



جامعة تكريت  
كلية التربية للبنات  
قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

# النظرية الحركية للغازات المثالية

لطلبة المرحلة الثانية

المحاضرة الثانية

الأستاذ المساعد الدكتور

صدام محمد احمد المحمود

s\_almahmoud@tu.edu.iq

## النظرية الحركية للغازات المثالية

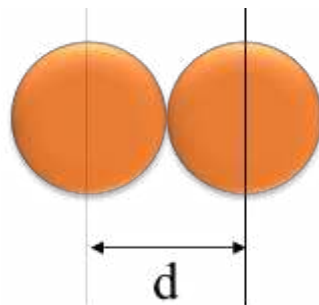
### 1- الطبيعة الحركية للغازات:

ان النموذج الحركي للغاز المثالي تم استنتاجه من حقيقة ان الغاز يتكون من دقائق جزيئية صغيرة تتحرك في جميع الاتجاهات بسرعات عالية جدا وتصطدم مع بعضها البعض ومع جدران الوعاء الذي يحتويها. ان الاساس الذي بنيت عليه النظرية الحركية للغازات المثالية يتضمن الصفات التالية:

- 1- يتكون الغاز من عدد كبير من الجزيئات المتناهية في الصغر.
- 2- لا توجد قوى تجاذب بين جزيئات الغاز، ولذلك فان جزيئات الغاز تتمدد تلقائيا لتشغل الوعاء الذي يحتويها.
- 3- ان جزيئات الغاز في حالة حركة عشوائية سريعة ومستمرة نتيجة لامتلاكها للطاقة الحركية، وتعد تصادمات هذه الجزيئات مرنة، اي ان معدل الطاقة الحركية للجزيئات قبل التصادم يساوي معدل طاقتها الحركية بعد التصادم.
- 4- يعرف ضغط الغاز بانه محصلة عدد التصادمات لذراته او جزيئاته على جدران الوعاء الذي يحتويها، وفي حالة نقصان حجم الوعاء فان التصادمات تصبح أكثر عددا مما يؤدي الى زيادة الضغط.
- 5- تتأثر سرعة جزيئات الغاز بتغير درجة الحرارة، حيث ان ارتفاع درجة الحرارة سوف يعمل على زيادة سرعة الجزيئات، او بمعنى اخر زيادة الطاقة الحركية للغاز مما يؤدي الى زيادة الضغط بشرط ثبوت حجم الغاز.

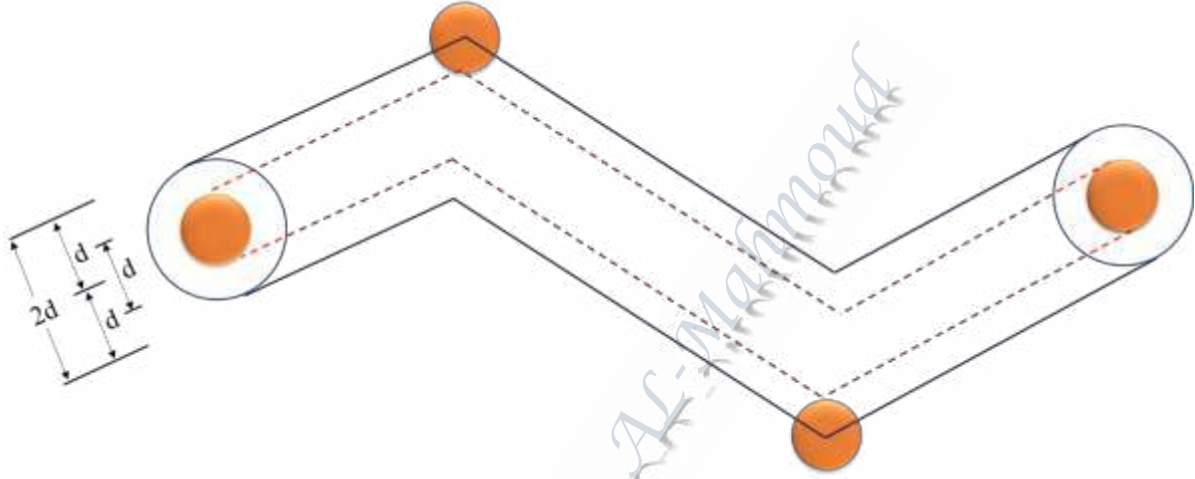
### 2- التصادم الجزيئي:

تتغير سرعة الجزيئات باستمرار نتيجة للتصادم الجزيئي، حيث تعتمد سرعة التصادم على كثافة الغاز وعلى السرعة الجزيئية وعلى درجة حرارة النظام وعلى قطر التصادم. حيث يمثل قطر التصادم المسافة بين مركزي الجزيئين المتصادميين عند التصادم. ويرمز لقطر التصادم بـ (d).





لو فرضنا ان جميع جزيئات الغاز ثابتة ما عدا جزيئة واحدة تتحرك بمعدل سرعة معينة مقدارها  $\bar{C}$  خلال فترة زمنية مقدارها  $t$ . فان هذه الجزيئة تكون قد اندفعت في الغاز خلال هذه الفترة الزمنية محققة بعض التصادمات مع الجزيئات الثابتة، وتاركة ورائها انبوبا خياليا يعرف بأنبوب التصادم والذي تكون مساحة المقطع العرضي له مساوية لـ  $\pi d^2$ .



حيث يمكن حساب حجم الانبوب (الاسطوانة) من خلال العلاقة التالية:

$$V = \pi d^2 \bar{C} t$$

ان اي جزيئة يقع مركزها في حدود انبوب التصادم سوف تصطدم مع الجزيئة المتحركة، حيث اذا كانت هنالك  $N_s$  من الجزيئات في حجم  $V$  فان كثافة الغاز تكون  $N = N_s/V$  وبذلك فان عدد التصادمات في زمن قدره  $t$  سوف يصبح:

$$\pi d^2 \bar{C} t N$$

وعليه فان عدد التصادمات لكل وحدة زمن او ما يسمى بتردد التصادم  $Z_i$  يساوي:

$$Z_i = \pi d^2 \bar{C} N$$

ان حقيقة ان جميع الجزيئات غير ثابتة يقودنا الى استخدام تعبير السرعة النسبية للجزيئات المتصادمة، حيث يمكن حساب معدل السرعة النسبية من خلال العلاقة التالية:

$$C_{rel} = \left( \frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

حيث تمثل  $\mu$  الكتلة المختزلة:

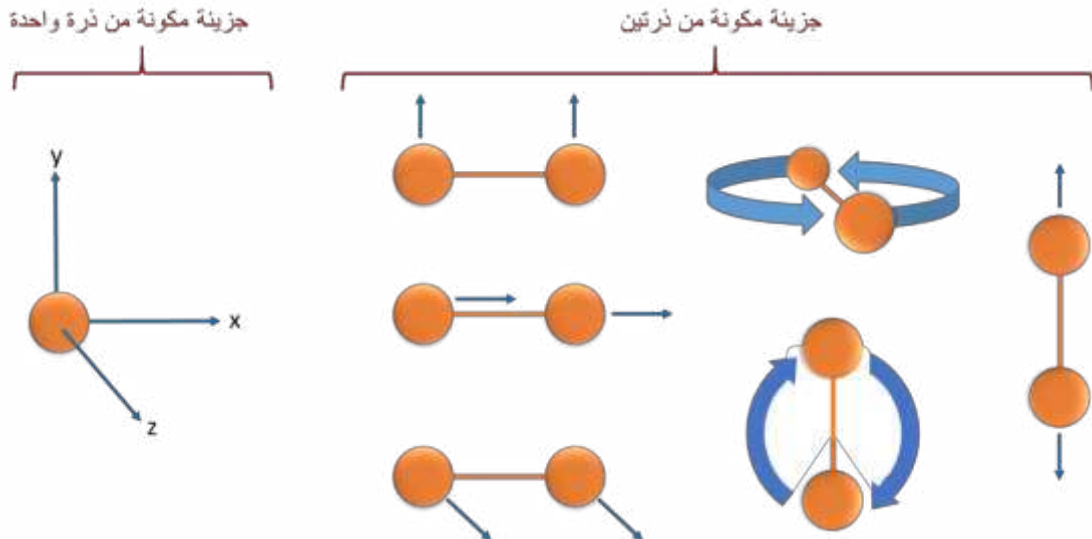
$$\mu = \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)}$$

### 3- مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة:

لكي نحدد موقع جزيئة معينة في الفراغ بدلالة الاحداثيات الديكارتية، يجب تحديد قيمة كل احداثي من هذه الاحداثيات نسبة الى نقطة أصل معينة. وبما ان الجزيئة تتحرك في الفراغ بحرية، لذا فان قيمة كل احداثي تتغير ولذلك فان الجزيئة التي تتحرك في الاتجاهات الثلاثة في الفراغ لها ثلاث درجات حرية ( *Degree of Freedom* ). اي ان مجموع درجات الحرية لنظام معين يساوي عدد المتغيرات اللازمة لتحديد الحركة في ذلك النظام. وبذلك فان لكل ذرة يوجد هناك ثلاثة درجات حرية. فلو كان لدينا جزيئة تحتوي على  $N$  من الذرات، فعند ذلك سيكون عدد درجات الحرية مساويا الى  $(3N)$ . فمثلا غاز الهيدروجين  $H_2$  يحتوي على ذرتين وبذلك فان عدد درجات الحرية له يساوي  $(3 \times 2 = 6)$ . وغاز  $CO_2$  يحتوي على ثلاث ذرات وبذلك فان عدد درجات الحرية يساوي  $(3 \times 3 = 9)$ .

وبما انه يوجد ثلاثة انواع رئيسية للحركة وهي الانتقالية والدورانية والاهتزازية، لذلك يتم توزيع درجات الحرية على هذه الانواع الثلاثة للحركة وبالشكل التالي:

- 1- تمتلك الحركة الانتقالية لأي جزيئة مهما كان عدد ذراتها على ثلاث درجات من درجات الحرية.
- 2- تكون الحركة الدورانية للجزيئة الحاوية على أكثر من ذرة واحدة مصحوبة بعدد من درجات الحرية الدورانية حول محاورها المتعامدة المتبادلة.
  - أ- إذا كانت الجزيئة خطية فسوف تأخذ درجتين من درجات الحرية.
  - ب- إذا كانت الجزيئة غير خطية فسوف تأخذ ثلاث درجات من درجات الحرية.
- 3- تمتلك الحركة الاهتزازية العدد المتبقي من درجات الحرية، حيث:
  - أ- إذا كانت الجزيئة خطية فان ما تبقى من درجات الحرية هو  $(3N - 5)$ .
  - ب- إذا كانت الجزيئة غير خطية فان ما تبقى من درجات الحرية هو  $(3N - 6)$ .





يعبر عن الطاقة الحركية الكلية لغاز معين:

$$E = \frac{1}{2} N m \bar{C}^2$$

حيث  $N$  تمثل العدد الكلي لجزيئات الغاز  
 $m$  كتلة الجزيئة  
 $\bar{C}^2$  معدل مربع سرعة الجزيئة

وبعد اجراء بعض الاشتقاقات والتعويضات، وجد بان الطاقة الحركية لمول واحد من الغاز المثالي احادي الذرة تساوي:

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

وحسب مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة فان طاقة الجزيئة يمكن ان تقسم بالتساوي على جميع انواع درجات الحرية للجزيئة، وبما ان الجزيئة الاحادية الذرة تمتلك ثلاث درجات حرية، لذلك فان كل درجة سوف تحصل على ثلث الطاقة الحركية اي  $\frac{1}{2} RT$ .

وبالامكان تطبيق هذه القاعدة على مول واحد من غاز تحتوي جزيئاته على  $N$  من الذرات، حيث يمكن لطاقته الحركية ان تتجزأ على النحو التالي:

- 1- تعطى  $\frac{1}{2} RT$  لكل درجة من درجات الحرية الانتقالية.
- 3 درجات حرية انتقالية  $\Leftarrow$  الطاقة الحركية الانتقالية  $\frac{3}{2} RT$
- 2- تعطى  $\frac{1}{2} RT$  لكل درجة من درجات الحرية الدورانية.
- أ- الجزيئة الخطية تمتلك درجتين حرية  $\Leftarrow$  الطاقة الدورانية  $RT$
- ب- الجزيئة غير الخطية تمتلك 3 درجات حرية  $\Leftarrow$  الطاقة الدورانية  $\frac{3}{2} RT$
- 3- تعطى  $RT$  لكل درجة من درجات الحرية الاهتزازية.
- أ- الجزيئة الخطية تكون طاقتها الاهتزازية  $(3N - 5) RT$
- ب- الجزيئة الخطية تكون طاقتها الاهتزازية  $(3N - 6) RT$

جدول يبين التوزيع المتساوي للطاقة لعدد من الجزيئات

النوع	الطاقة الانتقالية	الطاقة الدورانية	الطاقة الاهتزازية
ذرة	$\frac{3}{2} RT$		
جزيئة خطية	$\frac{3}{2} RT$	$RT$	$(3N - 5) RT$
جزيئة غير خطية	$\frac{3}{2} RT$	$\frac{3}{2} RT$	$(3N - 6) RT$



**مثال:**

احسب عدد درجات الحرية المختلفة لما يأتي:

أ- جزيئة خطية مكونة من ثلاث ذرات؟

ب- جزيئة غير خطية مكونة من ثلاث ذرات؟

**الحل:**

$$\text{عدد درجات الحرية} = 3N = 3 \times 3 = 9$$

أ- الجزيئة الخطية

$$\text{درجة الحرية الانتقالية} = 3$$

$$\text{درجة الحرية الدورانية} = 2$$

$$\text{درجة الحرية الاهتزازية} = 3N - 5 = 4$$

ب- الجزيئة غير الخطية

$$\text{درجة الحرية الانتقالية} = 3$$

$$\text{درجة الحرية الدورانية} = 3$$

$$\text{درجة الحرية الاهتزازية} = 3N - 6 = 3$$

**مثال:**

احسب الطاقة الحركية الجزيئية لمول واحد من غاز معين بدرجة  $0^\circ\text{C}$  ويحتوي على:

أ- جزيئات خطية مكونة من اربعة ذرات؟

ب- جزيئات غير خطية مكونة من اربعة ذرات؟

**الحل:**

أ- الجزيئة الخطية

$$\text{الطاقة الحركية الانتقالية} = \frac{3}{2} RT$$

$$\text{الطاقة الحركية الدورانية} = RT$$

$$\text{الطاقة الحركية الاهتزازية} = (3N - 5) RT = (3 \times 4 - 5) RT = 7 RT$$

$$\text{الطاقة الحركية الجزيئية} = \frac{3}{2} RT + RT + 7 RT = 9.5 RT$$

$$9.5 \times 1.987 \times 273 = 5.153 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$



ب- الجزيئة غير الخطية

$$3/2 RT = \text{الطاقة الحركية الانتقالية}$$

$$3/2 RT = \text{الطاقة الحركية الدورانية}$$

$$6 RT = (3 \times 4 - 6) RT = (3N - 6) RT = \text{الطاقة الحركية الاهتزازية}$$

$$6 RT + 3/2 RT + 3/2 RT = 9 RT = \text{الطاقة الحركية الجزيئية}$$

$$9 \times 1.987 \times 273 = 4.882 \text{ Kcal.}$$

مثال:

احسب الطاقة الحركية الجزيئية لمول واحد من غاز الهيدروجين  $H_2$  بدرجة  $295^\circ K$ ؟

الحل:

بما ان جزيئة الهيدروجين هي جزيئة ثنائية الذرة فهي جزيئة خطية.

$$3/2 RT = \text{الطاقة الحركية الانتقالية}$$

$$RT = \text{الطاقة الحركية الدورانية}$$

$$RT = (3 \times 2 - 5) RT = (3N - 5) RT = \text{الطاقة الحركية الاهتزازية}$$

$$RT + RT + 3/2 RT = 3.5 RT = \text{الطاقة الحركية الجزيئية}$$

$$3.5 \times 1.987 \times 295 = 2.051 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

واجب:

1- ما هو عدد درجات الحرية لجزيئة مكونة من 4 ذرات؟

2- احسب الطاقة الحركية الجزيئية لمول واحد من غاز يحتوي على جزيئات غير خطية تحتوي على 5 ذرات عند درجة  $300^\circ K$ ؟

3- احسب الطاقة الحركية الجزيئية لمول واحد من غاز الاوكسجين بدرجة  $25^\circ C$ ؟

4- جزيئة خطية مكونة من ثلاث ذرات، ما هي عدد درجات الحرية المختلفة لها؟





### السعة الحرارية للغازات تحت حجم ثابت:

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

ان مقدار الطاقة الحركية لغاز احادي الذرة يساوي:

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

وباستخدام اصطلاح المشتقة الجزئية فان:

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

اما في حالة كون الغاز ثنائي الذرة فان قيمة الطاقة الحركية تساوي:

$$E = \frac{3}{2} RT + RT + RT = 3.5 RT$$

وبذلك فان السعة الحرارية سوف تساوي:

$$C_v = \left( \frac{\partial(3.5 RT)}{\partial T} \right)_v = 3.5 R$$
$$= 29.1 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

ويمكن الحصول على كميات مماثلة للجزيئات المتعددة الذرات.

عند مقارنة قيم السعات الحرارية المتوقعة مع القيم المقاسة عمليا للغازات احادية الذرة ، يلاحظ وجود تطابقا جيدا بين هذه القيم وكما هو واضح في الجدول التالي:

المقاسة $C_v$	المحسوبة $C_v$	الغاز
12.47	12.47	He
12.47	12.47	Ne
20.5	29.1	H <sub>2</sub>
21.05	29.1	O <sub>2</sub>
28.82	54.06	CO <sub>2</sub>
25.23	49.87	H <sub>2</sub> O





الا انه يوجد تناقضا في حالة الجزيئات متعددة الذرات حيث لا تتطابق قيم السعة الحرارية المحسوبة مع القيم المقاسة عمليا. ويكن تفسير هذا التناقض من خلال معرفتنا بان الجزيئة تمتلك حركات انتقالية ودورانية واهتزازية والكترونية، وان الجزيئة تمتلك مستويات طاقةية (**Energy levels**) ترتبط بكل نوع من انواع الحركة وذلك استنادا الى ميكانيك الكم. ان الفرق بين مستويات الطاقة الالكترونية أكبر بكثير من الفرق بين المستويات الاهتزازية، وهذه بدورها أكبر من الفرق بين المستويات الدورانية، اما الفرق بين مستويات الطاقة الانتقالية فهو صغير جدا بحيث ان هذه المستويات تبدو وكأنها غير مفصولة عن بعضها او بمعنى اخر متصلة، وكما موضح في الشكل التالي:



ان وجه الارتباط بين هذه المستويات وبين السعة الحرارية يمكن استيعابه من خلال معرفة ان الطاقة الممتصة من قبل الجزيئات نتيجة لتسخينها تعمل على تسريع الانواع المختلفة من الحركة، وبذلك فان السعة الحرارية تمثل مدى ما يستوعبه النظام من طاقة او مدى ما يخزنه النظام من طاقة. فمثلا يمكن للطاقة ان تخزن جزئيا للحركة الاهتزازية، اي انها يمكن ان تستخدم لتزيد من انتقال الجزيئات الى مستوى طاقة اهتزازي اعلى. او تخزن جزئيا للحركة الدورانية، اي ان الطاقة تستخدم لتنقل الجزيئات الى المستويات الاعلى. حيث يلاحظ من خلال الشكل اعلاه انه من السهل اثاره الجزيئة الى مستوى الطاقة الدوراني من اثارته الى مستوى الطاقة الاهتزازي او الالكتروني.

وباستخدام قانون التوزيع لبولتزمان فان عدد الجزيئات عند درجة  $298 \text{ }^\circ\text{K}$  في المستويات الانتقالية والدورانية يكون تقريبا موزعا بالتساوي على كافة مستويات الطاقة. وفي حالة المستويات الاهتزازية تكون اغلب الجزيئات في مستوى الطاقة الواطيء مع وجود عدد قليل من الجزيئات في المستويات العالية، اما في المستويات الالكترونية فان جميع الجزيئات تكون في المستوى الواطيء.



مما سبق يتضح لنا انه عند درجة حرارة الغرفة يمكن لكل من الحركات الانتقالية والدورانية ان تساهم في السعة الحرارية للجزيئات. فمثلا لجزيئة الاوكسجين  $O_2$ ، اذا اخذنا بنظر الاعتبار الحركات الانتقالية والدورانية واهملنا كل من الحركات الاهتزازية والالكترونية، فان طاقة النظام تصبح:

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

وبذلك فان:

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

وهذه القيمة مقارنة للقيمة المقاسة عمليا عند درجة حرارة الغرفة وهي  $21.05 J.K^{-1}.mol^{-1}$ ، اما عند درجات الحرارة العالية فان الحركات الاهتزازية تبدأ بالمساهمة في السعة الحرارية، وعند درجات تزيد عن  $1500^\circ K$  فان الحركة الالكترونية تلعب دوراً مهماً وتدخل ضمن حسابات السعة الحرارية.

**مثال:**

احسب السعة الحرارية تحت حجم ثابت لجزيئة الاسيتلين  $C_2H_2$  على فرض ان الجزيئة صلبة وخطية؟

**الحل:**

بما ان الجزيئة صلبة لذا تهمل الحركة الاهتزازية.

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

$$C_v = 2.5 R = 2.5 \times 8.314$$

$$= 20.79 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

**السعة الحرارية للغازات تحت ضغط ثابت:**

عندما يسخن الغاز في اسطوانة مزودة بمكبس متحرك فانه من الواضح ان الغاز سيتمدد وينجز بذلك شغلاً. وتعرف السعة الحرارية للغازات تحت ضغط ثابت بانها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من الغاز درجة مئوية واحدة تحت ضغط ثابت. وتعطى بالعلاقة التالية:

$$C_p = C_v + R$$

حيث  $C_p$  تمثل السعة الحرارية تحت ضغط ثابت، حيث يمكن من خلال هذه العلاقة حساب السعة الحرارية للغازات المختلفة.



## الغازات الحقيقية: Real gases

من خلال النظرية الحركية الجزيئية للغازات المثالية تم تفسير سلوك الغازات وذلك اعتمادا على قوانين الغازات المثالية. ويعتبر الغاز المثالي نموذجا افتراضيا لا وجود له في الواقع. حيث تتبع عدد من الغازات الحقيقية قوانين الغاز المثالي بصورة جيدة عند درجة الحرارة العالية والضغط المنخفض، الا انها تنحرف عن السلوك المثالي عند درجات الحرارة الواطئة والضغط العالية، ولذلك لا يمكن تطبيق النظرية الحركية على الغازات الحقيقية.

عند اشتقاق قوانين الغاز المثالي تم اهمال:

- أ- حجم الجزيئات مقارنة بالحجم الكلي للغاز.
- ب- قوى التجاذب بين الجزيئات.

بالنسبة للفرضية الاولى فان معدل الفراغ بين الجزيئات يكون كبيرا جدا عند درجات الحرارة العالية والضغط المنخفضة، الا انه عند درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالية والتي يقل عندها الحجم تصبح الجزيئات أكثر تقاربا مع بعضها وبذلك لا يمكن اهمال حجمها.

اما الفرضية الثانية فتعتبر غير صحيحة، اذ ان قوى التجاذب بين الجزيئات مهما كانت ضعيفة فيجب ان تكون موجودة ولا يمكن اهمالها. فعند درجة الحرارة العالية والضغط المنخفض، فان الجزيئات تتحرك بسرعة كبيرة بحيث يكون معدل المسافة بين الجزيئات كبيرا بحيث يمكن اهمال قوى التجاذب فيما بينها. الا انه عند الضغط العالي ودرجة الحرارة المنخفضة فان سرعة الجزيئات تقل نتيجة لتقاربها من بعضها وبذلك تصبح قوى التجاذب بينها ملموسة.

من هذ يتضح بان الغاز المثالي لا يمكن اسالته وذلك بسبب عدم امتلاكه لقوى التجاذب بين جزيئاته. الا ان الغاز الحقيقي يمكن اسالته إذا تعرض لضغط عالي ودرجة حرارة واطئة بحيث تصبح قوى التجاذب كبيرة جدا.

ولكي نتمكن من قياس مقدار الحيود عن السلوك المثالي للغاز، فانه يستوجب ادخال بعض التعديلات على قوانين الغازات المثالية:

$$PV = nRT$$

اي يتطلب ادخال معامل آخر يسمى بمعامل الانضغاط (z)، وبذلك تصبح المعادلة:

$$P\bar{V} = zRT$$



حيث تكون قيمة  $z = 1$  بالنسبة للغاز المثالي، ويمثل مقدار الحيود عن الواحد مقياسا لابتعاد الغاز عن الصفة او السلوك المثالي، ويعتمد على كل من الضغط ودرجة الحرارة.  $\bar{V}$  الحجم المولاري للغاز او حجم مول واحد من الغاز عند ظروف معينة من ضغط ودرجة حرارة.

### مثال:

احسب الحجم الذي يشغله مول واحد من غاز الاوكسجين بدرجة  $^{\circ}\text{C} -88$  وضغط 44.7 جو، إذا علمت ان معامل الانضغاطية  $z = 0.8$ ؟

### الحل:

$$P\bar{V} = zRT$$

$$\bar{V} = \frac{zRT}{P}$$

$$= \frac{0.8 \times 0.082 \times (273 - 88)}{44.7}$$

$$= 0.271 \text{ l.mol}^{-1}$$