

جامعة الانبار

كلية التربية الأساسية / حديثة

قسم العلوم العامة

اسم التدريسي: اوس زين عبدالمجيد

المرحلة الدراسية: الثانية – كيمياء

الفصل الدراسي: الاول

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء الفيزيائية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Physical chemistry

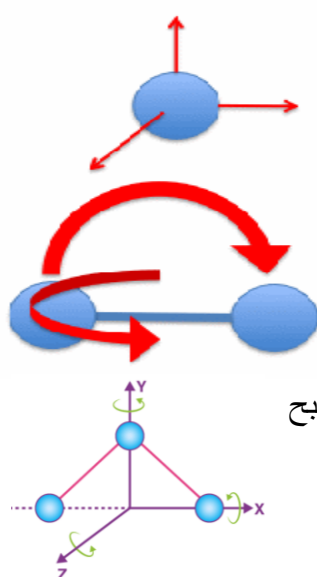
اسم المحاضرة باللغة العربية: مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة

اسم المحاضرة باللغة الإنكليزية: Equipartition of Energy

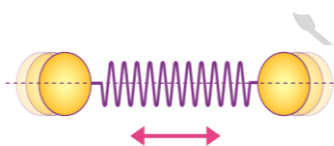
مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة :

إن الطاقة الحركية لمول واحد من الغاز المثالي تساوي $\frac{3}{2}RT$ ولجزيئة مفردة $\frac{3}{2}KT$. وحسب مبدأ توزيع المتساوي للطاقة فإن طاقة الجزيئة تتوزع بالتساوي على جميع أنواع الحركة وبما أن الطاقة الكلية للجزيئة $\frac{3}{2}KT$ وأن هناك ثلاث أبعاد في الفراغ (X,Y,Z) لذا فإن كل بعد سيكون ثلث مجموع الطاقة $(3/2 \div 3)$ أي $\frac{1}{2}KT$ وبما أن الجزيئة تتحرك في الفراغ بحرية بالاتجاهات الثلاث لذلك فإن الجزيئة لها ثلاث درجات حرية (X,Y,Z)، أن دوران الجزيئة أحادية الذرة لا يدخل ضمن حسابات الطاقة إلا عند درجات الحرارة العالية.

أما الجزيئة ثنائية الذرة فبالإضافة إلى الطاقة الحركية (X,Y,Z) يجب تحديد زاويتين لموقع الخط الذي يربط نواتي الذرتين (θ و ϕ) أما الدوران حول محور الاصرة فإنه يهمل. وبذلك يصبح الطاقة الحركية الكلية للجزيئة $\frac{5}{2}KT$ بسبب امتلاكها خمس درجات حرية ولكل درجة حرية $\frac{1}{2}KT$ وهذا ينطبق على جميع الجزيئات الخطية مثل HCl أو HCN أو CO_2 إذا كانت صلبة.



أما الجزيئة غير خطية مثل الامونيا NH_3 فيجب إضافة زاوية أخرى ψ وبذلك يصبح درجات الحرية ست درجات (X,Y,Z, θ , ϕ , ψ) أي أن الطاقة الحركية الكلية $(\frac{6}{2}KT)$.



أي أن لكل درجة حرية $\frac{1}{2}RT$ لكل مول من الغاز (انتقالية ودورانية)، بينما تمتلك الطاقة الاهتزازية طاقة مقدارها RT نظرا لامتلاك الطاقة الاهتزازية طاقة حركية $\frac{1}{2}RT$ وطاقة كامنة (طاقة الجهد) $\frac{1}{2}RT$

درجة الحرية	احادية الذرة	جزيئة خطية	جزيئة غير خطية
انتقالية	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}RT$	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}RT$	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}RT$
دورانية	0	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ RT	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}RT$

اهتزازية	0	$(3N - 5)RT$	$(3N - 6)RT$
----------	---	--------------	--------------

س/ احسب عدد درجات الحرية المختلفة لما يأتي :

- 1- جزيئة خطية مكونه من ثلاث ذرات 2- جزيئه غير خطية مكونه من ثلاث ذرات
الحل:

لثلاث ذرات فان $N=3$ أي $(3N=9)$

1- الجزيئه الخطية

درجة الحرية الانتقالية = 3 ، درجة الحرية الدورانية = 2 ، درجة الحرية الاهتزازية $3N-5=4$

2- الجزيئه غير الخطية

درجة الحرية الانتقالية = 3 ، درجة الحرية الدورانية = 3 ، درجة الحرية الاهتزازية $3N-6=3$

س/ احسب الطاقة الحركية لمول واحد من غاز معين بدرجة 0°C ويحتوي على

- 1- جزيئات خطية مكونه من اربع ذرات 2- جزيئات غير خطية مكونه من اربع ذرات
الحل/

1- الجزيئة الخطية

الطاقة الحركية الانتقالية = $3/2RT$ ، الطاقة الحركية الدورانية = RT ،

الطاقة الحركية الاهتزازية = $3N-5 = 7RT$

الطاقة الحركية الكلية $3/2RT+RT+7RT=9.5RT=9.5 \times 1.987 \times 273 = 5153 \text{ cal.mol}^{-1}$

2- الجزيئه غير الخطية

الطاقة الحركية الانتقالية = $3/2RT$ ، الطاقة الحركية الدورانية = $3/2RT$

الطاقة الحركية الاهتزازية $3N-6=6RT$

الطاقة الحركية الجزيئية $3/2RT+3/2RT+6RT=9RT = 9 \times 1.987 \times 273 = 4882 \text{ cal.mol}^{-1}$

س/ احسب الطاقة الحركية لمول واحد من غاز الهيدروجين بدرجة 295°K ؟

الحل / بما ان جزيئة الهيدروجين هي جزيئه ثنائية الذرة فهي جزيئه خطية لذا فان :

الطاقة الحركية الانتقالية = $3/2RT$

الطاقة الحركية الدورانية = RT

الطاقة الحركية الاهتزازية $3N-5=RT$

الطاقة الحركية الكلية $3/2RT+RT+RT=3.5RT = 3.5 \times 1.987 \times 295 = 2051 \text{ cal.mol}^{-1}$

السعة الحرارية للغازات تحت حجم ثابت C_v :

يمكن حساب السعة الحرارية للغازات المختلفة تحت حجم ثابت بالاعتماد على نموذج الطاقة الحركية للغاز المثالي حيث تعرف السعة الحرارية المولارية تحت حجم ثابت على أنها كمية الحرارة الممتصة بواسطة مول من الغاز عند رفع درجة حرارته درجة واحدة بتسخينه تحت حجم ثابت حيث تمثل هذه الكمية معدل زيادة الطاقة لمول واحد من الغاز .

ان مقدار الطاقة الحركية غاز أحادي الذرة يساوي : $\frac{3}{2}RT$

$$= 12.47 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

أما في حالة كون الغاز ثنائي الذرة فإن قيمة الطاقة الحركية تساوي :

$$E = 3/2RT + RT + RT = 3.5RT$$

وبذلك فإن السعة الحرارية سوف تساوي

$$= 29.1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(3.5RT)}{\partial T} = 3.5R = 3.5 \times 8.314$$

ويمكن الحصول على كميات مماثلة للجزيئات متعددة الذرات ، وعند مقارنة قيم السعات الحرارية المتوقعة مع القيم المقاسة عمليا للغازات احادية الذرة يلاحظ وجود تطابقا جيدا بين هذه القيم وكما هو موضح في الجدول التالي:

الغاز	C_V النظرية	C_V العملية
He	12.47	12.47
Ne	12.47	12.47
H ₂	29.1	20.5
O ₂	29.1	21.05
CO ₂	54.06	28.82
H ₂ O	49.87	25.23

إلا أنه يوجد تناقضا في حالات الجزيئات متعددة الذرات حيث لا تتطابق قيم السعة الحرارية المحسوبة مع القيم المقاسة عمليا ويمكن تفسير هذا التناقض من خلال معرفتنا بأن الجزيئه تمتلك حركات انتقالية ودورانية واهتزازية والكترونية مكممة، وأن الجزيئه تمتلك مستويات طاقية ترتبط بكل نوع من أنواع الحركة وذلك استنادا الى ميكانيك الكم وان الفرق بين مستويات الطاقة الالكترونية اكبر بكثير من الفرق بين مستويات الطاقة الاهتزازية وهذه بدورها أكبر من الفرق بين مستويات الطاقة الدورانية أما الفرق بين مستويات الطاقة الانتقالية فهو صغير جدا بحيث ان هذه المستويات تبدو وكأنها غير مفصولة عن بعضها او بمعنى اخر متصله فعندما يمتص نظاما ما حرارة من المحيط فان هذه الطاقة تعمل على تسريع الانواع المختلفة من الحركات وكما هو موضح بالشكل:



ان وجه الارتباط بين هذه المستويات وبين السعة الحرارية التي هي مقدار ما يستوعبه النظام من طاقة او مدى ما يخزنه النظام من طاقة يمكن استيعابها من خلال معرفة أن الطاقة الممتصة من قبل الجزيئات نتيجة تسخينها تعمل على تسريع الأنواع المختلفة من الحركة وبذلك فإن السعة الحرارية تمثل مدى ما يستوعبه النظام من طاقة أو مدى ما يخزنه النظام من طاقه فمثلا يمكن للطاقة أن تخزن جزئيا للحركة الاهتزازية أي انها يمكن ان تستخدم لتزيد من انتقال الجزيئات إلى مستوى طاقة اهتزازي اعلى او تخزن جزئيا للحركة الدورانية أي أن الطاقة تستخدم لتنقل الجزيئات الى المستويات الاعلى حيث يلاحظ من خلال الشكل أعلاه أنه من السهل إثارة الجزيئه إلى مستوى الطاقة الدوراني من اثارته الى مستوى الطاقة الاهتزازي او الإلكتروني، وباستخدام قانون التوزيع لبولتزمان فإن عدد الجزيئات عند درجة 298°K في المستويات الانتقالية والدورانية يكون تقريبا موزعة بالتساوي على كافة مستويات الطاقة وفي حالة المستويات الاهتزازية تكون اغلب الجزيئات في مستوى الطاقة الواطئ مع وجود عدد قليل من الجزيئات في المستويات العالية أما في المستويات الالكترونية فان جميع الجزيئات تكون في المستوى الواطئ ، مما سبق يتضح لنا أنه عند درجة حرارة الغرفة يمكن لكل من الحركات الانتقالية الدورانية أن تساهم في السعة الحرارية للجزيئات فمثلا لجزيئة الاوكسجين اذا اخذنا بنظر الاعتبار الحركات الانتقالية الدورانية واهملنا كل الحركات الاهتزازية والالكترونية فإن طاقة النظام تصبح:

$$E = \frac{3}{2} RT + RT = 2.5RT$$

$$C_v = 2.5R = 20.79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

وبذلك فان

وهذه القيمة مقاربه القيمة المقاسة عمليا عند درجة حرارة الغرفة وهي $21.05 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ أما عند درجات الحرارة العالية فإن الحركات الاهتزازية تبدأ بالمساهمة في السعة الحرارية وعند درجات تزيد عن 1500K فإن الحركة الالكترونية تلعب دورا مهما وتدخل ضمن حسابات السعة الحرارية.

مثال احسب السعة الحرارية تحت حجم ثابت لجزيئة الاستيلين على فرض أن الجزيئه صلبة وخطيه ج/ بما أن الجزيئة صلبة لذا تهمل الحركة الاهتزازية

$$E = \frac{3}{2} RT + RT = 2.5RT$$

$$C_v = 2.5R = 2.5 \times 8.314 = 20.79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

السعة الحرارية للغاز تحت ضغط ثابت :

عندما يسخن الغاز في اسطوانة مزودة بمكبس متحرك فإنه من الواضح أن الغاز سيتمدد وينجز شغلا وتعرف السعة الحرارية للغاز تحت ضغط ثابت بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة مئوية واحدة تحت ضغط ثابت وتعطى بالعلاقة :

$$C_p = C_v + R$$

حيث C_p تمثل السعة الحرارية تحت ضغط ثابت ، ويمكن من خلال هذه العلاقة حساب السعة الحرارية للغازات المختلفة. ونلاحظ ان السعة الحرارية C_p ل HCl النظرية أعلى من العملية بسبب الاهتزاز الداخلي لذلك فان غاز النيتروجين N_2 والاكسجين O_2 واحادي اكسيد الكربون CO تكون السعة الحرارية بثبوت الضغط العملية مقاربة للنظرية بسبب امتلاكها اواصر ثنائية وثلاثية مما يجعلها صلبة أكثر من الاصرة المفردة في HCl . وفي Cl_2 يظهر بالدليل القاطع وجود الاهتزاز الداخلي حيث ان القيمة العملية 34.1 اما النظرية 29.04 ، وكذلك الحال في H_2S و CH_4 التي تعتبر غير صلبة ولها اهتزاز داخلي .

سؤال قارن بين C_p و C_v لجزيئة الاوكسجين O_2 عند درجات الحرارة العالية والواطئة؟
1- عند T واطئة لا يوجد حركة اهتزازية لذا فان :

$$E_{total} = E_{trans} + E_{rot} = 3/2RT + RT = 2.5RT$$

$$C_v = 2.5 \times 8.314 = 20.78 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p = 20.78 + 8.314 = 29.09 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

2- عند T عالية يوجد حركة اهتزازية :

$$E_{total} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} = 3/2RT + RT + (3 \times 2 - 5)RT = 7/2RT$$

$$C_v = 7/2 \times 8.314 = 29.1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p = 29.1 + 8.314 = 37.41 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$