



## البحث العلمي وسبلنا للحياة العلمية



### النمذجة الجزيئية ودراسة الخصائص الترموديناميكية لجزيئة ثلاثي اثيل الكاليوم (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Ga)

باستخدام برامج الكم الشبة التجريبية

خالد جبير جميل<sup>1</sup> ، امجد حسين جاسم<sup>2</sup>

<sup>1</sup>المديرية العامة لتربية الانبار وزارة التربية ، الرمادي ، العراق

<sup>2</sup>قسم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

#### الملخص

تم في هذا البحث دراسة الخواص الحرارية للجزيئة (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Ga) باستخدام طريقة MNDO/PM3، إذ تم رسم الشكل الهندسي المستقر (عند أقل للطاقة) للجزيئات من خلال برنامج HyperChem باعتماد المحاور الداخلية (r, θ, φ) والحصول منه على المصفوفة البدائية وادخالها في برنامج Winmopac 7.21 لحساب الخواص الحرارية، وتبين أن الخصائص الحرارية ومنها حرارة التكوين كانت (-35.565)kcal/mol للجزيئة ، كما تم حساب الانتروبي وكانت قيمته (105.8658)Cal/K/mol، كذلك السعة الحراري (40.7438)Cal/K/mol والانتالبي (7339.1791) Cal/mol، اما طاقة جيبس الحرة فقد كانت (-24208.8293) Cal/mol .

#### المقدمة

لمدارات الجزيئية Semi-empirical Molecular Orbital Program ومن الامثلة MNDO و AM1 و MINDO/3 و PM3 .

يقوم برنامج WinMopac7.21 بقراءة المصفوفة التي تم الحصول عليها من برنامج HyperChem وبالتالي يتم حساب الكثير من الكميات منها الكميات الترموديناميكية وغيرها.

يحسب برنامج WinMopac7.21 بعض الخصائص الحرارية الخاصة بالجزيئة منها:

- حرارة تكوين الجزيئة مقاسة بوحدة kCal/mol عند درجات حرارة مختلفة.
- السعة الحرارية للجزيئة (Heat Capacity) مقاسة بوحدة Cal/k/mol وعند درجات حرارة مختلفة
- الانتروبي الخاص بالجزيئة (Entropy) مقاسة بوحدة Cal/k/mol وعند درجات حرارة مختلفة.
- المحتوى الحراري (الانتالبي) (Enthalpy) مقاسة بوحدة Cal/mol وعند درجات حرارة مختلفة .

ومن الطرائق شبة التجريبية التي استعملت في البحث هي طريقة MNDO-PM3، حيث ان هذه الطريقة ترتقي الى مستويات

برنامج Hyperchem هو أحد برامج النمذجة الجزيئية ، ويعدّ نمطا" متعدد الجوانب ، محررا لمجموعة من الحسابات القوية والكبيرة حيث يقدم عدة انواع من الحسابات الجزيئية باستخدام حسابات الميكانيك الكمي، و يخضع التركيب الكيميائي إلى حسابات متعددة ولعدة مرات، برنامج الـ HyperChem يدعمنا ببناء ورسم وتنفيذ الجزيئة بسهولة، وبما أن البرنامج يحتوي على محاور واشكال بيانية لذلك نستطيع أن نعطي التركيب المضبوط للجزيئة من خلال رسمها ، ولحساب الخصائص لأي جزيئة نحتاج لأن نخرج تركيب معرف بشكل مضبوط جيدا ، وذلك من خلال الحصول على اقل مستوى للطاقة لأن الحسابات تتطلب بأقل طاقة كامنة للسطح [1] . إذ يقوم البرنامج بإجراء عدد كبير من التكاملات والمقارنة للحصول على أقل قيمة للطاقة والتي تمثل الشكل الهندسي المتوازن لوضع الاستقرار، إن من أهداف استعمال البرنامج هو البحث عن تفاعل الجزيئات وعن المجاميع الفعالة ، وواحدة من الطرائق المعتمدة هي نظرية حدود الاوربيتال الجزيئي [2] ، والبرنامج يمثل دوال الاوربيتالات الموجية بواسطة حسابات الطرائق شبة التجريبية وحسابات الميكانيك الكمي (ab-initio).

يعد برنامج WinMopac7.21 أحد تحسينات برامج MOPAC والتي تتطور باستمرار فهو يحتوي على برامج الطرائق شبة التجريبية

الحمراء باستخدام البرامج النظرية شبه التجريبية وبطريقة MNDO-PM3 حيث تم حساب حرارة التكوين والتي كانت قيمتها (-21.105KCal/mol) و تم حساب الانتروبي وقيمته (7.4068cal/mol.) والانتالبي وقيمته تساوي (2.1021cal/mol.) اما طاقة جيبس فكانت قيمتها (-15234.6cal/mol.) ولقد تم اخذ هذه القيم عند درجة الحرارة القياسية 298 مع رسم العلاقات البيانية لكل من هذه الخصائص مع درجة الحرارة ومقارنة هذه القيم مع القيم المأخوذة من الادبيات [7] .

#### النظرية

يبحث علم الحركيات ( الديناميكا) الحرارية في العلاقة بين الحرارة والشغل ويستند على قانونين طبيعيين عاميين هما القانون الأول والثاني للثرموديناميك، ويمكن التوصل بالاستنتاج المنطقي لهذين القانونين إلى كثير من الصفات الظاهرية للمادة كمعاملات التمدد والانضغاط والسعة الحرارية النوعية وحرارة التحول... الخ . والثرموديناميك هو علم تجريبي لا يضع فرضيات عن تركيب المادة ومدى صحة معادلات قانونية التي أستنتجت منهما بل يعطي الكثير من العلاقات بين خواص المادة ولكنه لا يعطي القيم الفعلية لهذه الخواص.

تكمن أهمية ديناميك الحرارة في حقيقة كون قوانينها والتعاريف المعينة والملحقة بها قد أعطيت صيغة رياضية ، وأدى هذا إلى إيجاد شبكة معادلات مترابطة يمكن بواسطتها الحصول على استنتاجات ونتائج عملية على نطاق واسع [8].

هناك الكثير من الدوال الحرارية المعروفة، نوضحها كالآتي:

**1- الطاقة الداخلية:** تعد الطاقة الداخلية أحد المصطلحات المهمة في علم الثرموديناميك، إذ يمتلك كل نظام طاقة داخلية فتمتلك الذرات في الجزيئات طاقة داخلية نتيجة لوضعها النسبي في الفراغ وكذلك طاقة داخلية على صور طاقة مركبة (انتقالية، دورانية واهتزازية) و توجد طاقة داخلية في نواة الذرة تظهر على شكل طاقة نووية وتسمى هذه الصور المختلفة بالطاقة الداخلية ويرمز لها بالرمز (U). [9]

وتتأثر الطاقة الداخلية لكل نظام بعدد كبير من العوامل منها الطاقة الحركية (انتقالية، دورانية، اهتزازية) و طاقة الوضع الناتجة عن الحركة الاهتزازية و الطاقة الكهربائية للذرات المكونة للجزيئات وغيرها لذلك يكون قياسها بوصفها قيمة مطلقة صعباً، ولكن يمكن قياس مقدار التغيير في الطاقة الداخلية U عندما ينتقل النظام من حالة معينة إلى حالة أخرى نتيجة تعرضه لتغيير فيزيائي وكيميائي: [10]

$$U = U_2 - U_1 \dots\dots(1)$$

إن تسمية هذا الشكل من أشكال الطاقة المادة بالداخلية يميزها عن الطاقة الحركية والكامنة التي تمتلكها المادة بسبب موقعها أو حركتها ككل. [10].

**2- حرارة التكوين(الانتالبي التكوين) :** تعرف حرارة التكوين القياسية ( $\Delta H^{\circ}f$ ) ذات الصفة المركزة بأنها (كمية التغيير بالانتالبي) اللازم عند

مقدمة الى حد ما وخصوصا عند تناول جزئيات تحتوي على تأثيرات الكترون-الكترن أو على أزواج الكترونية وهي الخاصية التي تتميز بها جميع الجزئيات العالية الطاقة (HEM) ، لذا فان طريقة MNDO-PM3 المحسوبة ضمن برنامج الـ WinMopac7.21 جعلت هناك تقارب كبير بين نتائج هذه الطريقة وبين القيم العملية المقاسة تجريبيا وهذا التقارب كان هو المحفز الاساس لاستخدام الطريقة أفنة الذكر .

طريقة PM3 هي طريقة تطورت عن AM1 وذلك بإضافة معلمات أكثر لغرض الحصول على معلومات أكثر دقة قياساً بالمعلومات العملية ولكن كلتا الطريقتين تستعملان صيغ الدوال نفسها وتحسبان بالمستوى نفسه من الكفاءة والدقة الخواص الثيرموديناميكية والتركيبية [3]، وتتميز PM3 بكفاءتها النسبية بالمقارنة مع الطرائق التجريبية الأخرى. حيث ان هذا البرنامج وفر الكثير من الجهد في مجال البحث العلمي.

في عام 2008 قام الباحث أحمد عزيز درويش في قسم الفيزياء كلية العلوم جامعة النهرين بدراسة تأثير الأصرة O-H والأصرة C-H على الخصائص الطيفية والحرارية للجزيئة البيوتانول باستعمال برنامجي HyperChem وWinmopac وبطريقة MNDO-PM3 حيث تم دراسة الخواص الطيفية والحرارية للجزيئة ورسم منحنى الجهد لكل من الأصرة O-H والأصرة C-H بتغيير طول الأواصر المذكورة ومنها حساب طاقة التفكك الطيفية فكانت للأصرة C-H تساوي (1.68069eV) وللأصرة O-H تساوي (8.69288eV) ودراسة انماط الاهتزاز للجزيئة وتردداتها فضلا عن حساب الخواص الحرارية مثل حرارة التكوين ( $\Delta H^{\circ}f$ ) والانتالبي H والسعة الحرارية  $C_p$  والانتروبي S وقيم هذه الخواص حسبت عند درجات حرارة مختلفة ورسمت العلاقات البيانية لكل خاصية مع درجة الحرارة وجميع النتائج كانت قريبة من النتائج العملية [4].

في عام 2010 قامت حنان عدي نايف بدراسة الخواص الحرارية لجزيئة (GaAs) باستخدام برامج الكم شبه التجريبية وبطريقة MNDO-PM3 عند التركيب الهندسي المستقر ، ومنها تم تحديد مسافة الاتزان حيث كانت قيمها لجزيئة GaAs ( $1.7A^{\circ}$ ) وكانت طاقة التفكك للجزيئة (4.751eV)، كذلك حسبت بعض الخصائص الحرارية للجزيئة مثل حرارة التكوين والمحتوى الحراري والانتروبي والسعة الحرارية فضلا عن حساب طاقة جيبس الحرة [5].

في عام 2010 قام حيدر محمد جواد و بدراسة الخواص الطيفية لاهتزاز جزيئة SiF حيث تم حساب طاقة الجزيئة الكلية total energy وجهد التأين Ionization potential ورسم منحنى طاقة الجهد للجزيئة و حساب القيم الطاقية للمدارات الجزيئية بما فيها اعلى مدار جزيئي مشغول بالالكترونات HOMO واوطأ مدار جزيئي غير مشغول بالالكترونات LUMO [6] .

في عام 2015 قام وسام حسن مهدي بدراسة وحساب بعض الخصائص الحرارية لاهتزاز جزيئة SiF ، في منطقة الأشعة تحت

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

فإذا كانت كمية الحرارة الداخلة إلى النظام تساوي  $\Delta Q$  ومقدار الارتفاع في درجة حرارته  $\Delta T$  يقترب من الصفر فإن السعة الحرارية تعرف بالعلاقة [15]:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} \dots (8)$$

إن السعة الحرارية لنظام واقع تحت ضغط ثابت تدعى بالسعة الحرارية تحت ضغط ثابت ويرمز لها  $C_p$  وتعطى بالعلاقة:

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \dots (9)$$

والسعة الحرارية لنظام واقع تحت حجم ثابت أثناء تزويده بالحرارة تدعى بالسعة الحرارية تحت حجم ثابت ويرمز لها  $C_v$  وتعطى بالعلاقة:

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v \dots (10)$$

إن قيم  $C_p$  تختلف عن قيم  $C_v$  بسبب الشغل المنجز في حالة ثبوت الضغط مما يدل على أن قسماً من الحرارة المجهزة للنظام تتحول إلى شغل يستعمل لتمدد النظام إذ لا تستعمل كامل الحرارة المجهزة للنظام لرفع درجة حرارته.

#### 5- المحتوى الحراري (الانتالبي)

هو أحد الدوال الترموديناميكية (الحرارية) شائعة الاستعمال والمهمة بالإضافة إلى ما تقدم، و يوصف بالمعادلة الآتية [16].

$$H^\circ = U + pv \dots (11)$$

إن تمثل  $H^\circ$  المحتوى الحراري و  $U$  الطاقة الداخلية  $P$  الضغط و  $v$  الحجم خلال المعادلة يمكن إن نستنتج ان وحدات قياس  $H^\circ$  هي وحدات الطاقة ويعبر عن التغير في المحتوى الحراري بالشكل :

$$\Delta H^\circ = \Delta U + \Delta(pv) \dots (12)$$

وهذه المعادلة يمكن استعمالها كلما حدث تغير ملموس في النظام والصيغة التفاضلية لتغير الانتالبي هي:

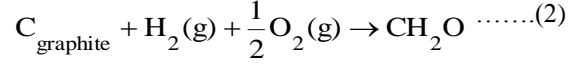
$$dH^\circ = dU + d(pv) \dots (13)$$

ويعد المحتوى الحراري ذات الصفة المركزة دالة للضغط ولدرجة الحرارة وللطاقة الداخلية بالنسبة لجميع المواد فيما عدا الغازات التي تسلك سلوكاً مثالياً أو قريباً من هذا السلوك [17].

#### 6- طاقة جيبس

تعرف الطاقة الحرة (Free Energy) بأنها الدالة المختصة بمعالجة حالة التوازن التي تتحرك نحوها العملية التي يتضمنها التفاعل الكيميائي وتسمى عادة بطاقة جيبس الحرة، ويرمز لها بالرمز  $G$  ويرمز للتغير فيها  $\Delta G$  ومن قيمة  $\Delta G$  الكلية يمكن الاستدلال على اتجاه التفاعل الكيميائي فإذا كانت  $\Delta G$  سالبة فهذا يعني أن التفاعل يسير باتجاه تكوين النواتج وفي حالة كون قيمتها موجبة فهذا يعني ان التفاعل يسير بالاتجاه المعاكس ، ان علاقة الطاقة الحرة بالانتالبية والانتروبي هي [18]:

تكوين مول واحد من المادة من عناصرها الأساسية في الظروف القياسية. [11] فمثلاً لجزيئة الفورمالديهايد :



إذ تعد  $O, H, C$  العناصر الأساسية للمركب  $CH_2O$  وتقاس حرارة التكوين عادة بوحدات جول/مول (J/mol.) أو سعرة/مول (Cal/mol.) [13] ، وتعد حرارة التكوين صفة مميزة ومهمة للمركب وتتعلق باستقراره ، و إن المركب الذي تكون حرارته تكوينه كبيرة و موجبة يكون غير مستقر والمركب الذي له حرارة تكوين سالبة يكون مستقرًا. [12]

3- الانتروبي ( $S^\circ$ ) : هي كمية ترموديناميكية ذات صفة شمولية، وقد اكتشفت من قبل العالم كلاسيوس في 1854. وكما معروف فان الخاصية الشمولية هي الخاصية التي تعتمد على كمية المادة في النظام. [14]

ان الانتروبي هي دالة الحالة للنظام وتمثل بالعلاقة التالية:

$$dS^\circ = \frac{dQ}{T} \dots (3)$$

حيث  $T$  هي درجة حرارة المحيط و  $dQ$  كمية الحرارة فإذا كان كل من النظام والمحيط لهما درجة الحرارة نفسها فان  $T$  في العلاقة أعلاه تمثل درجة حرارة المحيط. [11] كما يمكن أن تعرف الانتروبي رياضياً بالعلاقة:

$$S^\circ = \frac{Q_{rev}}{T} \dots (4)$$

من المعادلة (4) نلاحظ أن الانتروبي يكون مساوياً لحاصل قسمة كمية الحرارة ( $Q_{rev}$ ) على درجة الحرارة  $T$  عندما تكون العملية رجوعية وتجري بثبوت درجة الحرارة. [12]

وتكون قيمة الانتروبي موجبة عندما تكون  $Q$  الممتصة بوساطة النظام موجبة، وتكون الانتروبي سالبة عندما تبعث كمية من الحرارة  $Q$  من النظام. [11, 12]

إن امتصاص الحرارة في العمليات العكسية للنظام يصاحبه تغيير في درجات الحرارة ولغرض حساب التغيير في الانتروبي يتطلب إجراء تكامل  $\left( \frac{dQ}{T} \right)$  فإذا كانت العملية تحدث بثبوت الحجم ولا يحدث تغير في طور النظام يكون لدينا: [11].

$$S_2^\circ - S_1^\circ = C_v dT \dots (5)$$

وبإجراء التكامل من  $T_1$  إلى  $T_2$  نحصل على:

$$S_2^\circ - S_1^\circ = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \dots (6)$$

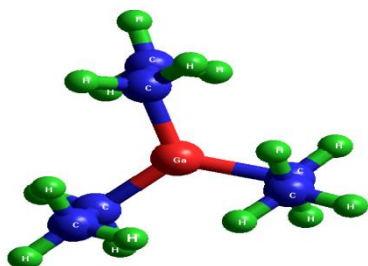
أما إذا كانت العملية تتم تحت ضغط ثابت فيكون لدينا:

$$S_2^\circ - S_1^\circ = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \dots (7)$$

وأن دالة الانتروبي تزداد مع زيادة درجة الحرارة وذلك لأن الذرات تتعرض لتغيير طوري عن طريق توزيع بعضها على حالات طاقة أوسع.

4- السعة الحرارية وكمية الحرارة: تعرف السعة الحرارية لأي نظام بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة حرارية واحدة أي أن: [15]

خامل في ظل غياب كامل للطروية [100]، و يبلغ الوزن الجزيئي لثلاثي أثيل الكاليوم (156.91g/mol.) ولها درجة انصهار (-82°C) و درجة غليان (109 °C) . [19]



شكل (1) الصيغة البنائية لثلاثي أثيل الكاليوم.

تم دراسة عدد من الخواص الحرارية التي تخص جزيئة ثلاثي أثيل كاليوم (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Ga) فيجد الحصول على المصفوفة النهائية جدول (1) وإدخالها في برنامج WinMopac7.21 باستعمال طريقة MNDO-PM3 تم حساب ودراسة هذه الخواص التي تحدد أهم ظروف إجراء التفاعلات وتأثير درجات الحرارة على جزيئة ثلاثي أثيل كاليوم C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Ga، ضمن الأطوار الثلاثة ولعدد من درجات الحرارة والتي تشمل درجتي الانصهار والغليان والدرجة القياسية ومقارنة النتائج مع القيم التجريبية المأخوذة من الأدبيات [20]

$$G^{\circ} = H^{\circ} - TS^{\circ} \dots \dots (14)$$

وتعدُّ طاقة جيبس دالة من دوال الحالة و يمكن عدّها دالة للطاقة كذلك، و سميت هذه الدالة بالطاقة الحرة للكيان لان التغير في هذه الدالة خلال عملية عكسية ايزوثرمية تساوي الطاقة المحررة في هذه العملية والتي يمكن تحويلها الى شغل ميكانيكي . [15]

كما لا يحدث تغير في دالة جيبس في عملية عكسية لانتقال الطور في ظروف ثبوت درجة الحرارة والضغط . اما التغير في طاقة جيبس الحرة  $\Delta G$  عند اي درجة حرارية للتفاعل المذكور يمكن ان يعبر عنه بالصيغة الرياضية:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \dots \dots (15)$$

### النتائج والمناقشة

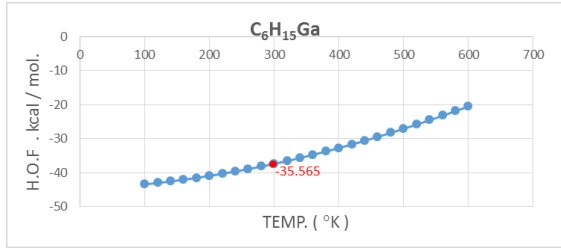
جزيئة ثلاثي أثيل الكاليوم يرمز لها عادة بالرمز ( TEGa ) ،شكل (1) وصيغتها الكيميائية ( C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Ga ) وهي من الجزيئات العضوية المعدنية ، تتألف جزيئة ثلاثي مثيل الكاليوم من ( 22 ) ذرة ،ست ذرات كاربون (C) وخمس عشرة ذرة هيدروجين (H) وذرة كاليوم (Ga).

ثلاثي أثيل كاليوم هو عبارة عن مادة سائلة لزجة عديمة اللون تلافائية الاشتعال في الهواء و يتفاعل بعنف مع الماء، و أنها تتعارض مع غيرها من المركبات التي تحتوي على أنواع النشطة الهيدروجين مثل الكحوليات والأحماض، ولذا يجب أن يتم التعامل معها في ظل جو

جدول (1) المصفوفة النهائية لجزيئة ثلاثي أثيل كاليوم والتي تم الحصول عليها من برنامج HyperChem

ATOM	DISTANCE <sup>o</sup> A	OPT.	ANGLE (°)	OPT.	DIHDRAL(°)	OPT.	A B C	charge
Ga	0	0	0	0	0	0	0 0 0	0.8211
C	2.5351557	1	0	0	0	0	1 0 0	-0.1196
C	2.5009926	1	125.31379	1	0	0	1 2 0	-0.1832
C	1.8651447	1	104.18645	1	104.29569	1	1 2 3	-0.4646
C	1.1949852	1	77.513817	1	-166.07751	1	3 1 2	-0.1745
C	1.3181652	1	43.460021	1	112.47909	1	2 1 4	-0.4741
C	1.8573214	1	102.02175	1	117.24746	1	1 2 4	-0.4531
H	2.7609246	1	134.30483	1	-161.22732	1	6 2 1	0.0171
H	0.7039342	1	162.97037	1	147.58061	1	8 6 2	-0.0054
H	1.0718514	1	179.60728	1	-70.073328	1	5 3 1	0.2206
H	3.4421399	1	47.896917	1	-136.90158	1	8 6 2	0.0149
H	0.7050104	1	163.31002	1	104.55603	1	11 8 9	0.0144
H	1.0900225	1	123.77385	1	-176.16965	1	6 2 1	0.0951
H	1.0978334	1	77.902501	1	177.20109	1	2 1 6	0.0702
H	1.0899632	1	168.11954	1	-11.340043	1	2 1 6	0.0782
H	1.0945273	1	107.89957	1	116.05047	1	4 1 6	0.0545
H	1.0931599	1	109.6525	1	-1.430696	1	4 1 6	0.0556
H	1.0924406	1	111.40687	1	7.659326	1	7 1 6	0.0555
H	1.0952402	1	107.80909	1	-110.74146	1	7 1 6	0.0555
H	1.0915381	1	113.62805	1	129.90664	1	7 1 6	0.0449
H	1.0748923	1	101.32095	1	18.248816	1	3 1 6	0.227
H	2.9691676	1	54.220352	1	124.24777	1	3 1 6	0.05

من اهم هذه الخصائص التي تم حسابها هي:  
1- حرارة تكوين لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم ( $C_6H_{15}Ga$ )

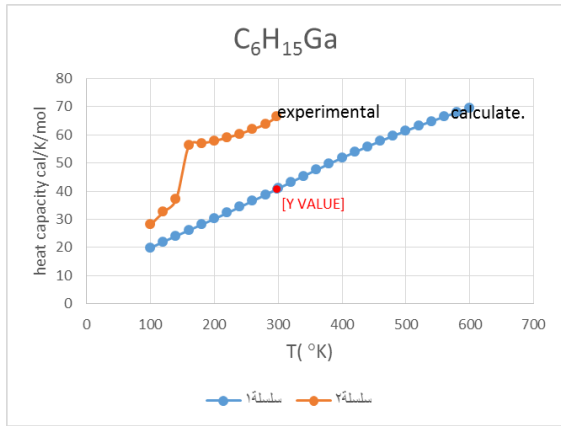


شكل (2). العلاقة بين حرارة التكوين لجزيئة  $C_6H_{15}Ga$  محسوبة بوحدة kcal/mol مع درجة الحرارة بوحدة °K.

جدول ( 2 ) مقارنة حرارة التكوين عند الدرجة القياسية مع الادبيات لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم .

of formation	This cal.	]0Cal.[2	]0Exp.[2	]0MNDO.[2	]0Pm3.[2
GaC6H15Triethylgallium	656-35.	-35.517	-14.70	-16.83	-19.12

تم حسابها لعدد من درجات الحرارة من  $100^{\circ}k-600^{\circ}k$  ومقارنتها مع القيم العملية التي تم الحصول عليها من الأدبيات [21]، وكانت قيمة السعة الحرارية لثلاثي اثيل كالسيوم عند درجة الانصهار ( $29.5837Cal/^{\circ}K/mol.$ ) وقيمتها عند الدرجة القياسية ( $40.7438Cal/^{\circ}K/mol.$ )، وقيمتها عند درجة الغليان ( $50.0231Cal/^{\circ}K/mol.$ )، تم تمثيل تغير السعة لثلاثي اثيل كالسيوم مع تغير درجة الحرارة بعلاقة بيانية وكما هو موضح في الشكل (4).



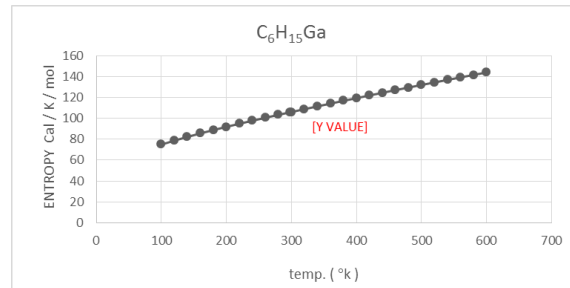
الشكل (4) العلاقة بين السعة الحرارية ودرجة الحرارة لجزيئة  $C_6H_{15}Ga$  بالمقارنة مع القيم العملية المأخوذة من الادبيات [21]

كما هو واضح من الشكل تأثر السعة الحرارية لثلاثي اثيل كالسيوم بدرجات الحرارة ، فعند امتصاص الحرارة من مركب ثلاثي اثيل كالسيوم وتبعاً لأنماط المركب يحصل ارتفاع في السعة الحرارية ، إذ كلما كان التركيب الجزيئي أكثر تعقيداً كانت كمية الطاقة الممتصة أكبر وبالتالي تزداد السعة الحرارية تبعاً لذلك، وقد لا يكون هناك تأثير في الدرجات المنخفضة على السعة لعدم تأثير الطاقة الاهتزازية على السعة ، لكن عند ارتفاع درجات الحرارة تمتص مكونات ثلاثي اثيل

من خلال قيم حرارة تكوين ثلاثي اثيل كالسيوم نلاحظ قيمة حرارة التكوين سالبة دلالة على أن ثلاثي اثيل كالسيوم من المركبات الباعثة للحرارة وليست ماصة للحرارة [ 21 ] ، ومن خلال الشكل البياني نؤكد اعتماد حرارة تكوين المركب على انتالبية العناصر المكونة له والعلاقة طردية و يتضح ذلك من خلال المنحنى البياني الموضح للأطوار الثلاثة التي مر بها مركب ثلاثي اثيل كالسيوم .

2 - حساب الانتروبي لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم ( $C_6H_{15}Ga$ )

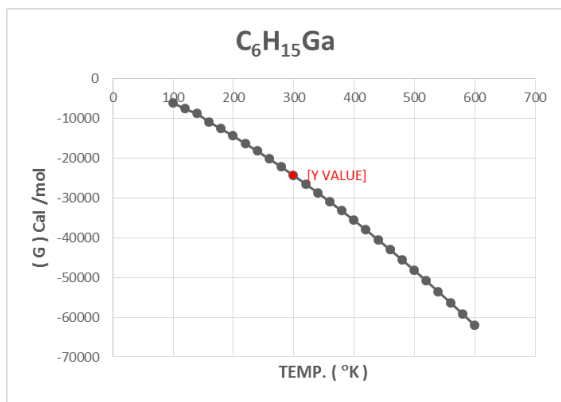
إن لتوزيع الذرات وانتظامها النسبي بالنسبة لثلاثي اثيل كالسيوم أهمية كبيرة ، ومن الخواص الحرارية المتحكم بها الخصوص الانتروبي ( $S^{\circ}$ ) الذي حُسيب باستعمال طريقة MNDO-PM3 ، ولعدد من درجات الحرارة لوصف عشوائية المركب خلال الأطوار الثلاثة، و كانت قيمة الانتروبي عند درجة الانصهار ( $90.0517Cal/^{\circ}K/mol.$ ) وقيمتها عند الدرجة القياسية ( $298^{\circ}k$ ) تساوي ( $105.8658 Cal/^{\circ}K/mol.$ )، ومن ثم تبدأ تزداد عشوائية ثلاثي اثيل كالسيوم بارتفاع درجة الحرارة حيث كانت قيمة الانتروبي عند درجة الغليان ( $117.708cal/^{\circ}K/mol.$ ). و تم رسم علاقة بيانية بين مقدار الانتروبي وبين درجات الحرارة والموضح بالشكل ( 3 ) . والعلاقة خطية فالزيادة متناسبة مع درجات الحرارة .



الشكل (3) العلاقة بين الانتروبي ودرجة الحرارة لجزيئة  $C_6H_{15}Ga$

3 - حساب السعة الحرارية لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم ( $C_6H_{15}Ga$ )

و كانت قيمة طاقة جيبس الحرة لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم عند درجة الحرارة القياسية (298°k) (-24208.8293 Cal/mol.) و تم رسم العلاقة بين طاقة جيبس وبين درجة الحرارة شكل (6). نلاحظ أن طاقة جيبس (G°) تتناسب عكسيا مع درجة الحرارة، أن طاقة جيبس لجزيئة ثلاثي أثيل كالسيوم تنخفض بارتفاع درجة الحرارة، نلاحظ في الحالة الصلبة تنخفض الطاقة الحرة لكن بصورة قليلة أو أقل من الطور السائل إذ يبدأ ينحني الخط عن استقامته وتنخفض الطاقة بصورة أكبر، وفي الطور الغازي تنخفض الطاقة بصورة ملحوظة وكبيرة إذ يمتص المركب كمية كبيرة من الطاقة الحرارية فتزداد عشوائية المركب وبالتالي يزداد الحد TS عن الانتالبي H° فيكون المقدار السالب اكبر وبالتالي تنخفض الطاقة الحرة بصورة أكبر عند الدرجات العالية دلالة على اعتماد  $\Delta G^\circ$  بشدة على درجة الحرارة.



الشكل (6) العلاقة بين طاقة جيبس ودرجة الحرارة لجزيئة C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Ga

#### الاستنتاجات

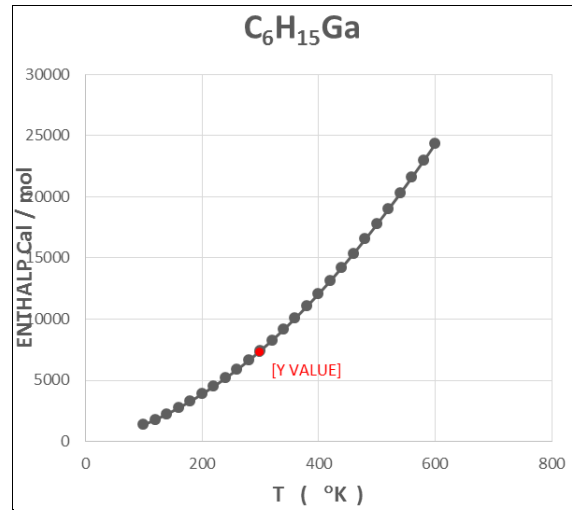
نستنتج أن ثلاثي أثيل كالسيوم من المركبات الباعثة للحرارة (Exothermic) لكون حرارة تكوينها ذات إشارة سالبة، وتبين إن الزيادة في الانتروبي بالكامل مع درجة الحرارة فضلا عن الانتشار المحكوم للطاقات الانتقالية نعزوه إلى الزيادة في الانتشار الطاقي المرتبط بالطاقات الدورانية والترددية. وكذلك تبين الجزيئة الاكبر سالبية تكون أكثر استقرارا. تنخفض الطاقة الحرة بصورة أكبر عند الدرجات العالية دلالة على اعتماد  $\Delta G^\circ$  بشدة على درجة الحرارة.

5. حنان عدي نايف. (2010). دراسة الخواص الحرارية لجزيئة (GaAs) باستخدام برامج الكم شبه التجريبية وبطريقة MNDO-PM3 ، مجلة كلية التربية ، الجامعة المستنصرية ، 4 (6) : 32-37 .
6. حيدر محمد جواد حيدر. (2010). دراسة الخواص الطيفية لاهتزاز جزيئة SiF باستخدام برامج الكم شبه التجريبية . المجلة العراقية للعلوم، 51(3) : 22-31 .

كالسيوم كمية من الطاقة مما يؤدي إلى ازدياد عدد جزيئات ثلاثي اثيل كالسيوم في مستويات الطاقة الاهتزازية وبالتالي تزداد قيمة السعة الحرارية لكل هيئة اهتزاز [22] .

#### 4- المحتوى الحراري لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Ga)

ان من دوال الحالة ذات الشمولية هي دالة الانتالبي لأنها تمثل حاصل جمع الطاقة الداخلية للنظام زائدا الطاقة الخارجية ، فقد تم حسابها للجزيئة ولعدد من درجات الحرارة ، إذ كانت قيمة الانتالبي الخاصة بالجزيئة عند الدرجة القياسية (7339.1791Cal/mol.)، وبعد ذلك تم رسم العلاقة البيانية بين الكميتين وكما في الشكل (5). نلاحظ من الشكل العلاقة الطردية فعند الدرجات الواطئة الزيادة تكون قليلة مقارنة بالدرجات الأعلى وترتفع ارتفاع ملحوظ في الطور السائل لثلاثي أثيل كالسيوم وحتى في الطور الغازي لذا تتباعد نقاط المنحني عند الارتفاع شيئا فشيئا .



الشكل (5) العلاقة بين الانتالبي ودرجة الحرارة لجزيئة C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Ga

#### 5 - طاقة جيبس الحرة لجزيئة ثلاثي اثيل كالسيوم (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Ga)

بعد دراسة الخواص الحرارية أعلاه، هناك خاصية أخرى لم تحسب من خلال البرامج لكن تحسب من خلال علاقة رياضية بعد معرفة انتروبي وانتالبي ثلاثي أثيل كالسيوم ، وهي طاقة جيبس الحرة (G°) لتحديد تلقائية التفاعل ، إذ تم حسابها لنفس درجات الحرارة المحسوبة لبقية الخصائص وحساب الطاقة الحرة من المعادلة (14) لكل درجة حرارة،

#### المصادر

1. Axel, Z. (2004). Technological analysis, Future technologies division. Germany's Journal of Physics , 7(2) : 43-52
2. Gund,P.; Barry, D.; Blaney, J.; Cohen , N.( 1988) . Guidelines for Publications in Molecular Modeling ChemistryJ . 31(4) :2230-2234.
3. Dr. Jean M. Standard, Introduction to Molecular Vibrations and Infrared Spectroscopy, 2013
4. احمد عزيز درويش. (2008). دراسة تأثير الاصرة (O-H) و(C-H) على الخصائص الحرارية لجزيئة البيوتانول . مجلة جامعة النهرين، 11 : 37-45 .



7. وسام حسن مهدي. (2015). دراسة الخواص الحرارية لاهتزاز جزيئة SiF باستخدام البرامج النظرية شبه التجريبية وبطريقة MNDO-PM3. مجلة جامعة بابل للعلوم الصرفة والتطبيقية ، 23 (1) : 11-15.
8. نغم محي التميمي. (2009). حساب الخصائص الحرارية لجزيئة SeI باستخدام طريقة pm3 شبه التجريبية. مجلة جامعة كربلاء العلمية، 7 (1): 8-9.
9. أل. لاختنبال. (1989). أسس الترموديناميك الكيميائي. (رئيس قسم الكيمياء) جامعة البنجاب، شانديغار. ترجمة: فلاح حسن حسين، هادي كاظم عوض، فهد علي حسين.
10. Alicia, I. (2003). Light emitting devices based on silicon nanostructures. M.Sc. University of Edgily, Georgia.
11. أمنة احمد رمزي. (1978). الحرارة والترمودينامك، جامعة بغداد، مطبعة كلية العلوم.
12. Banwall C. (1983). Fundamental of Molecular spectroscopy, McGraw-Hill. Company .
13. Juraj, F. (2013). Statistical Thermodynamics, University of Fribourg, Department of Chemistry.
14. Irving, M.,(1986). Chemical Thermo-dynamics Basic Theory and Methods, The Benjamin / cummings Publishing Company. Inc. 4th edition.
15. أمجد عبد الرزاق كرجية؛ سامي مظلوم ؛ عبد المطلب إبراهيم الشيخ أحمد. (2000). الترموديناميك، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل.
16. عمار ناهي الدجيلي ؛ نوري خليفة المشهداني. (1999). الكيمياء الفيزيائية (الديناميكية الحرارية الكيمياء) ، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل.
17. ليلي محمد نجيب؛ محمود شاكر سعيد. (1990). الكيمياء الفيزيائية، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، الموصل .
18. Smith, E. (1973). "Basic Chemical Thermodynamics", Oxford Chemistry Series, Chardon press, Oxford.
19. Johan, H.; Claes, J.; Murtazo N. (2012). computational thermodynamics .
20. Mallard, P.(2005). Linstrom Eds NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database, No. 69; W. G. National Institute of Standards and Technology, Gaithersberg, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
21. Williamson, Minard, and Masters Macroscale and Microscale Organic Experiments, 5th edition.
22. Computational Chemistry Manual for HyperChem program, part 1: Practical Guide; Chapter 4(Singel point calculations ),53 :1996 .

## Molecular modelling and Study the thermodynamics properties of the Molecule tri- ethyl gallium by semi empirical quantum Programs

Khalid Jubeir Jameel<sup>1</sup> , Amjad Husien Jasim<sup>2</sup>

General directorate of Education in Anbar governorate , Minister 's of Education

<sup>2</sup> Department of Physics , College of Science , University of Tikrit , Tikrit , Iraq

### Abstract

In this paper, thermodynamics properties for and (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>Ga) have been studied and calculated by using MNDO-PM3 method ,where was determine the equilibrium geometry form for molecules by using HyperChem program with internal coordinate( $r$ ,  $\theta^\circ$ ,  $\phi^\circ$ ) and get the initial matrix and insert it in Winmopac7.21 program to calculate the thermodynamics properties, and indicate that the Thermodynamics properties such as heat of formation ( $\Delta H^\circ f$ ) were (-35.565)kcal/ mol for molecule.

As was calculated entropy values were (105.8658) Cal /K/ mol., for molecule, as well as the heat capacity (40.7438) Cal /K/ mol. and enthalpy (7339.1791) Cal /K/ mol. and Gibbs free energy was (-24208.8293) Cal / mol.