-1	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$
3d _{x²-y²}	3	2	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\varphi$
3d _{yz}	3	2	-2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\varphi$

* $\rho = Zr/a_0$

لما يعرف بنصف قطر بوهر الذي سبق وحصل عليه العالم بوهر في نظريته الذرية المعروفة والتي سبق دراستها في المراحل الثانوية والإعدادية. ولكن بالتدقيق بين الاثنين نجد أن اختلافًا جذريًا ليس في القيمة نفسها ولكن في المعنى حيث أشار بوهر في نظريته أن الإلكترون يكون متواجداً في أورتال نصف قطره $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ أي أنه قام بتحديد مسار الإلكترون بالضبط دون أي احتمالات أخرى لتواجده، بينما في حالة النتيجة التي حصلنا عليها هنا من حل معادلة شرودنجر الموجية لذرة الهيدروجين، فلقد وجدنا أن أعلى احتمالية تواجد الإلكترون في منطقة حول مركز نوى الذرة وعلى بعد 0.529 \AA بمعنى أن هناك احتمالية لتواجده على مسافة إما أكبر أو أقل من هذه القيمة يكون وارداً بالرغم من قلة نسبة هذا الاحتمال ولكنه وارد، وهذا هو الجديد في هذه المعادلة الموجية.

وإذا انتقلنا إلى الدوال الشعاعية عند $n = 2, 3$ وحسبنا منها دوال التوزيع الشعاعية $D(r)$ فإننا نلاحظ أنها أقل حدة منها في حالة $n = 1$ وأنها تمتد على مدى واسع من r . وهذه الحقائق توضح لنا أن الإلكترون أقل تمركزاً كلما بعدنا عن مركز النواة ونقصان في الانجذاب بين الإلكترون والنواة، وحين يتواجد الإلكترون في أورتالات 2S أو 3S أو 3p فإننا نلاحظ نهاية عظمى كبرى في $D(r)$ مصحوبة بنهايات عظمى أصغر عند قيم أقل من r . وهذا يدل أن الإلكترون له احتماليات محددة وواضحة، ويمكنه أن يشغل أكثر من موقع على أبعاد مختلفة من النواة، ولكن احتمالاتها تتغير من موقع إلى آخر وتقل كلما اقتربنا من النواة.

وكما هو واضح من قيم R, Θ, Φ للقيم المختلفة من m, l بغض النظر عن قيم n واختلافها فإن الجدول (١٦-١) يشير إلى أن هذه القيم تعطي نفس الأشكال فمثلاً جميع أورتالات s لها نفس الشكل وكذلك أورتالات P_z, P_x وهكذا، وهذا يتضح جلياً من الأشكال الموجودة في شكل (١٦-٤) للجسم في ثلاثة أبعاد.

حل معادلة شرودنجر الموجية لذرات أكثر تعقيدا من الهيدروجين

Quantum Mechanical Treatment of More Complex Atoms:

لاحظنا عند استعراض معادلة شرودنجر الموجية لذرة الهيدروجين وشيبتها أن حلها كان سهلاً نسبياً وأمكن فصل المعاملات المتغيرة، وبالتالي أمكن إيجاد حلول قاطعة من خلال الطرق التحليلية الرياضية.

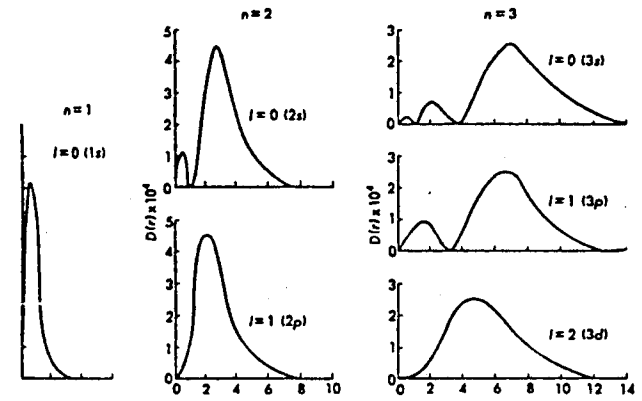
والآن ونحن نتقل إلى ذرات تحتوي على أكثر من إلكترون في أوربتالاتها. وسوف نستعرض فيما بعد أمثلة محددة ويعينها، ولكن دعنا الآن نأخذ حالة عامة من الذرات حيث تحتوي إحداها على إلكترونين ونواة ذات شحنة قيمتها Ze . فإن طاقة الوضع لهذه الذرة U تعطى من المعادلة:

$$U = \frac{-Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (42)$$

حيث r_1 هو المسافة بين الإلكترون رقم (1) من النواة، r_2 تمثل المسافة بين الإلكترون رقم (2) من النواة، r_{12} يمثل المسافة بين الإلكترون (1)، الإلكترون (2). وإذا أخذنا ψ على أنها الدالة الموجية الكلية، m هي كتلة كل من الإلكترون، وبالتعويض عن قيمة U من المعادلة (42) في معادلة شرودنجر الموجية (36) فإننا نحصل على ما يلي:

$$\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = 0 \quad (43)$$

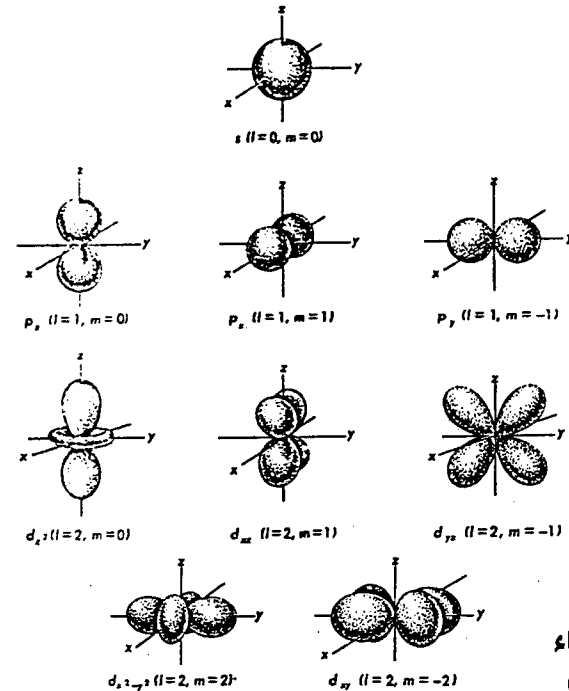
حيث E تمثل طاقة النظام الكلية، ∇_1^2 ، ∇_2^2 تمثلان أبعاد كل من الإلكترون (1) والإلكترون (2) على التوالي. ويتضح من المعادلة (43) للأسف أن التغيرات فيها غير قابلة للفصل كما حدث معنا في حالة ذرة الهيدروجين. وعليه فإنه يصعب علينا حل المعادلة رقم (43) بواسطة الطرق التحليلية المباشرة. وهذه المشاكل تزداد تعقيداً كلما ازداد النظام تعقيداً أى كلما زاد عدد الإلكترونات أو النويات في هذه الأنظمة، وبالتالي يصعب حل المعادلات حلولاً نهائية وبالضبط، ولذلك فإننا نلجأ إلى طرق أخرى غير تحليلية لحل مثل هذه المعادلات وتعرف هذه الطرق باسم «طريقة التغير» Variation method.



Radial distribution functions for hydrogen atom $r - \text{\AA}$

شكل (١٦-٣)

دوال التوزيع الشعاعية لذرة الهيدروجين



شكل (١٦-٤)

رسم للدوال الموجية للأجزاء الزاوية في ذرة الهيدروجين

Plots of the angular parts of the hydrogen atom wave function

وفيه كذلك ∇^2 يمثل حاصل جمع ∇^2 لكل الإلكترونات الموجودة في النظام تحت الدراسة بحيث يكون:

$$\nabla^2 = \nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2 + \dots$$

or

$$\nabla^2 = \sum \nabla_i^2 \quad (47)$$

ومن هنا فإن قيمة ∇^2 في حالة ذرة الهيدروجين هي $\nabla_1^2 = \nabla^2$ بينما قيمتها في حالة ذرة بها إلكترونان هي: $\nabla^2 = \nabla_1^2 + \nabla_2^2$

وإذا نظرنا إلى حل المعادلة الجديدة لشرودينجر الموجية رقم (46) لإيجاد E فإننا نحصل على ما يلي:

$$E = \frac{\int \psi H \psi dt}{\int \psi^2 dt} \quad (48)$$

حيث يمثل dt جزءاً صغيراً من حجم الذرة ويتم التكامل خلال فراغ الذرة كله. ونعود مرة أخرى لطريقة التغيير، ونبدأ بافتراض قيمة ψ ونضعها في المعادلة (48) ونحل لإيجاد قيمة E.

ونظراً لأن القيمة $\psi^2 dt$ في مقام المعادلة (48) تمثل احتمالية وجود الإلكترون أو الإلكترونات الموجودة في حجم قيمته dt فإن تكامل هذه القيمة $\int \psi^2 dt$ يساوي الوحدة في الفراغ الشامل للذرة. وسيكون هذا صحيحاً فقط عندما تكون الدالة ψ والمختارة من الأصل أقرب ما يمكن للحقيقة بمعنى تكون ψ طبيعية normalized. وفي حالة عدم مساواة تكامل الدالة بالوحدة $\int \psi^2 dt \neq 1$ فإن ذلك يعني أن ψ التي تم اختيارها افتراضاً غير صحيحة أو قريبة من القيمة الحقيقية، ويجب إعادة الكرة مرة أخرى في اختيار قيمة ثانية وعمل التكامل من جديد للحصول على قيمة للطاقة E.

وبالطبع فإن هذه طريقة مستهلكة للوقت ولكن مع تقدم الحاسبات الآلية الآن فلقد أمكن حل مثل هذه المعادلات حتى الأنظمة أكثر تعقيداً من ذلك وبأسلوب سهل وجيد وأقرب ما يكون إلى القياسات العملية.

هذه الطريقة هي إحدى الطرق التقريبية المستخدمة رياضياً لحل معادلة شرودنجر الموجية للأنظمة المعقدة والتي لا يمكن حلها حلاً تحليلياً للحصول على كل من قيمتي E, ψ وهما دالة أيجن وقيمة أيجن على التوالي. ولقد سميت هذه الطريقة بطريقة التغيير لأن المبدأ فيها هو البدء في حل المعادلة بافتراض قيمة تقريبية للدالة الموجية ψ ثم التعويض بها في معادلة شرودنجر الموجية وحلها لإيجاد قيمة لقيمة أيجن E ومقارنتها ببعض النتائج المقاسة عملياً لنفس النظام ثم التعويض مرة أخرى بقيمة جديدة للدالة الموجية ψ للحصول على قيمة أقرب إلى E المقاسة عملياً، وبهذا يتم تغيير قيم ψ حتى نحصل على أحسن نتيجة لقيمة أيجن E مقارنة بقيمتها المقاسة عملياً، وهي طريقة قريبة من طرق الصواب والخطأ، ونظراً لأن هذا الأسلوب يأخذ مجهوداً كبيراً فلقد حاول العلماء وضع أسلوب أكثر سهولة في تبني هذه الطريقة المتغيرة ومن هنا نبدأ بمعادلة شرودنجر الموجية ووضعها في الصورة التالية:

$$\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + u\psi = E\psi$$

or

$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + u \right) \psi = E\psi \quad (44)$$

ودعنا نعرف مصطلحاً جديداً اسمه معامل هاملتونيان Hamiltonian operator أو هاملتونيان ونعطيه الحرف H وهو:

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + u \quad (45)$$

وعليه يمكن إعادة كتابة المعادلة (44) على النحو التالي:

$$H\psi = E\psi \quad (46)$$

وهذه صورة عامة لمعادلة شرودنجر الموجية وفيها معامل هاملتونيان له الصفة الرياضية التالية:

$$H\psi \neq \psi H$$

$$E\psi = \psi E$$

بينما يمكن اعتبار

ولكى نستخدم طريقة التغير فإنه يلزم افتراض قيمة الدالة ψ وحيث إن أقرب تصور لذرة الهليوم هي أنها تمثل ذرتين متشابهتين من الهيدروجين وبالتالي يمكن اعتبار ψ على النحو التالي:

$$\psi = e^{-z_1/a_0} e^{-z_2/a_0} \quad (52)$$

وبأخذ هذه القيمة والتعويض بها في المعادلة (معادلة طريقة التغير).

$$E = \frac{\int \psi H \psi dt}{\int \psi^2 dt}$$

فلقد حصل العالم أنصولد Unsöld عام ١٩٢٧ على حل هذه المعادلة وأوجد قيمة $E = -74.81 \text{ ev}$ ، ولكنها قيمة بعيدة نسبياً عن تلك القيمة المقاسة عملياً ($E = 78.98 \text{ ev}$) والتي ذكرت سابقاً.

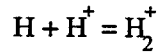
وحيث استخدم العالم كلنر Kellner نفس قيمة ψ السابقة (معادلة 52) ولكنه افترض أن قيمة z متغيرة وليست 2. وحيث استخدم z بقيمة 1.6875 أمكنه الحصول على قيمة $E = 77.47$ إلكترون فولت وهي أحسن نسبياً من التي سبق الحصول عليها بافتراض أن $z = 2$.

وهذا يفيد أنه حين نأخذ قيمة $z = 1.69$ بمعنى أن هناك احتمالاً أن أحد الإلكترونات في ذرة الهليوم يحجب الإلكترون الثاني عن النواة نسبياً؛ ولذلك يقلل من الشحنة الموجبة الفاعلة.

وفي محاولة أخرى عام ١٩٣٠ بواسطة العالم هيليراس Hylleraas حصل على قيمة $E = -78.99$ إلكترون فولت حين استخدم دالة موجية ψ مكونة من حوالي ١٤ حداً.

٢- أيون جزيء الهيدروجين The Hydrogen molecule Ion

يتكون هذا النظام من بروتونين وإلكترون واحد ويمكن تشبيهه على أنه يتكون من ذرة هيدروجين وأيون هيدروجين على النحو التالي:



وتفيد قياسات الامتصاص الطيفي أن طاقة ارتباط binding energy لهذا الأيون في حالتها العادية هي: $E = -2.791$ إلكترون فولت حين تكون المسافة بين كل من

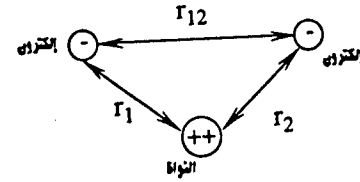
وفيما يلي سوف نأخذ بعض الأمثلة السهلة والتي ثبت فيها أهمية طريقة التغير في حل معادلة شرودنجر الموجية. وهذه الأمثلة هي:

- ١- ذرة الهليوم The Helium Atom
- ٢- أيون جزيء الهيدروجين The Hydrogen molecule Ion
- ٣- جزيء الهيدروجين The Hydrogen molecule

أمثلة على تطبيقات طريقة التغير:

١- ذرة الهليوم The Helium Atom

تعد ذرة الهليوم من الأمثلة الجيدة لتطبيق طريقة التغير عند حساب طاقتها في المستوى العادي ground state. وحيث إن قيمة هذه الطاقة معروفة من القياسات العملية على أنها - ٧٨, ٩٨ إلكترون فولت. وعند تطبيق معادلة شرودنجر الموجية على هذا النظام الذي يتكون من نواة شحنتها $z = 2$ ويدور حولها إلكترونان والتي يمكن تمثيلها على النحو التالي:



ويمكن حساب هاملتونيان H من المعادلة:

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + u \quad (49)$$

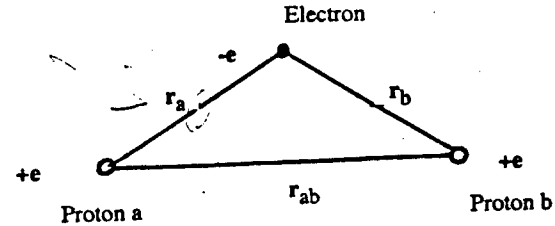
وحيث إن طاقة وضع هذا النظام u هو:

$$u = \frac{-2e^2}{r_1} - \frac{-2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (50)$$

فإن H يمكن الحصول عليه من المعادلة التالية:

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \left(\frac{-2e^2}{r_1} - \frac{-2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \quad (51)$$

ذرة الهيدروجين وأيون الهيدروجين مساوية $r_0 = 1.058 \text{ \AA}$ ويمكن تصور هذا النظام على النحو التالي:



ومن هذا التصور يتضح أن قيمة طاقة وضع النظام هو:

$$u = -\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \quad (53)$$

ومنه يمكن الحصول على هاملتونيان H على النحو التالي:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + u$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + \left(-\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right) \quad (54)$$

حيث m كتلة الإلكترون، ∇^2 تمثل الأبعاد الخاصة به. وبالتعويض في معادلة شرودنجر الموجية العامة $H\psi = E\psi$ نحصل على ما يلي:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right) \psi = E\psi \quad (55)$$

حيث ψ هي الدالة الموجية للإلكترون، E هي طاقة النظام الكلية.

ويمكن فصل متغيرات المعادلة (55) والحل لإيجاد كل من ψ و E، ولكن بدلالة قيم r_{ab} . وعند حلها وجد أن E قيمتها -16.389 eV عندما تكون قيمة r_{ab} تساوي 1.058 \AA . وقيمة E هذه تمثل طاقة كافية لفصل الأيون H^+ إلى ٢ بروتون وواحد إلكترون، ولكي نحول E إلى حالة مرجعية إلى ذرة هيدروجين H وبروتون H^+ فإن طاقة تأين ذرة الهيدروجين يجب أن تضاف إلى قيمة E وبالتالي تصبح الطاقة المطلوبة هي:

وبالرغم من هذا التوافق الجيد بين التصور النظري والنتائج العملية إلا أن المعادلات الناتجة منها أكثر تعقيدا بكثير لتوضح لنا ما هي طبيعة القوى المسببة للروابط. ولذلك فربما يكون من المفيد أن نعود مرة أخرى إلى استخدام الطريقة التقريبية السابقة الذكر «طريقة التخيير» في حل معادلة شرودنجر الموجية لهذا النظام. وعند تطبيقها على جزيء H^+ باعتبار التصور السابق وهي أن جزيء أيون الهيدروجين يتكون من ذرة هيدروجين وأيون هيدروجين موجب فإن النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى عدم وجود ربط عند جميع المسافات. وكذلك حين تم استخدام قيمة ψ على أنها:

$$\psi = \psi_a - \psi_b$$

حيث ψ_a هي دالة موجية خاصة بالأوربتال 1S لذرة الهيدروجين التي فيها الإلكترون يدور حول النواة a، بينما ψ_b تمثل دالة موجية خاصة بالأوربتال 1S لذرة الهيدروجين التي فيها الإلكترون يدور حول النواة b، وهي للأسف تعتبر قوة طاردة، ولذلك لا يحدث ارتباط أو تكوين رابطة. ولكن وجد أنه ليحدث ربط في هذا الجزيء فإن أحسن وضع لقيمة ψ يمكن أن يكون على النحو التالي:

$$\psi = \psi_a + \psi_b \quad (56)$$

وبالتعويض عن كل من قيمة ψ من المعادلة (56) وقيمة H من المعادلة (54) في معادلة طريقة التخيير فإننا نحصل على قيمة الطاقة E كدالة مع r_{ab} معطيا أقل قيمة للمسافة r_{ab} مساوية 1.32 \AA وطاقة 15.36 eV . وعليه تكون قيمة E' مساوية -1.76 eV .

ولكن للأسف فإن كل من E' ، r_{ab} لا يتوافقان جيدا مع ما تم الحصول عليه عمليا مينا أن اختيارنا لقيمة ψ من المعادلة (56) أبسط بكثير مما يجب أن يكون عليه الحال الفعلي، إلا أنها أوضحت طبيعة الرباط والترابط في الجزيء H^+ .

٣- جزيء الهيدروجين The Hydrogen molecule

يتكون هذا الجزيء من بروتونين وإلكترونين وأن أقل طاقة في حالتها العادية من نتائج قياسات طيفية هي: $E' = -4745 \text{ eV}$ وعند مسافة بين النواتين قيمتها $r_0 = 0.740 \text{ \AA}$. ويمكن تمثيل هذا النظام على الوضع التالي:

بالإلكترون (2). ويمكن التعبير عن الدالة الموجية التي تمثل النواة a والإلكترون (1) بالقيمة $\psi_a(1)$. والدالة الموجية التي تمثل النواة b والإلكترون (2) بالقيمة $\psi_b(2)$ والدالة الموجية التي تمثل الذرتين بالقيمة $\psi_a(1)\psi_b(2)$. وهناك احتمال بتأثر كل من الإلكترونات بالنواة الأخرى والعكس صحيح، ويمثل هذا الوضع دالة موجية قيمتها $\psi_a(1)\psi_b(2)$.

ولقد افترض كل من العالمين هتلر ولندن أنه عند اقتراب الذرتين من بعضهما البعض فإن هناك دالة عامة للجزيء تسمى ψ_{VB} تعطى بالمعادلة:

$$\psi_{VB} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (60)$$

وبالتعويض عن قيمة ψ_{VB} في معادلة شرودنجر الموجية فإنه يتضح تجاوبها مع هذه القيمة معطية ترابطاً بين الذرتين لتكوين الجزيء.

وكما حدث في حالة الجزيء المتأين H_2^+ فإن الترابط بين ذرتي الهيدروجين لتكوين جزيء الهيدروجين H_2 يحدث نتيجة الطاقة الناجمة من تبادل الإلكترونات بين الذرتين وأن كثافة الشحنة الإلكترونية في الفراغ تتشرب بينهما. وقد وجد أن قيمة الطاقة عند الحالة العادية هي: $E = -3.14 \text{ eV}$ بينما قيمة r_0 هي: $r_0 = 0.869 \text{ \AA}$. وهما أكبر من القيم المقاسة عملياً.

٢- طريقة الأوربتال الجزيئي Molecular Orbital Method:

أول من قدم هذه الطريقة هم العلماء هُند وموليكان وهيكِل، Hund, Hukel, Mulliken، وفي هذه الطريقة يعتبر العلماء أن الإلكترون في جزيء الهيدروجين لا يخص النواة بعينها بينما يخص كل النويات الموجودة. وعليه فإن الدالة الموجية الكلية سوف تكون حاصل الدوال الموجية للإلكترونات المشاركة في الروابط داخل هذا الجزيء.

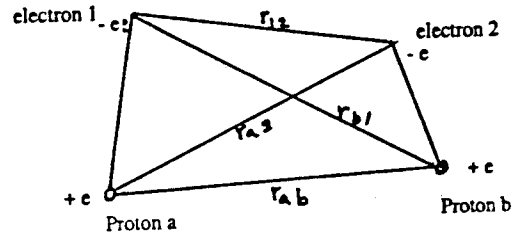
والدالة الموجية للإلكترون (1) هي ψ_1 :

$$\psi_1 = \psi_a(1) + \psi_b(1) \quad (61)$$

وهذه الدالة لهذا الإلكترون تسمى الأوربتال الجزيئي molecular Orbital، وعليه فإنها تتكون من أوربتالات ذرية.

وبنفس الطريقة نحصل على الدالة الموجية للإلكترون (2) وهي ψ_2 .

$$\psi_2 = \psi_a(2) + \psi_b(2) \quad (62)$$



ويمكن التعبير عن طاقة وضع جزيء الهيدروجين على النحو التالي:

$$u = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{a_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \quad (57)$$

وأن هاملتونيان H لهذا النظام هو:

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + u \quad (58)$$

حيث m هي كتلة الإلكترون، ∇_1^2 ، ∇_2^2 تمثلان أبعاد الإلكترون (1) والإلكترون (2) على التوالي. وعليه تكون معادلة شرودنجر الموجية هي:

$$H\psi = E\psi$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + u \right] \psi = E\psi \quad (59)$$

وتمثل ψ الدالة الموجية الكلية للإلكترونات في هذا الجزيء، كما تمثل E طاقة البروتونات والإلكترونات المفصولة عن بعضها البعض.

وعلينا الآن حل المعادلة (59) في الحالة العادية للجزيء مع افتراض أن الدالة ψ تتكون من خليط أوربتالات 1S ذرتي هيدروجين.

وتوجد طريقتان للتعبير عن ψ لهذا النظام ومعروفتان بالأسماء التالية:

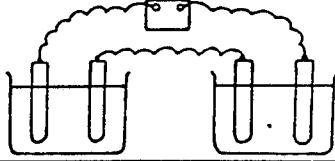
١- طريقة الرابطة التكافؤية Valence bond method:

أول من قدم هذه الطريقة عام 1927م هما العالمان هتلر ولندن Heitler and London وفي أحيان كثيرة تسمى طريقة هتلر - لندن. وفيها يعتبران جزيء الهيدروجين ذات قيم كبيرة من r_{ab} حيث يتكون الجزيء من ذرتي هيدروجين عاديتين كل بها بروتون واحد وإلكترون واحد. وإذا اعتبرنا النواة a مرتبطة بالإلكترون (1) والنواة b مرتبطة

الباب السابع عشر

الديناميكا الحرارية الإحصائية

Statistical Thermodynamics



يتكون النظام المرئي أو الكبير macroscopic من مكونات كثيرة مجهرية أى متناهية الصغر تعرف باسم microscopic، ومن أمثلة المكونات المجهرية ما نعرفه من ذرات وجزيئات وأيونات وما شابهها. ولقد سبق لنا أن درسنا فى باب الديناميكا الحرارية - والمقصود بها الديناميكا الحرارية الكلاسيكية - أنها تختص بالأنظمة الكبيرة المرئية أى الماكروسكوبية macroscopic وهى تحدد خواص اتزان هذه الأنظمة وذلك بدلالة بعض المعاملات أو المتغيرات التى تعتمد عليها. على سبيل المثال: طاقة غاز ما تعتمد على درجة الحرارة وعلى الحجم وعدد المولات لهذا الغاز. وإذا ثبتنا بعض المعاملات من هذه المتغيرات فى هذه الأنظمة فإنه يمكن تحديد وقياس خصائص هذا الغاز أو هذا النظام ولكنها تتغير مباشرة فور تغيير هذه الثوابت. ومن دراستنا لباب الديناميكا الحرارية فإنه يمكن القول أن معرفة خواص الأنظمة الكبيرة ممكنة بواسطة قياسات عامة ومعروفة مثل الوزن، الحجم، الضغط، درجة الحرارة، التركيز، وهكذا.

ولكننا نؤكد أننا لم نتطرق أو حتى فى استطاعتنا أن نتعرف على طبيعة أو تركيب أو طاقة المكونات الصغيرة غير المرئية لهذه الأنظمة.

ومن الطبيعي كذلك أن تكون الخواص الديناميكية الحرارية متعلقة بطريقة أو بأخرى بالمكونات الدقيقة لهذه الأنظمة، وعليه يمكن الربط بين خصائص المكونات هذه والخواص التى تم الحصول عليها بالنسبة للأنظمة المرئية الكبيرة.

وهذا الباب الذى نحن بصدد دراسته هو بالضبط محاولة لتحديد الخواص المتعلقة بالمكونات الدقيقة وربطها بالخواص الديناميكية الحرارية للأنظمة المرئية.

وتكون قيمة Ψ_{MO} الكلية هى:

$$\begin{aligned}\Psi_{MO} &= \Psi_1 \Psi_2 \\ &= [\Psi_a(1) + \Psi_b(1)] [\Psi_a(2) + \Psi_b(2)]\end{aligned}\quad (63)$$

وباستخدام هذه الدالة فى معادلة التغير نحصل على E' قيمتها $E' = -2.68 \text{ eV}$ وقيمة T_0 تساوى 0.850 A° عند الحالة العادية للجزيء.

ويتضح من النتائج أنها لا تتوافق جيداً مع القياسات العملية بل إن توافقها أقل منه فى حالة نظرية طريقة الرابطة التكافؤية وكلتا الطريقتين الرابطة التكافؤية وطريقة الأوربتال الجزيئية يمكن تطويرها لتعطى دوال موجية أكثر توافقاً مع النتائج العملية. ويمكن مقارنتهما ببعض وذلك على النحو التالى:

$$\begin{aligned}\Psi_{MO} &= \Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_a(2) \Psi_b(1) \\ &+ \Psi_a(1) \Psi_a(2) + \Psi_b(1) \Psi_b(2) \dots\end{aligned}\quad (64)$$

وحيث إن الحد الأول والثانى يمثلان Ψ_{VB} ، عليه فإن:

$$\Psi_{MO} = \Psi_{VB} + \Psi_a(1) \Psi_b(2) + \Psi_b(1) \Psi_a(2) \dots\quad (65)$$

ومنه يتضح أن Ψ_{MO} تضيف إلى Ψ_{VB} الحدين الأخيرين فى المعادلة الأخيرة (65). وهذا الحدان يمثلان وضعاً فيه كل من الإلكترونين إما يتبعان للنواة (a) أو النواة (b) أى الاحتمالات التركيبية التالية $H_a^+ H_b^-$ ، $H_b^+ H_a^-$ ، ويسمى هذان الحدان المشاركة الأيونية فى الدالة الموجية.

ونظراً لأن Ψ_{VB} يعطى نتائج أحسن منها فى حالة Ψ_{MO} فهذا يفيد بأن احتمالية تأين جزيء الهيدروجين ضعيفة أى أن الجزيء يعطى روابط غير أيونية أو روابط تساهمية Covalent bonds.

ومن هذا يتضح أن القياسات العملية تساعد فى اختيار أنسب الطرق أو الفروض فى حالة وضع قيمة للدالة الموجية، ومنه يمكن كذلك التعرف على أنواع الروابط فى الجزيئات تحت الدراسة.

احتمالية الديناميكا الحرارية لنظام ما:

$$W' = \frac{1 \times 2 \times 3 \times 4 \times 5 \times 6}{(1)(1 \times 2)(1 \times 2 \times 3)} = 60$$

والقيمة W' تعرف باسم احتمالية الديناميكا الحرارية Thermodynamic probability. وفي هذا النظام يكون من جسيمات يمكن تمييزها بعضها عن بعض. وعودة إلى معادلة تعريف W' بدلالة $n_0, n_1, n_2, \dots, n_n$ فإنه في حالة أخذ لوغاريتم الطرفين فلإننا نحصل على ما يلي:

$$\ln W' = \ln N! - [\ln n_0! + \ln n_1! + \ln n_2! + \dots + \ln n_n!]$$

$$= \ln N! - \sum \ln n_i!$$

وعندما تكون قيمة N كبيرة جداً، وتعاود مثلاً عدد أفوجادرو من الجسيمات، فإن $\ln N!$ يمكن اختصارها طبقاً لمعادلة «شترلنج» التي تنص على أن:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

وتحت هذه الظروف فإن قيم n_i هي كذلك كبيرة ويمكن تطبيق نفس المعادلة السابقة عليها لتصبح:

$$\sum \ln n_i! = \sum n_i! \ln n_i - \sum n_i$$

$$= \sum n_i \ln n_i - N$$

وبالتعويض عن كل من $\sum \ln n_i!$ و $\ln N!$ من المعادلتين الأخيرتين في المعادلة التي تسبقهما نحصل على ما يلي:

$$\ln W' = N \ln N - N - \sum n_i \ln n_i + N$$

$$= N \ln N - \sum n_i \ln n_i$$

التوزيع الأكبر احتمالاً:

من الطبيعي أنه بالرغم من إمكانية حدوث كافة الاحتمالات التي طُرحت عليه إلا أنه من وجهة نظر الديناميكا الحرارية الإحصائية عموماً ومن وجهة نظر الميكانيكا الإحصائية خصوصاً، فإن هناك أحد هذه التوزيعات الممكنة التي يكون أكثرها احتمالاً وإمكانية. ولكي نحصل على هذا الترتيب أو التوزيع فإنه رياضياً، يجب أن يكون عنصر من عناصر النهايات العظمى متوافقاً إلا وهو $\delta \ln W'$ يساوى صفراً. وتطبيق القاعدة أو هذا الشرط نحصل على ما يلي:

تصور نظام يتكون من N جسيمات متشابهة ويمكن تمييزها، بعضها عن بعض، ومثال ذلك جزيئات غاز ما عند درجة حرارة T وموجودة في حجم V ولها طاقة كلية E ، وفي هذا النظام فإنه ليس بالضرورة أن تكون كل الجسيمات لها نفس القيمة من متوسط الطاقة $\frac{E}{N}$.

وإذا اعتبرنا أن كل جسيم في النظام سوف يكون له مستوى طاقة مسموح بها، فإن توزيعاً للجزيئات في هذه المستويات سوف يأخذ مكانه بحيث يكون على سبيل المثال n_0 جسيمات تشغل المستوى الطاقى ϵ_0 وعدد آخر n_1 من الجسيمات، سوف تشغل مستوى الطاقة ϵ_1 ومهما كانت هذه التوزيعات فإن من الضروري أن يكون إجمالي عدد هذه الجسيمات هو نفس العدد الكلي الأصلي N وعليه فإن:

$$N = \sum n_i$$

وبنفس المنطق فإن الطاقة الكلية لها ستكون على النحو التالي:

$$E = \sum n_i \epsilon_i$$

ويتضح لنا أن هناك طرقاً عديدة يمكن توزيع الجسيمات بها على مستويات الطاقة وتحقق المعادلتين السابقتين من بقاء الكتلة وبقاء الطاقة. ونحن بصدد التعرف على كيفية حساب عدد هذه الاحتمالات من التوزيع. والمشكلة هنا تماثل كيفية توزيع عدد إجمالي من الكور N على مجموعة n من الصناديق بحيث يحتوى أحد الصناديق على n_0 من الكور وصندوق آخر على n_1 من الكور... وهكذا. والحل الرياضي لهذه المشكلة معروف ويحسب على النحو التالي:

$$W' = \frac{N!}{n_0! n_1! \dots n_n!}$$

حيث W' يمثل العدد المحتمل للتوزيعات أو التوزيعات، وأن $N!$ هو مضروب العدد N ويمثله رياضياً $(1 \times 2 \times 3 \times 4 \times \dots \times N)$ ، ونفس الشيء ينطبق على مضروب n_0 ، مضروب n_1 ... حتى مضروب n_n .

وإذا أخذنا مثلاً يكون فيه قيمة N هي 6 بينما قيم $n_0 = 1$ ، $n_1 = 2$ ، $n_2 = 3$ ، فإن W' تصبح كما يلي:

or

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum e^{-\epsilon_i/kT}}$$

ولكى تكون المعادلة الاخيرة معبرة عن حقيقة النظام ولا يحدث تكرار في مستويات الطاقة عند توزيع الجزيئات المختلفة عليها فإنه يلزم إدخال معامل جديد يعرف باسم الوزن الإحصائي g_i ، وعليه تصبح المعادلة الاخيرة على النحو التالي:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

Boltzmann -
distribution law

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{Q}$$

أو

حيث Q هي:

$$Q = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

وتعرف باسم الدالة المجزأة للنظام Partition function.

وتعرف المعادلة $\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{Q}$ بقانون بولتزمان للتوزيع Boltzmann distribution law وهو يعطى عند أى درجة حرارة T الجزء من إجمالي عدد الجسيمات أو الجزيئات فى النظام الموجود فى حالة الاتزان العظمى والتي لها طاقة ϵ_i . وعليه فإن قانون بولتزمان للتوزيع يعطى التوزيع الاكبر احتمالاً لجسيمات نظام على كافة مستويات الطاقة المسموح بها.

الدالة المجزأة Q The partition function

إن النسبة بين عدد الجسيمات أو الجزيئات n_i فى مستوى طاقة ϵ_i مقارنة بالعدد n_0 فى مستوى طاقة ϵ_0 يمكن معرفته بتطبيق قانون بولتزمان للتوزيع كما يلى:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{g_0 e^{-\epsilon_0/kT}} = \frac{g_i}{g_0} e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)/kT}$$

$$\delta \ln W' = \delta \sum n_i \ln n_i = 0$$

$$\sum (1 + \ln n_i) \delta n_i = 0$$

أو

وفى نفس الوقت فإن شرطى ثبات وعدم فناء كل من الكتلة والطاقة متوافران بمعنى أن:

$$\sum \delta n_i = 0$$

$$\text{and } \sum \epsilon_i \delta n_i = 0$$

وبضرب المعادلتين الاخيرتين بمعاملين غير محددين مثل α' ، β ، وإضافتهما إلى المعادلة الاساسية السابقة والتي حدد فيها شرط النهاية العظمى للتوزيع فإننا نحصل على ما يلى:

$$\sum (\ln n_i + 1 + \alpha' + \beta \epsilon_i) \delta n_i = 0$$

$$\sum (\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta n_i = 0$$

أو

$$1 + \alpha' = \alpha$$

ولتحقيق المعادلة الاخيرة فإنه يجب أن يتم ما يلى:

$$\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

$$\text{and } n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$$

وحيث إن:

$$N = \sum n_i$$

$$N = e^{-\alpha} \sum e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum e^{-\beta \epsilon_i}}$$

وعند أخذ نظام الغاز المثالى ونطبق عليه ما سبق فإنه يمكن الوصول إلى ما يلى:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

حيث k هو ثابت بولتزمان

وعليه فإننا نحصل على المعادلة النهائية التالية:

$$n_i = \frac{N e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum e^{-\epsilon_i/kT}}$$

ويتضح من المناقشات السابقة أن المحور الرئيسى فى الديناميكا الحرارية الإحصائية هو حساب دالة التجزئة أو الدالة المجزأة Q ومشتقاتها الأولى والثانية، حيث يمكن منها حساب كافة الدوال الديناميكية الحرارية الهامة، والتي سبق حسابها من الديناميكا الحرارية الكلاسيكية.

أنظمة من جسيمات لا تعتمد على غيرها:

سوف نستعرض فيما يلى الأنظمة التى لا يحدث بين جسيماتها أية تفاعلات أو التحامات، ولذلك فإن طاقتها الكلية هى حاصل جمع طاقات جسيماتها الفردية. ومن بين الأنظمة التى تتوافر فيها هذه الشروط هى الغازات المثالية وبالتالي فإن أية قوانين أو معادلات سوف يتم استنباطها ستكون متوافقة ومطبقة على الغازات المثالية. وجدير بالذكر أن طاقة الغازات المثالية لا تعتمد على أى من الضغط أو الحجم بينما تعتمد فقط على كل من درجة حرارة هذه الغازات وكميتها. كما أننا سنتناول فيما هو آت عددا من الجسيمات يساوى عدد أفوجادرو N حتى يكون معطيا فى النهاية قيما خاصة بما يعادل واحد جزىء جرامى (مول) من الغاز.

طاقة النظام The Energy of a system

إذا افترضنا أن E تمثل الطاقة الكلية لنظام ما وأن E_0 هى طاقته فى الحالة العادية غير المثارة وعليه فإن:

$$E - E_0 = \sum n_i \epsilon_i$$

حيث n_i هى عدد الجسيمات الموجودة فى مستوى الطاقة ϵ_i مقارنة بمستوى الطاقة عند الحالة العادية، وأن الجمع يأخذ فى الاعتبار جميع مستويات الطاقة الموجودة والممكنة.

ومن المعادلات المستنبطة سابقا فإن n_i يعبر عنها بالمعادلة التالية:

$$n_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

وبالتعويض عن قيمة n_i من هذه المعادلة فى المعادلة السابقة لها نحصل على ما يلى:

$$\begin{aligned} E - E_0 &= \frac{N}{Q} \sum g_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT} \\ &= \frac{NkT}{Q} \sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{kT} \right) e^{-\epsilon_i/kT} \\ &= NkT \left(\frac{Q'}{Q} \right) \end{aligned}$$

ومن أجل تبسيط العملية الحسابية فإنه يمكن اعتبار $\epsilon_0 = 0$ = صفر وأخذ كافة قيم ϵ_i مقارنة بالنسبة للمستوى ϵ_0 ، وعليه فإن:

$$n_i = \frac{n_0}{g_0} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

وللحصول على قيمة N بدلالة المعادلة الأخيرة طبقا للمعادلة $N = \sum n_i$

$$N = \frac{n_0}{g_0} g_0 + \frac{n_0}{g_0} g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + \frac{n_0}{g_0} g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

$$= \frac{n_0}{g_0} (g_0 + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + \dots)$$

$$N = \frac{n_0}{g_0} \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$= \frac{n_0}{g_0} Q$$

وطبقا لما سنراه فإنه يمكن التعبير عن الخواص الديناميكية الحرارية لاي نظام بدلالة Q ومشتقاتها Q' ، Q'' حيث: $Q' = (\delta \ln Q / \delta T)_\gamma$ ، $Q'' = (\delta^2 \ln Q / \delta T^2)_\gamma$.

والتي يمكن الحصول عليهما من المعادلات التالية:

$$(\delta \ln Q / \delta T)_\gamma = \frac{1}{T} (Q'/Q)$$

and

$$(\delta^2 \ln Q / \delta T^2)_\gamma = \frac{1}{T^2} [(Q''/Q) - (Q'/Q)^2 - 2 \left(\frac{\phi}{Q} \right)]$$

حيث إن:

$$Q' = \sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{kT} \right) e^{-\epsilon_i/kT}$$

and

$$Q'' = \sum g_i \left(\frac{\epsilon_i}{kT} \right)^2 e^{-\epsilon_i/kT}$$

ويحساب كل من Q، Q'، Q'' يمكن حساب باقى الدوال الديناميكية الحرارية مثل G، A، H، E وغيرها.

ولقد سبق أن أوجدنا العلاقة:

$$(Q'/Q) = T (\delta \ln Q / \delta T)_\gamma$$

$$E - E_0 = RT^2 \left(\frac{\delta \ln Q}{\delta T} \right)_\gamma$$

حيث R هو ثابت الغازات ويساوي kN.

وهذه المعادلة الأخيرة تعطي قيمة الطاقة الكلية للنظام بدلالة Q ودرجة الحرارة، وكلاهما يمكن حسابه أو قياسه وبالتالي من السهولة تحديد قيمة E للنظام تحت الدراسة أو ΔE وهو الفرق بين قيمتها عند أى مستوى والمستوى العادى للطاقة.

فصل الدالة المجزأة Partition Function

إن طاقة النظام الذى يحتوى على جسيمات لا تتفاعل فيما بينها تساوى حاصل جمع الطاقة الحركية (الانتقالية) والطاقة الدورانية، والطاقة الاهتزازية والطاقة الإلكترونية، وذلك على النحو التالى:

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e$$

حيث:

Translational energy	=	الطاقة الانتقالية	E_t
Rotational energy	=	الطاقة الدورانية	E_r
Vibrational energy	=	الطاقة الاهتزازية	E_v
Electronic energy	=	الطاقة الإلكترونية	E_e

وإذا استخدمنا المعادلة التى استنبطناها سابقا:

$$E - E_0 = RT^2 (\delta \ln Q_t / \delta T)_\gamma$$

فإننا نحصل على المعادلات التالية:

$$E_t - E_{0(t)} = RT^2 (\delta \ln Q_t / \delta T)_\gamma$$

$$E_r - E_{0(r)} = RT^2 (\delta \ln Q_r / \delta T)_\gamma$$

$$E_v - E_{0(v)} = RT^2 (\delta \ln Q_v / \delta T)_\gamma$$

$$E_e - E_{0(e)} = RT^2 (\delta \ln Q_e / \delta T)_\gamma$$

حيث Q_e, Q_v, Q_r, Q_t هى الدوال المجزأة لكل من الانتقالية والدورانية والاهتزازية والإلكترونية على التوالى.

$$E_0 + RT^2 (\delta \ln Q / \delta T)_\gamma = \{E_{0(t)} + E_{0(r)} + E_{0(v)} + E_{0(e)}\}$$

$$+ RT^2 [(\delta \ln Q / \delta T)_\gamma + (\delta \ln Q_r / \delta T)_\gamma + (\delta \ln Q_v / \delta T)_\gamma$$

$$+ (\delta \ln Q_e / \delta T)_\gamma]$$

$$= E_0 + RT^2 \left[\frac{\delta \ln (Q_t Q_r Q_v Q_e)}{\delta T} \right]_\gamma$$

ومنه يتضح أن:

$$Q = Q_t Q_r Q_v Q_e$$

وهذه المعادلة تنص على أن Q لى نظام يمكن تقسيمها إلى مكوناتها الانتقالية والدورانية والاهتزازية والإلكترونية والتي يمكن منها تعيين قيم الخواص الديناميكية الحرارية المختلفة.

وفيما يلى سوف نحاول حساب كل من هذه الدوال على حدة.

الدالة المجزأة الانتقالية The partition Function for translation

من المعروف من حسابات كيمياء الكم فى جسيم فى صندوق أنها تمثل حركة انتقالية خالصة، وقد وجد أن طاقة هذا الجسيم الانتقالية داخل صندوق أبعاده a, b, c هى ϵ_t وتحدد بالمعادلة التالية:

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

حيث m هى كتلة هذا الجسيم، h هو ثابت بلانك n_x, n_y, n_z هى ثوابت كم فى الاتجاهات z, y, x على التوالى. وإذا اعتبرنا أن قيمة ϵ_t تساوى الوحدة فإن قيمة Q_t كدالة مجزأة انتقالية تعطى من المعادلة التالية:

$$Q_t = \sum e^{-\epsilon_t / kT}$$

$$= \sum \exp \left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_x^2}{a^2} \right) \right] \exp \left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_y^2}{b^2} \right) \right]$$

$$\exp \left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_z^2}{c^2} \right) \right]$$

وإذا أخذنا فى الاعتبار أن الحركة فى الاتجاه السينى فقط فإن Q_x سوف تعطى من

المعادلة التالية:

$$Q_x = \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \cdot V + \frac{3}{2} \ln T$$

ومن يتضح أن:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_x}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{T}\right)$$

وحيث إن الافتراض الأصلي عند استنباط المعادلات هو اعتبار الطاقة عند المستوى الأدنى E_0 تساوى صفراً، وبالتعويض في المعادلة:

$$E_i - E_{0(i)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_x}{\partial T}\right)_V$$

عن قيمة $\left(\frac{\partial \ln Q_x}{\partial T}\right)_V$ بالقيمة $\frac{3}{2} \frac{1}{T}$ نحصل على ما يلي:

$$E_i = \frac{3}{2} RT$$

وحيث إن:

$$H = E_i + RT$$

$$H = 5/2 RT$$

ومن هاتين القيمتين يمكن حساب كل من C_p , C_v كما يلي:

$$C_v = \left(\frac{\partial E_i}{\partial T}\right) = 3/2 R$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_V = 5/2 R$$

وكذلك يمكن حساب الأنتروبي الانتقالى طبقاً للمعادلة التالية:

$$S_i = S_{0(i)} + \int_0^T \frac{C_{v(i)}}{T} \cdot dT$$

حيث $S_{0(i)}$ هي الأنتروبي الانتقالى عند درجة حرارة $T = 0$ صفراً، ويتفاضل المعادلة التالية بالنسبة إلى T عند ثبات V :

$$E_i - E_{0(i)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T}\right)_V$$

فإننا نحصل على $C_{v(i)}$ على النحو التالي:

$$Q_x = \sum_{n_x=0}^{n_x=\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_x^2}{a^2}\right) \right]$$

ونظراً لأن مستويات الطاقة متقاربة من بعضها البعض فإنه يمكن استبدال حاصل الجمع Σ بواسطة التكامل وبذلك تكون قيمة Q_x هي:

$$Q_x = \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_x^2}{a^2}\right) \right] dn_x$$

$$= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} a$$

وبنفس الأسلوب يمكن الحصول على كل من Q_y , Q_z وبعدها نحصل على قيمة Q وهي حاصل ضرب كل من $Q_x \cdot Q_y \cdot Q_z$ وتصبح كالآتي:

$$Q = Q_x Q_y Q_z$$

$$= \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3} abc$$

$$\therefore Q = \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$$

حيث حجم الإناء الحاوي لهذه الجسيمات داخل هذا النظام هو حاصل ضرب أبعاده a , b , c ممثلة x , y , z .

ويتضح من المعادلة النهائية أن: $Q_i = Q$ تحسب طبقاً للمعادلة نفسها:

$$Q_i = \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$$

حساب الدوال الديناميكية الحرارية الانتقالية

The Thermodynamic Functions for Translation:

المعادلة الأخيرة تمثل قيمة الدالة الجزئية الانتقالية Q_i وهي:

$$Q_i = \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$$

ويأخذ اللوغاريتم لطرفي هذه المعادلة نحصل على ما يلي:

$$\ln Q_i = \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V$$

والآن نكون قد نمجنا في حساب قيم كل من الدوال الديناميكية الحرارية الانتقالية S_i, T_i, E_i وبالتالي يمكن الحصول على كل من طاقة هلمهولتز A_i ، والطاقة الحرة لجيبس G_i ، وذلك من المعادلات المعروفة:

$$A_i = E_i - TS_i$$

$$G_i = H_i - TS_i$$

وبالتالي تكون قيم G_i, A_i على النحو التالي:

$$\frac{A_i}{T} = -R \left[\frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln V \right] + \left[\frac{3}{2} R - C_1 \right]$$

$$\frac{G_i}{T} = -R \left[\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T + \ln P \right] + \left[\frac{5}{2} R - C_2 \right]$$

الغازات أحادية الذرة Monatomic Gases

عند تطبيق القوانين السابقة على أنظمة ديناميكية حرارية مثل الغازات أحادية الذرة مثل النيون، الأرجون، والكربون وغيرها نجد أن لها أهمية خاصة حيث إن أغلب هذه الغازات عند ظروف معتدلة من درجة الحرارة والضغط تكون ذات خواص انتقالية فقط، وبالتالي فإن تطبيق معادلات الديناميكا الحرارية الانتقالية من خلال حساب الدالة الجزئية الانتقالية يكون بمثابة اختبار لمدى صحة هذه المعادلات، وخاصة بعد مقارنة النتائج المحسوبة بتلك المقاسة عمليا.

ولكن يجب الأخذ في الاعتبار أنه عند تغيير الظروف من المعتدلة إلى غير المعتدلة مثل ارتفاع درجات الحرارة فإن الوضع يختلف حيث تحدث إثارة إلكترونية ويجب أخذها في الاعتبار عند إجراء الحسابات للطاقة الانتقالية على سبيل المثال، أو عند حساب الأنتروبي الانتقالي لهذه الغازات أو المواد. ويوضح جدول (1-17) نتائج حسابات وقياسات الأنتروبي الانتقالي لبعض الغازات أحادية الذرة، أو المقارنة بين الحسابات من تلك المعطاة عاليه وتلك المحسوبة من القانون الثالث للديناميكا الحرارية الكلاسيكية إن صح هذا التعبير. والنتائج بين الطريقتين تفيد بمدى تقاربهما مما يدل على التطابق الجيد في الطريقتين.

$$C_{v(i)} = \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_v \right]$$

ومنها نحصل على S_i كالآتي:

$$S_i = S_{o(i)} + \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_v \right] dT$$

ويحل هذه المعادلة بالتجزئة نحصل على ما يلي:

$$S_i = S_{o(i)} + RT \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_v + R \ln Q_i - R \ln Q_{o(i)}$$

حيث $Q_{o(i)}$ هي قيمة Q_i عند $T = 0$ ويمكن الوصول إلى النتيجة:

$$S_{o(i)} = R \ln Q_{o(i)} - R \ln N + R$$

ومنها تكون S_i كالآتي:

$$S_{(i)} = RT \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_v + R \ln \left(\frac{Q_i}{N} \right) + R$$

وأخيراً بالتعويض المناسب نحصل على S_i على النحو التالي:

$$S_{(i)} = R \left[\frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln V \right] + C_1$$

حيث إن:

$$C_1 = R \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right) - \frac{5}{2} \ln N \right]$$

$$= -11.073 \text{ cal degree}^{-1}$$

وحيث إن $mN = M$ وهو الوزن الجزيئي للغاز تحت الدراسة ويمكن الحصول على قيمة S_i بدلالة الضغط بدلا من الحجم باعتبار أنه في الغازات المثالية $V = RT/P$ ومنه فإن S_i تكون:

$$S_i = R \left[\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P \right] + C_2$$

حيث C_2 هي:

$$C_2 = C_1 + R \ln R$$

$$= 2.315 \text{ cal degree}^{-1}$$

ولكن $R \ln Q_{o(i)} = S_{o(i)}$ وعليه فإن:

$$S_i = R \ln Q_i + RT \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_v$$

وباعتبار $PV = \text{صفرا}$ فإن:

$$G_i = A_i = E_i - TS_i$$

وبالتالى فإن:

$$G_i - E_i = -RT \ln Q_i$$

وحيث إن دوال الديناميكا الحرارية الدورانية أو الاهتزازية أو الإلكترونية لا تعتمد على الضغط فإن المعادلات المذكورة أعلاه تمثل الحالة القياسية. ولنبدأ تطبيقها على الحالات المختلفة.

الدورانية Rotation:

الطاقة الدورانية لجزء ما تعتمد على ما يسمى بالعدد الكمي الدوراني J كما أن الثابت g_i الدوراني يعطى بالعلاقة:

$$g_i = (2J + 1)$$

ومن ثم فإن الدالة الجزئية الدورانية تعطى من العلاقة:

$$Q_r = \sum (2J + 1) e^{-E_r/kT}$$

وبدون أى افتراضات أو تبسيطات فإن Q_r يمكن الحصول عليها من الطيف الدوراني للجزء. وبعد الحصول على Q_r يمكن الحصول على كل من Q''_r و Q'_r وبالتالي يصبح الحصول على معاملات الديناميكا الحرارية يسيرا من خلال المعادلات التى سبق استعمالها فى الحالة الانتقالية.

وبالرغم من دقة هذه الطريقة إلا أنها مطولة ومملة حيث إن للحصول على قيمة Q''_r و Q'_r و Q_r لجزء أول أكسيد الكربون عند 25°C فإنه يلزم التعرف على ما يعادل أربعين عددا لعمل هذه الحسابات.

جدول (١٧-١) الانتروبي الانتقالي لبعض الغازات أحادية الذرة عند 25°C

الغاز	S° (cal mole ⁻¹ deg ⁻¹) القانون الثالث للديناميكا الحرارية	الديناميكا الحرارية الإحصائية
النيون	٢٥,٠١	٢٤,٩٥
الأرجون	٢٦,٩٥	٢٦,٩٩
الكريبتون	٢٩,١٧	٢٩,٢٠

دوال الديناميكا الحرارية الدورانية، الاهتزازية والإلكترونية.

Thermodynamic Functions for Rotation, Vibration and Electronic Excitation:

إذا افترضنا أن Q_i تمثل الدالة الجزئية الدورانية، الاهتزازية أو الإلكترونية فإن الطاقة المقابلة لكل من هذه الحالات تكون على النحو التالى:

$$E_i - E_{o(i)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_v$$

$$C_{v(i)} = \frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_v \right]$$

وعليه فإن:

$$= RT \left[2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_v + T \left(\frac{\partial^2 \ln Q_i}{\partial T^2} \right)_v \right]$$

حيث إن الانتقالية هى التى تساهم فى الضغط، وأن $PV = \text{صفرا}$ ، وعليه فإن:

$$H_i = E_i$$

and

$$C_{p(i)} = C_{v(i)}$$

ويمكن حساب الانتروبي S_i تبعاً للمعادلة التالية:

$$S_i = S_{o(i)} + RT \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_v + R \ln Q_i + R \ln Q_{o(i)}$$

$$Q_r = \frac{1}{\partial\alpha} \left(1 + \frac{\alpha}{3} + \frac{\alpha^2}{15} \right)$$

وهذه المعادلة تعطي نتائج مرضية حتى قيمة α تساوى 0.3 ويمكن تطبيق بعض المعادلات السابقة على حالات بعينها، فإذا أخذنا على سبيل المثال غاز أول أكسيد الكربون عند 25°C أى عند ظروف عادية حيث يكون الأنتروبي S° هو حاصل جمع الأنتروبي الانتقالى والأنتروبي الدورانى:

$$S^\circ = S_i^\circ + S_r^\circ$$

وبحساب S_i° فإنها 35.93 وحدة أنتروبي، وكذلك يمكن حساب $Q_r = 112.89$ ،
 $Q_r = 112.66$. وبالتالي يمكن حساب S_r° :

$$\begin{aligned} S_r^\circ &= R [\ln Q_r + Q_r/Q] \\ &= 1.987 \left[\ln 112.89 + \frac{112.66}{112.89} \right] \\ &= 11.38 \text{ eu mole}^{-1} \end{aligned}$$

وعليه تكون قيمة S° هى:

$$S^\circ = 11.38 + 35.93 = 47.31 \text{ eu mole}^{-1} \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

ويمكن حساب Q_r مباشرة من المعادلة:

$$\begin{aligned} Q_r &= 8\pi^2 I k T / \sigma h^2 \\ I &= \sigma, \quad 14.49 \times 10^{-40} \text{ g/cm}^2 = I \quad \text{باعتبار} \\ \text{ومنه تكون قيمة } Q_r &= 107.27 \text{ ومنها يتم حساب } S_r^\circ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_r^\circ &= R [\ln Q_r + 1] \\ &= 1.987 [\ln 107.27 + 1] \\ &= 11.28 \text{ eu mole}^{-1} \end{aligned}$$

ومنه $S^\circ = 35.93 + 11.28 = 47.21$ وحدة أنتروبي لكل مول وهما نتيجة واحدة تقريبا.

وفى حالة الجزيئات ثنائية الذرة فإن أسهل أسلوب هو تمثيلها بما يعرف بال rigid rotator الدوران الصلب والذي تكون فيه قيمة ϵ_r هى:

$$\epsilon_r = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I} \right) J(J+1)$$

وبالتعويض عن هذه القيمة فى معادلة Q_r نحصل على ما يلى:

$$Q_r = \sum (2J+1) e^{-\alpha J(J+1)}$$

$$\alpha = h^2 / 8\pi^2 I k T$$

حيث:

وأن I هو moment of inertia عزم الدفع الذاتى.

وإذا افترضنا أن مستويات الطاقة الدورانية قريبة من بعضها البعض، وهذه حقيقة وبخاصة عندما تكون قيمة α أقل أو تساوى 0.01 وبذلك يمكن استبدال الـ \sum بالتكامل وتكون قيمة Q_r هى:

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \int_0^\infty (2J+1) e^{-\alpha J(J+1)} dJ$$

حيث إن σ تمثل معامل التماثل Symmetry وقيمته 2 فى حالات مثل Cl_2, O_2 بينما تساوى قيمته واحد فى حالات غير متماثلة مثل CO, HCl وتصبح Q_r هى:

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{1}{\partial\alpha} \\ &= \frac{8\pi^2 I k T}{\partial h^2} \end{aligned}$$

وعليه يكون:

$$\ln Q_r = \ln \left(\frac{8\pi^2 I k}{\partial h^2} \right) + \ln T$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q_r}{\partial T^2} \right)_v = -\frac{1}{T^2}$$

وعندما تكون قيمة α أكبر من 0.01 فإن Q_r تعطى من المعادلة:

وبالتالى يمكن عمل جميع الحسابات الخاصة بالديناميكا الحرارية الاهتزازية لاي نظام.

الدالة المجزأة الإلكترونية The electronic Partition Function

توضح المعادلة التالية قيمة الدالة المجزأة الإلكترونية لجزء ما أو ذرة ما:

$$Q_e = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

حيث تمثل ϵ_e الطاقة الإلكترونية مقارنة بنفس الطاقة عند الحالة العادية وعند درجات حرارة عادية فإن أغلب الذرات والجزيئات تكون موجودة فى الحالة الأساسية ground state وعليه تكون قيمة $\epsilon_e = 0$ وقيمة Q_e مساوية g_0 :

$$\epsilon_0 = 0 \quad \text{and} \quad Q_e = g_0$$

ولكن ليست هذه هي الحالة فى جميع الأحوال وعندما يجب حساب كل من Q_e ، Q'_e ، Q''_e كالمعتاد لإمكانية حساب الدوال الديناميكية الحرارية على غرار ما حدث سابقاً مع الدوال الديناميكية الحرارية الانتقالية باستخدام الدالة المجزأة الانتقالية ومشتقاتها.

الحسابات الإحصائية لثابت اتزان تفاعل ما

Statistical Calculation of Equilibrium Constant:

دوال الديناميكا الحرارية الانتقالية تحسب من المعادلات التالية:

$$\begin{aligned} G_i^\ddagger &= H_i^\ddagger - TS_i^\ddagger \\ &= E_i^\ddagger + RT - TS_i^\ddagger \end{aligned}$$

وأخذاً فى الاعتبار أن E_i^\ddagger ، S_i^\ddagger يمكن حسابهما من المعادلتين التاليتين التى سبق الإشارة إليهما:

$$\begin{aligned} E_i^\ddagger &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i^\ddagger}{\partial T} \right)_v \\ S_i^\ddagger &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i^\ddagger}{\partial T} \right)_v + R \ln (Q_i^\ddagger/N) + R \end{aligned}$$

فإنه يمكن الحصول على قيمة G_i^\ddagger على النحو التالى:

$$\begin{aligned} G_i^\ddagger &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i^\ddagger}{\partial T} \right)_v + RT - RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i^\ddagger}{\partial T} \right)_v \\ &\quad - RT \ln (Q_i^\ddagger/N) - RT \end{aligned}$$

الاهتزازية Vibration

من المعروف أن أى جزيء ثنائى الذرية له اهتزازية واحدة وبالتالي فإن له ترددا اهتزازيا γ_0 واحد. وإذا أخذنا البندول الهزاز على أنه يمثل الحالة الاهتزازية للجزء فإن الطاقة الاهتزازية يمكن معرفتها من نتائج حسابات كيمياء الكم لهذا النظام والمعطاة من المعادلة:

$$\begin{aligned} \epsilon'_\gamma &= \left(\gamma + \frac{1}{2} \right) h\gamma_0 \\ &= \frac{1}{2} h\gamma_0 + \gamma h\gamma_0 \\ &= \epsilon_{0(\gamma)} + \epsilon_\gamma \end{aligned}$$

حيث $\frac{1}{2} h\gamma_0 = \epsilon_{0(\gamma)}$ وتعرف هذه القيمة بطاقة نقطة الصفر للبندول Zero point energy - ومنه يتضح أن:

$$\epsilon_{(\gamma)} = \gamma h\gamma_0$$

هى طاقة البندول بالمقارنة إلى الحالة العادية غير المثارة. وفى هذه الحالة كذلك فإن قيمة الثابت g_γ هو الوحدة. وعليه فإن الدالة المجزأة الاهتزازية هى:

$$Q_\gamma = \sum e^{-\gamma h\gamma_0/kT}$$

وإذا اعتبرنا أن: $u = h\gamma_0/kT$ فإن حل المعادلة السابقة يكون:

$$Q_\gamma = \frac{1}{1 - e^{-u}}$$

ويعمل التفاعل اللازم فى المعادلة الأخيرة بالنسبة لكل من الحرارة عند ثبوت الحجم فإننا نحصل على ما يلى:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_\gamma}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{u}{e^u - 1} \right)$$

and

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q_\gamma}{\partial T^2} \right)_v = \frac{1}{T^2} \left[\frac{u^2 e^u}{(e^u - 1)^2} - \frac{2u}{e^u - 1} \right]$$

حيث ΔE_o° هي التغير في الطاقة القياسية للتفاعل عند درجة حرارة الصفر المطلق $T=0$ ، ولكن نظراً لأن:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_p$$

حيث K_p يمثل ثابت اتزان التفاعل المذكور عليه فإن:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta E_o^\circ}{RT} + \ln \frac{(Q_c/N)^c (Q_d/N)^d}{(Q_a/N)^a (Q_b/N)^b}$$

وبذلك يمكن حساب قيمة K_p وهو ثابت اتزان هذا التفاعل من قيم الدوال الجزئية الكلية لكل مادة (غاز) داخل في التفاعل أو غاز ناتج عن التفاعل.

$$G_i^\circ = -RT \ln (Q_i/N)$$

حيث G_i° هي الدالة الجزئية الانتقالية القياسية، أي عند ضغط واحد جو.

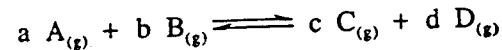
والآن وقد وصلنا إلى المحطة الأخيرة من حسابات الدالة الجزئية سواء الانتقالية، الدورانية أو الاهتزازية وأخيراً الإلكترونية فإنه يمكن حساب قيمتها الإجمالية G° لغاز مثالي على النحو التالي:

$$\begin{aligned} G^\circ &= G_i^\circ + G_r^\circ + G_v^\circ + G_e^\circ \\ &= -RT \ln (Q_i/N) + E_{o(r)}^\circ - RT \ln Q_e^\circ + E_{o(r)}^\circ \\ &\quad - RT \ln Q_v^\circ + E_{o(e)}^\circ - RT \ln Q_e^\circ \\ &= (E_{o(r)}^\circ + E_{o(r)}^\circ + E_{o(e)}^\circ) - RT \ln \left(\frac{Q_i Q_r Q_v Q_e}{N} \right) \\ &= E_o^\circ - RT \ln (Q/N) \end{aligned}$$

حيث E_o° هي الطاقة الكلية عند الحالة العادية لغاز، G° هي الدالة الجزئية الكلية له.

ويمكن استعمال المعادلة الأخيرة في إيجاد علاقة بين ثابت اتزان تفاعل ما والدالة الجزئية الكلية للمواد الداخلة والناتجة من هذا التفاعل.

إذا افترضنا على سبيل المثال أن لدينا اتزاناً على النحو التالي:



وباستخدام قيمة G° للمول الواحد فإنه يمكن حساب ΔG° للتفاعل المكتوب عليه ويكون:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= [(c E_{oC}^\circ + d E_{oD}^\circ) - (a E_{oA}^\circ + b E_{oB}^\circ)] \\ &\quad - RT \ln \frac{(Q_C/N)^c (Q_D/N)^d}{(Q_A/N)^a (Q_B/N)^b} \\ &= \Delta E_o^\circ - RT \ln \frac{(Q_C/N)^c (Q_D/N)^d}{(Q_A/N)^a (Q_B/N)^b} \end{aligned}$$