

النظرية الحركية للغازات

Kinetic Theory of Gases

(٤, ١) مقدمة Introduction

سوف نرى في هذا الفصل كيف يمكن استخدام الميكانيكا التقليدية لاستنتاج تعبيرات الضغط ودرجة حرارة غاز بدلالة الكتلة وسرعة مكوناته. سنفترض أن الغاز مكون من جسيمات تتصرف كأجسام كروية صلبة ذات حجم مهمل، وهي في حالة حركة عشوائية، علاوة على ذلك، سوف نعتبر قوى التجاذب بين الجزيئات مهملة، وبناء عليه يكون التفاعل الوحيد بين الجسيمات من خلال التصادمات المرنة. مثل هذا الغاز الافتراضي يسمى غازاً مثالياً، ويخضع للقانون التالي:

$$PV = nRT = nN_A kT \quad (4.1)$$

حيث P هو ضغط الغاز و V حجم إناء الغاز و T درجة الحرارة المطلقة للغاز و n هو عدد مولات الغاز و R ، k ، و N_A ثابت الغاز العام، ثابت بولتزمان، وثابت أفوجادرو على التوالي. سنبدأ باعتبار الأساسيات الميكروسكوبية للضغط.

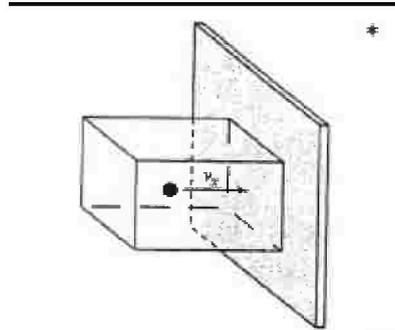
* الجدول رقم (٤, ١): الثوابت الفيزيائية المفيدة.

Quantity	Value
Universal gas constant, R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant, k	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Avogadro constant, N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

(٤,٢) ضغط الغاز The pressure of a gas

إن ضغط الغاز هو نتيجة للقوة التي تبذلها جزيئات الغاز على جدران حاويته. يعرف الضغط بأنه القوة على وحدة المساحة وله الوحدات نيوتن لكل م² Nm⁻². وحيث إن القوة هي معدل تغيير كمية الحركة، فعندما نحسب الضغط، يجب أن نأخذ في الاعتبار تغيير كمية الحركة لكل جسيم عند تصادمه مع الجدار، وعدد التصادمات لكل وحدة مساحة في وحدة الزمن*.

وبدراسة جسيم ذي كتلة m يتحرك في الاتجاه x بسرعة v_x ويخضع لتصادم مرن بجدار مساحته A . دع احتمالية أن للجسيم سرعة جزئية بين v_x و $v_x + dv_x$ تعطى بتوزيع الاحتمالية الطبيعي** $f(v_x)$ وسوف يتم مناقشة الشكل الدالي لهذا التوزيع في المقطع (٤,٣). إن تغيير كمية الحركة عند التصادم يكون $2mv_x = mv_x - (-mv_x)$. وكل جسيم ذي حجم $v_x A$ مجاور للجدار له مكون سرعة v_x ومتجه مباشرة للأمام سوف يصطدم بالجدار خلال ثانية واحدة. وبالتعريف وبالاعتبار $v_x A (N/V) f(v_x) dv_x$ مثل هذه الجزيئات في هذا



** لتوزيع الاحتمالية الطبيعي $f(x)$ الخاصة التالية:

$$\int f(x) dx = 1$$

حيث تمتد التكامل على قيم الاحتمال x .

لتوزيع الاحتمالية المستمر والطبيعي $f(x)$ ، تعرف متوسط القيم x كـ:

$$\langle x \rangle = \int x f(x) dx$$

ومتوسط مربع القيمة —

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 f(x) dx$$

الحجم، نجد أن عدد الجزيئات الذي يضرب وحدة المساحة من الجدار في وحدة الزمن يساوي $v_x N f(v_x) dv_x / v$. وهكذا يعطى الضغط الكلي كما يلي:

$$P = \int_0^{\infty} (2mv_x) \left(\frac{v_x N f(v_x)}{V} \right) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} (mv_x) \left(\frac{v_x N f(v_x)}{V} \right) dv_x = \left(\frac{N}{V} \right) m \langle v_x^2 \rangle$$

إن حركة الجسيمات عشوائية؛ ولذلك يكون المتوسط v_x^2 هو نفس متوسط الكميات المتطابقة في الاتجاهات y و z :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

يعطى مربع مقدار سرعة الجسيم بـ $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ؛ ولذلك

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

$$P = \frac{1}{3} \left(\frac{N}{V} \right) m \langle v^2 \rangle \quad (4.2)$$

التي تربط ضغط الكمية العيانية (ترى بالعين المجردة) إلى الخاصية المجهرية لمتوسط مربع سرعة الجسيمات. ودمج المعادلة السابقة مع قانون الغاز المثالي يمكننا ربط درجة حرارة الغاز بجذر متوسط مربع السرعة*، v_{rms} لجسيماته على النحو التالي:

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (4.3)$$

متوسط الطاقة الحركية للجسيمات في الغاز هو:

$$\langle KE \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (4.4)$$

* الجدول رقم (٤،٢): اختيار متوسط جذر مربع السرعة عند 298K.

Atom / Molecule	$v_{rms} (ms^{-1})$
He	1360
Ar	430
N ₂	515
CO ₂	410

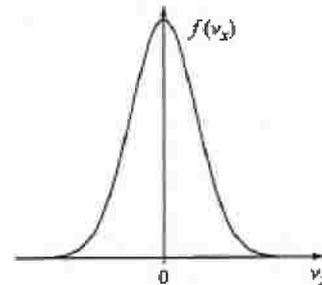
هكذا تكون درجة حرارة الغاز مقياساً لمتوسط الطاقة الحركية الانتقالية لجزيئاته. وهذه النتيجة مثال على تجزئة الطاقة بالتساوي equipartition of energy، وتنص النظرية التقليدية على أن متوسط الطاقة لكل درجة طلاقة أو حرية يساوي $kt/2$ لكل جسيم معتبر. في حالة الغاز أحادي الذرة يكون هناك ثلاث درجات انتقالية للطلاقة تقابل الحركة على طول المحاور العمودية الثلاثة x ، y ، و z ولذلك يتوقع أن يكون إجمالي متوسط الطاقة الحركية يساوي $3kt/2$ كما اشتق فيما سبق. بالمثل، نتوقع أن يكون متوسط طاقة الدوران للجزيء الدوار أيضاً يساوي $3kt/2$ حيث سيكون للجزيء ثلاث محاور دوران. إن متوسط طاقة الاهتزاز للرابطة يجب أن يكون kt لأنه على الرغم من وجود درجة طلاقة واحدة فقط، إلا أن للاهتزاز كلاً من الطاقة الحركية والكامنة.

(٤, ٣) سرعة ماكسويل - بولتزمان وتوزيعات السرعة

The Maxwell- Boltzmann velocity and speed distributions

إلى الآن لدينا تعبير مشتق للضغط من ناحية متوسط مربع السرعة لجسيمات الغاز دون اعتبار الشكل الدالي المحدد لتوزيع سرعاتها**. وطبقاً لفرض بولتزمان من المعادلة (3.6) يكون توزيع السرعة أحادي البعد $f(v_x)$ على النحو التالي:

* للجزيء ثنائي الذرات فقط درجتين طلاقة دورانية؛ لأن الدوران حول محور الرابطة له عزم قصور ذاتي يساوي صفرًا. إن متوسط الطاقة الحركية الدورانية للجزيء ثنائي الذرات يكون kt . وقد فشلت نظرية تجزئة الطاقة بالتساوي في التنبؤ بالسمات الحرارية الاهتزازية من الجزيئات ثنائية الذرات الحقيقية التي لها ترددات اهتزازية عالية. على سبيل المثال، الاهتزاز المساهم إلى السعة الحرارية لـ H_2 عملياً يساوي صفرًا عند درجة حرارة 298K بينما يتوقع مساهمة الطاقة المحررة بالتساوي من $R J K^{-1} mol^{-1}$.



توزيع سرعة ماكسويل - بولتزمان أحادي البعد.

$$f(v_x)dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)dv_x \quad (4.5)$$

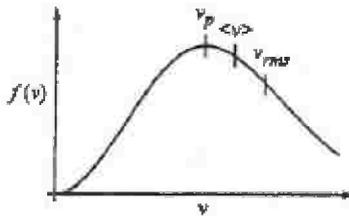
حيث إن الحد قبل الأسى هو ثابت التسوية (التطبيع) normalization constant. إن دالة توزيع السرعة تكون متماثلة وقمتها عند $v_x = 0$ ، كما أن مكونات السرعة قد تكون موجبة أو سالبة. ويعتمد التوزيع على كل من درجة حرارة الغاز وكتلته الجزيئية. إن مكونات السرعة الثلاثة v_x ، v_y ، v_z مستقلة عن بعضها؛ ولذلك الاحتمال المشترك $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ أن للجسيم سرعة بمكونات في المدى من v_x إلى $v_x + dv_x$ ، من v_y إلى $v_y + dv_y$ ومن v_z إلى $v_z + dv_z$ مجرد ناتج الاحتمالات المستقلة لكل مكون في ذلك النطاق*:

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z$$

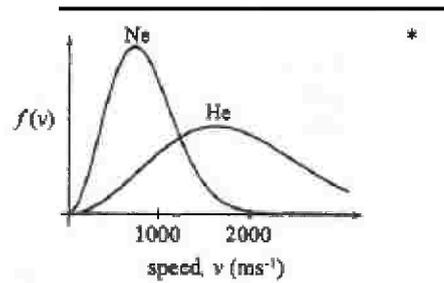
إذن، باستخدام $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ ، نلحظ لدينا:

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv_x dv_y dv_z$$

لوركننا اهتمامنا فقط على سرعة الجسيمات وليس اتجاه حركتها، فإنه يجب أن يكون لدينا تكامل توزيع السرعة ثلاثي الأبعاد على كل اتجاهات السرعة. في الإحداثيات القطبية الكروية، يتم تحديد اتجاه متجه السرعة بواسطة الزوايا القطبية (θ)



توزيع السرعة لمكسويل - بولتزمان.



*

ϕ) وعنصر حجم التفاضل $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta dv\theta d\phi$ يساوي $4\pi v^2 dv$ عند إجراء التكامل على كل الزوايا. هكذا:

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \quad (4.6)$$

وهذا هو توزيع السرعة لماكسويل وبولتزمان* حيث إن $f(v)$ هو العدد الكسري للجسيمات بسرعات بين v و $v+dv$. إن الميزة الرئيسية لتوزيع السرعة هي إزاحة قيمتها إلى سرعات أعلى وتوسع هذه القمة كلما زادت درجة حرارة الغاز، أو كلما أصبحت الجزيئات أخف (حيث تتحرك الجزيئات بسرعة في المتوسط أكبر من الثقيلة). ويمكن أن يميز التوزيع بسرعات عدة مثل السرعة الأكثر احتمالاً** v_p ومتوسط السرعة $\langle v \rangle$ وجذر متوسط مربع السرعة v_{rms} .

(٤، ٤) التصادمات Collisions

لدينا الآن تعبير متوسط سرعة جسيمات الغاز، $\langle v \rangle$ ، يمكننا حساب عدد التصادمات لكل وحدة مساحة ولكل وحدة زمن Z ، الحادثة لجسيمات الغاز مع جدران حاويته في المقطع (٤،٢). إن كل ما نحتاج إليه هو حساب المتوسط

$$v_x N f(v_x) / V \text{ over } v_x$$

* الجدول رقم (٤،٣): السرعات المميزة لتوزيعات ماكسويل-بولتزمان.

Speed	Functional form
Most probable speed, v_p	$v_p = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$
Mean speed, $\langle v \rangle$	$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$
Root mean square speed, v_{rms}	$v_{rms} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$

** لمبرين (٤،١): وضح أن السرعة الأكثر احتمالاً لجزيء الغاز عند درجة حرارة T تكون $(2kT/m)^{1/2}$.

$$Z = \frac{N}{V} \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

وجدنا في المقطع (٤.٣) أن $\langle v \rangle = (8kT/\pi m)^{1/2}$ لذا:

$$Z = \frac{1}{4} \left(\frac{N}{V} \right) \langle v \rangle = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (4.7)$$

إن المعادلة السابقة مفيدة جداً ومهمة بالنسبة لعدد من التطبيقات مثل الحفز السطحي وحساب الخواص الناقلة. على سبيل المثال، من أجل دراسة الكيمياء على الأسطح الصلبة، من الضروري حفظ الأسطح نظيفة باستخدام جهاز تفريغ (شفط) عالٍ. غالبية الشوائب في صلب لا يصدأ هو أول أكسيد الكربون CO؛ ولذلك يوضع السطح في غرفة من صلب لا يصدأ مفرغة من الهواء وملوثة بجزيئات CO التي تقذف السطح بشكل ثابت. ويتم حساب معدل القذف بسهولة باستخدام المعادلة (4.7) بالنسبة لـ Z. لو افترضنا أن كل الجزيئات التي تضرب السطح تكون قضيب أو عود، فإن عدد الجزيئات الممتزة adsorbed على السطح عند درجة حرارة الغرفة (300K) تساوي تقريباً $308 \times 10^{28} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ إذا كان الضغط 10^{-6} Torr ($10^{-6} \text{ Torr} = 1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ Nm}^{-2}$). نموذجياً إذا كانت مساحة السطح تساوي 1 سم² فإنه سيحتوي على 10^{15} ذرة وضغط 10^{-6} تور، وسوف يتم تغطية السطح بالكامل في زمن مقداره حوالي ٢,٦ ثانية! الطريق الواضح من تطويل المقياس الزمني هو لتقليل الضغط في النظام أكثر، والضغط المنخفضة حول 10^{-10} تور أو أقل تكون محتملة في جهاز التفريغ العالي جداً. عند هذه الضغوط المنخفضة يستلزم تغطية السطح بالكامل في زمن مقداره حوالي ٧,٣ ساعة. لاحظ أن هذا الحسابات تتعلق بالملوث الخاص CO، والملوثات الأخرى سوف تسبب ارتفاعاً في الأزمنة اللازمة لتغطية السطح*.

* تمرين (٤.٢): يمكن تحويل توزيع السرعة إلى توزيع الطاقة الحركية باستعمال التوزيعات $E = 1/2 m v^2$ و $dE = m v dv$. وتوزيع الطاقة الناتج هو:

$$f(E) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{kT}}$$

(٤, ٥) نظرية التصادم Collision theory

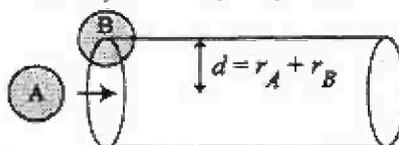
تعتمد سرعات التفاعل الكيمائي بشكل أساسي على معدل التصادمات الجزيئية. وسوف نشق في هذا المقطع تعبيرات لعدد التصادمات التي يتعرض لها جزيء خلال وحدة الزمن في الطور الغازي وعلاقتها بسرعة التفاعل. ونبدأ بافتراض أن الجزيئات أجسام كروية لا بنية لها صلابة، ولا تتفاعل إلا عندما تكون على مسافة فصل d ، معروفة بقطر التصادم**. لكي نبسط حساب تردد التصادم، سوف نعتبر أن كل الجزيئات ثابتة ما عدا جزيئاً واحداً سينتقل بسرعة نسبية $v_{rel} = v_a - v_b$. ويحدث التصادم إذا وصل الجزيء A داخل المسافة $d = r_a + r_b$ للجزيء B، وتصادم المقطع العرضي يكون $\sigma = \pi d^2$ ***.

ويتم دفع أو كسح الجزيء الثاني A بقوة ضمن حجم التصادم $v_{rel}\pi d^2$ ويخضع لتصادمات $(N_B/V)v_{rel}\pi d^2$ ، حيث إن N_B هو عدد الجزيئات B الموجودة في الحجم V. كما

وضوح أن توزيع الطاقة هنا سيعيد إنتاج متوسط تجزئة الطاقة بالتساوي $\langle E \rangle = 3/2kT$. سوف نحتاج إلى التكامل القياسي:

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \alpha^{-5/2}$$

وليزيد من المناقشة على الأسطح تستطيع أن تجدنا في: Attard & Barnes: Surfaces OCP 59.



الجدول رقم (٤, ٤): اختيار تصادم المقطع العرضي: ***

Atom/ Molecule	σ (nm ²)
He	0.21
Ar	0.36
H ₂	0.27
N ₂	0.43
CO ₂	0.52

يوجد أيضاً عدد N_A من الجزيئات A في هذا الحجم ، والعدد الكلي للتصادمات لكل وحدة زمن وكل وحدة حجم Z_v ، يكون :

$$Z_v = \sigma v_{rel} \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) \quad (4.8)$$

ويمكن إيجاد v_{rel} من توزيع سرعة ماكسويل - بولتزمان كالتالي :

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

حيث μ هي الكتلة المختزلة لشركاء التصادم.

إن سرعات التفاعل تكون بشكل عام أقل من تنبؤاتنا المعتمدة كلية على تردد التصادم ، ويجب أن تؤخذ في الاعتبار وجود حواجز الطاقة المحتملة للتفاعل. عندما تتفاعل الجزيئات ؛ تخضع الإلكترونات المتكافئة لإعادة الترتيب ، وهذا يتطلب استهلاك طاقة ؛ وسوف تتفاعل الجزيئات التي لديها طاقة حركية كافية (على طول خط الاقتراب) للتغلب على حاجز الطاقة* . أما بالنسبة لعينة حرارية ، فإن العدد لمثل هذه الجزيئات يتعلق بارتفاع الحاجز E_a بالحد $\exp(-E_a/kT)$ الذي يتم الحصول عليه مباشرة من توزيع بولتزمان. ويعرف E_a بطاقة التنشيط. وإذا اعتبرنا الآن تلك التصادمات فقط التي لها طاقة أكبر من طاقة التنشيط E_a وتؤدي إلى التفاعل ، فسيكون لدينا الصيغة التالية لسرعة التفاعل** k' :

$$k' = \sigma v_{rel} \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

* بالنسبة للتصادمات بين الجزيئات المشابهة يمكن تعديل الصيغة لتردد التصادم إلى التالي:

$$Z_v = \frac{\sigma v_{rel}}{2} \left(\frac{N_A}{V} \right)^2$$

لنؤكد أننا لم نحسب كل تصادم مرتين.

** تمرين (٤,٣): احسب العدد الكلي للتصادمات الحادثة لكل ثانية في مول واحد من الأرجون Ar عند درجة حرارة 1000K

وظغط ١ جوي.

حيث إن N_B/V و N_A/V هما التراكيز ، ولذلك فإن سرعة التفاعل ثنائي الجزيء تكون كما يلي :

$$k' = k_r [A][B] \text{ عندما } k_r = \sigma v_{rel} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.9)$$

إن المعادلة (4.9) لها نفس شكل معادلة أرهنيوس* وتتضمن مصطلح حساب معدل التصادم للمتفاعلات وهو المصطلح الذي يحدد عدد الجزيئات التي يمكنها بنجاح التغلب على (أو قهر) أي حاجز طاقة قد يكون موجوداً. في درجات الحرارة العيادية أو الاعتيادية normal temperatures تكون نسبة التصادمات النشطة بما فيه الكفاية صغيرة جداً عموماً ؛ ولذلك فإن معادلة أرهنيوس تتنبأ بالمعدل الأصغر جداً من Z_r ويتم السيطرة على درجة الحرارة التي يعتمد عليها سرعة التفاعل k_r بالحد الأسي. على سبيل المثال ، سرعة التفاعل لطاقة التنشيط النموذجية 60 kJ mol^{-1} ستضاعف بارتفاع درجة حرارة الغرفة بمقدار 10 K ؛ بالرغم من أن تردد التصادم يتغير فقط بالعامل $(310/300)^{1/2} \approx 1.02$.

الجدول رقم (٤,٥). بعض معدلات سرعة التفاعل ثنائي الجزيء المتألية**.

التفاعل	$E_a/$ kJ mol^{-1}	$10^{11} A_{exp}/$ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^{11} A_{calc}/$ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	P
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	0	0.24	1.1	0.22
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	102	0.094	0.59	0.16
$\text{F}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{FCIO}_2 + \text{F}$	35.6	3.2×10^{-4}	0.50	6.4×10^{-4}

* اقترح أرهنيوس تعبير المعدل أصلاً $k_r = A \exp(-E_a/kT)$ حيث العامل قبل - الأسي A تم فرضه ليكون مستقلاً عن درجة الحرارة. توضح النظرية الحركية أن الحد قبل - الأسي σv_{rel} في الحقيقية يعتمد على $T^{1/2}$ للتصادمات بين كرات صلبة.

** لمزيد من المناقشة حول نظريات سرعة التفاعل يمكن أن تجدوها في : Brouard: Reaction Dynamics OCP 61.

إن نظرية التصادم في العديد من الحالات بسيطة جداً وعوامل A المشتقة تجريبياً مختلفة جداً عن القيم المحسوبة التي تستخدم بيانات تصادم المقطع العرضي المشتقة من قياسات اللزوجة*. إن التناقض بين النظرية والتجربة يتم تمييزه بعامل الفراغية P steric factor وهو نسبة قيمة A المقاسة تجريبياً، A_{exp} ، إلى قيمتها النظرية A_{calc} . إن نظرية التصادم لا تأخذ في الاعتبار الحقيقة بأن هناك تفاعلات كثيرة تتطلب الجزيئات الاقتراب في توجيهات أو اتجاهات مفضلة حتى تكون الإلكترونات قادرة على إعادة الترتيب والسماح للروابط بأن تتكسر وتشكل**. وكلما زاد تعقيد التفاعل؛ نقصت أو قلت احتمالية تفاعل الجزيئات ذات الهندسية الصحيحة ونقص عامل الفراغية. وتعبير السرعة المعدل يكون:

$$k_r = \sigma_r v_{rel} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

حيث إن σ_r هو تفاعل مقطع عرضي ويرتبط بتصادم المقطع العرضي بالعلاقة $\sigma_r = P\sigma$. والآن بعد ما حسبنا تردد التصادم، يمكننا تحديد كيف تتقل الجزيئات بعيداً في المتوسط بين التصادمات. وهذا معروف بمتوسط المسار الحر للجزيء λ ويعطى بالمعادلة التالية:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z} \quad (4.10)$$

حيث z هو عدد التصادمات الذي يقوم به جزيء منفرد لكل ثانية. إن متوسط المسار الحر في درجة الحرارة والضغط القياسي يكون من الرتبة أو الدرجة 100nm^{***} . هذه القيمة لمتوسط المسار الحر للجزيئات هي سبب بقاء الانتشار الغازي. لو فتحت

* تمرين (٤، ٤): ثابت المعدل للتفاعل $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ يساوي $1.2 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ في درجة حرارة 580K . وعند درجة حرارة 700K يكون ثابت المعدل يساوي $2.5 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. استعمل معادلة أرهينوس لتقدير قيمة طاقة التنشيط.

** تمرين (٤، ٥): القياس العملي للعامل A بالنسبة للتفاعل $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$ في درجة حرارة 300K يساوي $4.0 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. احسب عامل الفراغية لهذا التفاعل إذا علمت أن قطر التصادم لـ NO و Cl_2 هما 370 pm و 540 pm على التوالي.

*** تمرين (٤، ٦): الجو على سطح أكبر قمر لزلزل، نيكال، بالدرجة الأولى عبارة عن نتروجين N_2 في درجة حرارة 95K و ضغط 1.5 bar . ما هو متوسط المسار الحر للنتروجين N_2 تحت هذه الظروف؟

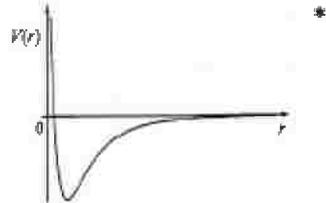
زجاجة عطر في أحد أركان الغرفة، على سبيل المثال، فإن العطر لا يصل في الحال إلى الأركان الأخرى بالغرفة على الرغم من أن متوسط السرعة لجزيئات الغاز مرتفع. والسبب لهذا هو خضوع الجزيئات للعديد من التصادمات التي تجعل حركة جزيئات العطر فوضوية chaotic، مما يؤدي إلى أن يكون معدل الانتشار أصغر بكثير من السرعات الجزيئية المثالية. يؤدي استخدام العلاقة $(v) = (8kt/\pi m)^{1/2}$ والمعادلة (4.8) (بالنسبة لحالة عدد تصادمات يخضع له جزيء منفرد لكل وحدة زمن وكل وحدة حجم) إلى المعادلة التالية:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left(\frac{V}{N} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \left(\frac{kT}{P} \right) \quad (4.11)$$

ونلاحظ أن متوسط المسار الحر يتناسب عكسياً مع الضغط.

(٤,٦) الغازات الحقيقية Real gases

في كل مناقشتنا حتى الآن افترضنا أن لجسيمات الغاز طاقة حركية فقط وليس هناك تفاعلات بين الجزيئات إلا عندما تكون منفصلة بمسافة تساوي قطر التصادم. في الحقيقة تتفاعل جزيئات الغاز ولها طاقة كامنة* (أو وضع) مرتبطة. لذلك يجب أن نتوقع



يمكن وصف طاقة الوضع في أغلب الأحيان بالدالة

$$V_r = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

حيث ϵ هو عمق البئر و σ هو الفصل النووي البيني عند الجهد صفر. دالة طاقة الوضع هذه معروفة بجهد لينارت-جونز أو جهد (12,6). تفاعل السحب الإلكترونية يكون مستولاً عن التفاعل المتناظر والتشيل البديل للجزء المتناظر للمجهد الجزيئي البيني (r^{12}) هي الدالة $e^{-12r/\sigma}$ التي تعكس تداعي الأطوال الموجية الذرية عند المسافة الكبيرة.

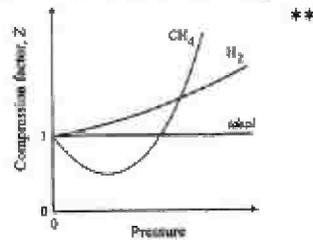
أن الغاز سوف يظهر سلوك الغاز المثالي فقط عند الضغوط المنخفضة أو درجات الحرارة العالية. توجد قوى بين الجزيئات وقد تكون تجاذباً أو تنافراً. وقد قام فان درفالس Van der Waals بعمل صيغة معدلة لقانون الغاز المثالي لحساب هذه التفاعلات البينية كما يلي :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = RT \quad (4.12)$$

حيث n هو عدد مولات الغاز. والبارامتر a يمثل كل قوى التجاذب بينما البارامتر b يؤخذ في الاعتبار كقوة تنافر. القاعدة الفيزيائية للتعديل هي أن قوى التجاذب سوف تقلل ضغط الغاز نتيجة اختزال عدد التصادمات بجدران الإناء لكل وحدة زمن. سيعتمد هذا الاختزال على عدد الجزيئات عند جدران الإناء والعدد المجاور لها الأقرب ؛ ولذلك يتناسب هذا التأثير مع n^2/V^2 . لجزيئات الغاز حجم محدد ؛ ولذلك فإن الحجم المتاح للجزيئات يكون أقل من حجم الإناء. ويعتمد حجم الجزيئات على قوى التنافر الموجودة، بصفة عامة تزداد قيمة b مع زيادة التعقيد الجزيئي. في المدى البعيد هناك قوة تجاذب ضعيفة بين الجزيئات التي تتبع قانون القوة المعكوسة : $F \propto r^{-6}$ (انظر الفصل الخامس)*. في المدى القصير، يبدأ التداخل عند توزيع إلكترونات الجزيئات ، وتصبح قوة التنافر قوية جداً.

يمكن أن يعرف الحيود عن السلوك المثالي بعامل الضغط $compression\ factor$ ، $Z = PV/RT$ بالنسبة للغاز. يتم قياس Z ** بحفظ عينة الغاز في درجة حرارة ثابتة ، ومن

* القيم المثالية لـ σ و ϵ بالنسبة لـ He هي $\sigma = 0.26\text{nm}$ و $\epsilon = 0.085\text{kJ mol}^{-1}$. في درجة حرارة الغرفة $RT = 2.5\text{kJ mol}^{-1}$ الطاقة الحرارية أكثر بكثير من بحر الجهد لتشكيل (He₂)؛ ولذلك لا يوجد الجزيء الثاني في درجة حرارة الغرفة.



ثم قياس الحجم كدالة في الضغط. يجب أن تساوي قيمة عامل الضغط المثالي الوحدة تحت كل الظروف. في الضغوط العالية تكون عوامل الضغط لكل الغازات أكبر من الوحدة كما تسيطر تفاعلات التنافر البيني. يمكن أن تكون قيمة عامل الضغط Z في الضغوط المعتدلة أقل من الوحدة كما تصبح تفاعلات التجاذب بالتدرج أكثر هيمنة. إن الجزئيات في الضغوط المنخفضة نادراً ما تكون في اتصال أو تلامس؛ ولذلك تتصرف بمثالية. وتحت بعض الظروف تتوازن قوى التجاذب، والتنافر، ويتصرف الغاز الحقيقي بشكل مثالي - ودرجة الحرارة التي يحدث عندها هذا التصرف تسمى درجة حرارة بويل T_b Boyle temperature. ويمكن أن يشتق تعبير درجة حرارة بويل يتمديد معادلة فان در فالس Van der Waals كما يلي:

$$PV - bP + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

ومع إهمال الحد الصغير جداً ab ، في المعادلة السابقة يصبح لدينا المعادلة التالية:

$$PV - \left[b - \frac{a}{RT} \right] P = RT$$

ويتم تمثيل السلوك غير المثالي بالحد $b - a/RT$ الذي يساوي صفراً عندما تكون $T = T_b = a/Rb$. وفي حالة درجات الحرارة العالية، حيث $b \gg a/RT$ ، غالباً ما تزداد عدم المثالية فقط من قوى التنافر كاعتساب الجزئيات تدريجياً طاقة حركية كافية لاختراق إضافي داخل التركيب الإلكتروني لشركائهما في التصادم. ويمكن بسهولة عمل علاقة بين قيمة b وحجم الجزئيات باعتبارها أجسام كروية ذات قطر d . عند تصادم جزئين، فإن الحجم المستبعد بسبب وجودهما هو $4/3\pi d^3$ ؛ وهذه القيمة لكل زوج، تعطي $2/3\pi d^3$ لكل جزيء. وهكذا، فإن الحجم المستبعد لكل جزيء يساوي أربعة أضعاف الحجم الفعلي للجزئيات $(4/3\pi(d/2)^3)$. إن قيم b المقاسة* للغازات أحادية الذرة مثل تتوافق جيداً

* الجدول رقم (٤،٦): ثوابت فان در فالس للغازات معتدلة.

Atom / Molecule	a/dm^6 atm mol ⁻²	$100b/dm^3$ mol ⁻¹
He	0.03412	2.370
H ₂	0.2444	2.661
O ₂	1.360	3.183
N ₂	1.390	3.913
CO ₂	3.592	4.267

مع مقطع التصادمات العرضي المتحصل عليه من دراسات اللزوجة، لكنها تكون أقل نجاحاً تقريباً بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرة.

(٤,٧) خواص النقل Transport properties

حتى الآن أخذ في الاعتبار أن الغاز في حالة اتزان. فإذا كانت بعض خواص الغاز مثل درجة الحرارة أو التركيز غير منتظمة، فإنه سيكون هناك تدفق أو انتقال لهذه الخاصية في الاتجاه الذي يؤدي إلى الانتظام أو التجانس (بإعطاء زمن كافٍ). ويتم حساب خواص الانتقال بسهولة بواسطة استخدام نظرية التصادم.

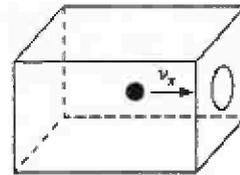
(٤,٧,١) التدفق Effusion

إذا انحصر غاز في إناء عند ضغط p^* ودرجة حرارة T مفصول عن الفراغ بفتحة صغيرة المساحة A ، فإن معدل هروب الجزيئات من الإناء يساوي المعدل الذي تضرب به الجزيئات الفتحة. مثل هذه العملية معروفة بالتدفق effusion. وفي كل وقت يضرب جزيء فتحة المنطقة A فإنه يهرب، وبناءً على ذلك يقل عدد الجسيمات مع مرور الزمن وفقاً للمعادلة التالية:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4} \left[\frac{N}{V} \right] \langle v \rangle A \quad (4.13)$$

وهذه تمثل معادلة تفاضلية من الرتبة الأولى وحلها يكون على الصورة:

$$N(t) = N_0 e^{-kt}$$



$$k = \frac{\langle v \rangle A}{4V} \quad \text{حيث إن:}$$

N_0 هو عدد الجزيئات في الصندوق عند زمن $t = 0$. ومن ثم فإن ثابت المعدل للتدفق k يتناسب مع $m^{-1/2}$. وهذا معروف بقانون جراهام للتدفق* *Graham's Law of Effusion*. تتدفق الغازات الأثقل ببطء أكثر من الغازات الخفيفة. وهذا متوقع بديهياً حيث إن- عند درجة الحرارة المعطاة- كل الغازات لها نفس متوسط الطاقة الانتقالية (من التجزئة المتساوية)، ولذا تنتقل الجزيئات الخفيفة أسرع ومعدل تصادمها بالفتحة أعلى. وهذا هو سبب استخدام التدفق لتخصيب النظائر النادرة الموجودة في الغازات المحتوية على خليط من النظائر.

يجب علينا ملاحظة أن حجم الفتحة يجب أن يكون أصغر بكثير من متوسط المسار الحر لعينة الغاز لضبط التحليل السابق. وإذا كان حجم الفتحة أكبر بكثير من λ ، فإن الجزيئات تخضع لتصادمات كثيرة حينما تمر من خلال الفتحة، وينشأ تدفق هيدروديناميكي نحو الفتحة داخل الإناء، مما يؤدي إلى تكوين انبثاق أو تدفق jet وهروب الغاز. ولأن معدل الهروب في هذه الحالة هو عبارة عن مسألة هيدروديناميكية، فإنه لا يمكن استخدام النظرية الحركية لحساب هذا المعدل.

(٤, ٧, ٢) اللزوجة Viscosity

إن اللزوجة هي انتقال لكمية الحركة. ويدرسه تحرك طبقتين من الغاز بسرعات مختلفة؛ فإن الجزيئات داخل الطبقتين تتحرك عشوائياً (في حركة حرارية) حول حركته الظاهرية أو الضخمة bulk motion، مع بعض الانتشار من طبقة إلى أخرى. وهذا التبادل للجزيئات ينقل كمية الحركة عبر الحدود بين الطبقات، ويجعل السرعات في

* تمرين (٤, ٧): اعتبر أن غاز الأكسجين O_2 في خلية حجمها 200 cm^3 يتدفق من خلال فتحة قطرها $100 \mu\text{m}$ عند درجة حرارة 300 K . احسب الزمن اللازم حتى ينخفض ضغط الأكسجين O_2 إلى نصف قيمته الابتدائية.

كلتا الطبقتين متساوية. وقوى اللزوجة هي قوى الاحتكاك التي تسعى إلى جعل كل أجزاء الغاز/السائل تتحرك بسرعة متساوية.

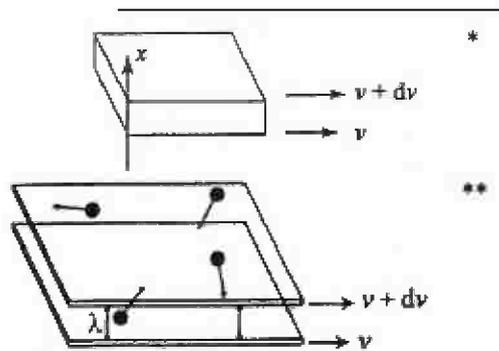
بالتعمن في طبقتين من الجزيئات عند المواقع x و $x+dx$ تتحركتان بسرعات v و $v+dv$ على التوالي، فإنه يمكن تعريف المحدار السرعة $velocity\ gradient$ كما يلي dv/dx *. لقد وضع نيوتن أن قوة الاحتكاك بين الطبقات تتناسب مع المحدار السرعة dv/dx ومساحة التلامس بينها:

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (4.14)$$

حيث η تعرف بمعامل اللزوجة. فإذا كانت الطبقتين منفصلتين بمتوسط المسار الحر λ وافترضنا أن كل الجزيئات التي تنتقل بين الطبقتين تتحرك بطول λ ، فإن الاختلاف في السرعات و العزوم بين الطبقتين** (لكل حركة) يكون كما يلي:

$$\Delta v = \lambda \left(\frac{dv}{dx} \right) \quad \text{و} \quad \Delta p = m \lambda \left(\frac{dv}{dx} \right)$$

وعدد التحركات في الفترة الزمنية Δt في كلا الاتجاهين يساوي $2ZA\Delta t$ حيث Z هو عدد التصادمات في كل ثانية لكل وحدة مساحة كما ذكر سابقاً في المقطع (٤.٤). ومن ثم، فإن كمية الحركة الانتقالية الكلية لكل وحدة زمن تكون كالتالي:



$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \langle v \rangle A m \lambda \left(\frac{dv}{dx} \right)$$

وتؤدي مقارنة الصيغة السابقة مع المعادلة (4.14) إلى المعادلة التالية* :

$$\eta = \frac{N \langle v \rangle m \lambda}{2V} = \frac{1}{2} \rho \langle v \rangle \lambda \quad (4.15)$$

حيث ρ هي كثافة الغاز. ولزوجة الغاز** عند أي درجة حرارة معطاة تكون مستقلة عن الضغط - على الرغم من أن عدد الجزيئات لكل وحدة حجم متاحة لنقل كمية الحركة يزداد مع زيادة الضغط - ويتم تعويض هذا باختصار مماثل أو مناظر لمتوسط المسار الحر. أيضاً، تزداد لزوجة الغاز مع زيادة درجة الحرارة بسبب زيادة سرعة الجزيئات. وهذه الملاحظة على عكس تجربتنا مع السوائل ؛ لأن قوى التجاذب تسيطر على اللزوجة في هذه البيئة. تحتاج الجزيئات في السوائل إلى طاقة للهروب من جيرانها لكي تندفق، وتتوافر هذه الطاقة بسهولة أكثر في درجات الحرارة العالية. وعلى سبيل المصادفة، بما أن η تعتمد على λ فإنه يجب أن تعتمد أيضاً على σ ؛ ولذلك يمكن أن تستعمل مقاييس اللزوجة لتقدير الحجم الجزيئية.

(٤,٧,٣) الانتشار Diffusion

إن الانتشار هو نقل المادة، ويحدث في ظل انحدار التركيز حتى يصبح تركيب النظام موحداً. ويعرف معدل النقل بالتدفق (بالسريان) الكتلي Z وكما هو متوقع من مناقشتنا السابقة عن اللزوجة، فإنه يعتمد على انحدار التركيز كما هو موضح في المعادلة التالية :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (4.16)$$

* تمرين (٤,٨): معامل اللزوجة لـ Ar عند درجة حرارة 300K يساوي 2.29×10^{-4} Pa s. قدر مقطع التصادم العرضي لـ Ar.
** تمرين (٤,٩): معامل لزوجة الـ D₂ المثلث عند درجة الحرارة 293K والضغط الجوي هو 54% من ضغط الهليوم He المثلث عند درجة حرارة 500K. احسب النسبية بين قطر الـ D₂ إلى الـ He.

ويعرف هذا بقانون فيك الأول للانتشار Fick's first law of diffusion. حيث D هو معامل الانتشار، وإشارة سالبة لتأكيد أنه موجب.

دعنا نأخذ في الاعتبار المحدار التركيزي بين ثلاث مساحات كل منها منفصلة بمسافة λ ؛ وتقع عند $x = -\lambda$ ، 0 و λ على التوالي*. وتنتشر الجزيئات من A_0 إلى $A_{-\lambda}$ مع العدد $N_{-\lambda}$ وتعطى بداية بواسطة:

$$N_{-\lambda} = N_0 - \lambda \left(\frac{dN}{dx} \right)_0$$

حيث يتم تقييم المشتقة عند $x = 0$. وعدد الجزيئات المنتقلة من $x = -\lambda$ إلى $x = 0$ يكون $\langle v \rangle (N_{-\lambda} / 4)$ ؛ ولذلك التدفق من اليسار إلى اليمين J_{LR} يكون كالتالي:

$$J_{LR} = \frac{1}{4} \frac{N_{-\lambda}}{V} \langle v \rangle$$

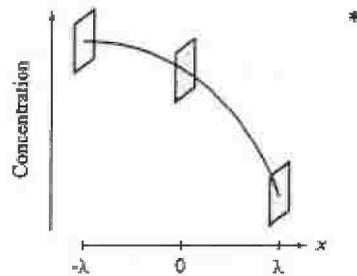
وبالمثل، يجب أن يكون التدفق من اليمين إلى اليسار J_{RL} على الصورة التالية:

$$J_{RL} = \frac{1}{4} \frac{N_{\lambda}}{V} \langle v \rangle$$

ومن ثم، يكون التدفق الكلي J كما يلي:

$$J = J_{LR} - J_{RL} = -\frac{1}{2} \lambda \langle v \rangle \left(\frac{dN}{dx} \right)_0$$

وتؤدي مقارنة هذه المعادلة مع المعادلة (4.16) إلى الصيغة التالية:



$$D = \frac{1}{2} \lambda \langle v \rangle$$

هذه الحسابات لا تأخذ في الحسبان الحقيقة بأن الجزيئات لا تستطيع الاقتراب إلى مساحة A_0 ، لكنها قد تخضع لتصادمات كثيرة قبل الوصول إلى A_0 . وبأخذ عملية الحركة العشوائية للجزيئات في الاعتبار ينتج التالي:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \quad (4.17)$$

سوف يقل معامل الانتشار كلما ازداد الضغط ؛ لأن متوسط المسار الحر للجزيئات يصبح أقصر ، ويزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة ؛ لأن الجزيئات حينئذ تتحرك بسرعة أكبر في المتوسط.

إن الانتشار* أيضاً مهم جداً في المحلول مثل العديد من معدلات سرعة التفاعل المحكومة أو المقيدة بمعدل وصول المتفاعلات سوياً. ويعتمد ثابت معدل الانتشار على معاملات الانتشار لكل كاشف ، وتكون عبارة عن دوال لدرجة الحرارة ، والحجم الجزيئي ولزوجة المذيب الذي يحدث فيه التفاعل. وترتبط معادلة ستوكس - أينشتاين Stokes-Einstein معامل الانتشار** D ، إلى لزوجة المذيب η وإلى نصف القطر الهيدروديناميكي للكاشف R :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (4.18)$$

* تحمل هذه الصيغ ثابت معدل الانتشار المقيد فقط بالنسبة لتفاعلات الأنواع المتعادلة.

** الجدول رقم (٤،٧) : بعض معاملات الانتشار عند 298K.

Molecules/Tons in liquids	$D / (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$
H ₂ in hexane	4.05×10^{-5}
H ₂ in CCl _{4(l)}	9.75×10^{-5}
O ₂ in CCl _{4(l)}	3.82×10^{-5}
CH ₄ in CCl _{4(l)}	2.89×10^{-5}
H ⁺ in H ₂ O	9.31×10^{-5}
Li ⁺ in H ₂ O	1.03×10^{-5}
Na ⁺ in H ₂ O	1.33×10^{-5}

وبالتعمن في قانون فيك الأول نجد أنه يؤدي إلى التعبير التالي لثابت معدل الانتشار المقيد (المحكم) k_d :

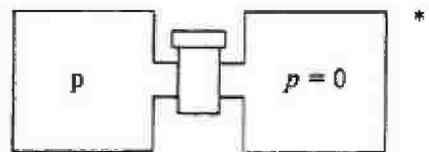
$$k_d = 4\pi R^* D N_A \quad (4.19)$$

حيث إن $D = D_A + D_B$ هو مجموع معاملات الانتشار للمتفاعلات، و R^* هي المسافة الحرجة عند كل جزئيات الكاشف B المحيطة بـ A تتفاعل؛ ولذا فإن تركيز B على هذه المسافة يكون صفرًا. وعمل التقريب $R_A = R_B = R^*/2$ واستخدام المعادلة (4.18) يعطي المعادلة التالية:

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta} \quad (4.20)$$

يوضح التقريب الأول أن ثابت معدل الانتشار المقيد أو المحكم يعتمد فقط على درجة حرارة ولزوجة المذيب، وليس على نوعية الكاشف. وبينما تنتشر الكواشف الكبيرة ببطء أكثر من النوع الأصغر؛ لأنها تمتلك أنصاف أقطار هيدروديناميكية أكبر ومقاطع تصادم عرضية؛ ومن ثم لا يدخل حجم الكواشف ضمن المعادلة (4.20). ويأخذ المسافة الحرجة النموذجية 0.5 nm وثابت الانتشار $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ، فإن ثابت المعدل المحسوب يكون $k_d \approx 3.8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

سواء في طور الغاز أو في المحلول، تنتشر الجزيئات دائماً تحت التحدار التركيز. على سبيل المثال، اعتبر الحالة حيث تتصل زجاجتين بصنوبر مغلق*. وإذا كانت إحدى الزجاجتين تحتوي بدايةً على بعض الغاز لكن الأخرى مفرغة، فإنه عندما يفتح الصنوبر سوف ينتشر الغاز من الزجاجة الأولى إلى الزجاجة الأخرى وتتساوى



الضغوط. وفي هذه الحالة تتوزع جزيئات الغاز عشوائياً على حجم أكبر من قبل ويزداد الأنثروبي* (درجة التعادل الحراري) entropy لها (وهو مقياس لفوضى أو عدم الترتيب الغاز). وهذا مثال على القانون الثاني للديناميكا الحرارية second law of thermodynamics ، الذي ينص على أن: تلك العمليات التلقائية تزيد الأنثروبي للكون. ونحبرنا التجربة بعدم حدوث العملية العكسية ؛ وستكون هذه العملية غير تلقائية بتغيير أنثروبي سالب.

* لمزيد من المناقشة على الأنثروبي والديناميكا الحرارية في العموم انظر بريس: Price: Thermodynamics of chemical processes OCP 56.