

## دراسة الخواص الفيزيائية لجزيئة النيتروجين باستخدام برامجيات النمذجة الجزيئية بطريقة (PM3) الشبة تجريبية لميكانيك الكم

مشتاق طالب الهلالي

قسم الفيزياء، كلية التربية، جامعة القادسية

MeshtakTaleb@gmail.com

### الخلاصة:

يتناول هذا البحث دراسة جزيئة النيتروجين  $N_2$  والتي تعد جزيئة خطية ثنائية الذرة، يهدف البحث الى دراسة أثر طول الأصرة ( $N \equiv N$ ) على الخواص الطيفية والحرارية لجزيئة  $N_2$  باستخدام احد الطرائق شبة التجريبية لميكانيك الكم وهي PM3 ومقارنتها مع النتائج العملية. درست الخواص الفيزيائية لجزيئة  $N_2$  ومنها حسب الشكل الهندسي (عند نقطة الاتزان) ، وكذلك أطوال مط الأصرة ( $N \equiv N$ ) وحصلنا على رسم منحني طاقة الجهد للجزيئة  $N_2$  وحسبت منه طاقة التفكك الطيفية، وحساب تردد ونمط الاهتزاز للجزيئة  $N_2$ . كذلك درست الخواص الحرارية (الترموديناميكية) للجزيئة قيد الدراسة عند مدى حراري امتد من 100K الى 500K وشمل هذه البحث حساب حرارة التكوين والسعة الحرارية والانتروبي [S] والمحتوى الحراري (الانتالبي) ، وحصلنا على رسم العلاقات البيانية بين هذه الخواص ودرجة الحرارة ونقشت النتائج بعد مقارنتها مع النتائج العملية.

**الكلمات المفتاحية:** الخواص الحرارية لجزيئة  $N_2$  ، الخواص الطيفية لجزيئة  $N_2$  ، طريقة PM3.

## Study the physical properties for Nitrogen molecules by using software molecular modeling by using (PM3) semiempirical method of quantum mechanic

Mushaq Talib Al- Helaly

Physics department/College of Education University of Al-qadisaia

### Abstract:

This research study nitrogen molecules ( $N_2$ ) which is consider as linear molecule with diatoms atoms, The aim of this research was studying the effect of the bond ( $N \equiv N$ ) on the thermal and spectral properties of  $N_2$  molecules by using one of semiempirical methods of quantum mechanic (PM3) and comparison with the experimental results. We calculate and study the important physical properties for  $N_2$  molecules like geometrical shape at equilibrium point, calculation the stretch length of the bond ( $N \equiv N$ ) and from potential dissociation energy curve of  $N_2$  molecules we calculate the spectral decay energy and the frequency of vibration mode of the  $N_2$  molecules. Also, we studied the thermal properties (thermodynamic) for the molecules with range from (100-500)K these properties are the heat of formation, heat capacity, entropy and enthalpy. The relations between these properties with temperature were plotted and discussed with experimental results.

**Keywords:** Thermal properties for  $N_2$  , spectral properties for  $N_2$ , PM3 method.

## ١. مقدمة

حيث  $k$  ثابت القوة،  $\mu$  الكتلة المختزلة

ولهذا السبب يدعى نموذج الجزيئة ثنائية الذرة بنموذج المتذبذب التوافقي البسيط (Simple Harmonic Oscillator)، حيث يعد نموذج المهتز التوافقي نموذجاً تقريبياً وبذلك يمكن رسم العلاقة بين طاقة جهد الاهتزاز  $V$  وبين المسافة البينية وحسب المعادلة التقليدية للطاقة: [٤]

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_c)^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

إن معدلات القيم الذاتية المرافقة للدوال الموجية النامية في معادلة شرودنجر المحلولة للنظام المتذبذب التوافقي البسيط لتعيين قيم مستويات الطاقة الاهتزازية تمثل بالمعادلة التالية: [٤]

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad \dots\dots\dots(4)$$

حيث ان  $E_n$ : طاقة الاهتزاز بوحدات الجول،  $\nu$ : هو التردد الاهتزازي بوحدات  $cm^{-1}$ ، تعطى العلاقة بدلالة العدد الموجي  $k$  وكما يلي:

$$\varepsilon_v = \frac{En}{hc} = (n + \frac{1}{2})k \quad \dots\dots\dots(5)$$

حيث ان  $\varepsilon_v$ : تمثل طاقة الاهتزاز بوحدات  $cm^{-1}$

ولغرض الحصول على أقل طاقة اهتزازية توضع قيمة  $[n=0]$  في المعادلتين (٤) و (٥) فنحصل على:

$$E_n = \frac{1}{2}h\nu \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\varepsilon_v = \frac{1}{2}k \quad \dots\dots\dots(7)$$

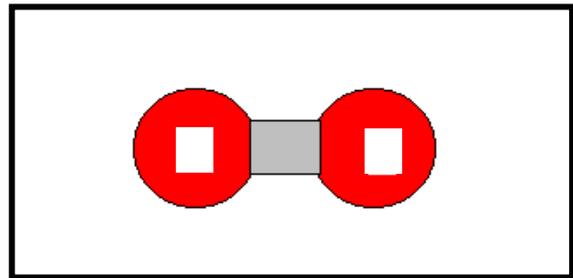
وتدعى هذه الطاقة بطاقة نقطة الصفر (Zero Point Energy). إن تشخيص هذه الطاقة يعد الفرق الأساس بين معادلة ميكانيك الكم والميكانيك الكلاسيكي لاهتزاز الجزيئات.

إن الجزيئات الحقيقية لا تخضع بدقة لقوانين الحركة التوافقية البسيطة والأواصر الحقيقية لا تكون متجانسة بحيث تخضع لقانون هوك حيث أن مرونة

## ١-١: طاقة الاهتزاز التوافقي

عنصر النتروجين من عناصر الزمرة الخامسة في الجدول الدوري، وتمتاز عناصر هذه الزمرة بالكهروسلبية العالية والتي تعرف على انها ميل الذرة الموجودة في جزيئة على جذب الالكترونات نحوها. ويحتوي الغلاف الخارجي لذرة النتروجين على خمسة الكترونات  $2S^2 2P^3$ .

جزيئة النتروجين ثنائية الذرة  $N_2$  كمافي الشكل (١) ترتبط ذرتيها ببعضهما بثلاث أواصر تساهمية إحدهما من نوع  $\sigma$  والأخرى من نوع  $\pi$  والى ذلك يعزى كثير من خواص النتروجين الكيميائية وخصوصاً عدم فعاليته (شدة استقراره) وسهولة تحرره من مركباته عند تفككها، ولكنه يتفاعل في درجات الحرارة وبمساعدة العوامل المساعدة. [٣،٢]



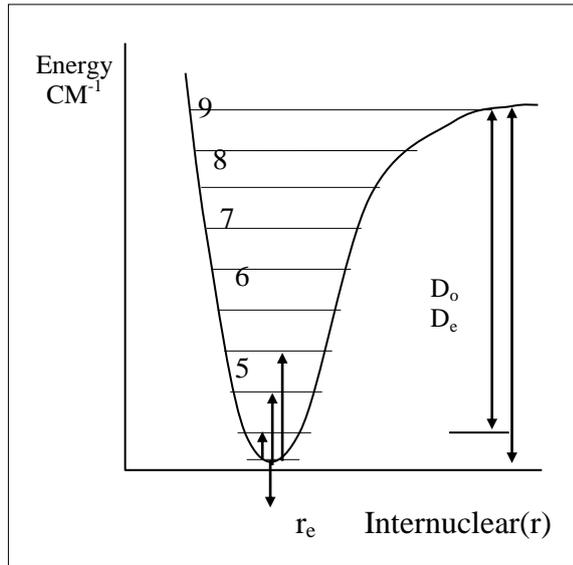
شكل (١) تركيبية جزيئة النتروجين

إن تقلص وتمدد الأواصر الكيميائية يمكن أن يشبه إلى حد ما سلوك النابض الحلزوني بحيث ينطبق عليها قانون هوك، لذلك فإن القوة الرجوعية Restoring force للأصرة تعطى بالعلاقة: [٤،٣،٢]

$$F = -k(r - r_c) \quad \dots\dots\dots(1)$$

حيث  $r_c$  تمثل طول الأصرة عند وضع الاتزان،  $r$  الطول الجديد،  $(r - r_c)$  تمثل مقدار الإزاحة كما أن تردد الاهتزاز للنظام يعطى بالعلاقة: [٤]

$$W = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots\dots(2)$$



شكل (٢): يوضح مستويات طاقة الاهتزاز والانتقالات المسموح بها للمهتز اللاتوافقي [٣, ٤, ٥, ٦]

### ٢-١: الأطياف الذرية: [٧]

تتألف الأطياف الذرية من خطوط طيفية ناشئة عن انتقالات الكترونية بين مستويات الطاقة للذرة ولكن الأطياف الجزيئية تظهر بشكل حزمة عريضة حيث إن الخط الطيفي ينشأ من انتقال واحد أما الحزمة الطيفية فتنشأ من عدد من الانتقالات الالكترونية. إن معادلة الطاقة للإشعاع الكهرومغناطيسي يمكن كتابتها بالصورة الآتية:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \dots\dots(11)$$

حيث  $E_1$  = الطاقة الابتدائية  
 $E_2$  = الطاقة النهائية

$$= h = \text{ثابت بلانك}$$

$$= 6.6 \times 10^{-34} \text{ J/s } \nu = \text{تردد الاهتزاز بوحدة } (S^{-1})$$

$$= C = \text{سرعة الضوء}$$

$$\lambda = \text{الطول الموجي}$$

وتخضع مستويات طاقة الجزيئة لتحديدات الكم (في رام بارخ) التي يمكنها ان تأخذ قيما محدودة للسرعة والطاقة. وبذلك يكون تكمي الطاقة على شكل مضاعفات الكم. في حاة حرجة في المستويات الذرية والجزيئية وتعتمد قيمة هذه المستويات على :

- ١- انواع الحركات الجزيئية
- ٢- نوع وول وقوة الاصرة
- ٣- الزوايا في الجزيئة.

الأصرة تبقى في حالة التقلصات والتمدادات الكبيرة وهذا يؤدي إلى تفكك الجزيئات إلى الذرات المكونة لها، لذلك يجب أن تعد الجزيئة متذبذباً لا توافقياً (Inharmonic Oscillator).

لذلك فرضت دوال تحليلية كنتائج قريبة للمنحني التجريبي لاهتزاز الجزيئة وأقربها هي دالة جهد مورس التي تعطى حسب العلاقة الآتية: [٣, ٤]

$$V = D_e [1 - \exp - \chi_e (r - r_e)]^2 \dots\dots (8)$$

حيث أن:  $\chi_e$ : ثابت اللاتوافقية

$D_e$ : طاقة التفكك الطيفية والتي تمثل الفرق في طاقة الجزيئة بين حالة الاتزان الافتراضية وبين الذرات المفصولة عن بعضها البعض، وتختلف  $D_e$  عن  $D_0$  (طاقة التفكك الترموديناميكية) التي تمثل الفرق في الطاقة بين الجزيئة في المستوى الاهتزازي صفر وبين طاقة الذرات المنفصلة، لاحظ الشكل (2)، وتعطى العلاقة بينهما: [٣]

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} h\nu \dots\dots\dots(9)$$

يمكن كتابة معادلة الطاقة للمتذبذب اللاتوافقي باستخدام معادلة شرودنكر ومعادلة الجهد لمورس للحصول على مستويات الطاقة الاهتزازية بدلالة العدد الكمي الاهتزازي: [٤, ٥]

$$\epsilon_v = (n + \frac{1}{2})\nu - (n + \frac{1}{2})^2 \nu \chi_e - (n + \frac{1}{2})^3 \nu \chi_e^3 \dots(10)$$

ويمثل الحد التكعيبي في المعادلة (١٠) الجزء اللاتوافقي وهو المؤثر الرئيس للاضطراب الحاصل في مستويات الطاقة.

الانتالبي (H) لنظام ما هو عبارة عن مجموع الطاقة الداخلية للنظام U وحاصل ضرب الضغط في الحجم pv وهي عملية ديناميكية تجري تحت ضغط ثابت وتعطى بالعلاقة:

$$H=U+PV.....(14)$$

ان التغير في الطاقة الداخلية لنظام ما يعطى بالعلاقة:

$$\Delta U=Q-P\Delta V.....(15)$$

حيث Q: كمية الحرارة المزودة للنظام.

فإذا أشرنا للحالة الأولية بـ (1) وللحالة النهائية بـ (2) فان

$$U_2-U_1=Q-P(V_2-V_1).....(16)$$

ومنها نحصل على

$$Q=[U_2+PV_2]-[U_1+PV_1].....(17)$$

$$Q=H_2-H_1.....(18)$$

$$Q= \Delta H..... (19)$$

وهذا يعني ان أي عملية عكسية تتم تحت ضغط ثابت تكون فيها كمية الحرارة المنتقلة [التي يمتصها أو يبعثها النظام] تساوي التغير في الانتالبي كما تعد الانتالبي دالة للضغط ولدرجة الحرارة وللطاقة الداخلية فيما يخص لجميع المواد ما عدا الغازات التي تسلك السلوك المثالي أو سلوك قريب من المثالي.

### c- الانتروبي (S) Entropy

الانتروبي (S) هي كمية ترمودانيميكية ذات صفة شمولية. وكما معروف فان الخاصية الشمولية هي الخاصية التي تعتمد على كمية المادة في النظام، ومثال ذلك الحجم V والطاقة E.

ان الانتروبي هي دالة الحالة للنظام وتمثل بالعلاقة التالية:

ان معادلة الطاقة الكلية للجزيئة يمكن كتابتها كالاتي

$$E_{total} = E_{translation} + E_{nuclear\ orientation} + E_{vibration} + E_{electronic}$$

حيث يمثل الحد الاول طاقة الانتقال أي الطاقة الحركية للجزيئات في الفراغ ويمكن كتابتها بالشكل الاتي

$$E_{translation} = 1/2mv^2$$

### ٣-١: الخواص الترموديناميكية: [١٠،٥،٨]

يختص علم الترموديناميك بدراسة الطاقة وتحولاتها وتتركز الدراسة في هذا المجال على العلاقات الكمية بين الطاقة الحرارية والأشكال الأخرى من الطاقة، ولعل أهمية الحرارة في هذا الموضوع تأتي من عددها الشكل الذي تجتازه كل أشكال الطاقة للوصول إلى حالة الاتزان الحراري في نهاية الأمر.

وفيما يأتي توضيح لبعض الدوال الحرارية (الترموديناميكية) المعرفة في علم الترموديناميك:

#### a- السعة الحرارية [C] Heat Capacity

تعرف السعة الحرارية لأي نظام بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة حرارية واحدة أي أن:

$$C = \frac{\text{كمية الحرارة التي يمتصها النظام}}{\text{مقدار الارتفاع في درجة حرارة النظام}}$$

فإذا كان كمية الحرارة الداخلة إلى النظام تساوي  $\Delta Q$  ومقدار الارتفاع في درجة حرارته  $\Delta T$  يقترب من الصفر فان السعة الحرارية تعرف بالعلاقة:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}.....(12)$$

حيث ان السعة الحرارية لنظام واقع تحت ضغط ثابت تدعى بالسعة الحرارية تحت ضغط ثابت ويرمز لها  $C_p$  وتعطى بالعلاقة الآتية وهي لجزيئة خطية متعددة الذرات:

$$C_p = \frac{3}{2}R + 2R + (3N - 5)R.....(13)$$

حيث R هو الثابت العام للغازات.

#### b- الانتالبي [المحتوى الحراري] Enthalpy

على صيغة روتهان-هارتري-فوك واستخدام الاحداثيات الداخلية الكروية  $(r, \theta, \phi)$  لاجاد الطاقة الكلية للجزيئة

$$ds = \frac{dq}{dT} \dots \dots \dots (20)$$

حيث q: كمية الحرارة

ان دالة الانتروبي تعتمد على حالة النظام الابتدائية والنهائية لذلك يكون التغيير فيها مساوياً إلى:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \dots \dots \dots (21)$$

حيث  $S_1$ : حالة النظام الابتدائية

$S_2$ : حالة النظام النهائية

إن التغيير في الانتروبي يكون مهماً في أمور التصميم والحسابات الهندسية لذلك نفرض قيمة الصفر كمرجع عند ظروف معينة وعلى ضوءها يتم جدولة القيم وكمثال على ذلك يعد التغيير في الانتروبي صفراً للماء في الحالة الثلاثية تحت الضغط الجوي الاعتيادي.

#### d- حرارة التكوين Heat of Formation

تعرف حرارة التكوين القياسية  $\Delta H_{f^\circ}$  للمادة بأنها التغيير في الانثاليبي عند تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الأساسية في الظروف القياسية.

ولحساب حرارة التكوين القياسية  $\Delta H_{f^\circ}$

لمركب ما نحتاج إلى حرارة التكوين القياسية للعناصر الأساسية المكون منها المركب، كما ان حرارة التكوين القياسية لأي مركب من عناصره الأساسية تساوي كمية الحرارة التي يحتويها في الحالات القياسية.

وتعد حرارة التكوين صفة مميزة ومهمة للمركب وتتعلق باستقراره، ان المركب الذي له حرارة تكوين موجبة يكون غير مستقر والمركب الذي له حرارة تكوين سالبة يكون مستقراً.

#### ٣-١: الطرائق الشبه تجريبية Semiempirical Methods<sup>[٩,٥]</sup>

سميت هذه الطرق بالطرق شبه التجريبية والتي تتميز بسرعة التنفيذ وتعتمد بشكل خاص للجزيئات الكبيرة. وتستخدم هذه الطرائق مع برنامج Mopac. ومن هذه الطرائق:

##### a: طريقة إهمال التداخلات التفاضلية MINDO/3:

وهو أسلوب مطور من طريقة INDO وضعه عدد من المبرمجين منهم بتريشوف. وهذه الطريقة تعتمد

##### b: طريقة (MINDO) إهمال المعدل للتداخل ثنائي الذرة:

وهي طريقة مطورة لطريقة MINDO/3 وتعطي نتائج أفضل منها التي فيها بعض التعديلات حيث ان طريقة MINDO/3 تعطي قيم موجبة عالية لحرارة التكوين القياسية للجزيئات غير المشبعة وقيم سالبة عالية لحرارة التكوين القياسية للجزيئات التي تحتوي على ذرات تمتلك مزدوجات إلكترونية حرة.

##### c: طريقة MINDO/3-Forces:

لقد قام شنشل ومجموعته بالجمع بين MINDO/3 لديوار وطريقة القوى لبولاي وهو نموذج شامل التطبيق للجزيئات العضوية المختلفة حيث بواسطة هذه الطريقة يتم حساب الشكل الهندسي المتوازن والمحتوى الطاقى للجزيئة وكذلك حساب ترددات الاهتزاز التوافقية للجزيئة وحساب شدة الامتصاص الخطية (km/mol).

##### d: طريقة تعيين قيم المعاملات PM3:

وهي طريقة مطورة عن طريقة MNDO و AM1 وضعت من قبل ستيفوارت (J.J.P. Stewart) وذلك باضافة معلمات أكثر لغرض الحصول على معلومات أكثر دقة قياساً بالمعلومات العملية ولكن الطريقتين كلتيهما PM3 و AM1 تستخدمان نفس صيغ الدوال وتحسبان بنفس مستوى الكفاءة والدقة للخواص الترموديناميكية والتركيبية.

وطريقة PM3 فان معاملات التغيير الموجودة فيها اشترقت باستخدام طريقة إدخال ذاتية (Parameterization) وضع من قبل ستيفوارت نفسه. أما في طريقة AM1 فان الكثير من معاملات التغيير الموجودة فيها تم الحصول عليها من خلال المعرفة الكيميائية.

وتتميز هذه الطريقة عن باقي الطرق شبه التجريبية بالكفاءة العالية في دقة الحسابات، فهي تمكن من معالجة المواد عالية الطاقة كالجزيئات التي تمثل الأنظمة حاوية على مجاميع تمتلك ذراتها مزدوجات إلكترونية Ione Pairs. لقد تم في هذا البحث استخدام برنامج PCModel وبرنامج Win Mopac7.21

No. of filled levels	5
Molecular weight	28.013

[١٥،١٤]

لا

وتم حساب هذه الخصائص بواسطة برنامج WinMpopac 7.21 وبالطريقة شبه التجريبية MNDO-PM3 ومقارنة هذه القيم وكانت النتائج متوافقة [١٣،١٠،٣،٢،١]

1-2: منحني طاقة جهد جزيئة النتروجين  $N_2$ :

تم رسم منحني طاقة اهتزاز جزيئة  $N_2$  وتحديد نقطة الاتزان الخاصة بالجزيئة والتي تكون عندها طاقة الجزيئة أقل ما يمكن عند مط الأصرة بين ذرتي جزيئة  $N_2$  وعندها تكون الجزيئة أقرب إلى الشكل المستقر طاقياً، حيث من نقطة الاتزان يتم حساب الخواص الطيفية والحرارية للجزيئة المدروسة.

والجدول (٤) يوضح قيم أطوال مط الأصرة ( $N \equiv N$ ) مقاسة بوحدة الانكسروم (Å) وقيم طاقة الجزيئة الكلية عن كل مسافة مط بين الأصرة ( $N \equiv N$ ) مقاسة بوحدة إلكترون-فولت (eV)، حيث عند رسم العلاقة البيانية بين طول الأصرة (R) على المحور السيني وقيم طاقة الجزيئة الكلية على المحور الصادي نحصل على الشكل (٣) الذي يمثل منحني طاقة جهد جزيئة  $N_2$ .

حيث بلغت طاقة الجزيئة الكلية عند نقطة الاتزان (قعر منحني الجهد) حوالي (-324.266 eV) عندما يكون طول الأصرة ( $N \equiv N$ ) مساوياً إلى 1.1 Å، حيث يكون الشكل مقارباً إلى التوافقي وعند  $2.6 \text{ Å}^\circ$  يظهر تأثير مط الأصرة بالابتعاد عن السلوك التوافقي، ونلاحظ المنحني يقرب من الثبات بصورة أفقية حتى نصل إلى طاقة تفكك الجزيئة، حيث بلغت طاقة التفكك الطيفية لجزيئة  $N_2$  تساوي 20.939 eV.

جدول (٤): يبين طول أصرة ( $N \equiv N$ ) وقيم الطاقة الكلية لجزيئة  $N_2$

R (Å)	E(eV)
0.7	-279.349
0.8	-311.273
0.9	-319.363
1.0	-323.248

## ٢. الحسابات، النتائج والمناقشة

ولقد تم حساب الشكل الهندسي المتوازن لجزيئة  $N_2$  بواسطة برنامج PC Model بعد ان تم تصحيحه إلى أقرب شكل مستقر طاقياً لنحصل على الاحداثيات الداخلية للجزيئة ( $r, \theta, \phi$ ) على شكل مصفوفة كما في الجدول (١):

جدول (١): يوضح المصفوفة البدائية لجزيئة  $N_2$

Atom	$rA^\circ$	Opt	$\theta^\circ$	Opt	$\phi^\circ$	Opt	ABC
N	0.0	0	0.0	0	0.00	0	000
N	1.1	0	0.000	0	0.00	0	100

وبإدخال بيانات هذه المصفوفة إلى برنامج WinMopac 7.21 يتم حساب المصفوفة النهائية لجزيئة  $N_2$  المعيرة عن أبعاد الأواصر بين الذرتين وقيم الزوايا بينهما وزوايا السطوح وشحنة كل ذرة في الجزيئة وكما موضح في الجدول (٢):

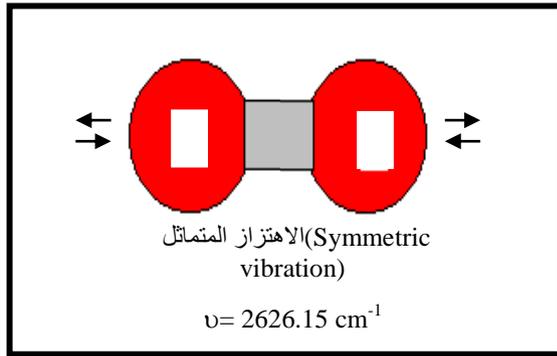
جدول (٢): يوضح المصفوفة النهائية لجزيئة  $N_2$

Atom	rA	Opt	$\theta^\circ$	Opt	$\phi^\circ$	Opt	ABC
N	0.0	0	0.0	0	0.00	0	000
N	1.1	0	0.000	0	0.00	0	100

وكذلك تم حساب بعض الخصائص الجزيئية المهمة الخاصة لجزيئة  $N_2$  عندما تكون الجزيئة بالشكل الهندسي الفراغي المتوازن (نقطة الاتزان) وتمتلك أقل طاقة والجدول التالي يبين قيم هذه الخواص المحسوبة في جدول رقم (٣)

جدول (٣): يوضح بعض الخصائص الجزيئية الخاصة بجزيئة  $N_2$

الكمية	القيمة المحسوبة
Final heat of formation	17.57483 kcal
Total Energy	-324.2655 ev
Electronic Energy	-564.56438 ev
Core-core repulsion	240.29883 ev
Ionization potential	13.80525 ev

شكل (٤) يوضح الاهتزاز المتماثل لجزيئة N<sub>2</sub>

3-2: حساب الخواص الحرارية (الثرموديناميكية) لجزيئة N<sub>2</sub>:

الشكل (٥) يمثل العلاقة بين السعة الحرارية ودرجة الحرارة لجزيئة N<sub>2</sub> ومن الشكل يتبين بشكل واضح ان قيمة السعة الحرارية عند درجة حرارة 298 K هي (6.9564 Kcal/mol) وهي تتفق مع النتائج العملية والتي تساوي (6.9345 Kcal/mol) [12,11,١٠, ٨,٣,٢,١]

من العلاقة بين حرارة التكوين ودرجة الحرارة المبينة في الشكل رقم (٦) نلاحظ ان حرارة التكوين تعتمد على درجة الحرارة بشكل واضح ومن الشكل نبين ان قيمة حرارة التكوين لجزيئة N<sub>2</sub> عند درجة حرارة 298 K تساوي

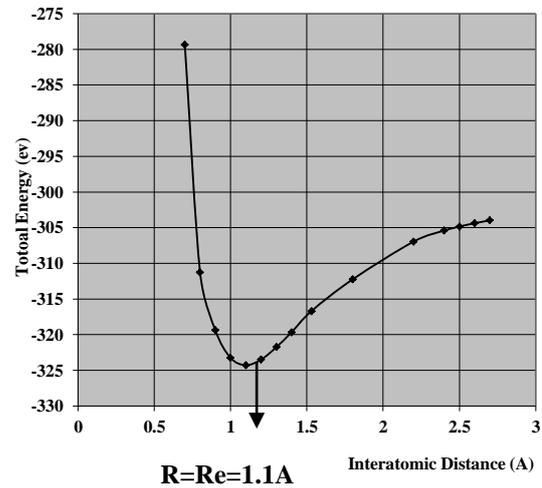
(17.567 Kcal/mol) وهي تقريباً مطابقة مع النتيجة العملية عند نفس درجة الحرارة التي تساوي (17.570K.cal/mol) [12,11,١٠, ٨,٣,٢,١] ومن الواضح ان العلاقة خطية linear .

ومن العلاقة بين الانتروبي Entropy ودرجة الحرارة T لجزيئة N<sub>2</sub> المبينة في الشكل رقم (٧)، حيث تبين ان قيمة الانتروبي عند درجة حرارة 298 K هي (47.1721 cal/kmol) وهي تتفق الى حد ما مع النتائج العملية

والتي تساوي (45.621 cal/l.mol). [12,11,١٠, ٨,٣,٢,١]

وكما هو معلوم فانه من الصعوبة تجريبياً إيجاد القيم المطلقة للانثاليبيات، ولكن من الممكن قياس وحساب التغيرات في قيم الانثاليبيات عند درجة حرارة مختلفة مع قيمة الانثاليبي في الظروف القياسية عند درجة حرارة 298K، وكمثال على عملية الحساب هذه لناخذ مثلاً حساب التغير في الانثاليبي عن درجة حرارة

1.1	-324.266
1.2	-323.489
1.3	-321.749
1.4	-319.649
1.53	-316.695
1.8	-312.248
2.2	-306.95
2.4	-305.409
2.5	-304.846
2.6	-304.375
2.7	-303.975
2.9	-303.327

شكل (3): يوضح منحنى طاقة جهد جزيئة N<sub>2</sub>

٢-٢: حساب تردد ونمط اهتزاز جزيئة النتروجين:

إن جزيئة N<sub>2</sub> هي جزيئة خطية ثنائية الذرة تمتلك نمط اهتزاز واحد حسب العلاقة  $3N-5=1$ ، وكما مبين في الشكل (٤) الآتي:

Core-core Repulsion	240.29883 ev	254.63254 ev	235.81832 ev	255.94371 Ev
Ionization potential	13.80525	14.30350	8.92877	14.86612
No. of filled levels	5	5	5	5
Molecular weight	28.013	28.013	28.013	28.013
Heat of formation	17.56	11.159	6.972	8.77
Enthalpy (cal/mol)	2079.69	2065.7700	2072.7200	2072.7203
Heat capacity at 298K (cal/k.mol)	6.9564	6.9560	6.9577	6.9561
Entropy at 298K (cal/k/mol)	47.1721	47.1692	47.1360	47.1625

500K مع قيمة الانتالبي عند 298K لجزيئة N<sub>2</sub> وكالاتي:

$$H_{500K}^0 - H_{298K}^0 = 34816330 - 207969 = 1401943 \text{ cal/mol}$$

وهذه النتيجة متوافقة تماماً مع القيمة العملية حيث تساوي (1409.956 Cal/mol). [12,11,10] والشكل رقم(٨) يوضح النتائج وتكون العلاقة خطية السلوك.

### ٣. الاستنتاجات:

١- من خلال دراسة الخصائص الفيزيائية لجزيئة N<sub>2</sub> امكن استنتاج الاتي:

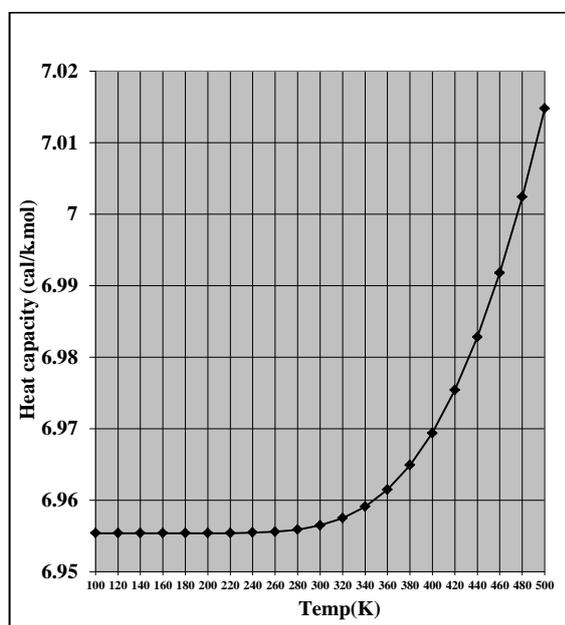
١ - ان مسافة التوازن للجزيئة المدروسة كانت (1.1 Å) ، اما الطاقة الكلية لجزيئة (N<sub>2</sub>) كانت مساوية الى (E<sub>T</sub>= -324.266 eV) اما طاقة التفكك للجزيئة فكانت مساوية الى (De=20.939 eV). وهي تتوافق مع النتائج العملية. [13,10]

٢- من الشكل (٥) نلاحظ ان السعة الحرارية تبقى ثابتة الى درجة حرارة 340K وهذا يعني ان النيتروجين لا يكتسب الحرارة بسرعة ولذلك يستخدم في منظومات التبريد

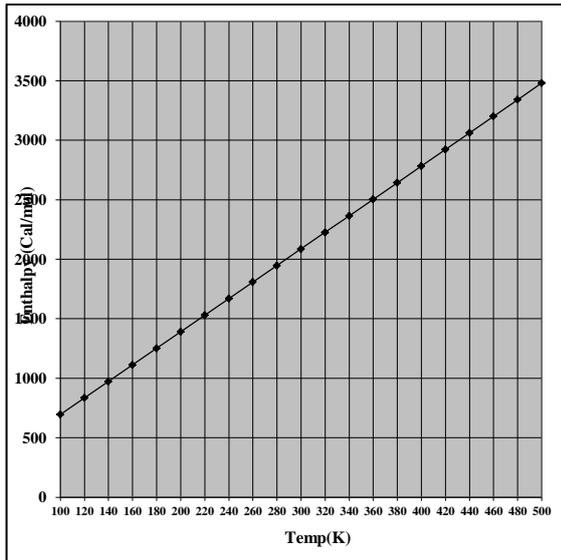
٣- من خلال الجدول رقم(٥) ادناه نجد ان الطريقة الشبة تجريبية (PM3) المستخدمة في حسابات هذا البحث هي أفضل الطرائق الشبة تجريبية في دقة الحسابات كونها تعطي نتائج دقيقة ومتطابقة الى حد ما مع النتائج العملية في الادبيات والمراجع العلمية.

جدول (٥): مقارنة بين حسابات الطرق شبة التجريبية لبعض الخصائص الجزيئية والحرارية لجزيئة N<sub>2</sub>

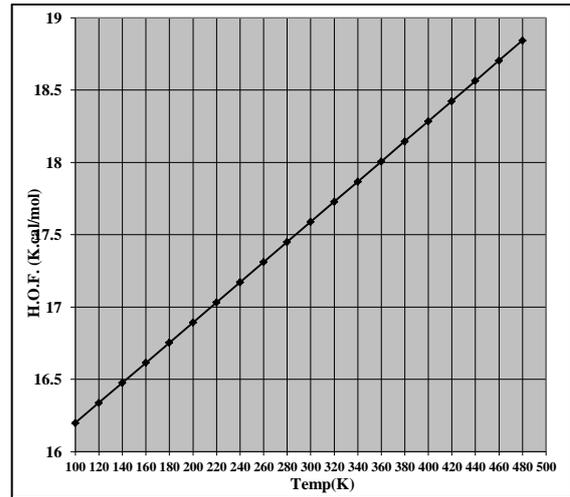
Properties	PM3	AM1	MIND O/3	MNDO
Final heat of formation (kcal)	17.57483 Kcal	11.23757 Kcal	6.99461 Kcal	8.30906 Kcal
Total Energy (ev)	-324.2655 (ev)	-414.1282 (ev)	-384.5167 (ev)	-414.5721 (ev)
Electronic Energy (ev)	-564.5643 ev	-668.7608 ev	-620.3351 ev	-670.5159 ev



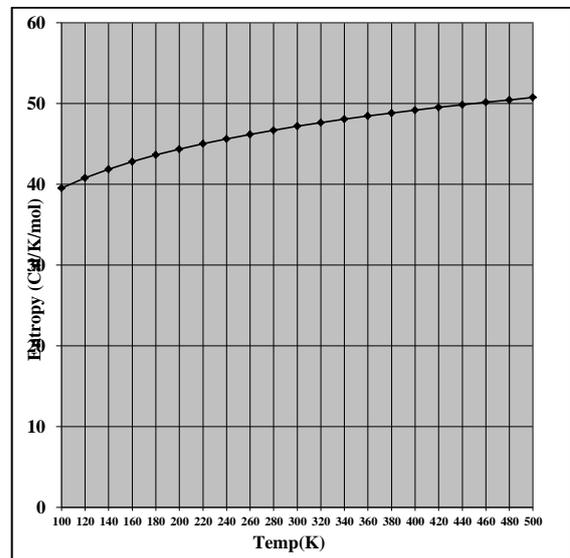
شكل (٥): رسم بياني يوضح العلاقة بين السعة الحرارية ودرجة الحرارة



شكل (٨): رسم بياني يوضح العلاقة بين enthalpy و T



شكل (٦): رسم بياني يوضح العلاقة بين T و H.O.F.



شكل (٧): رسم بياني يوضح العلاقة بين Entropy و T

[٤] د. معين اسكندر، التحليل الآلي، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (١٩٩٤).

[٥] مدحت صبحي موسى النحال "دراسة الخواص الطيفية والحرارية لبعض الجزيئات الهيدروكسيلية" (رسالة ماجستير)، الجامعة المستنصرية، قسم الفيزياء (٢٠٠٤).

[٦] د. محمد أحمد الجبوري ود. كمال نصر النور، الفيزياء الحديثة، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (١٩٨٧).

[٧] أم.د. رحيم عبد جبر "دراسة الخواص الطيفية والحرارية لجزيئة رباعي اوكسيد الزنك المعادل

#### 4. المصادر

[١] د. عمار ناهي الدجيلي، د. نوري خليفة المشهداني، الكيمياء الفيزيائية (الدينامية الحرارية الكيميائية) للمرحلة الثانية، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (١٩٩٩).

[٢] د. ليلى محمد نجيب سليم، الطيف، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (١٩٩٩).

[٣] د. ليلى محمد نجيب ود. محمود شاكر سعيد، الكيمياء الفيزيائية، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، الموصل (١٩٩٠).

بالكبريت (ZnSO<sub>4</sub>) باستخدام بطريقة (MNDO) شبه التجريبية، مجلة جامعة بابل، المجلد ١٨، العدد ٢ (٢٠١٠)

[٨] د. أمجد عبد الرزاق كرجية، د. سامي مظلوم ود. عبد المطلب إبراهيم الشيخ أحمد، الترموديناميك، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (٢٠٠٠).

[٩] عدي علي صبيح الجراح "دراسة سمك طبقة الزيت على سطح الماء من خلال ظاهرة رامان" (رسالة ماجستير)، الجامعة المستنصرية، قسم الفيزياء (٢٠٠١).

[١٠] أ.د. فلاح حسن حسين "مبادئ الترموديناميك" دار دجلة، عمان الاردن، (٢٠١٢)

[١١] Ropert G.Mortimer "physical chemistry" Elsevier Academi (USA)(2011)

[١٢] Peter Atkins&Julio depaula" physical chemistry Atkins" Oxford university, ,NewYourk ,(USA ) (2009)

[١٣] S.F.Sun "physical chemistry basic principles and Issues"Jamaica university, ,NewYourk ,(USA ) (2004)

[١٤] Pcmol, molecular modeling software, sun SPARC station 1, IBM, RS.(2003)

[١٥] James J.P. Stewart, Frank J. Seiler MOPAC, A 'Research Laboratory semi empirical molecular orbital program U.S. Air Force Academy (U.S.A)(2003)