

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

" المقدمة "

لا يخفي علي أحد ما أن للكيمياء الفيزيائية أهمية بالغة في حياتنا الراهنة وذلك علي الصعيدين : الأكاديمي والتطبيقي ، كما أنها تشكل القاعدة المشتركة بين الكيمياء والفيزياء ، ولا سيما أنها تدرس العلاقة المشتركة بين الظواهر الكيميائية والفيزيائية مستخدمة في ذلك الوسائل التجريبية والنظرية لهذين العلمين

ولقد نشر أول كتاب جامعي في الكيمياء الفيزيائية عام ١٨٦٥ " خاركوف " بروسيا . كما قام العالم " أوستفالد " بإلقاء أول محاضراته في الكيمياء الفيزيائية لأول مرة في جامعة " لاينبرج " عام ١٨٨٠ ، ثم أسس بمساعدة " فانت هوف " ، وأرهنوس " أول قسم للكيمياء الفيزيائية في جامعات العالم عام ١٨٨٧ ، وأصدر هذا القسم بعد ذلك أول نشرة علمية دورية في الكيمياء الفيزيائية .

هذا وتمتاز الكيمياء الفيزيائية بالشمولية كعلم يجمع بين الكيمياء الغير عضوية والكيمياء العضوية ، ومن ثم يصعب جمعه في كتاب واحد يحيط بموضوعاته إحاطة تامة .

ولقد قمت بتأليف هذا الكتاب " أسس الكيمياء الفيزيائية " تمشياً مع السياسة العربية في تعريب العلوم ، بحيث يتناول كل من : النظرية الحركية للغازات ، والديناميكا الحرارية ، والكيمياء الحرارية ، والكيمياء الحركية ، والكيمياء الضوئية ، والكيمياء الغروية ، وكيمياء الحفز ، والكيمياء الكهربائية ، وكيمياء

السطوح ، وكيمياء المحاليل . هذا وقد إستخدم في ذلك الوحدات الدولية في جميع
الأمثلة المحلولة .

وأخيراً أرجو أن أكون قد وفقت في عرض هذا الكتاب عرضاً يتناسب
والفائدة المرجوة منه إسهاماً مني في التيسير علي طلابي الأعزاء الدارسين
والباحثين ، وزملائي الأفاضل . والله ولي التوفيق .

المؤلف

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

الباب الأول النظرية الحركية للغات

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الباب الأول

النظرية الحركية الجزيئية للغازات

The Kinetic – Molecular Gas Theory

مقدمة:-

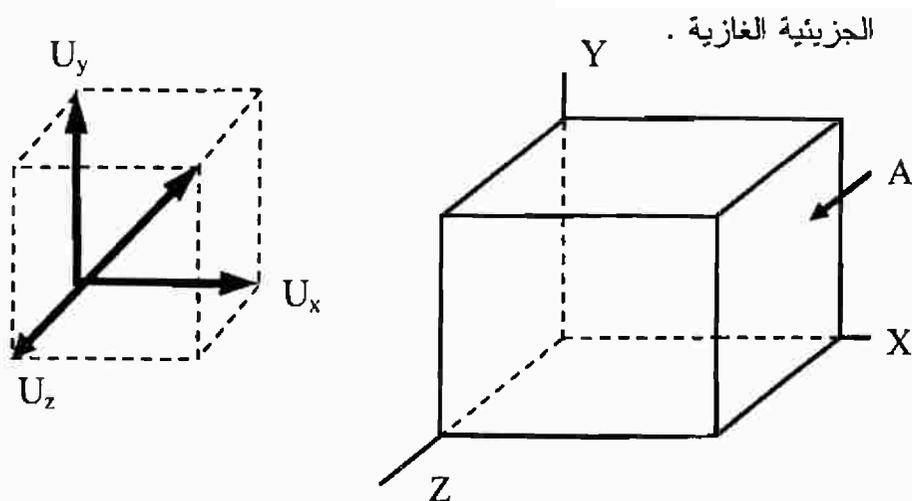
يمكن فهم القوانين الغازية والتعرف علي خصائص الغازات من خلال النظرية الحركية الجزيئية . ويعتبر الغاز وفق هذا النموذج مؤلفاً من عدد كبير من الدقائق الصغيرة التي تسمى بالجزيئات (Molecules) والجزيئات الغازية تكون قادرة علي الحركة في جميع الاتجاهات وتصطم مع بعضها وبجدران الوعاء الذي يحتويها . والنظرية الحركية الجزيئية الغازية جاءت بالفكرة الجزيئية للغازات . ونتيجة لتطبيق هذه النظرية تولدت معلومات إضافية أخرى تخص سلوك الجزيئات . وقد ساعدت أعمال العلماء من أمثال بولتزمان (Bo'tizmann) وماكسويل (Maxwell) وكلازيوس (Clausius) علي تكريس النظرية الجزيئية الحركية الغازية وتطورها .

ويمكن تلخيص النظرية الحركية الجزيئية للغازات كما يلي :-

- 1- يتألف أي غاز من عدد كبير من الدقائق ، أو الجزيئات ، وتكون الجزيئات صغيرة قياساً بالمسافات التي تفصل بينها وقياساً بحجم الوعاء الذي يحتوي الجزيئات .
- 2- تكون جزيئات الغاز في حالة حركة عشوائية مستقرة .
- 3- تصطم جزيئات الغاز ببعضها البعض وبجدران الوعاء الذي يحتويها وتكون الإصطدامات الجزيئية عادة مرنة (Elastic) حيث لا تفقد الجزيئات طاقتها الانتقالية من جراء الإصطدامات .

ضغط الغاز

سيقتصر هذا الموضوع علي التعبير عن ضغط غاز بدلاً له نموذج الحركية



نتصور وعاء مكعب طول ضلعه l يحتوي على n من جزيئات غاز بكتلة m لكل جزيئة والواقع أن افتراض الوعاء المكعب الشكل ليس أمراً ضرورياً ولكنه يسهل المعالجات الرياضية لبلوغ الغاية المرجوة . بفرض أن سرعة جزيئة الغاز i الموجودة في الوعاء هي U_i وبحيث يمكن تحليل هذه السرعة إلى مركباتها الأساسية U_{xi} ، U_{yi} ، U_{zi} التي تكون متعامدة مع بعضها البعض ومتجهة بموازاة الأضلاع الثلاثة المتعامدة للوعاء المكعب . يكون مربع سرعة الجزيئة i كما في -

$$U_i^2 = U_{xi}^2 + U_{yi}^2 + U_{zi}^2$$

وسيتم التركيز في معالجتنا الرياضية على السرعة U_{xi} التي تمثل مركبة السرعة U_i باتجاه المحور X . انه نتيجة للسرعة U_{xi} فان الجزيئة i ستصطدم مع وجه الوعاء الذي يكون عمودياً على الاتجاه X ، ثم لا تثبت أن ترتد الجزيئة وتصطدم بعد ذلك بالوجه المقابل للوعاء . أن ضغط الغاز وفق نموذج الحركة الجزيئية ينجم عن الاصطدامات الجزيئية للغاز مع الأوجه الداخلية للوعاء . والجزيئة المصطدمة بالوجه تسلط قوة f عليه . وبما أن القوة هي حاصل ضرب معدل تغيير كمية الحركة في عدد اصطدامات الجزيئة الواحدة في الثانية الواحدة مع الوجه A حيث

$$mu_{xi} - (-mu_{xi}) = 2mu_{xi} \quad \text{يعبر المقدار}$$

عن معدل تغيير كمية الحركة الناجم عن الاصطدام الواحد باعتبار mu_{xi} كمية الحركة الجزيئة i بعد الارتداد عن الوجه . ولما كان عدد الاصطدامات التي

تحديثها الجزئية i مع الوجه في الثانية الواحدة هو : $\frac{m u_{xi}}{2 \ell}$

باعتبار أن الجزيئة تقطع مسافة 2ℓ في كل اصطدام مع الوجه A . تكون القوة الناجمة عن اصطدامات الجزيئة i مع الوجه A في الثانية الواحدة هي :-

$$f = (2m u_{xi}) (u_{xi} / 2 \ell)$$

$$f = \frac{m u_{xi}^2}{\ell} \quad (1)$$

ويكون الضغط P_i الناجم عن هذه القوة المسلطة على الوجه A والذي تبلغ مساحته ℓ^2 أي :-

$$P_i = \frac{m_i U_{xi}^2}{(\ell)(\ell^2)} = \frac{m_i U_{xi}^2}{\ell^3} \quad (2)$$

وعليه يكون الضغط الكلي $P_{tot.}$ الناجم عن n' من الجزيئات :

$$P_{tot.} = P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots + P_n$$

$$P_{tot.} = \frac{m_1 u_{x1}^2 + m_1 u_{x2}^2 + \dots + m_i u_{xi}^2 + \dots + m_n u_{xn}^2}{\ell^3}$$

$$P_{tot.} = \sum_{i=1}^{n'} \frac{m_i u_{xi}^2}{\ell^3} = \frac{m}{\ell^3} \sum_{i=1}^{n'} U_{xi}^2 \quad (3)$$

وبما ان تعريف معدل السرعة باتجاه x هو : $\overline{U_x^2}$

$$\overline{U_x^2} = \sum_{i=1}^{n'} U_{xi}^2$$

ويكون الضغط الكلي $P_{tot.}$ كما في :-

$$P_{tot.} = \frac{m n'}{\ell^3} \overline{U_x^2} \quad (4)$$

ولما كان بالإمكان التعبير عن معدل ربع السرعة بدلاً له مكوناته في الاتجاهات x , y , z فان

$$\begin{aligned} U_{1}^2 &= U_{x1}^2 + U_{y1}^2 + U_{z1}^2 \\ U_{2}^2 &= U_{x2}^2 + U_{y2}^2 + U_{z2}^2 \\ &\vdots \\ U_{n}^2 &= U_{xn}^2 + U_{yn}^2 + U_{zn}^2 \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^{n} U_i^2 = \sum U_{xi}^2 + \sum U_{yi}^2 + \sum U_{zi}^2$$

$$\overline{U^2} = \overline{U_x^2} + \overline{U_y^2} + \overline{U_z^2} \quad \text{وبالقسمة علي } n \text{ نحصل علي} \quad (5)$$

ونظراً لكون حركة الجزيئات عشوائية فانه يمكن كتابة :

$$\overline{U_x^2} = \overline{U_y^2} = \overline{U_z^2} = \frac{1}{3} \overline{U^2}$$

وبإدخال هذه العلاقة في المعادلة (4) نحصل علي :

$$P_{tot.} = \frac{n \cdot m \overline{u^2}}{3\ell^3} \quad (6)$$

وباعتبار ℓ^3 مساوياً لحجم الوعاء V تصبح العلاقة كما في :-

$$P_{tot.} = \frac{n \cdot m \overline{u^2}}{3V} \quad (7)$$

وأن :

$$P_{tot.V} = \frac{1}{3} n \cdot m \overline{u^2} \quad (8)$$

السرعة الجزيئية ، الطاقة الحركية ودرجة الحرارة :-

يعبر عن معدل الطاقة الحركية الجزيئية (E) بدلاً له معدل مربع السرعة

الجزيئية $\overline{U^2}$ وفق المعادلة -

$$E = \frac{1}{2} m \overline{u^2} \quad (9)$$

والآن يمكن كتابة المعادلة (8) بالشكل التالي -

$$PV = \frac{2}{3} n' \left(\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \right) \quad (10)$$

وبالتعويض عن المقدار المحصور بين القوسين في المعادلة (10) عما يساويه من المعادلة (9) نحصل علي

$$PV = \frac{2}{3} n' E \quad (11)$$

ولما كان عدد أفوجادرو (N) من الجزيئات يرتبط بعدد المولات (n) وعدد الجزيئات n' بالعلاقة

$$n' = nN \quad (12)$$

وبإدخال هذه العلاقة في المعادلة (11) نحصل علي -

$$PV = \frac{2}{3} n (N E) \quad (13)$$

والمقدار NE يعبر عن الطاقة الحركية لمول واحد من الجزيئات ويرمز له \bar{E} ، وبذلك تكون :

$$PV = \frac{2}{3} n (\bar{E}) \quad (14)$$

ويرتبط المقدار PV (من القانون العام للغازات) بثبات الغاز R ودرجة الحرارة

$$PV = nRT \quad \text{المطلقة T كما في :}$$

وبذلك تصبح المعادلة (14) كما في :-

$$(\bar{E}) = \frac{2}{3} RT \quad (15)$$

وتدل هذه النتيجة علي أن معدل الطاقة الحركية الانتقالية (\bar{E}) لعدد أفوجادرو من الجزيئات الغازية يساوي $\frac{2}{3} RT$

ويمكن الإستفادة من المعادلتين (14) و (15) في اشتقاق قانوني بويل وشارل ويمكن كذلك تطبيق المعادلة (14) في درجة حرارة وضغط ثابتين علي غازين للتوصل إلي أن الحجم المتساوية للغازين تحتوي علي نفس العدد من الجزيئات أو المولات . ويتفق هذا الاستنتاج مع فرض أفوجادرو . أما قانون دالتون للضغط الجزيئية فان بالامكان استخلاصه من الفرض الاساسي للنظرية الجزيئية الحركية الذي يقضي بعدم حصول تفاعل بين جزيئات الغاز و بان الجزيئات نفسها لا تشغل حجماً محسوساً قياساً بحجم الوعاء الذي يحتوي علي الجزيئات وذلك بغرض التوصل إلي أن (أي غاز في مزيج غازي لا يتأثر بوجود الغازات الأخرى معه في المزيج ، ويكون لكل غاز عندئذ نفس الضغط كما لو كان يشغل حجم الوعاء بمفرده) .

بعض القيم العددية للطاقة الحركية والسرعة الجزيئية :

تبلغ قيمة ثابت الغاز (R) 8.314 جول للمول الواحد (J mole⁻¹)
وعليه تكون قيمة $\frac{3}{2} RT$ في درجة 25 مئوية :-

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} (8.314) (298)$$

$$= 3710 \text{ J mole}^{-1}$$

وهذا المقدار يمثل مساهمة الحركة الانتقالية في طاقة الغاز المثالي بهذه الدرجة .
ويمكن حساب معدل الطاقة الحركية لجزيئة الغاز باستخدام العلاقة :-

$$\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$$

ويمثل المقدار R/N ثابت الغاز للجزيئة الواحدة ، ويسمى ثابت بولتزمان

(Boltzmann constant) ويرمز له بـ K ، وبهذا تكون

$$\bar{E} = \frac{3}{2} KT$$

والوحدة المستعملة للتعبير عن ثابت بولتزمان هي الجول للدرجة للجزيئة

(J . deg⁻¹ molecule⁻¹) . ونحصل علي قيمة ثابت بولتزمان كما يلي :-

$$K = R/N = \frac{8.314}{6.024 \times 10^{23}} \\ = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J . deg}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$

وبذا يكون معدل الطاقة الحركية لجزيئة الغاز في 25 درجة مئوية :-

$$\bar{E} = \left(\frac{3}{2}\right) (1.3806 \times 10^{-23}) (298) = 6.17 \times 10^{-21} \text{ J}$$

والطاقة الحركية لعدد أفوجادرو من الجزيئات تساوي :-

$$\bar{E} = N \left(\frac{1}{2} m \bar{U}^2 \right) = \frac{1}{2} (Nm) \bar{U}^2$$

$$= \frac{1}{2} M \bar{U}^2 \quad (16)$$

حيث M الوزن الجزيئي الجرامي (Gram Molecular Weight) للغاز

ويربط هذه المعادلة (15 - 1) نحصل علي :-

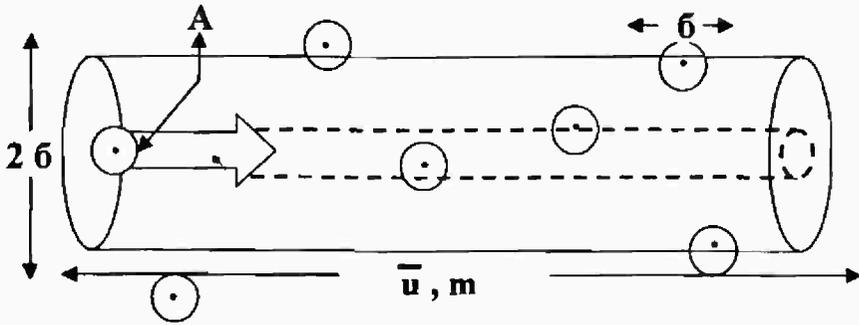
$$\bar{U}^2 = \frac{3RT}{M} \quad (17)$$

$$\sqrt{\bar{U}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (18)$$

ويسمى المقدار $\sqrt{U^2}$ بالجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة اوباختصار
(Root Mean Square Velocity) Rms

معدل المسار الحر ، قطر التصادم وعدد التصادم :-

تعتمد هذه الدراسة علي اعتبار الجزيئة بهيئة كرة غير قابلة للانضغاط ولها قطر محدد يرمز بـ σ ، عند تصور الجزيئة A في الشكل (2) التي تسير بسرعة \bar{U} متر في الثانية في اتجاه معين . نفرض أن الجزيئة A هي وحدها التي تتحرك وان بقية الجزيئات المحيطة بها غير قادرة علي الحركة ، وبحيث تصطدم الجزيئة A خلال ثانية واحدة بجميع الجزيئات التي تقع مراكزها ضمن الاسطوانة الممثلة في الشكل (2) والواقع أن مسار الجزيئة A سيعاني انحرافاً نتيجة اصطدامها بالجزيئات الأخرى لكن هذا الانحراف لا يؤثر علي أسلوب معالجة الموضوع . ويبلغ حجم الاسطوانة التي يكون نصف قطرها بقدر قطر الجزيئة الواحدة $\pi \sigma^2 \bar{U}$. كما ويقدر عدد الجزيئات الموجودة داخل الاسطوانة بـ $\pi \sigma^2 \bar{U} n$ باعتبار n عدد الجزيئات الموجودة في المتر المكعب الواحد من حجم الاسطوانة .



شكل (2)

يعرف معدل المسار الحر Mean Free Path ، ويرمز له بـ L بأنه المسافة التي تقطعها الجزيئة خلال اصطدامين متعاقبين . ويعبر عنه بدلالة حاصل قسمة المسافة الكلية التي تقطعها الجزيئة في الاصطدامات المتعاقبة (وتعتبر مساوية لـ \bar{U}) علي عدد الاصطدامات التي تحدثها مع الجزيئات الأخرى خلال سيرها مسافة \bar{U} ، وهو عدد الجزيئات الموجودة في الاسطوانة البالغ $\pi \sigma^2 \bar{U} n$ أي أن :-

$$L = \frac{\bar{U}}{\pi \sigma^2 \bar{U} n} = \frac{1}{\pi \sigma^2 n} \quad (19)$$

عند اشتقاق المعادلة (19) يفترض أن الجزيئة A هي وحدها المتحركة وان الجزيئات الأخرى التي تصطدم بها تكون في حالة سكون .

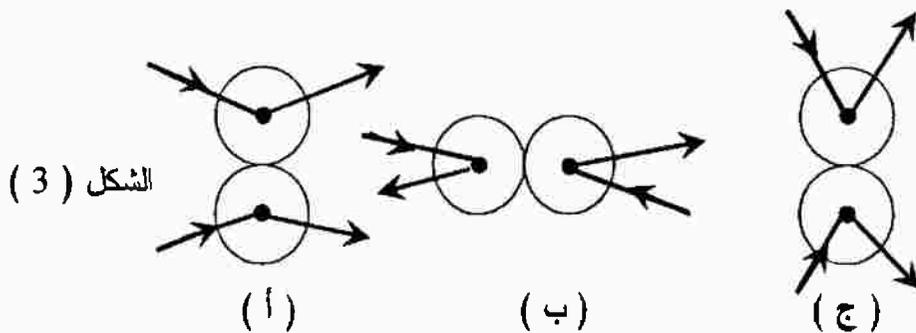
والاصطدامات التي تحدث بين الجزيئات تكون نوعين :

(أ) تصادم الانحراف (Glancing Collision) وتصبح سرعة الجزيئة بعد الاصطدام صغيره قياساً بسرعتها الأصلية \bar{U} قبل الاصطدام .

(ب) التصادم الرأسي (Head on Collision) أو تصادم الرأس بالرأس ، وفيه تكتسب الجزيئة عقب الاصطدام سرعة مضاعفة قدرها $2\bar{U}$. تتضح نوعا الاصطدام في (أ) و (ب) من الشكل (3) . وهناك نوع ثالث من التصادم الذي يعتبر حصيلة نوعي التصادم المذكورين في (أ) و (ب) وهو موضح في (ج) من الشكل (3) . ويكون مسار الجزيئة في هذا النوع بعد التصادم عمودياً علي مسارها

قبل وقوع الاصطدام وتكون سرعة الجزيئة عقب الاصطدام $0\sqrt{2}\bar{U}$ وعلي هذا فان معدل المسار الحر L باستعمال هذه السرعة $(\sqrt{2} \bar{U})$ ادق قياساً بالقيمة التي نحصل عليها عند استخدام السرعة \bar{U} . فالجزيئة A تقطع اذن مسافة \bar{U} متر في الثانية وتكون سرعتها النسبية $\sqrt{2}\bar{U}$ حصيلة سرع الجزيئات المختلفة وبذا يكون

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} \quad (20)$$



أنواع الاصطدامات باعتبار السرعة النسبية $2\bar{U}$

أ - السرعة النسبية = صفر

ب - السرعة النسبية = $2\bar{U}$

ج - السرعة النسبية = $\sqrt{2} 0 \bar{U}$

والملاحظ في هذه المعادلة أن معدل المسار الحر L يعتمد علي عدد الجزيئات المتصادمة n' في المتر المكعب الواحد وعلي قطر الجزيئة σ ، وتقل قيمة L بازدياد σ و n' ، ويطلق علي σ بقطر التصادم (Diameter Collision) كما ويطلق علي عدد الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة الواحدة في الثانية الواحدة بعدد التصادم (Collision Number) ويرمز إليه بـ Z_1 ولما كانت الجزيئة A في الشكل (2) تقطع مسافة $\sqrt{2} 0 \bar{U}$ متراً في الثانية الواحدة بسبب سرعتها البالغة $\sqrt{2} 0 \bar{U}$ فان عدد الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة خلال ثانية واحدة لابد أن يكون بقدر عدد الجزيئات الموجودة في الاسطوانة ، أي أن Z_1 معطي بالعلاقة :-

$$Z_1 = (\sqrt{2} \bar{U}) (\pi \sigma^2) (\bar{n}) \quad (21)$$

ويمهد المقدار Z_1 لحساب عدد الاصطدامات التي تحدث في المتر المكعب الواحد من قبل جميع الجزيئات في الثانية الواحدة لما للمقدار الجديد من أهمية كبيرة في فهم التفاعلات الكيميائية . وسيستمر اطلاق عدد التصادم علي المقدار الجديد ولكن سيرمز له بـ Z_{11} . ولما كان المتر المكعب الواحد من الحجم يحتوي علي n' من الجزيئات وان لكل جزيئة عدد تصادم Z_1 . لذا يكون المجموع الكلي للاصطدامات في الثانية الواحدة في المتر المكعب الواحد مساوياً لـ $Z_1 n'$ $1/2$. وقد ادخل العامل $1/2$ في الحساب لغرض تفادي احتساب الاصطدام الواحد الذي يحدث بين كل جزيئين متشابهين مرتين لذا يكون :-

$$Z_{11} = 1/2 \sqrt{2} \bar{U} \pi \sigma^2 (n')^2 \quad (22)$$

$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \bar{U} \pi \sigma^2 (n)^2 \quad (23)$$

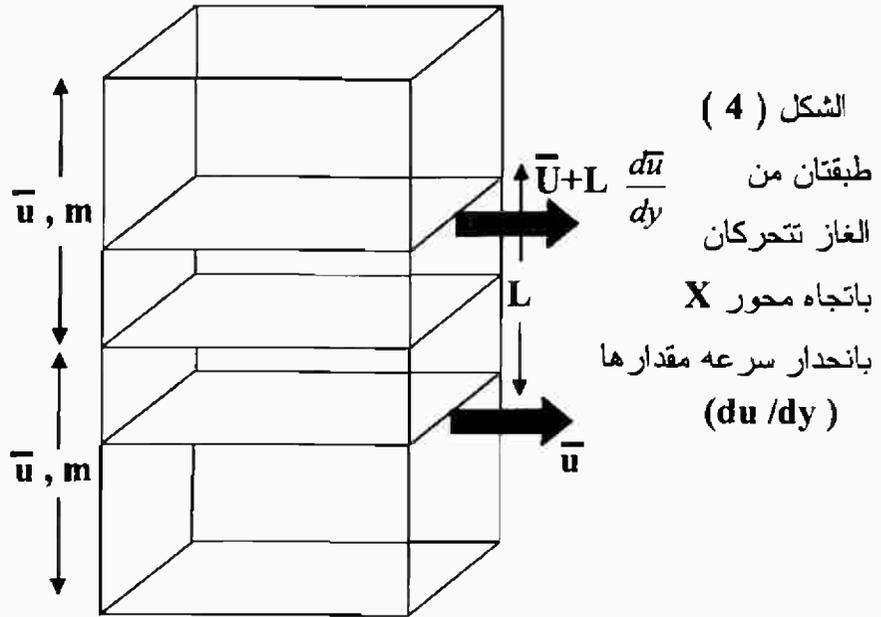
ويلاحظ من المعادلتين (20) و (23) أن كلاً من L و Z_{11} يعتمد علي قطر التصادم σ ويمكن حساب كلاً من L ، Z_1 ، Z_{11} من معرفة قطر التصادم σ باعتبار أن المقادير الأخرى مثل \bar{U} و n قابلة للحساب وهناك طرق مختلفة لحساب قطر التصادم ولعل أهمها وأكثرها شيوعاً الطريقة التي تعتمد علي قياسات اللزوجة الغازية .

النظرية الحركية للزوجة الغازات

ذكر عند وصف نموذج النظرية الجزيئية الحركية للغازات بأن جزيئات الغاز تتمتع بحرية الحركة في جميع الاتجاهات وتفصل بين الجزيئات مسافات كبيرة قياساً بحجوم الجزيئات الغازية نفسها . وهذا التصور يجب الا يعني الفقدان الكامل لقوي اللزوجة في الغازات . فالسوائل الكثيفة تمتلك لزوجة عالية اما السوائل الخفيفة فتكون لزوجتها منخفضة ، والغازات تمتلك نسبياً لزوجة أقل من السوائل .

ويمكن فهم اللزوجة الغازية من خلال تصور طبقتين غازيتين متوازيتين تتحركان في نفس الاتجاه ولكن بسرعتين مختلفتين ، بحيث تكون للجزيئات في احدي الطبقتين سرعه اكبر في اتجاه الحركة قياساً بسرعه الجزيئات في الطبقة الأخرى . وبالنظر لعشوائية حركة الجزيئات الغازية فان بعض الجزيئات من الطبقة السريعة تنتقل الى الطبقة البطيئة مسببة بعض الزيادة في سرعه الطبقة البطيئة . وبالمقابل تنتقل بعض الجزيئات من الطبقة البطيئة الى الطبقة السريعة وتسبب خفضاً نسبياً في سرعه الطبقة السريعة . ويستمر هذا التبادل بين جزيئات الطبقتين ، بل وبين جزيئات الطبقات المختلفة اذا نظر الي الغاز نظرة أشمل من حصر النظر في طبقتين فقط . وسيكون من شأن هذا التبادل تقريب السرع الغازية المختلفة من سرعه موحدة ان تيسر ذلك ، ويكمن دور اللزوجة وتأثيرها في صعوبة حركة طبقة ، أو جزء معين ، من الغاز نسبة الي طبقة أخرى ، أو جزء آخر منه .

ويمكن وصف النظرية الحركية للزوجة الغازية بالاستعانة بالشكل (4) حيث يفترض طبقتين من غاز مساحة كل منها بقدر وحدة السطح وتفصلهما مسافة يقدر معدل المسار الحر (L) للغاز . يتصور أن الغاز يجري في الطبقة السفلي باتجاه محور X بسرعه \bar{U} وبسرعه أكبر تساوي $\bar{U} + \frac{d\bar{u}}{dy}$ في الطبقة العليا وفي



نفس اتجاه حركة جزيئات الطبقة السفلي البطيئة ويفهم من أنحدار السرعة $d\bar{u}/dy$ (Velocity Gradient) أن سرعة الغاز تزداد بمقدار $d\bar{u}$ على ارتفاع dy من الطبقة السفلي ، ويكون هناك تبادل مستمر بين بعض جزيئات الطبقتين بحيث تتغير كمية حركة كل طبقة قليلاً من جراء انتقال الجزيئات اليها من الطبقة الاخرى . ويكون تغير كمية الحركة هذا بالزيادة أو النقصان بحسب اتجاه انتقال الجزيئات . فيكون التغير بالزيادة إذا أنتقلت الجزيئات من الطبقة العليا السريعة الي الطبقة السفلي البطيئة وبالعكس ويمكن القول بصورة عامة ان ثلث الجزيئات الغازية الموجودة في حجم معين لها سرع باتجاه محور X ، والثلث الثاني تكون سرعها باتجاه محور Y بينما تكون سرع الثلث الباقي من الجزيئات باتجاه محور Z وعلي هذا الاساس فان ثلث الجزيئات المتحركة باتجاه محور Y فعالة في تبادل كمية الحركة بين الطبقات الغازية المختلفة ويبلغ مقدار كمية الحركة الذي تضيفه أو تطرحه الجزيئة المنقلة من طبقة الي أخرى :

$$m [L (d\bar{u} / dy)]$$

أي حاصل ضرب كتلة الجزيئة (m) في مقدار التغير في السرعة ($d\bar{u} / dy$) علي مدي البعد الفاصل (L) بين الطبقتين . ويمكن بالتالي حساب القوة التي تناظر هذا التغير في كمية الحركة .

بتصور أن الجزيئات التي تجتاز المقطع الوسطي كما في الشكل (4) في الثانية الواحدة تحمل معها الزيادة أو النقصان في كمية الحركة في اتجاه الانسياب فالجزيئات المنقطة في الثانية الواحدة من خلال المقطع الوسطي هي تلك الموجودة في الحجم الأسفل (أسفل المقطع الوسطي) والتي تمتلك مكونات سرعة في اتجاه محور Y نحو الأعلى أو تلك الجزيئات الموجودة في الحجم الأعلى (أعلى المقطع الوسطي) والتي تمتلك مكونات سرعة باتجاه محور Y نحو الأسفل . وقد جعل بعد كل من الحجمين في الشكل (4) مساوياً لـ \bar{U} بحيث تستطيع جميع الجزيئات الموجودة في أي من الحجمين اجتياز المقطع الوسطي إذا كانت تمتلك مكونات سرعة مناسبة . وإذا كانت هناك n من الجزيئات في المتر المكعب من الحجم فتكون هناك $\frac{1}{6} n \bar{U}$ من الجزيئات التي تحاول مغادرة الحجم الأسفل خلال ثانية واحدة باتجاه الحجم الأعلى وبالمقابل تحاول $\frac{1}{6} n \bar{U}$ من الجزيئات مغادرة الحجم الأعلى خلال نفس الزمن متجه نحو الحجم الأسفل . ويكون التبادل الكلي للجزيئات بين الحجمين بقدر $\frac{1}{3} n \bar{U}$ جزيئة في الثانية الواحدة ويبلغ مقدار التغير في كمية الحركة نتيجة هذا التبادل .

$$\left(\frac{1}{3} n \bar{U} \right) [mL (d\bar{u}/dy)]$$

واستناداً الي قانون نيوتن فإن هذا التغير في كمية الحركة يعبر عن القوة (f) المؤثرة من قبل طبقات الغاز علي بعضها البعض أي :

$$f = \left(\frac{1}{3} n \bar{U} \right) [mL (d\bar{u}/dy)] \quad (24)$$

ولما كانت القوة (f) المؤثرة هذه تتناسب مع معامل اللزوجة (η) وفق العلاقة :

$$f = \eta (d\bar{u}/dy) \quad (25)$$

وبربط المعادلتين (24) و (25) نحصل علي

$$\eta = \frac{1}{3} n \bar{U} mL \quad (26)$$

والاشتقاق الدقيق الذي يأخذ بعين الإعتبار توزيع السرعة الجزيئية يؤدي الي نتيجة

مغايرة قليلاً عما هي مبينة في المعادلة (26) حيث تكون -

$$\eta = \frac{1}{2} n \bar{U} mL \quad (27)$$

وتستعمل هذه المعادلة في ايجاد معدل المسار الحر (L) وذلك من قياسات اللزوجة

الغازية . وبادخال قيمة L من المعادلة (20) في المعادلة (27) نحصل علي :-

$$\eta = \frac{\bar{U} m}{2 \sqrt{2} \pi \sigma^2} \quad (28)$$

وتفيد هذه العلاقة في حساب قطر التصادم (قطر الجزيئة) σ من قياسات اللزوجة η ويمكن استخدام العلاقة :-

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} \quad (29)$$

في حساب معدل السرعة \bar{U} من معرفة الوزن الجزيئي الجرامي (m) ودرجة الحرارة المطلقة T . وبإدخال قيمة \bar{U} من المعادلة (29) في المعادلة (28) فان :

$$\eta = \frac{m}{2 \sqrt{2} \pi \sigma^2} \left(\frac{8 RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (30)$$

ويلاحظ من هذه المعادلة ان اللزوجة الغازية تزداد مع درجة الحرارة المطلقة وتقل مع إزداد M و σ .

التوصيل الحراري :

تعتمد لزوجة أي غاز علي أنتقال كمية الحركة مع موقع تكون فيه كمية الحركة عالية الي آخر يتصف بكمية حركة قليلة ، وتنتقل الحرارة من موقع تكون درجة الحرارة فيه عالية الي آخر تكون فيه درجة الحرارة منخفضة ، أي أن انتقال الحرارة يتم من خلال إنحدار درجة الحرارة (Gradient Temperature) .

يدعي انسياب انسياب الحرارة من موقع الي بالتوصيل الحراري (Thermal Conductivity) . ويعرف التوصيل الحراري بأنه أنسياب الحرارة (q) في وحدة الزمن في وحدة درجة الحرارة من خلال وحدة مساحة المقطع ، أي ان -

$$q = K S (dT / dY) \quad (31)$$

حيث (dT / dY) يعبر عن أنحدار درجة الحرارة ، أو الفرق الحراري dT علي مدّي dY و S تعبر عن مساحة مقطع الانسياب ، فإذا كانت هذه المساحة وحدة

$$q = K (dT / dY) \quad (32)$$

واحدة فان _ ويلاحظ في هذه العلاقة وجود تناسب طردي بين الحرارة المناسبة q وانحدار

درجة الحرارة dT / dY ، إذ كلما زاد انحدار درجة الحرارة ، زادت كمية الحرارة

المناسبة . أما K فإنه ثابت التناسب ، ويدعي معامل التوصيل الحراري ، (أو التوصيل الحراري) ويعبر عنه بوحدات الجول للدرجة الحرارية للمتر في الثانية الواحدة $(JK^{-1} m^{-1} s^{-1})$.

ان القوة المؤثرة (f) علي انسياب جزيئات غاز من موقع الي آخر معطاه بالعلاقة (24) كما في -

$$f = \frac{1}{3} n \bar{U} L m (d\bar{u}/dy) \quad (24)$$

ويمكن الاستعاضة في هذه العلاقة عن $(d\bar{u}/dy)$ بالمقدار (dE/dy) الذي يعبر عن انحدار معدل الطاقة الحركية E للجزيئة ، ولذا تتحول العلاقة التالي

$$f = \frac{1}{3} n \bar{U} L (dE/dy) \quad (33)$$

ويمكن كتابة المقدار (dE/dy) رياضياً كما في :-

$$dE/dy = (dT/dy) (dE/dT) \quad (34)$$

ولما كان :-

$$dE/dy = m C_v \quad (35)$$

حيث m كتلة جزيئة الغاز و C_v سعته الحرارية لذا تصبح المعادلة (33) كما يلي:

$$f = \frac{1}{3} n \bar{U} L m C_v (dT/dy) \quad (36)$$

وباعتبار ان حرارة الانسياب (q) بمثابة القوة المسببة لانسياب علي مدي انحدار

درجة الحرارة ، فانه يصح ربط العلاقتين (32) و (36) معاً -

$$K \left(\frac{dT}{dy} \right) = \frac{1}{3} n \bar{U} L m C_v \left(\frac{dT}{dy} \right) \quad (37)$$

وان :-

$$K = \frac{1}{3} n \bar{U} L m C_v$$

والاشتقاق الرياضي الدقيق للعلاقة (24) تؤدي الي تصحيح قيمة K في المعادلة

الاخيرة الي -

$$K = \frac{1}{2} n \bar{U} L m C_v \quad (38)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع المعادلة (27) فان

$$K = \eta C_v \quad (39)$$

كما يمكن كتابة المعادلة (38) كما يلي :-

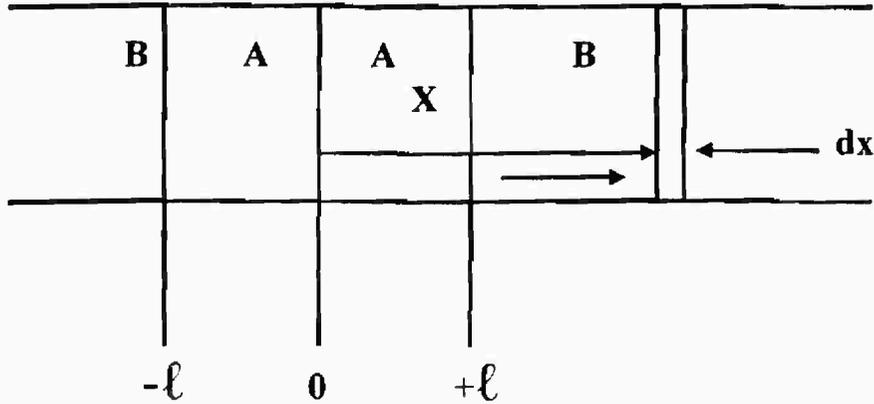
$$K = \frac{1}{2} d \bar{U} L \quad (40)$$

باعتبار d كثافة الغاز في درجة حرارة معينة .

انتشار الغازات

عند تصور غازين مثل A و B عند نفس درجة الحرارة T والضغط P .

بافتراض أن الغاز A قد حصر في منطقة تمتد من $X = -\ell$ الي $X = +\ell$ ،
وان الغاز B يملأ الفضاء المتبقي والمحصور من ما لا نهاية $(-\infty)$ الي $-\ell$ ومن
ما لا نهاية $(+\infty)$ الي $+\ell$



وبافتراض ان الحواجز بين الغازين قد أزيلت في واحد بحيث سمح للغازين بالامتزاج
معاً عن طريق انتشار (Diffusion) أحدهما في الآخر . فالحركات العشوائية
لجزيئات الغاز والاصطدامات المختلفة التي تحدث بين الجزيئات تؤدي بالتالي الي
تحقيق نفس التركيب في الحجم الكلي للغاز . ويتم الامتزاج نتيجة حركة جزيئات الغاز
باتجاهي X الموجب والسالب فقط .

بتصور طبقة رقيقة من الغاز محصورة بين X و $X+dx$ يعتمد علي عدد
جزيئات A و B في وحدة الحجم ووحدة الزمن فيها فقط علي X أي أن $C_A(x, t)$
و $C_B(x, t)$ يعبران عن تركيز جزيئات A و B فيها علي التوالي. يعبر عن جريان
جزيئات A من خلال مستوي عدد X بـ J_A وهو يمثل عدد جزيئات A المناسبة
خلال وحدة المساحة ووحدة الزمن في الاتجاه الموجب ويتناسب مع إنحدار تركيز A

عند X ، أي مع $(\partial C_A / \partial X)$ ولذا فان

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial X} \quad (41)$$

وثابت التناسب D_{AB} يسمى معامل الانتشار (Diffusion Coefficient) وتسمى
العلاقة (41) بقانون فك الاول (Fick's First Law) .

أن العدد الكلي لجزيئات في وحدة الحجم ، عند ثبوت T و P لا يعتمد علي X

لذا يصح كتابة :-

$$\frac{(C_A + C_B)}{\partial X} \frac{\partial C_A}{\partial X} - \frac{\partial C_B}{\partial X} = 0 \quad (42)$$

ويربط العلاقتين معاً نحصل علي -

$$J_A + J_B = 0 \quad (43)$$

ويعبر عن جريان جزيئات B بالمعادلة -

$$J_B = -D_{BA} \frac{\partial C_B}{\partial X} \quad (44)$$

ونستنتج من هذه العلاقات أن -

$$D_{BA} = D_{AB} = D$$

وعلي هذا ، فان للمحلول المشتمل علي مكونين معامل واحد للانتشار هو D .

بتصور حجم له وحدة مساحة المقطع يقع بين X و X+dx . يعبر عن إزداد تركيز A مع الزمن بالعلاقة $\frac{\partial C_A}{\partial t}$. والزيادة في التركيز هذه هي حصيلة الجزيئات المنتشرة الي المنطقة مأخوذاً بعين الاعتبار الجزيئات المنتشرة الي خارج المنطقة ومن ثم قسمة هذه الحصيلة علي الحجم dx أي أن :-

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{dx} [J_A(x) - J_A(x + dx)] \quad (45)$$

وان

$$J_A(x + dx) = J_A(x) + \frac{\partial J_A}{\partial x} dx \quad (46)$$

وبالاعتماد علي العلاقة (41) نحصل علي :-

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \left(\frac{\partial J_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (47)$$

وعلي اعتبار أن D لا تعتمد علي X يكون :-

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2} \right) \quad (48)$$

وتدعي العلاقة (48) بقانون فـك الثاني للانتشار (Fick's Second Law of

Diffusion) وبحل هذه المعادلة التفاضلية نحصل علي قيمة التركيز C بدلالة X

$$C = \frac{N}{2(\pi DT)^{1/2}} \exp \left(-\frac{X^2}{4DT} \right) \quad (49)$$

وعندما يساوي X صفراً (X = 0) يصبح

$$C = C_0 = \frac{N}{2(\pi DT)^{1/2}}$$

درجات الحرية

علما أن جزيئات أي غاز في درجة حرارة معينة تكون في حالة حركة مستمرة وتمتلك جزيئات الغاز طاقة حركية توازي قدرتها على الحركة والانتقال . والقدرة الحركية للجزيئات لا تقتصر على قابلية انتقالها من موقع إلى آخر لان هناك حركات أخرى تحدث في الجزيئة فالجزيئة الواحدة تعاني دوراناً حول محاور معينة ، وهذه الحركات الدورانية تساهم في الطاقة الحركية للجزيئات . والجزيئة الغازية تضم في أكثر الأحيان أكثر من نره واحدة ، وان الذرات المختلفة في الجزيئة ترتبط معاً عادة بواسطة روابط كيميائية . وعلى هذا فإن ذرات الجزيئة الواحدة تعاني حركات اهتزازية وإن الطاقة الاهتزازية للجزيئات المختلفة تساهم في طاقة الغاز الكلية .

يمكن تصنيف أنواع الحركات التي تتميز بها جزيئات غاز في درجة حرارة

معينة كما يلي :

- حركة إنتقالية (Translational Motion)

وتشمل هذه الحركة على إنتقال مركز نقل الجزيئة .

- حركة دورانية (Rotational Motion)

وتحدث هذه الحركة في كل جزيئة وينتج عنها كمية حركة زاوية حول مركز نقل

الجزيئة .

- حركة اهتزازية (Vibrational Motion)

وتشتمل على اهتزازات الذرات التي تتكون منها الجزيئه ولا يترتب على هذه

الاهتزازات تغير مركز نقل الجزيئة ، أو تغير في كمية الحركة الزاوية لها .

يعرف معدل الطاقة الحركية (E) الناتجة عن الحركة الانتقالية لجزيئة بالمعادلة

$$E = \frac{1}{2} m \bar{U}^2 = \frac{3}{2} KT \quad (50)$$

حيث K ثابت بولتزمان (Boltzmann Constant) . ومن المفيد الان دراسة

هذه الطاقة بدلالة مركبات السرعة على المحاور الثلاثة x , y , z . والمعروف

أن معدل مربع السرعة U^2 ترتبط بمكوناتها على المحاور الثلاثة $\bar{U}_x^2, \bar{U}_y^2, \bar{U}_z^2$

بالعلاقة (5) كما يلي _

$$\bar{U}^2 = \bar{U}_x^2 + \bar{U}_y^2 + \bar{U}_z^2 \quad (51)$$

فإذا ضرب طرفا المعادلة بالمقدار $\frac{1}{2} m$ نحصل علي _

$$\frac{1}{2} m \bar{U}^2 = \frac{1}{2} m \bar{U}_x^2 + \frac{1}{2} m \bar{U}_y^2 + \frac{1}{2} m \bar{U}_z^2 \quad (52)$$

أو أن :-

$$E = (E)_x + (E)_y + (E)_z \quad (53)$$

وتدل هذه المعادلة علي ان معدل الطاقة الحركية للجزيئة الغازية (E) مؤلف من معدلات الطاقات الحركية المناظرة لحركة الجزيئة علي المحاور x, y, z . ان توزيع معدل الطاقة الحركية الي مركبات معدل الطاقة باتجاه المحاور الثلاثة ناجم عن امكانية توزيع السرعتفي الفضاء الي مركباتها علي امتداد المحاور الثلاثة ، وتعتبر كل مركبة من مركبات الطاقة عن الحركة الجزيئية باتجاه أحد المحاور الثلاثة المتعامدة ويصح كتابة -

$$(E)_x = (E)_y = (E)_z \quad (54)$$

وأن

$$\begin{aligned} (E)_x &= \frac{1}{2} KT \\ (E)_x &= \frac{1}{2} KT \\ (E)_x &= \frac{1}{2} KT \end{aligned} \quad (55)$$

وعلي هذا تكون قيمة معدل الطاقة الحركية المناظرة لحركة الجزيئة علي اي من المحاور الثلاثة المتعامدة هي $\frac{1}{2} KT$ والنسبة للمول الواحد $\frac{1}{2} RT$. فالاتجاهات الثلاثة المتعامدة هي أمثلة لدرجات الحرية (Degree of Freedom) . وبذا يكون معدل الطاقة الحركية بالنسبة لكل درجة حرية هو $\frac{1}{2} KT$ بالنسبة للجزيئة الواحدة و $\frac{1}{2} RT$ بالنسبة لمول واحد من الجزيئات

وبتصور ثلاث محاور متعامدة يمكن أن تدور حولها مكونات الجزيئة الغازية ، وعلي هذا تكون للجزيئة الغازية ثلاث درجات من الحرية الانتقالية . والجزيئة الخطية (Linear Molecule) . كالتي تشتمل علي ذرتين ، أي أن الجزيئة الثنائية الذرة (Diatomic Molecule) . أو التي تشتمل في بعض الاحيان علي اكثر من ذرتين كما هو الحال مع بعض الجزيئات المتعددة الذرات (Polyatomic Molecule) تتميز عادة بمحورين للدوران لأن المحور الثالث يمر بالجزيئة نفسها بحيث أن دوران

الجزئية حول هذا المحور الثالث يشتمل فقط علي حركة الألكترونات دون حدوث تغير في كمية الحركة الزاوية للجزئية . وتبقى طاقة الجزئية الخطية ثابتة من جراء حركتها حول هذا المحور . ينتج من هذا أن حركة الجزئية الخطية تكون مصحوبة بتغير في كمية الحركة الزاوية وبالتالي في الطاقة ، وذلك نتيجة حركتها حول محورين فقط ، فالجزئية الخطية تمتلك إذن درجتين من الحرية الدورانية بينما تبقى درجات الحرية الدورانية للجزئية غير الخطية (Non-Linear Molecule) ثلاث . إذا اشتملت جزيئة علي n من الذرات فانها تمتلك $3n$ من درجات الحرية .

وتتوزع هذه الدرجات علي حريات الانتقال والدوران والاهتزاز كما يلي -

(1) - تمتلك الجزئية ثلاث (3) درجات من الحرية الانتقالية

(Translational Degrees of Freedom)

(2) - تمتلك الجزئية الخطية درجتين من الحرية الدورانية بينما تكون درجات

الحرية الدورانية للجزئية غير الخطية ثلاث .

(3) - يكون مجموع درجات الحرية الانتقالية والدورانية خمس (5) بالنسبة

للجزئية الخطية ، وست (6) بالنسبة للجزئية غير الخطية .

(4) - تمتلك الجزئية الخطية ($3n - 5$) من درجات الحرية الاهتزازية

(Vibrational Degrees of Freedom) بينما تكون درجات الحرية

الاهتزازية بالنسبة للجزئية غير الخطية ($3n - 6$) .

يكون معدل الطاقة (\bar{E}) لمول واحد من جزيئات غاز موزعاً كما يلي -

(1) - معدل الطاقة الانتقالية (\bar{E}_{tran}) وتقدر قيمته بـ $1/2 RT$ لكل درجة من

درجات الحرية الانتقالية ، وبذلك يكون المجموع الكلي لمعدل الطاقة الانتقالية

($1/2 RT$) أي $3/2 RT$.

(2) - معدل الطاقة الدورانية (\bar{E}_{rot}) ، وتقدر قيمته بـ $1/2 RT$ لكل درجة

من درجات الحرية الدورانية ، وبذلك يكون المجموع الكلي لمعدل الطاقة

الدورانية:-

الجزئية الخطية ($1/2 RT$) أي $2 RT$

الجزئية غير الخطية ($1/2 RT$) أي $3/2 RT$

(3) - معدل الطاقة الاهتزازية (\bar{E}_{vip}) ، وتقدر قيمته بـ RT للدرجة الواحدة .
ويمكن وفق هذه الاسس حساب معدل الطاقة الحركية لجزيئة خطية مؤلفة من
ذرتين للمول الواحد كما يلي -

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \bar{E}_{tran} + \bar{E}_{rot} + \bar{E}_{vip} \\ &= 3(1/2 RT) + 2 (1/2 RT) + (RT) = 7/2 RT\end{aligned}$$

وإذا كانت الجزيئة مشتملة علي ثلاث ذرات خطية ، فيكون معدل الطاقة للمول

$$\bar{E} = 3 (1/2 RT) + 2 (1/2 RT) + 4 (RT) = 6 1/2 RT \quad \text{- الواحد:}$$

وإذا كانت الجزيئة مشتملة علي ثلاث ذرات غير خطية ، فيكون معدل الطاقة للمول

$$\bar{E} = 3(1/2 RT) + 3 (1/2 RT) + 3 (RT) = 6 RT \quad \text{- الواحد:}$$

مبدأ تساوي توزيع الطاقة والسعة الحرارية

The Equipartition Principle and Heat Capacity

أستناداً الي مبدأ تساوي توزيع الطاقة ، فان الغاز الذي يجري تسخينه الي درجة حرارة معينة يكتسب طاقة حرارية من خلال كافة درجات الحرية التي يمتلكها . ويقدر مقدار هذه الطاقة بـ $1/2 RT$ للمول بالنسبة لكل محور من محاور الحرية الانتقالية او الدورانية ، وبمقدار RT للمول بالنسبة لكل محور اهتزازي . ويمكن حساب السعة الحرارية عند حجم ثابت C_v من معدل الطاقة المكتسبة . وتقدر المساهمة الانتقالية للسعة الحرارية C_v بـ $3/2 R$ أي 12.48 جول للدرجة المطلقة للمول الواحد من الغاز علي اعتبار أن قيمة R تساوي 8.314 جول للدرجة المطلقة للمول . أن هذه القيمة المحسوبة وفق مبدأ تساوي توزيع الطاقة قابلة للمقارنة مع القيم المستخلصة عملياً بالنسبة للغازات الاحادية الذرة مثل Ar, Ne, He وهذه الغازات تمتلك فقط درجات حرية انتقالية ، أي انها تخلو من درجات الحرية الداخلية ، أما السعة الحرارية المستخلصة للغازات الثنائية الذرة أو المتعددة الذرات فانها تزيد علي المقدار 12.48 جول للدرجة للمول ، وتزداد قيم السعة الحرارية لمثل هذه الغازات مع ارتفاع درجة الحرارة ، وتشير هذه النتيجة الي مساهمات درجات الدورانية والاهتزازية في السعة الحرارية لهذه الغازات .

ويبتدأ مبدأ تساوي توزيع الطاقة عن معدل طاقة بمقدار $\frac{7}{2} RT$ بالنسبة لغاز ثنائي الذرة ، والمساهمة الانتقالية للسعة الحرارية (عند حجم ثابت) C_{v} المقابلة لمثل هذا المعدل بـ $\frac{7}{2} R$ أو 29.10 جول للدرجة المطلقة للمول . والواقع أن بلوغ هذه القيمة من السعة الحرارية عند ثبوت الحجم لا يتحقق الا في درجات الحرارة العالية . أما بالنسبة للغازات المتعددة الذرات فان التباين بين القيمة العملية للسعة الحرارية C_v والقيمة التي يتنبأ بها تساوي توزيع الطاقة يكون عادة اكبر مما في حالة الغازات الثنائية الذرة وليس باستطاعة مبدأ تساوي توزيع الطاقة تَعْلِيل بعض الظواهر مثل

(1) كون قيمة C_v المستخرجة عملياً أكبر من القيمة التي يتنبأ بها مبدأ تساوي

توزيع الطاقة

(2) تزايد قيم C_v مع ارتفاع الحرارة .

(3) تباين قيم C_v بالنسبة للغازات الثنائية الذرة .

والواقع أن النظرية صالحة فقط بالنسبة للحركة الانتقالية ، ولكنها لا تنطبق على الحركات الدورانية والاهتزازية . ولما كان مبدأ تساوي توزيع الطاقة نتيجة مباشرة للنظرية الحركية ، وبصوره خاصة لقانون توزيع بولتزمان - ماكسويل ، لذا فان هناك حاجة ماسة الي نظرية أساسية أقدر علي معالجة مشكلة السعة الحرارية ، وقد أصبحت هذه المعالجة ممكنة الان في ضوء نظرية الكم .

توزيع السرعات الجزيئية

عبرنا في المعادلة (18) عن الجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة (r.m.s.) والمهم في هذا الموضوع التعرف علي القيم المختلفة للسرعة الجزيئية التي تساهم في تحديد قيمة الجذر التربيعي للمعدل ولتحقيق ذلك فانه يستعان بما يسمى توزيع بولتزمان (Boltzmann Distribution) علي محور واحد المبين في العلاقة التالية :

$$\frac{dn}{n} = A e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} \cdot dU_x \quad (56)$$

ويعبر المقدار dn/n عن كسر الجزيئات التي تتراوح سرعتها علي محور واحد

(X) من U_x الي $U_x + dU_x$ باعتبار n العدد الكلي للجزيئات في وحدة الحجم والمقدار الاسي في هذه العلاقة يشتمل علي نسبة الطاقة الحركية المناظرة للسرعة (مقدارها $\frac{1}{2}mU_x^2$) الي الطاقة KT . ويلاحظ في المعادلة (56) أن قيمة المقدار dn/n تقل مع تزايد قيمة السرعة U_x اذ تقل قيمة المقدار الاسي بزيادة قيمة U_x ، وهذا يوضح بان كسر الجزيئات التي تتراوح سرعتها من U_x الي $U_x + dU_x$ يكون أكبر في السرع المنخفضة . ويدعي المقدار الاسي $(e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT})$ بعامل بولتزمان (Boltzmann Factor) أو العامل الاسي (Exponential Factor) أما A فهو ثابت التناسب والذي يعتمد قليلاً علي درجة الحرارة . يمكن ايجاد قيمة الثابت A من تكامل الطرف الايمن للمعادلة (56) علي مدى قيم السرعة من الصفر الي ما لا نهاية كما يلي _

$$\int_0^{\infty} A e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} dU_x = 1 \quad (57)$$

$$A = \frac{1}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} dU_x} \quad (58)$$

$$A = \sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} \quad (59)$$

وبادخال قيمة A من هذه العلاقة في المعادلة (56) نحصل علي :

$$\frac{dn/n}{dU_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} \quad (60)$$

ويبين الشكل (5) توزيع بولتزمان للسرع علي محور واحد (محور X) كما ورد في المعادلة (60) ، وفيه تلاحظ علاقة المقدار $(dn/n) / dU_x$ علي المحور العمودي مقابل السرعة U_x علي المحور الافقي . ويلاحظ في الشكل ان

الكسر الأكبر من الجزيئات يناظر أقل قيمة للسرعة ، وهي سرعة الصفر . فالقيمة القصوي لـ $(dn' / n') / dU_x$ توازي سرعة الصفر . وبالنظر لاحتواء معادلة بولتزمان (وتدعي أيضاً بقانون بولتزمان) علي عامل بولتزمان الاسي وأن الأس مسبق بإشارة سالبة فإن المقدار dn' / n' يتناقص بسرعة بالغة مع تجاوز السرعة لقيمة الصفر . ويعبر المحور الافقي الاسفل في الشكل (5) عن جميع قيم السرعة المحتملة ، ولذا يلاحظ بان التدرج علي محور X مشابه في الاتجاه الموجب (+x) للاتجاه السالب (- x) ، ويلاحظ أيضاً الشكل (5) أن تدرجاً للطاقة قد أضيف كمحور أفقي علوي . ونظراً لاحتواء الطاقة الحركية $\frac{1}{2}mU_x^2$ في أس عامل بولتزمان علي مربع السرعة U_x^2 فإن قيم الطاقة الحركية علي امتداد المحور الافقي الاعلي موجبة القيمة . ولا بد من بيان أن التعامل وفق الشكل (5) بتوزيع السرعة علي محور واحد وأن الاحتمال الأكبر ، أي القيمة القصوي للمقدار (dn' / n') المناظر للسرعة صفر علي محور واحد (محور السرعة U_x) لا يعني بالضرورة أن السرعة الأكثر احتمالاً هي السرعة صفر .

إستطاع ماكسويل (Maxwell) عام 1860 التوصل الي معادلة توزيع السرعة الجزيئية علي ثلاث أبعاد (Three Dimensional) ، ويسمي التوزيع المستحصل بتوزيع ماكسويل - بولتزمان (Maxwell - Boltzmann Distribution) .

ويعبر عن كسر الجزيئات (dn' / n') التي تتراوح مركبات سرعتها من U_x الي

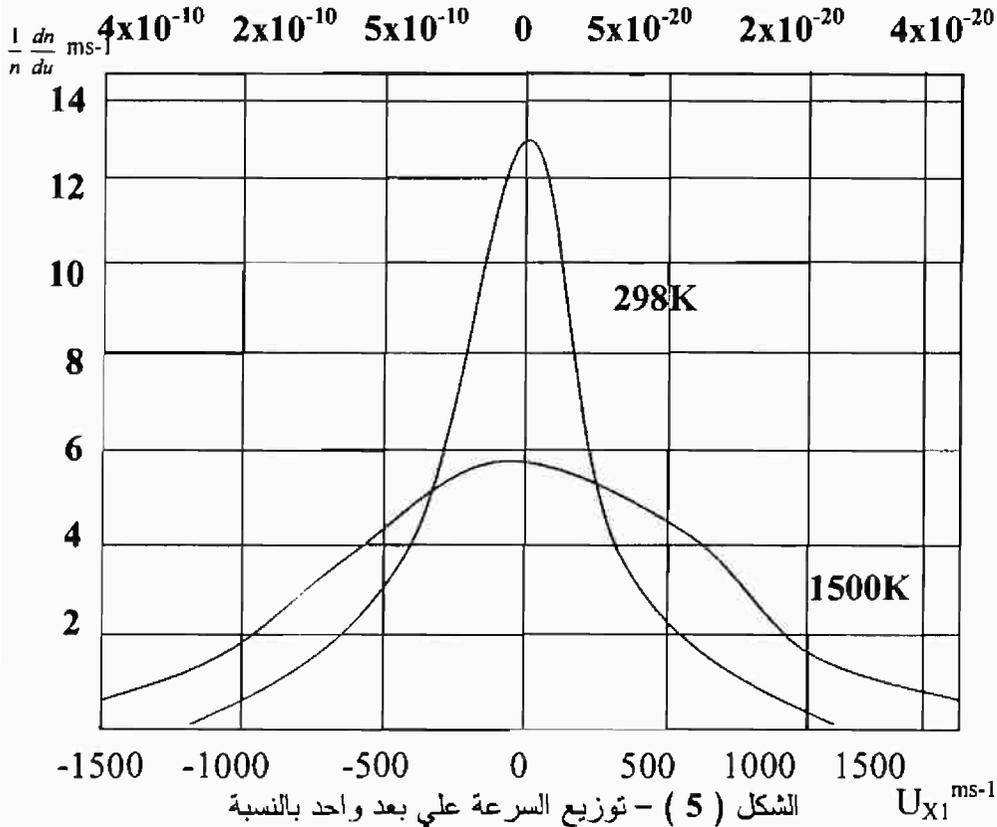
$U_x + d U_x$ ومن U_y الي $U_y + d U_y$ ومن U_z الي $U_z + d U_z$

كما يلي -

$$\frac{dn'}{n'} = \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} dU_x \right] \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} e^{-\frac{1}{2}mU_y^2 / KT} dU_y \right] \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} e^{-\frac{1}{2}mU_z^2 / KT} dU_z \right] \quad (61)$$

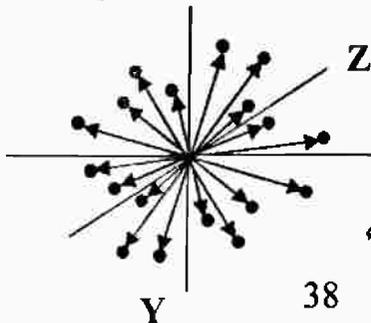
وأن :-

$$\frac{dn' / n'}{du_x du_y du_z} = \frac{m^{3/2}}{2\pi KT} e^{-\frac{1}{2}m(U_x^2 + U_y^2 + U_z^2) / KT}$$



الشكل (5) - توزيع السرعة علي بعد واحد بالنسبة لجزيئات النيتروجين في درجتني 1500 و 298 مطلقة

والان عند تصور أن حجماً صغيراً تتمثل فيه السرعة الجزيئية علي شكل نقاط موزعة حول نقطة مركزية ضمن الحجم الصغير كما في الشكل (6) والنقاط الموزعة حول نقطة المركز تمثل في الواقع قيم واتجاهات السرعة المختلفة في الفضاء ، وتكون كثافة اي نقطة مقياساً لقيمة سرعة معينة ، وأن جميع النقاط الواقعة علي نفس البعد من المركز في الحجم الصغير تناظر نفس قيمة السرعة U التي ندعوها الان بالانطلاقه (speed) بالنظر لعدم اعتمادها علي الاتجاه ويبقي رمزها U . والنقاط المحصورة بين قيمتي الانطلاقه U و $U + dU$ تؤلف غلافاً كروياً يبلغ حجمه $4 \pi U^2 dU$



الشكل (6) - التمثيل البياني

لعوامل توزيع ماكسويل -

بولتزمان حيث رسمت قيم

واتجاهات السرعة الجزيئية في الفضاء

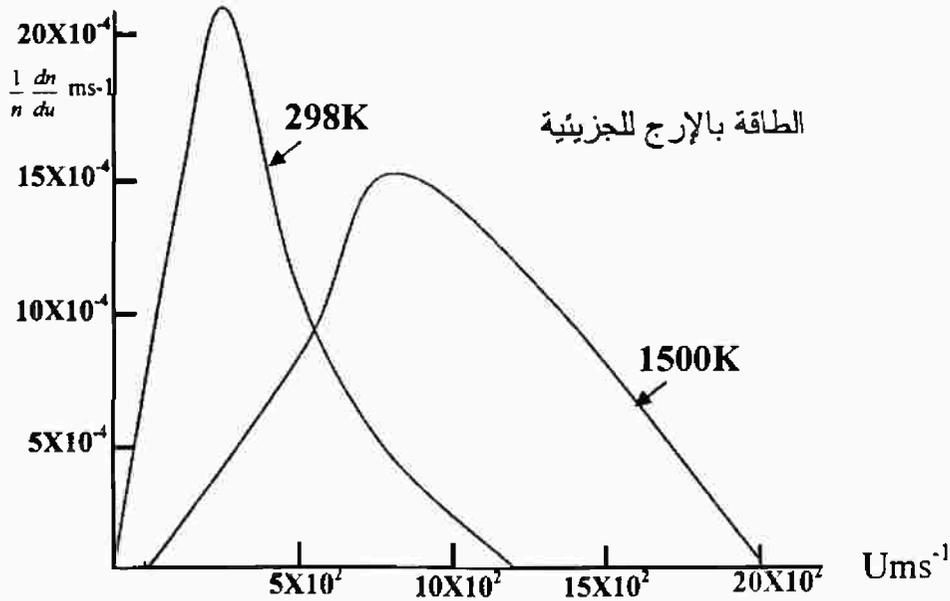
ولفرض الحصول علي عدد النقاط الواقعة ضمن هذا الحجم ($4 \pi U^2 dU$) فانه سيستعاض في المعادلة (62) عن :

$$(1) \text{ المقدار } du_x du_y du_z \text{ بالحجم } 4 \pi U^2 dU$$

$$(2) \text{ المقدار } u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \text{ بالمقدار } U^2$$

وبذلك يصبح توزيع ماكسويل - بولتزمان علي ثلاثة أبعاد بالشكل الاتي :-

$$\frac{dn^{\prime} / n^{\prime}}{dU} = 4 \pi \left(\frac{m}{2 KT} \right)^{3/2} e^{-1/2 mU^2 / KT} U^2 \quad (63)$$



الشكل (7) - توزيع سرعة جزيئات النيتروجين بدرجتين المطلقتين

والشكل (7) يبين العلاقة البيانية المناظرة للمعادلة (63) حيث رسمت قيم $\frac{dn^{\prime}}{dU}$ مقابل قيم الانطلاق U . والانطلاق الاكثر احتمالاً في الشكل (7) لا تساوي صفراً وانما تمتلك قيمة تكافئ تقريباً الجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة . ويلاحظ في الشكل (7) أن قيم الانطلاق علي المحور الافقي موجبة ، وان هناك نهاية قصوي (Maximum) في الشكل تناظر الانطلاق الاكثر احتمالاً . والمقدار الاسي في معادلة بولتزمان المعادلة (60) وفي معادلة ماكسويل - بولتزمان المعادلة (63)

يعبر عن التناقص في عدد الجزيئات ذات السرعة العالية . ان وجود المقدار U^2 في معادلة ماكسويل - بولتزمان هو الذي يجعل الانطلاقة الاكثر احتمالاً وفق هذا التوزيع مكافئة للجذر التربيعي لمعدل السرعة وليس صفرأ كما في توزيع بولتزمان .

ونحصل علي معدل مربع السرعة \bar{U}^2 بضرب كسر الجزيئات dn / n في مربع الانطلاقة U^2 المراد الحصول علي معدلها ، ثم يكامل المقدار الناتج ضمن حدود الانطلاقات المحتملة من صفر الي ما لا نهاية ، كما يلي

$$\bar{U}^2 = \int_0^{\infty} U^2 \frac{dn}{n} \quad (64)$$

أو أن :

$$\bar{U}^2 = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} U^2 e^{-1/2mU^2/KT} dU \quad (65)$$

وان :

$$\bar{U}^2 = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} \left(\frac{2KT}{m} \right)^{5/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \quad (66)$$

وان

$$\bar{U}^2 = \left(\frac{3KT}{m} \right) \quad (67)$$

وعليه :

$$\sqrt{\bar{U}^2} = \sqrt{\left(\frac{3KT}{m} \right)} \quad (68)$$

والبنسبة لمول واحد من الجزيئات (حيث $M = Nm$) يكون

$$\sqrt{\bar{U}^2} = \sqrt{\left(\frac{3RT}{M} \right)} \quad (69)$$

كما يمكن الحصول علي معدل الانطلاقة U من العلاقة -

$$\bar{U} = \int_0^{\infty} U \frac{dn}{n} \quad (70)$$

ويحل هذه المعادلة نحصل علي -

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8 KT}{\pi m}} \quad (71)$$

وبالنسبة لمول واحد من الجزيئات -

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi m}} \quad (72)$$

ويلاحظ في الشكل (7) ان مدي توزيع السرعة في درجات الحرارة المنخفضة

(298 درجة مطلقة مثلاً) يكون ضيقاً ويزيد هذا المدى اتساعاً مع ارتفاع درجة الحرارة ، اضافة الي ان التوزيع يزحف في درجات الحرارة العالية (1500 مطلقة مثلاً) نحو السرعة العالية .

وقد يتعامل المرء أحياناً مع الانطلاقة الاكثر احتمالاً ويرمز لها بـ α والتي تتأخر النهاية العليا في توزيع ماكسويل - بولتزمان في الشكل (7) . ولغرض ايجاد مثل هذه الانطلاقة فانه يلزم تفاضل المعادلة (63) وجعل الناتج مساوياً صفرأ لغرض الحصول علي قيمة الانطلاقة المناظرة للنهاية القصوي ، وهي تساوي :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2KT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (73)$$

وهكذا تتوفر ثلاث أنواع من السرعة الجزيئية

(1) الجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة ويرمز لها بـ $\sqrt{\bar{U}^2}$

(2) معدل الانطلاقة \bar{U}

(3) الانطلاقة الاكثر احتمالاً α

وترتبط أنواع السرعة هذه معاً بالعلاقة -

$$\sqrt{\bar{U}^2} : \bar{U} : \alpha = 1 : 0.92 : 0.82 \quad (74)$$

وتبين هذه العلاقة ان السرعة الثلاث لا تختلف عن بعضها البعض كثيراً من حيث القيمة . وبادخال قيم π و R في المعادلة (72) تصبح المعادلة كما يلي :

$$\bar{U} = 145.5 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{ms}^{-1}$$

ويمكن ايجاد قيم \bar{U} لبعض الغازات والابخرة في $T = 293 \text{ K}$ من استخدام أوزانها الجرامية ، والقيم الناتجة مدونه أدناه -

$$\text{H}_2 : \bar{U} = 1760 \text{ m / s}$$

$$\text{N}_2 : \bar{U} = 470 \text{ m / s}$$

$$\text{O}_2 : \bar{U} = 440 \text{ m / s}$$

$$\text{N}_2\text{O} : \bar{U} = 587 \text{ m / s}$$

والانطلاقات هذه في درجة الحرارة الاعتيادية (293 K) تزيد كثيراً علي السرعة البالغة 330 متراً في الثانية .

بعض القيم العددية لخواص التصادم

لحساب خواص التصادم (Collision Properties) Z_{11}, Z_1, L, δ

لغاز النيتروجين في 25 درجة مئوية وضغط (1) جو . يستعان بلزوجة غاز

$$\eta = 178 \times 10^{-6} \text{ poise} = 1.78 \times 10^{-3} \text{ Kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

النيتروجين البالغة أي 1.78×10^{-3} كيلو جرام للمتر في الثانية الواحدة . يحسب أولاً عدد الجزيئات

(n') في المتر المكعب بدرجة 25 مئوية وضغط (1) جو بالاستعانة بعدد أفوجادرو

$$\text{من الجزيئات } 6.02 \times 10^{23} \text{ في } 22.414 \text{ لتراً أو } 0.022414$$

$$6.02 \times 10^{23}$$

$$n' = \frac{6.02 \times 10^{23}}{(0.022414) (298.16) (273.16)}$$

$$= 2.465 \times 10^{19} \text{ molecules.}$$

ثم يحسب معدل الانطلاقة الجزيئية (\bar{U}) من المعادلة

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{(8)(8.314)(298.16)}{\pi(0.02802)}} \\ = 0.475 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$$

$$m = \frac{0.02802}{6.024 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

كما تبلغ كتلة الجزيئة الواحدة (m) بالكيلو جرام -

ثم يحسب قطر التصادم (δ) بعد اعادة ترتيب المعادلة (28) :-

$$\delta = \sqrt{\frac{\bar{U}m}{2\sqrt{2}\pi\eta}} = 3.74 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n'} = 6.5 \times 10^{-8} \text{ m}$$

ويستعان بعد ذلك بالمعادلات من (20) الي (23) كما يلي -

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi \delta^2 \bar{U} n' = 7.31 \times 10^9 \text{ collisions}^{-1}$$

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

$$= 8.99 \times 10^{34} \text{ collisions}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

الاندفاع والحزم الجزيئية

تعتمد الظواهر الغازية المختلفة أما على سلوك الجزيئات الغازية في الفضاء كما هو الحال مع ضغط الغاز ، أو على اصطدامات جزيئات الغاز بسطح كما في دراسات الامتصاص العامل الحافز غير المتجانس ، وهناك ظواهر أخرى تعتمد على مرور جزيئات الغاز من خلال ثقب صغير كما في دراسات الاندفاع والحزم الجزيئية . والحزمة الجزيئية تُولف الآن وسيلة مهمة لدراسة خواص وتفاعلات بعض الغازات . وتنتج الحزمة الجزيئية عند السماح لجزيئات غاز بالمرور من خلال ثقب صغير في الوعاء الذي يحتوي على الغاز الي اثناء مفرغ من الهواء . والجزيئات التي تخرج من الثقب الصغير تسير عادة بصورة خطوط مستقيمة .

ولحساب معدل السرعة للجزيئات في الحزمة الجزيئية التي يفترض مسيرتها باتجاه موجب على محور X . ومعدل السرعة المطلوب للجزيئات (+) \bar{U}_x التي تمتلك

$$\bar{U}_{x(+)} = \frac{\int_0^{\infty} U_x \frac{dn/n^*}{dU_x} dU_x}{\int_0^{\infty} \frac{dn/n^*}{dU_x} dU_x} \quad (75)$$

مركبات سرعة في اتجاه X الموجب المعطي بالعلاقة :-

بالاستعانة بالمعادلة (60) نحصل على

$$\bar{U}_{x(+)} = \frac{\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} \int_0^{\infty} U_x e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} dU_x}{\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} dU_x} \quad (76)$$

نحصل من حل هذه المعادلة على :-

$$\bar{U}_{x(+)} = \sqrt{\frac{2 KT}{\pi m}} \quad (77)$$

ولما كان معدل الانطلاق U معطى بالعلاقة (71) كما في

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}$$

يستنتج من العلاقتين الاخيرتين أن :

$$\bar{U}_{x(+)} = \frac{1}{2} \bar{U} \quad (78)$$

ونظراً لعدم اعتماد توزيع السرعة في اتجاه معين X ، Y ، Z علي التوزيع في اتجه آخر ، لذا فان العلاقة (78) تنطبق علي الجزيئات التي تتحرك باتجاهات عشوائية مثلما تنطبق علي الجزيئات التي تتحرك باتجاه معين . والنتيجة هذه تفيد في اشتقاق معادلة الاندفاع (Effusion) للتعبير عن مرور جزيئات غاز من خلال ثقب صغير في الوعاء الذي توجد فيه الجزيئات .

بتصور أن ثقباً له وحدة المساحة في جدار وعاء وان الوعاء يحتوي علي جزيئات غاز بدرجة حرارة معينة . وبافتراض ان وحدة الحجم في الوعاء تضم n من جزيئات الغاز ، وان ($n/2$) من الجزيئات تتحرك باتجاه X الموجب ويبلغ عدد الجزيئات الغازية التي تصل الي الثقب بقدر عدد الجزيئات الموجودة في المنطقة التي لها وحدة مساحة المقطع وطولها بقدر $\bar{U}_{x(+)}$ ، بحيث ان سرعة الاندفاع

(Rate Effusion) :

$$\text{سرعة الإندفاع} = \frac{n}{2} \bar{U}_{x(+)} = \frac{1}{4} n \bar{U} \quad (79)$$

بالاعتماد علي المعادلات (72) و (77) و (78) يكون :-

$$\text{سرعة الإندفاع} = n \sqrt{\frac{KT}{2\pi m}} = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (80)$$

حيث M الوزن الجزيئي الجرامي للغاز . والمعادلة (80) تعبر عن سرعة الاندفاع ، وهي تتفق مع قانون جراهام الذي يربط بين عدد الجزيئات الغازية في وحدة الزمن والجزر التربيعي للكتلة الجزيئية .

قياس الضغط البخاري للمواد الصلبة بطريقة الاندفاع

يستعمل الرمز $\sqrt{\quad}$ للتعبير عن عدد اصطدامات جزيئات غاز بوحدة المساحة

$$\sqrt{\quad} = n \sqrt{\frac{KT}{2\pi m}} = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (81)$$

والعلاقة هذه شبيهة بالمعادلة (80) التي تعبر عن سرعة اندفاع غاز من خلال ثقب صغير والعلاقة (81) تعتبر الاساس في طريقة كندسن (Knudsen Method) لقياس الضغط البخاري للمواد الصلبة . تبلغ كتلة (W) الجزيئات التي تصطدم في الثانية الواحدة بفتحة تبلغ مساحتها محددة السطح :

$$W = \sqrt{M/N} \quad (82)$$

حيث N عدد أفوجادرو ، M الوزن الجزيئي الجرامي .

وباستخدام القانون العام للغازات بصيغة $P = nRT / N$ نحصل علي العلاقة :

$$P = W \left(\frac{2 \pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (83)$$

حيث P هو الضغط (أو الضغط البخاري) بوحدات النيوتن علي المتر المربع وW سرعة الاندفاع من خلال ثقب بوحدات الكيلو جرام في المتر المربع في الثانية الواحدة

مثال قيس الضغط البخاري للبريليوم الصلب في خلية تحتوي علي ثقب صغير قطره 0.318 سنتيمتر . وكان بخار البريليوم الصلب يتسرب من خلال الثقب مسبباً نقصاً في وزن المادة الصلبة مقداره 9.54 دقيقة في 60.1 دقيقة بدرجة 1457 مطلقة . احسب الضغط البخاري للبريليوم -

الحل :-

$$P = W \sqrt{\frac{2 \pi RT}{M}}$$

$$P = \frac{(9.54 \times 10^{-6} \text{Kg})}{(0.159 \times 10^{-2} \text{m})(60 \times 60.15)} \sqrt{\frac{2(8.314 \text{JKmol})(1457 \text{K})}{(9.013 \times 10 \text{Kgmol})^{-1}}}$$

$$P = 0.968 \text{ N m}^{-2}$$

$$P = \frac{0.968 \text{ Nm}^{-2}}{101,325 \text{ Nmatm}^{-1}}$$

$$= 9.55 \times 10^{-6} \text{ atm.}$$

اصطدام الجزيئات بالسطح

يعبر عن عدد جزيئات الغاز التي تصطدم بوحدة السطح في وحدة الزمن بالرمز n_s وهذا المقدار يرتبط بمعدل الانطلاق \bar{U} كما في العلاقة (79)

$$n_s = \frac{1}{4} n \bar{U} \quad (84)$$

بالتعويض عن n بدلالة $\frac{NP}{RT}$ حيث P ضغط جزيئات الغاز وعن \bar{U} بدلالة المقدار

$$n_s = \frac{1}{4} \frac{NP}{RT} \sqrt{\frac{8 RT}{\pi m}} \quad (85) \quad \text{نحصل علي}$$

$$n_s = \frac{NP}{(2 \pi MRT)^{1/2}} \quad (86) \quad \text{أو أن :-}$$

فإذا عوض من قيمة الثابت R وجعلت وحدة P بالملتر زئبق و n_s بدلالة عدد

$$n_s = 3.52 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \quad (87)$$

ويلاحظ قيم n_s في 20 مئوية (أو 293 K) بالنسبة لثلاثة غازات كالاتي -

$$H_2 : n \ 11.0 \times 10^{23} \text{ molecule cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$N_2 : n \ 2.94 \times 10^{23} =$$

$$O_2 : n \ 2.75 \times 10^{23}$$

يلاحظ من هذه الأرقام أن قيم n_s للغازات تكون عالية جداً . وأن قيمة n_s المحسوبة بالنسبة لغاز الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي تكافئ اصطدام مولين من الهيدروجين علي السنتيمتر المربع الواحد من السطح في الثانية الواحدة . إن مواداً كثيرة كالسيلولوز والنشا والبروتين تجذب إليها بخار الماء بسرعة هائلة . فبافتراض تعريض سطح إحدى هذه المواد في درجة 20 مئوية الي الجو الاعتيادي عندما تكون الرطوبة النسبية 10% يعتبر مثل هذا الجو جافاً نسبياً ويكون بخار الماء فيه 1.75 ملتر زئبق .

ويفاد من العلاقة (87) بأنه عند الاتزان ، فإن (8.5×10^{20}) جزيئة ماء تصطدم

بالسنتنمر المربع الواحد من السطح في الثانية الواحدة في مثل هذا الجو الجاف نسبياً. ويجب ان يكون واضحاً ان (10^{15}) جزيئة ماء فقط تكفي لتغطية مثل هذا السطح تغطية كاملة خلال ثانية واحدة . كما يلاحظ أن مثل هذا المقدار من جزيئات الماء تصطدم بالسنتنمر المربع من السطح المعرض للجو في كل واحد مليون من الثانية. أن هذا الرقم العالي الذي ينطوي عليه n_s هو الذي يسبب حدوث ظاهرة الامتزاز علي السطوح بسرعة هائلة في الظروف الاعتيادية .

نظرية السلوك غير المثالي ومعادلة فاندرفال

Theory of Nonideal Behaviour and Vander Waal's Equation

يفاد من النظرية الجزيئية الحركية في أستقاق القوانين الغازية التي تصف السلوك المثالي للغازات . والمعلوم من دراستنا السابقة لخواص الغازات ان الغازات الحقيقية (Real Gases) تحيد وبدرجات متفاوتة عن السلوك المثالي ، مما يستلزم ادخال بعض التعديلات علي النظرية الجزيئية الحركية وعلي القوانين الغازية المثالية لكي تكون قادرة علي وصف سلوك وخواص الغازات الحقيقية وقد أدخل الكيميائي الهولندي فاندرفال (Vander Waal) عام 1873 عاملين إخرين الي نموذج النظرية الجزيئية الحركية كي يمكن تعليل محيد الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي وقد علل فاندرفال فشل تطبيق القانون العام $PV = nRT$ علي سلوك الغازات الحقيقية بانه نتيجة لإهمال عاملين مهمين :

(1) الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز نفسها .

(2) قوي التجاذب بين جزيئات الغاز الحقيقي .

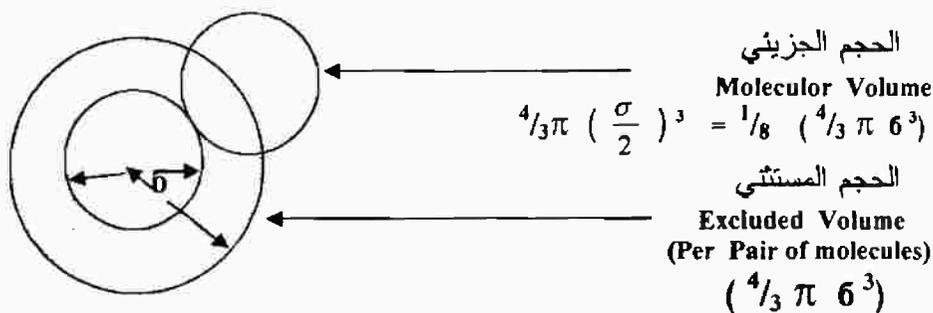
عندما يوضع n من مولات غاز في وعاء حجمه V فان الحجم الذي تتحرك فيه الجزيئات يكون مساوياً الي V فقط . عندما يصح اهمال الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز ، وهو يسمى بالحجم المستثنى (Excluded Volume) . فالحجم المستثنى يعبر عن حجم جزيئات الغاز نفسها وانه لا يجوز لنا اهماله قياساً بحجم الوعاء V في جميع الضغوط ودرجات الحرارة . فالحجم المستثنى غير متاح لحركة الجزيئات فيه ، حيث ان الحجم الذي تستطيع جزيئات الغاز الحركة فيه بحرية هو أقل من

المقدار V . فإذا كان الحجم المستثنى لمول واحد من الغاز هو b فإن مثل هذا الحجم لـ n من الجزيئات يساوي nb ولا بد من طرح هذا المقدار من الحجم الكلي للوعاء V لغرض الحصول علي الحجم الحر الذي تستطيع جزيئات الغاز التحرك فيه فعلاً والذي يساوي $(V - nb)$ وتعتمد قيمة b علي طبيعة الغاز ، ويمكن تصور الحجم المستثنى b بالنسبة لجزيئين من الشكل (8) حيث يفترض أن الجزيئة علي شكل كرة قطرها σ . فالحجم المستثنى بالنسبة لجزيئين يساوي $^{4/3} \pi \sigma^3$ وبالنسبة لجزيئة واحدة نصف هذا المقدار أي $^{1/2} (^{4/3} \pi \sigma^3)$. كما ويبلغ الحجم الفعلي للجزيئة الواحدة عندئذ :

$$^{4/3} \pi \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 = \frac{1}{8} (^{4/3} \pi \sigma^3)$$

وعليه يكون الحجم المستثنى بالنسبة لمول واحد من الجزيئات أربع مرات بقدر الحجم الفعلي للجزيئات نفسها أي أن -

$$b = 4N \ ^{4/3} \pi \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 \quad (88)$$



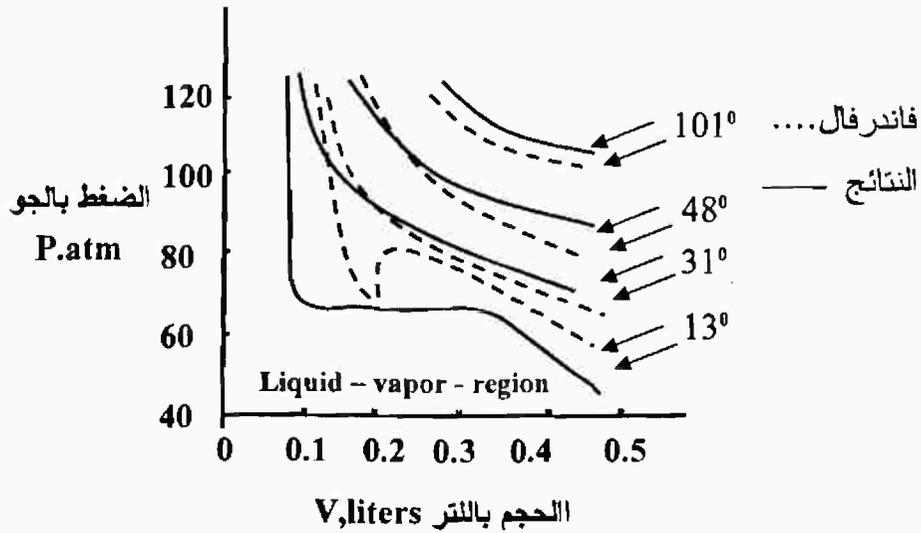
الشكل (8) الحجم المستثنى (المساحة المخططة) بالنسبة لجزيئين بالاستناد الي علاقة فاندرفال

وتعمل قوة التجاذب بين اية جزيئة والجزيئات المحيطة بها علي سحب تلك الجزيئات نحوها ، وتعمل قوة التجاذب هذه جنبا الي جنب مع الضغط المفروض علي الغاز علي حفظ جزيئلت الغاز معاً ضمن الحجم الذي يوضع فيه . ان تأثير الجزيئة الواحدة في الحفاظ علي جزيئات الغاز معاً من خلال قوة التجاذب بينها وبين الجزيئات

المجاورة لها يتناسب مع عدد الجزيئات . وعندما يحتوي الوعاء الذي حجمه V علي n مول من الجزيئات ، فان عدد مولات الغاز غي وحدة الحجم هو n/V . ولما كانت كل جزيئة من الجزيئات المجاورة تقوم هي الاخرى بجذب الجزيئات المجاورة لها فان السحب الكلي لجزيئات الغاز من جراء قوي التجاذب يتناسب مع $(n/V)^2$. ويأتي تماسك جزيئات الغاز ضمن حجم الوعاء الذي توجد فيه الجزيئات من جراء الضغط الخارجي P المؤثر في الجزيئات بالجزيئات بالاضافة الي تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات والتي تناسب المقدار $(n/V)^2$. فإذا جعل a عاملاً للتناسب فإن الضغط الكلي الذي يساعد علي تماسك جزيئات الغاز هو $(p + \frac{an^2}{V^2})$ وبذلك تصبح معادلة فاندرفال كما في :-

$$(p + \frac{an^2}{V^2}) (V - nb) = nRT \quad (89)$$

وتفيد هذه لمعادلة في وصف علاقات الضغط بالحجم ودرجة الحرارة (PVT) للغازات الحقيقية ويمكن استخدام هذه المعادلة في حساب قيم مناسبة لكل من a و b بالنسبة لكل غاز من الغازات . ويمكن ابراز أهمية معادلة فاندرفال بالنسبة لغاز ثنائي أوكسيد الكربون في الشكل (9) والجدول (4)



الشكل (9) - مقارنة منحنيات PV المستحصلة من معادلة فاندرفال بالنسبة لغاز ثنائي أوكسيد الكربون الملاحظة عملياً وذلك بالقرب من النقطة الحرجة.

معادلة فاندرفال والنقطة الحرجة

Vander Waal's Equation and the Critical Point

يبين الشكل (9) قدرة معادلة فاندرفال علي وصف السلوك الغازي وصفاً معقولاً في المناطق التي يتوازن فيها سائل (غاز مسال) مع بخاره أي حيث يبدأ حيود الغاز عن السلوك المثالي . ويلاحظ في الشكل نقطة الإلتواء الأفقية c (Horizontal Point of Inflection) حيث تظهر مثل هذه النقطة في درجة حرارية ثابتة وعند قيم معينة للثابتين a و b . والواقع أن نقطة الإلتواء الأفقية هي التي تدعي بالنقطة أو الدرجة الحرجة (Critical Point) ويمكن بواسطتها إيجاد قيمة كل من a و b كما يلي :

يمكن كتابة معادلة فاندرفال (63) بالنسبة لمول واحد من الغاز كما يلي :-

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

ولغرض دراسة نقطة الإلتواء الأفقية فينبغي كتابة المشتقتين الأولى والثانية للمعادلة (90) بالنسبة للحجم علي النحو التالي :-

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{-RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad (91)$$

وكذلك:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \quad (92)$$

وتكون قيمة كل من المشتقتين في المعادلتين (91) و (92) صفراً عند نقطة الإلتواء الأفقية (النقطة الحرجة c) ، فإذا رمز للضغط في هذه النقطة بـ P_C وللحجم V_C ودرجة الحرارة الحرجة T_C فإن :-

$$P_C = \frac{RT_C}{(V_C-b)} - \frac{a}{V_C^2} \quad (93)$$

$$V_C = \frac{-RT_C}{(V_C-b)^2} + \frac{2a}{V_C^3} \quad (94)$$

$$T_C = \frac{2RT_C}{(V_C-b)^3} - \frac{6a}{V_C^4} \quad (95)$$

ويمكن حل المعادلات الثلاث الأخيرة للحصول على قيم a, b, R بدلالة T_C, V_C, P_C كما يلي :-

$$b = \frac{1}{3} V_C \quad (96)$$

$$a = 3P_C V_C^2 \quad (97)$$

$$R = \frac{8P_C V_C}{3T_C} \quad (98)$$

معادلة فاندرفال وقانون الحالات المناظرة

Vander Waals Equation and the Law of the Corresponding States

علم مما سبق أنه يمكن وصف سلوك أي غاز بدلالة متغيرات تشتمل على

علاقات T, V, P بالظروف الحرجة ولتحقيق ذلك استعملت المتغيرات المختزلة T_C, V_C, P_C بدلالة الثوابت الحرجة T_R, V_R, P_R (Reduced Variables) كما يلي :

$$P_R = P/P_C, \quad V_R = V/V_C, \quad T_R = T/T_C \quad (99)$$

فاذا عرفت الثوابت الحرجة فإنه يكون بالمكان عندئذ دراسة سلوك الغاز بدلالة المتغيرات المختزلة بنفس الأسلوب المتبع مع المتغيرات الاعتيادية . ويمكن دراسة أهمية هذه المتغيرات المختزلة من رسم علاقة عامل الانضغاطية (Z) (**Copressibility Factor**) حيث $Z = PV/RT$ لغاز كدالة للضغط المختزل P_R . ويمكن رسم مثل هذه العلاقة في عدد من درجات الحرارة المختزلة T_R وعند إجراء مثل هذه الرسوم بالنسبة لعدد من الغازات كما في الشكل (10) فإن النتيجة المستحصلة بتبين أن جميع الغازات تسلك نفس السلوك بدلالة تلك المتغيرات . وتعني مثل هذه النتيجة أيضاً أن جميع الغازات تحيد عن السلوك المثالي بطريقة تعتمد فقط على الضغط المختزل P_R ودرجة الحرارة المختزلة T_R ، ويطلق على هذا بقانون الحالات المناظرة (**Law of the Corresponding States**) . وتعني هذه التسمية أن الغازات التي لها نفس المتغيرات المختزلة تحيد عن السلوك المثالي بنفس المقدار ، ويقال للغازات عندئذ بأنها في حالات مناظرة (**Corresponding States**) وتتسجم معادلة فاندرفال مع قانون الحالات المناظرة . وقد ذكر أن ثوابت

فاندرفال a, b وكذلك ثابت الغاز R قابلة التعبير بدلالة الثوابت الحرجة T_C, V_C كما في المعادلات (96) الي (98) ويمكن ادخال قيم الثوابت a, b, R من هذه المعادلات في معادلة فاندرفال (95) بالنسبة لمول واحد ($n=1$) ومن ثم الاستعاضة عن الثوابت الحرجة بدلالة المتغيرات المختزلة من العلاقة (99) فينتج بعد الاختصارات المناسبة أن :-

$$(P_R + \frac{3}{V_R^2})(V_R - \frac{1}{3}) = \frac{3}{8} T_R \quad (100)$$

وتدل هذه المعادلة علي انطباق قانون الحالات المناظرة علي سلوك الغازات الموصوفة بواسطة معادلة فاندرفال كما وانها تبين ان الغازات تسلك سلوكاً متشابهاً بدلالة المتغيرات المختزلة .

" أمثلة محلولة "

مثال (1) لدينا حجم مقدارة 23.01 دسم³ من غاز مثالي عند 25° م وضغط 0.931 جو. أوجد :

1 - عدد المولات
2- الحجم الذي يشغله الغاز عند درجة حرارة وضغط قياسيين

الحل

أولاً :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.931 \text{ atm}) (23.01 \text{ dm}^3)}{(0.082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}) (298\text{K})} = 0.876 \text{ mol}$$

ثانياً :

الحالة النهائية

$$P_2 = 1 \text{ atm}$$

$$V_2 = ?$$

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

الحالة الابتدائية

$$P_1 = 0.931 \text{ atm}$$

$$V_1 = 23.01 \text{ dm}^3$$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

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

$$\therefore V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{(0.931 \text{ atm}) (23.01 \text{ dm}^3) (273 \text{ K})}{(1 \text{ atm}) (298 \text{ K})} = 19.6 \text{ dm}^3$$

مثال (2) سخنت عينة من عنصر السيزيوم الي درجة حرارة 773 K في فرن يوجد في أحد جوانبه ثقب صغير ينبعث منه سيل من الذرات . أوجد \bar{C} للذرات

الحل

$$\bar{C} = \left(\frac{8KT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left[\frac{8(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) (773 \text{ K})}{3.14(1329 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ Kg})} \right]^{1/2} = 351.0 \text{ ms}^{-1}$$

حيث أن J = Kg m² s⁻²

مثال (3) احسب المقادير الآتية بالنسبة لغاز الاكسجين عند ضغط جوي واحد وعند درجة 25° م .

- أ - عدد الاصطدامات التي تحدث في الثانية الواحدة للجزيئة الواحدة (Z_1)
 ب - عدد الاصطدامات التي تحدث في المتر المكعب الواحد في الثانية الواحدة (Z_{11})
 ج - عدد مولات الغاز المتصادمة في المتر اللتر لوحد في الثانية الواحدة .
 علي فرض أن قطر جزيئة الاوكسجين هو 3.61 أنجستروم أو 3.61×10^{-10} متراً

الحل

عدد جزيئات الاوكسجين (\bar{n}) الموجودة في المتر المكعب يساوي :

$$\bar{n} = \frac{N}{V} = \frac{PN}{RT}$$

$$\bar{n} = \frac{(1 \text{ atm}) (6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (10^3 \text{ liter m}^{-3})}{(0.082 \text{ liter atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})}$$

$$\bar{n} = 2.46 \times 10^{25} \text{ molecules m}^{-3}$$

معدل الانطلاق \bar{u} يساوي :

$$\bar{u} = \left(\frac{8 RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left[\frac{(8 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})}{\pi (32 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1})} \right]^{1/2}$$

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

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

$$= (1.414)(3.14)(3.61 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (444 \text{ ms}^{-1})(2.46 \times 10^{25} \text{ mol m}^{-3})$$

$$= 6.32 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$Z_{11} = \left(\frac{1}{2} \sqrt{2} \right) (\pi \sigma^2) \bar{u} \bar{n}$$

$$= (0.707)(3.14)(3.61 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (444 \text{ ms}^{-1})(2.46 \times 10^{25} \text{ mol m}^{-3})^2$$

$$= 7.77 \times 10^{34} \text{ Collisions m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

عدد المولات المتصادمة في اللتر الواحد هو :

$$\begin{aligned} & \frac{(Z_{11}) (10^{-3} \text{ m liter}^{-1})}{N} \\ & = \frac{(7.77 \times 10^{34} \text{ Collisions m}^{-3} \text{ s}^{-1}) (10^{-3} \text{ m liter}^{-1})}{(6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} \\ & = 1.29 \times 10^8 \text{ mol liter s}^{-1} \end{aligned}$$

مثال (4)

إحسب معدل المسار الحر لغاز الاوكسجين عند درجة 25⁰ مئوية عند ضغط واحد جو و 10⁻³ تور

الحل

عدد الجزيئات في المتر المكعب عند الضغط الجوي

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{N}{V} = \frac{PN}{RT} \\ &= \frac{(1\text{atm})(6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(10^3 \text{ liter m}^{-3})}{(0.082 \text{ liter atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298\text{K})} \\ &= 2.46 \times 10^{25} \text{ molecules m}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{\sqrt{2} \pi 6^2 \bar{n}} \\ &= \frac{1}{(1.414)(3.14)(3.61 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (2.46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})} \\ &= 7.02 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

عدد جزيئات الاوكسجين عند ضغط 10⁻³ تور كما يلي :

$$\begin{aligned} \bar{n} &= (2.46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}) (10^{-3} / 760) \\ &= 3.24 \times 10^{19} \text{ molecules m}^{-3} \end{aligned}$$

$$L = \frac{1}{(1.414)(3.14)(3.61 \times 10^{10} \text{ m})^2 (3.24 \times 10^{19} \text{ m}^{-3})}$$

$$= 0.053 \text{ m} = 5.3 \text{ Cm} .$$

مثال (5)

احسب بالنسبة لغاز الهيدروجين في درجة الصفر المئوي ما يلي :

أ- الانطلاقة الاكثر احتمالاً α ب- معدل الانطلاقة \bar{U}

ج - الجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة $\sqrt{\bar{U}^2}$

الحل

$$\alpha = (2RT/M)^{1/2}$$

$$= \left[\frac{(2)(8.314 \text{ JK}^{-1})(273\text{K})}{(2.016 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1})} \right] = 1.5 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\bar{U} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

$$= \left[\frac{(8)(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273\text{K})}{(3.1416)(2.016 \times 10 \text{ Kg mol}^{-1})} \right]^{1/2}$$

$$= 1.69 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\sqrt{\bar{U}^2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

$$= \left[\frac{(3)(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273\text{K})}{(2.016 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1})} \right]^{1/2} = 1.84 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

مثال (6)

احسب عدد التصادمات لكل ثانية بين جزيئات غاز النيتروجين عند ضغط قدره واحد جو ودرجة حرارة 298 K علماً بأن مساحة السطح الذي يحتويه تبلغ 500 سم²

الحل

عدد الجزيئات لكل متر مكعب N وعلني محور واحد فقط تساوي $PV = nRT$

$$n = \frac{N}{\text{عدد أفوجانرو}}$$

$$\therefore N = \frac{1.13 \times 10^5 \times 10^{-6} \times 6.0225 \times 10^{23}}{8.314 \times 298}$$
$$= 2.4614 \times 10^{25} \text{ m}^3 \quad \text{لكل جزيئة}$$

انن عدد التصادمات لكل متر مربع لكل ثانية يساوي

$$Z = \frac{1}{2} N \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$= \frac{1}{2} \times 2.4614 \times 10^{25} \times \frac{2 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 28 / 1000} = 2.9217 \times 10^{27}$$

مثال (7) أعط قيمة النسبة لكل من C_1 / C_2 (السرعة الجزيئية) و Z_1 / Z_2

(ترددات التصادم) وذلك عند التغير في الشروط لغاز مثالي

أ- تتضاعف درجة الحرارة بثبوت الضغط

ب- يتضاعف الضغط بثبوت درجة الحرارة

الحل

لما كانت سرعة الغاز تتناسب طردياً مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة $(T)^{1/2}$ لذا فان :

$$C_1 / C_2 = \frac{1}{(2)^{1/2}} = 0.71 \quad \text{أ-}$$

$$C_1 / C_2 = \frac{1}{1} = 1 \quad \text{ب-}$$

وحيث أن Z يتناسب طردياً مع $P / (T)^{1/2}$ لذا فإن

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{(2)^{1/2}}{1} = 1.41 \quad \text{أ-}$$

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{1}{2} \quad \text{ب-}$$

" الاسئلة "

- 1- أشرح نموذج النظرية الحركية للغازات ؟
- 2- أستنتج رياضياً قيمة الضغط الكلي للغاز في إناء مكعب الشكل طول ضلعة l ويحتوي على n من جزيئات غاز كتلته m وسرعة جزيئات الغاز U ؟
- 3- وضح أن معدل الطاقة الحركية الانتقالية (\bar{E}) لعدد أفوجادرو من الجزيئات الغازية يساوي $RT (3/2)$ ؟
- 4- تكلم عن معدل المسار الحر ، وقطر التصادم وعدد التصادم ، موضحاً أنواع التصادمات ؟
- 5- إشرح بالتفصيل مع استخدام الرسم النظرية الحركية للزوج الغازات ؟
- 6- تكلم عن التوصيل الحراري خلال الغازات ؟
- 7- بين ماذا يحدث عندما ينتشر غازان أحدهما في الآخر ؟ بالاستعانة بالرسم والمعادلات ؟
- 8- وضح أنواع الحركات التي تتميز بها جزيئات غاز ما في درجة حرارة معينة
- 9- تكلم عن مبدأ تساوي توزيع الطاقة والسعة الحرارية ؟
- 10 - مستعيناً بالمعادلات إشرح توزيع السرعة الجزيئية موضحاً معادلة ماكسويل - بولتزمان
- 11- أكتب منكرات عن ما يأتي :
 - أ - القيم العددية لخواص التصادم .
 - ب - الاندفاق والحزم الجزيئية .
 - ج - قياس الضغط التجاري للمواد الصلبة بطريقة الاندفاق .
 - د - إصطدام الجزيئات بالسطح
 - هـ - معادلة فاندرفال والنقطة الحرجة.