



شیمی فیزیک

مجموعه شیمی

دکتر حسن بهنژاد

مؤسسه آموزش عالی آزاد پارسه

پارسه



فصل اول ماده

۱	انرژی.....
۲	سهام‌های مختلف در انرژی.....
۴	خواص گازها.....
۵	قانون صفرم ترمودینامیک.....
۶	قوانین گاز خالص.....
۷	مخلوط گازها - قانون دالتون.....
۸	مدل جنبشی گازها.....
۱۰	گازهای حقیقی.....
۱۱	فاکتور تراکم‌پذیری.....
۱۱	معادله ویریا - ضرایب ویریا.....
۱۳	معادله واندروالس.....

فصل دوم قانون اول ترمودینامیک

۱۹	قانون اول ترمودینامیک.....
۱۹	کار.....
۲۱	مبادله گرما.....
۲۱	ظرفیت گرمایی.....
۲۲	انتالپی.....
۲۳	کار مربوط به انبساط آدیاباتیکی.....
۲۴	ترموشیمی.....
۲۴	تغییر انتالپی استاندارد.....
۲۵	انتالپی فرآیندهای شیمیایی.....
۲۵	انتالپی استاندارد تشکیل.....
۲۶	وابستگی دمایی انتالپی واکنش.....

فصل سوم روابط بین مشتقات جزیی

۳۳	دیفرانسیل کامل و ناکامل.....
----	------------------------------

تغییر انرژی داخلی ۳۳

آزمایش ژول ۳۴

اثر ژول - تامسون ۳۷

فصل چهارم قانون دوم ترمودینامیک

آنتروپی ۴۲

نامساوی کلازیوس ۴۵

قانون سوم ترمودینامیک ۴۷

قضیه گرمای نرنست ۴۷

آنتروپی قانون سوم ۴۸

آنتروپی استاندارد واکنش ۴۸

انرژی‌های هلمهولتز و گیبس ۵۰

فصل پنجم ادغام قوانین اول و دوم ترمودینامیک

پتانسیل شیمیایی ماده خالص ۵۷

گازهای حقیقی: فوگاسیته ۵۸

حالت‌های استاندارد گازهای حقیقی ۵۸

محاسبه کمیت‌ها و خواص ترمودینامیکی ۵۹

فصل ششم نمودار فازها

پایداری فاز و تبدیل فاز ۷۰

وابستگی دمایی پایداری فاز ۷۰

اثر فشار بر روی ذوب ۷۰

اثر فشار اعمال شده بر روی فشار بخار ۷۰

مرز جامد - مایع ۷۱

مرز مایع - بخار ۷۱

شکل انتگرالی معادله کلازیوس - کلاپیرون ۷۱

تقسیم‌بندی ارنست برای تبدیل فاز ۷۱

فصل هفتم کمیت‌های مولی جزئی

جامعیت پتانسیل شیمیایی ۷۶

معادله گیبس - دوهم ۷۷

انرژی گیبس اختلاط ۷۷

سایر توابع اختلاط ترمودینامیکی ۷۸

پتانسیل شیمیایی مایعات ۷۸

الف: محلول ایده‌آل ۷۹

ب: محلول رقیق ایده‌آل ۷۹

انحلال گازها در مایعات ۸۰

کمیت‌های مولی جزئی محلول رقیق ایده‌آل ۸۰

محلول‌های غیرایده‌آل ۸۲

حالت‌های استاندارد برای اجزای محلول غیر ایده‌آل ۸۴

تعیین فعالیت‌ها و ضرایب فعالیت‌ها ۸۵

ضرایب فعالیت حل شونده غیرفرار ۸۶

محلول‌های الکترولیت ۸۷

پتانسیل شیمیایی ۸۷

ضریب اسمز عملی ۸۹

نظریه دبای - هوکل برای محلول‌های الکترولیت ۸۹

خصوصیات ترمودینامیکی برای محلول‌های غیر ایده‌آل ۹۱

فصل هشتم تعادل فازی در سیستم‌های چند جزئی

خواص کولیگاتیو ۹۷

فازها، اجزا و درجات آزادی ۹۹

۱۰۰..... استخراج قانون فاز

۱۰۱..... سیستم‌های دو جزئی

۱۰۲..... قاعده اهرم

۱۰۲..... نمودار دما - ترکیب

۱۰۳..... آژئوتروپ

۱۰۵..... نمودارهای فاز مایع - مایع

۱۰۷..... نمودار فاز مایع - جامد

۱۰۸..... سیستم واکنش دهنده

۱۰۹..... سیستم‌های سه جزئی

فصل نهم واکنش‌های شیمیایی خودبخودی

۱۱۴..... مینیمم انرژی گیس

۱۱۷..... عکس‌العمل تعادل‌ها با تغییر شرایط

۱۱۸..... معادله وانت هوف

فصل دهم سیستم‌های الکتروشیمیایی

۱۲۴..... ترمودینامیک سیستم‌های الکتروشیمیایی

۱۲۵..... پیل‌های گالوانی

۱۲۶..... نمودارهای پیل و قراردادهای IUPAC

۱۲۷..... پیل‌های الکترولیتی

۱۲۸..... انواع الکترودهای برگشت‌پذیر

۱۲۸..... ترمودینامیک پیل‌های گالوانی

۱۲۹..... معادله نرنست

۱۳۱..... کاربرد emf های اندازه‌گیری شده

۱۳۲..... باتری‌ها

فصل یازدهم شیمی سطح

۱۳۶..... منطقه فصل مشترک

۱۳۸..... فصل مشترک انحنادار

۱۴۱..... کلوئیدها

۱۴۲..... کلوئیدهای حلال دوست

فصل دوازدهم سینتیک شیمیایی

۱۴۴..... سرعت واکنش

۱۴۷..... انتگرال‌گیری از روابط سرعت

۱۴۹..... تعیین رابطه سرعت

۱۵۰..... تقریب مرحله تعیین‌کننده سرعت

۱۵۱..... تقریب حالت پایا

۱۵۲..... از رابطه سرعت تا مکانیزم

۱۵۳..... وابستگی دمایی ثابت سرعت

۱۵۶..... رابطه سرعت در سیستم‌های غیر ایده‌ال

۱۵۸..... سینتیک آسایش

۱۵۹..... سینتیک جذب سطحی

فصل سیزدهم مبانی مکانیک کوانتومی

۱۷۰..... تعیین متوسط کمیت‌های فیزیکی

۱۷۱..... حل معادله مستقل از زمان شرودینگر

۱۷۳..... اپراتور یا عملگر

۱۷۴..... معرفی اپراتور متناظر با یک کمیت فیزیکی

۱۷۷..... اصول موضوعه مکانیک کوانتومی

۱۷۸..... سیستم ذره در جعبه یک بعدی

۱۸۱..... اصل تطابق

۱۸۱.....	مطالعه ذره در جعبه دویبعدی و سهبعدی
۱۸۳.....	نوسانگر هماهنگ یک بعدی
۱۸۴.....	روش های تقریبی
۱۸۵.....	روش اختلال
۱۸۶.....	اندازه حرکت زاویه ای
۱۸۸.....	مطالعه سیستم های الکترونی
۱۹۴.....	قضبه ویریال برای سیستم های اتمی
۱۹۵.....	اندازه حرکت اسپینی
۱۹۷.....	سیستم های چند الکترونی
۲۰۰.....	مطالعه سیستم های مولکولی
۲۰۰.....	روش اوربیتال مولکولی
۲۰۱.....	تئوری پیوند ظرفیت

فصل چهاردهم طیف سنجی مولکولی

۲۰۸.....	دسته بندی فرکانس امواج
۲۱۰.....	عوامل موثر بر پهنای خطوط طیفی
۲۱۰.....	عوامل موثر بر شدت خطوط طیفی
۲۱۱.....	انواع نشر
۲۱۲.....	طیف سنجی ریز موج
۲۱۴.....	مولکول های دو اتمی
۲۱۷.....	چرخنده انعطاف پذیر
۲۱۸.....	مولکول های چند اتمی خطی
۲۱۸.....	مولکول های فرفره ای متقارن
۲۲۰.....	طیف سنجی زیر قرمز (IR)
۲۲۰.....	نوسانگر هماهنگ ساده
۲۲۳.....	مولکول دو اتمی مرتعش چرخنده
۲۲۵.....	ارتعاشات مولکول های چند اتمی
۲۲۶.....	طیف مولکول های چند اتمی خطی
۲۲۷.....	طیف سنجی رامان
۲۳۱.....	قطبش نور و اثر رامان
۲۳۲.....	طیف سنجی الکترونی اتم ها
۱۱۲.....	توابع موج الکترونی
۲۳۳.....	ساختار ریز طیف اتمی
۲۳۴.....	روش های جمع بردارهای اندازه حرکت زاویه ای
۲۳۶.....	ساختار ظریف طیف اتم هیدروژن
۲۳۷.....	طیف سنجی فتوالکترون
۲۳۸.....	طیف سنجی الکترونی مولکول ها
۲۳۹.....	انرژی تفکیک
۲۴۱.....	علامت نماد طیفی

کوانتیده بودن انرژی

انقلاب بزرگی در دهه آغازین قرن بیستم در فیزیک روی داد و منجر به پیدایش مکانیک کوانتومی شد.

در مکانیک کوانتومی ذرات و امواج را دو مقوله متمایز از هم در نظر نمی‌گیرند، بلکه ذرات با بعضی از ویژگی‌های موج و امواج با بعضی از ویژگی‌های ذره در نظر گرفته می‌شوند، به‌عنوان مثال اگر ذره‌ای دارای اندازه حرکت خطی P (حاصل ضرب جرم و سرعت، $P = mv$) باشد، براساس مکانیک کوانتومی، این ذره دارای طول موج λ نیز می‌باشد که از رابطه روبرو تعیین می‌شود:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad p = mv \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mv} \quad (2) \quad (m) \text{ ذره در حال حرکت } (v) \text{ دارای طول موج } \lambda \text{ است.}$$

که h ثابت پلانک و برابر با مقدار $(JS) 6.62 \times 10^{-34}$ است.

ویژگی خاص دیگر مکانیک کوانتومی این است که انرژی را به صورت کوانتیده یا محدود به مقادیر خاصی و جدا از هم در نظر می‌گیرد. این انرژی‌های مجاز، ترازهای انرژی نامیده شده و مقدار آن‌ها به نوع ماده بستگی دارد.

انرژی میدان الکترومغناطیس

میدان الکترومغناطیسی یک اختلال الکتریکی و مغناطیسی است که موج را داخل فضای خالی، خلا، منتشر کند. موج با یک سرعت ثابت موسوم به سرعت نور، C ، برابر $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ حرکت می‌کند. همان‌طور که از نام الکترومغناطیس برمی‌آید یک میدان الکترومغناطیس دارای دو مؤلفه است. یکی میدان الکتریکی که بر ذرات باردار (ساکن یا متحرک) وارد و دیگری میدان مغناطیسی که بر ذرات باردار متحرک وارد می‌شود.

یک موج الکترومغناطیسی با طول موج مشخص می‌شود. λ فاصله بین دو قله موج مجاور است. فرکانس موج، تعداد دفعات موج بر ثانیه است که در یک نقطه جابه‌جایی موج به مقدار اولیه خود می‌رسد. طول موج و فرکانس یک موج با رابطه زیر به یکدیگر مرتبط هستند:

$$\lambda \nu = c$$

در مکانیک کوانتومی علاوه بر آن که تشعشع الکترومغناطیس را شبیه موج تفسیر می‌کنیم این تشعشع را به‌صورت بسته‌های کوچک ذره مانندی از تشعشع الکترومغناطیسی به نام فوتون نیز در نظر می‌گیرند.

$$E = h\nu \quad \text{انرژی هر فوتون از فرکانس آن، } \nu \text{، تعیین می‌شود.}$$

الکترومغناطیس $\rightarrow \begin{cases} \lambda \nu = c \\ E = h\nu \end{cases}$

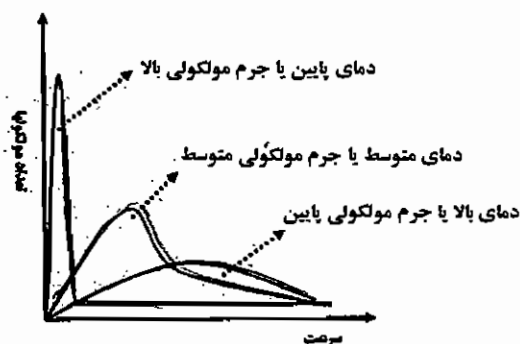
جمعیت حالت‌ها

تحریک حرارتی که به‌طور پیوسته به مولکول‌های یک نمونه در $T > 0$ وارد می‌شود، مولکول‌ها را در ترازهای انرژی موجود پخش می‌کند. یک مولکول ممکن است در یک لحظه در یک حالت انرژی پایین و لحظه بعد به حالت انرژی بالاتری تحریک شود. هرچند ما نمی‌توانیم حالت انرژی یک تک‌مولکول را مرتباً تعقیب کنیم، ولی می‌توانیم از تعداد متوسط مولکول‌ها در هر حالت صحبت کنیم، اگر دما ثابت بماند این اعداد متوسط با زمان ثابت می‌مانند (تعداد متوسط مولکول‌های در هر حالت انرژی، جمعیت آن حالت نام دارد). فرمول محاسبه جمعیت حالت‌ها با انرژی‌های مختلف، توزیع بولتزمن نامیده شده که توسط دانشمند اطریشی، لودویگ بولتزمن در پایان قرن نوزدهم استخراج شده است. این فرمول نسبت تعداد ذرات $\frac{N_i}{N_j}$ را در حالت‌های انرژی E_i, E_j به‌صورت زیر ارایه می‌دهد:

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j) / kT} \quad (3)$$

نکته مهم در توزیع بولتزمن آن است که این توزیع جمعیت حالت‌های انرژی، نه جمعیت ترازهای انرژی را به دست می‌دهد. چون توزیع بولتزمن برای حالت‌های انرژی به کار می‌رود تمام حالت‌های هم‌تراز متعلق به یک تراز انرژی دارای جمعیت یکسانی هستند. بنابراین از فرمول بولتزمن برای پیش‌بینی کسری از مولکول‌ها با سرعت خاصی در دمای T می‌توان استفاده کرد. فرمولی که کسر مولکول‌ها با سرعت خاصی را تعیین می‌کند توزیع ماکسول نام دارد و ویژگی‌های آن در شکل 1-1 به طور خلاصه آورده شده است. سطح زیرمنحنی گویای این واقعیت است که انرژی جنبشی یک مولکول وابسته به سرعت آن است و راه‌های متعددی برای رسیدن به سرعت V با انتخاب مقادیر متفاوتی از مولفه‌های V_x, V_y, V_z خصوصاً برای سرعت‌های بالا وجود دارد. برای آن که توزیع بولتزمن بتواند نسبت جمعیت دو تراز انرژی را بدهد باید فاکتور $\frac{g_i}{g_j}$ که g چندگانگی (دژنرسی) حالت است در آن ضرب شود.

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(E_i - E_j)/kT} \quad (4)$$



۱- ۱ - مفاهیم اصلی توزیع ماکسول سرعت‌های مولکولی در این نمودار به‌طور خلاصه آورده شده است. توجه کنید که چگونه با افزایش دما یا کاهش جرم مولی گاز ماکزیمم منحنی توزیع به سمت سرعت بالاتر جابه‌جا می‌شود، یعنی توزیع با انتقال ماکزیمم آن به سمت سرعت‌های بالاتر پهن‌تر می‌شود.

سرعت متناظر با ماکزیمم منحنی، محتمل‌ترین سرعت است. سرعتی که چنان‌چه مولکولی به‌طور اتفاقی انتخاب شود احتمالاً دارای این سرعت است.

خواص گازها

گاز کامل

گاز با مایع از این جهت تفاوت دارد که به جز در لحظه برخورد، مولکول‌های گاز بسیار دور از یکدیگر بوده و مسیرهای حرکت آن‌ها متأثر از نیروهای بین مولکولی نیست.

حالت یک گاز خالص با مشخص کردن مقادیر حجم، V ، مقدار ماده (تعداد مول‌ها)، n ، فشار، P و دما، T ، مشخص می‌شود. به‌هرحال این واقعیت تجربی را پذیرا هستیم که هر ماده‌ای با یک معادله حالت توصیف می‌شود، معادله‌ای که این چهار متغیر را به هم ربط می‌دهد.

شکل یک معادله حالت به‌صورت زیر است:

$$P = f(T, V, n) \quad (5)$$

یکی از مهم‌ترین مثال‌ها در این مورد معادله حالت گاز کامل است که به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$pV = nRT$$

(۶)

الف: فشار

فشار، نیرو بر واحد سطحی که نیرو بر آن وارد می‌شود تعریف می‌گردد.

واحد فشار در دستگاه SI پاسکال (Pa) است. یک پاسکال یک نیوتن بر مترمربع است:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$$

ب: اندازه‌گیری فشار

فشار جو به وسیلهٔ بارومتر، اندازه‌گیری می‌شود. بارومتر لوله وارونه شده‌ای از جیوه است که طرف بالای آن بسته است.

محاسبه فشار ناشی از ستون مایع

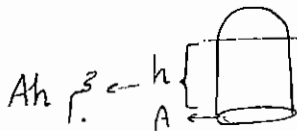
برای مایعی با چگالی ρ و با ارتفاع h از سطح زمین فشار به صورت زیر محاسبه می‌شود:

مساحت سطح مقطع را A فرض می‌کنیم، پس حجم آن Ah و جرم آن $m = \rho Ah$ است. نیرویی که جرم داخل این ستون بر ته آن وارد می‌سازد برابر است با:

$$F = mg = \rho Agh$$

$$f = \frac{m}{V}$$

$$m = \rho Ah$$



(۷)

فشار بر ته ستون برابر است با:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{\rho Agh}{A} = \rho gh$$

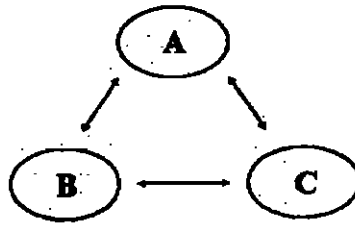
(۸)

ج: دما

دما، T ، خاصیتی است که جهت جریان انرژی را بیان می‌کند. اگر جریان انرژی از A به B باشد، دمای A بیشتر از دمای B است. دیوار جداکننده دو ماده را معمولاً به دو نوع تقسیم می‌کنند. یک دیواره دیاترمیک دیواره‌ای است که برائرتماس دو جسم با دماهای متفاوت با آن تغییری در حالت آن‌ها روی می‌دهد. برائرتماس دو ماده با دیواره آدیاباتیک تغییری در وضعیت دو ماده روی نمی‌دهد، حتی اگر دماهای دوماه متفاوت باشد.

قانون صفرم ترمودینامیک

اگر A با B ، $(\theta_A = \theta_B)$ با C $(\theta_B = \theta_C)$ در تعادل حرارتی باشند، A و C نیز در تعادل حرارتی خواهند بود. قانون صفرم، تأییدکننده مفهوم دما با استفاده از یک ترمومتر برای اندازه‌گیری دما است. به عبارت دیگر دو سیستمی که با سیستم سومی در تعادل گرمایی باشند با یکدیگر نیز در تعادل گرمایی خواهند بود.



۱- ۲- تجربه‌ای که با قانون صفرم ترمودینامیک بیان می‌شود این است که اگر A در تعادل حرارتی با B و B در تعادل حرارتی با C باشد در این صورت C هم در تعادل با A است.

قوانین گاز خالص

رابرت بویل براساس پیشنهاد همکاری جان تونلی در سال ۱۶۶۱ نشان داد که با یک تقریب خوب ارتباط فشار و حجم مقدار معینی گاز در مقدار ماده، m و دمای ثابت به قرار زیر است:

$$PV = \text{ثابت}$$

$$P, V, T$$

قانون بویل

(۹)

این رابطه به قانون بویل موسوم است.

آزمایشات جدیدتر نشان داده است که قانون بویل فقط در فشارهای کم صحیح بوده و گاز حقیقی تنها در حد فشار صفر (که با $\rho \rightarrow 0$ نشان می‌دهیم) از این قانون تبعیت می‌کند. قانون بویل نمونه‌ای از یک قانون حدی است.

دانشمند فرانسوی ژاک چارلز خاصیت مهم دیگر گازها را بیان کرد. وی اثر دما بر حجم گاز در فشار ثابت را بررسی کرد و دریافت که در فشارهای کم با افزایش دما، حجم تمام گازها به‌طور خطی با دما تغییر می‌کند. خصوصاً نشان داد که:

$$V = \text{ثابت} \times (\theta + 273^\circ \text{C}) \quad (\text{در فشار ثابت}) \quad (10)$$

معادله ذکر شده گویای آن است که هر گاز می‌تواند با حجم صفر در $(\theta + 273^\circ \text{C})$ برون‌یابی شود و بنابراین دمای -273°C ، صفر طبیعی یک مقیاس دمایی اساسی است.

چنانچه مقدار صفر یک مقیاس در $-273/15^\circ \text{C}$ قرار گیرد همان مقیاس دمایی ترمودینامیکی ابداع شده توسط کلون می‌شود. بنابراین قانون چارلز را می‌توان چنین بیان کرد:

$$V = \text{ثابت} \times T \quad (\text{در فشار ثابت}) \quad (11)$$

بیان دیگری از قانون چارلز که در آن فشار گاز در حجم ثابت بررسی می‌شود به‌صورت مقابل است: حجم یک مول گازهای مختلف با ماهیت‌های شیمیایی متفاوت تقریباً یکسان است. از این مشاهده چنین برمی‌آید که حجم یک نمونه گاز متناسب با مقدار مولکول‌های موجود است و ثابت تناسب مستقل از ماهیت گاز است:

$$V = \text{ثابت} \times n \quad (\text{در فشار و دمای ثابت}) \quad (12)$$

این نتیجه جدیدی از اصل آووگادرو است، حجم‌های مساوی گازها در فشار و دمای یکسان دارای تعداد مولکول‌های یکسان است.

مشاهدات تجربی خلاصه شده در معادلات بالا را می‌توان در یک رابطه ادغام کرد:

ثابت تناسب که به‌طور تجربی برای تمام گازها یکسان به‌دست آمده است با R نشان داده شده و ثابت گازها نامیده شده است. رابطه

نتیجه شده $PV = nRT$ ، معادله گاز کامل نامیده شده است. این را می‌توان معادله حالت تقریبی هر گاز دانست و دقت آن با نزدیک شدن فشار به صفر بالا می‌رود. مقادیر R در واحدهای مختلف در جدول زیر آمده است:

فصل اول

ماده

ماده شکل خالص و مشخصی از یک گونه است. مقدار ماده یا تعداد مول (n) در یک نمونه برحسب مول گزارش می‌شود. (مول آن مقدار ماده‌ای است که تعداد گونه‌های آن (اتم‌ها، مولکول‌ها، یون‌ها یا هر نوع گونه مشخص) برابر با تعداد اتم‌هایی است که در 12 گرم کربن 12 وجود دارد) $\leftarrow 6.02 \times 10^{23}$ عدد از خواص را بررشته و وزن می‌کنیم مول آن ماده است.

این عدد به‌طور تجربی برابر با 6.02×10^{23} به‌دست آمده است.

خواص ترمودینامیکی: در شیمی، خواص مقدراری (extensive) با خواص شدتی (intensive) متفاوت است. یک خاصیت مقدراری خاصیتی است که به مقدار ماده در نمونه بستگی دارد. یک خاصیت شدتی خاصیتی است که بستگی به مقدار ماده در نمونه ندارد. مقدار یک خاصیت مقدراری معادل جمع مقادیر مربوط به قسمت‌های مختلف سیستم است.

(جرم) و (حجم) دو نمونه از خواص مقدراری می‌باشند. (دما) (چگالی) (جرمی) و (فشار) نمونه‌هایی از خواص شدتی هستند. غلظت مولی (مولاریته) یک حل شونده در یک محلول، مقدار حل شونده تقسیم بر حجم محلول است.

$$\text{خاصیت شدتی} = \frac{\text{خاصیت مقدراری}}{\text{خاصیت مقدراری}}$$

واژه مولالیت به مقدار حل شونده تقسیم بر جرم (بر حسب کیلوگرم) حلال اطلاق می‌شود. واحد مولاریته، مول حل شونده بر کیلوگرم

$$\text{حلال (mol kg}^{-1}\text{) است.} \quad \text{مول حل شونده بر کیلوگرم حلال} = \frac{\text{مول حل شونده (kg)}}{\text{جرم}}$$

انرژی

انرژی توانایی انجام دادن کار است. انرژی ثابت می‌ماند، یعنی نه خلق و نه نابود می‌شود، بنابراین باوجود این که انرژی می‌تواند از یک محل به محل دیگر منتقل شود، انرژی کل قابل دسترس، ثابت می‌ماند.

سهم‌های مختلف در انرژی

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2$$

انرژی جنبشی (E_k) انرژی یک جرم به‌خاطر حرکت آن است. انرژی جنبشی یک ماده با جرم m و با سرعت v برابر $\frac{1}{2} m v^2$ است.

انرژی پتانسیل (V) یک ماده، انرژی آن به دلیل موقعیت قرارگرفتن آن در فضا است. انرژی پتانسیل ماده‌ای با جرم m در میدان گرانشی نزدیک به سطح زمین، اگر ارتفاع آن از سطح زمین h باشد برابر mgh است که g ثابتی به نام شتاب سقوط آزاد بوده و مقدار

$$E_v = mgh \quad \text{آن } g = 9.81 \text{ (ms}^{-2}\text{) است. در } V = 0, h = 0 \text{ می‌باشد.}$$

یک انرژی پتانسیل مهم در شیمی، انرژی پتانسیل یک ماده باردار در نزدیکی ماده باردار دیگری است. اگر یک ذره (یک جرم نقطه‌ای) با بار q_1 از ذره‌ای دیگر با بار q_2 در فاصله برابر r داشته باشد انرژی پتانسیل از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$E_v = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

ثابت ϵ_0 نفوذپذیری در خلاء نامیده می‌شود. در فاصله بی‌نهایت $V = 0$ است. رابطه‌ای که ذکر شد انرژی پتانسیل کولنی نامیده می‌شود و برهم‌کنش مربوط به آن برهم‌کنش کولنی دو بار است. در شیمی، برهم‌کنش کولنی مهم است. چون غالباً برهم‌کنش بین بارهای الکترون‌ها، هسته‌ها و یون‌ها از این نوع است.

همبختی

هر مولکول دارای تعداد معینی از درجه‌های آزادی است، مانند درجات آزادی جابه‌جایی (حرکت مرکز جرم در فضا)، چرخش حول مرکز جرم یا نوسان (تغییر در طول و زاویه پیوندی).

قضیه همبختی راهنمای مفیدی برای انرژی متوسط هر کدام از این درجات آزادی مولکولی در دمای T است.

از لحاظ کیفی از این قضیه چنین برمی‌آید که تمام درجه‌های آزادی دارای انرژی متوسط یکسانی هستند. بنابراین در یک نمونه ماده،

انرژی به‌طور کاملاً مساوی بر تمام شیوه‌های حرکتی موجود پخش می‌شود. *مگر حرکت در ماده را شامل می‌شود، زیرا انرژی با حرکت در ماده است.*

برای بررسی جنبه‌های این قضیه باید تعریف دقیق‌تر از درجه آزادی ارائه دهیم. از این به بعد تعداد جمله‌های درجه دوم در رابطه انرژی را مدنظر قرار می‌دهیم، یعنی یک جمله برای انرژی جنبشی و یک جمله برای انرژی پتانسیل که در آن مرجع، یک مختصه یا سرعت (اندازه حرکت) وجود دارد.

به‌عنوان مثال، چون انرژی جنبشی ماده‌ای که در سه بعد حرکت می‌کند برابر $\frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$ است، سه جمله درجه 2

وجود دارد. اصل همبختی ادعا می‌کند که انرژی متوسط، متعلق به هر کدام از این عبارات درجه 2 برابر $\frac{1}{2} kT$ است که T دما، k یک

ثابت بنیادی به نام ثابت بولتزمن است و مقدار این ثابت $1.38 \times 10^{-23} \text{ Jk}^{-1}$ می‌باشد.

نکته مهم در قضیه همبختی آن است که از فیزیک کلاسیک نتیجه شده است و در مواردی که اثرات کوانتیده مهم باشند این قضیه کارایی ندارد.

ثابت گازها برحسب واحدهای مختلف

R	
8.31451	$\text{Jk}^{-1} \text{mol}^{-1}$
8.2057×10^{-2}	$\text{L atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.082	$\text{L bar K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
8.31451	$\text{Pa m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
62.364	$\text{L Torr K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1.98722	$\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

حجم مولی یک گاز کامل در شرایطی موسوم به دما و فشار استاندارد محیط (SATP) یعنی 298.15k و 1 bar (یعنی دقیقاً 10^5Pa) به سادگی از $V_m = \frac{RT}{P}$ برابر با 24.790L mol^{-1} به دست می آید. تعریف قبلی، دما و فشار استاندارد (STP) 0°C و 1atm بود. در شرایط STP، حجم مولی گاز کامل 22.414L mol^{-1} است.

از معادله حالت گاز ایده آل می توان نتیجه گرفت:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

(۱۳)

مخلوط گازها

جمع فشار جزئی گازها = فشار مخلوط

قانون دالتون: فشار مخلوط گازها مجموع فشارهای جزئی گازها است.

فشار جزئی یک گاز کامل فشاری است که آن گاز وقتی به تنهایی ظرف را اشغال می کند وارد می سازد. بنابراین فشار، زمانی که تمام این گازها همان ظرف را در همان دما اشغال کنند برابر است با:

$$P = P_A + P_B + \dots$$

(۱۴)

با معرفی کسر مولی برای جزء J می توانیم خود را به مبحث مخلوطهای گازهای حقیقی نزدیک تر سازیم. کسر مولی، x_J ، از نسبت تعداد مولهای آن جزء (n_J) به تعداد کل مولهای موجود در نمونه n، به دست می آید:

$$x_J = \frac{n_J}{n}$$

$$n = n_A + n_B + \dots$$

(۱۵)

به طوری که:

$$x_A + x_B + \dots = 1$$

(۱۶)

مرحله بعدی مربوط به معرفی فشار جزئی، (p_J) گاز J (هر گازی، نه فقط گاز کامل) در مخلوط می باشد که به صورت زیر تعریف می شود:

$$p_J = x_J P$$

(۱۷)

این رابطه هم برای گازهای کامل و هم برای گازهای حقیقی صحیح است.

$$P_A + P_B + \dots = (x_A + x_B + \dots) P = P$$

از معادلات (۱۶) و (۱۷) نتیجه می شود که فشار کل مجموع فشارهای جزئی است:

مدل جنبشی گازها

بدین نکته اشاره کردیم که خواص گازها را می‌توان براساس مدلی که در آن مولکول‌های گاز دارای حرکتی بی‌وقفه و نامنظم هستند توجیه کیفی کرد.

در این مدل تمام انرژی گاز به صورت انرژی جنبشی مولکول‌ها فرض می‌شود. مدل جنبشی بر سه فرض استوار است:

- ۱) گاز شامل مولکول‌هایی با جرم m با حرکت نامنظم و بدون وقفه است.
- ۲) اندازه مولکول‌ها آن قدر ناچیز است که قطر آن‌ها بسیار کوچک‌تر از فاصله متوسطی است که بین دو برخورد طی می‌کنند.
- ۳) مولکول‌ها با یکدیگر برهم‌کنش ندارند، مگر در موقع تماس که برخوردهایی کاملاً الاستیک ایجاد می‌کنند.

$$PV = \frac{1}{3} n M C^2 = \frac{1}{3} n M \langle V^2 \rangle \quad (18)$$

که $M = m N_A$ جرم مولی مولکول‌هاست و N_A عدد آووگادرو است. جذر متوسط مربع سرعت یا ریشه دوم متوسط مربع سرعت مولکول‌ها $C^2 = \langle V^2 \rangle$ است.

سرعت‌های مولکولی

اگر معادله بالا، معادله حالت گاز کامل باشد، طرف راست آن باید برابر با nRT باشد در نتیجه جذر میانگین مجذور سرعت مولکول‌های یک گاز در دمای T با رابطه زیر بیان می‌شود.

$$C = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (19)$$

کسری از مولکول‌ها که سرعت آن‌ها در محدوده v تا $v+dv$ باشد، متناسب با پهنای محدوده بوده و به صورت $f(v)dv$ نوشته می‌شود که $f(v)$ توزیع سرعت‌ها نامیده شده و با سرعت v تغییر می‌کند. شکل دقیق f را ماکسول به دست آورد که به صورت زیر است:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (20)$$

m جرم و R ثابت گازها و T دما برحسب کلوین است.

این رابطه موسوم به توزیع ماکسول سرعت‌ها است. در شکل 1-1 می‌بینیم که با افزایش دما محدوده سرعت پهن‌تر می‌شود. مولکول‌های سبک‌تر دارای توزیع پهن‌تری از مولکول‌های سنگین‌تر هستند.

جهت محاسبه کسر مولکول‌ها در محدوده سرعت Δv ، باید انتگرال زیر را محاسبه کنیم:

$$v_2 \text{ تا } v_1 \text{ کسری از مولکول‌ها در محدوده } = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \quad (21)$$

این انتگرال سطح زیر منحنی f برحسب v است.

محاسبه سرعت متوسط مولکول‌ها در یک گاز

سرعت متوسط، \bar{c} ، مولکول‌های گاز:

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (22)$$

چنانچه از توزیع ماکسول در محاسبه سرعت متوسط \bar{c} ، مولکول‌های گاز استفاده شود:

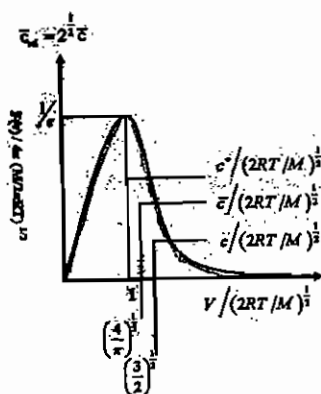
$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

محتمل‌ترین سرعت، c^* ، را هم می‌توان از محل پیک منحنی توزیع ماکسول مشخص کرد (تعیین ماکزیمم تابع f ، سرعت C^* را می‌دهد):

$$c^* = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

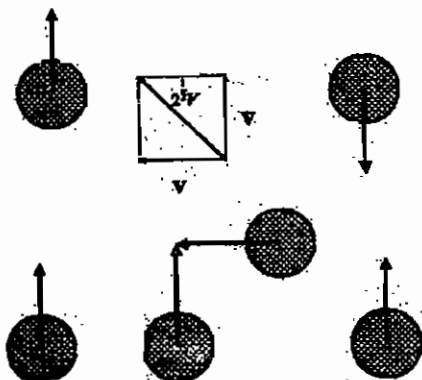
سرعت متوسط نسبی، \bar{c}_{rel} ، سرعت متوسطی است که یک مولکول به مولکول دیگر می‌رسد و می‌توان آن را از تابع توزیع محاسبه کرد:

$$\bar{c}_{rel} = 2^{\frac{1}{2}} \bar{c} \quad (25)$$



۱-۳ - خلاصه‌ای از نتایج که از توزیع ماکسول برای مولکول‌هایی با

جرم مولکولی M در دمای T به دست می‌آید، c^* محتمل‌ترین سرعت، \bar{c} سرعت متوسط و c جذر میانگین مجذور سرعت‌ها است.



۱-۴ - یک استدلال ساده برای نشان دادن این که سرعت متوسط نسبی مولکول‌های یک گاز در ارتباط با سرعت متوسط است موقعی که مولکول‌ها در یک جهت حرکت کنند سرعت متوسط نسبی صفر است و وقتی که به هم نزدیک شوند $2v$ است. بیشتر

موقعی که مولکول‌ها در یک جهت حرکت کنند سرعت متوسط نسبی صفر است و وقتی که به هم نزدیک شوند $2v$ است. بیشتر نزدیک شدن‌ها به طور متوسط از پهلو است و سرعت متوسط نزدیک شدن $2^{\frac{1}{2}}v$ است. این جهت نزدیک شدن، از بقیه معمول‌تر است. و بنابراین پیش‌بینی می‌شود که سرعت متوسط نزدیک شدن $2^{\frac{1}{2}}v$ باشد. این مقدار از محاسبات جامع‌تری نیز تأیید شده است. استخراج این نتیجه بسیار مشکل است، ولی از نمودار 1-3 می‌توان به موجه بودن آن پی برد. نتیجه آخر را می‌توان برای محاسبه سرعت متوسط نسبی دو مولکول نامشابه با جرم‌های m_B, m_A تعمیم داد:

$$\bar{c}_{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (26)$$

فرکانس برخورد

فرکانس برخورد، Z بنا بر تعریف تعداد برخوردهای یک مولکول در محدوده زمانی است که برخوردها شمارش می‌شود. Z برای N مولکول در حجم V و پویش آزاد λ برابر است:

$$Z = \sigma \bar{c}_{rel} \lambda \quad \sigma = \pi d^2 \quad (27)$$

پویش آزاد متوسط

با تعیین فرکانس برخورد می‌توان پویش آزاد متوسط، λ را محاسبه کرد که بنا بر تعریف فاصله متوسطی است که یک مولکول بین دو برخورد متوالی طی می‌کند. اگر مولکولی با فرکانس Z برخورد نماید، زمان پویش آزاد بدون برخورد $\frac{1}{Z}$ است و مسافت طی شده

$$\bar{c} \left(\frac{1}{Z} \right) \text{ است.}$$

بنابراین پویش آزاد متوسط برابر است با:

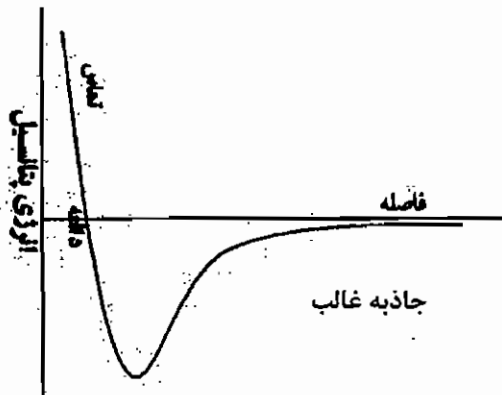
$$\lambda = \frac{\bar{c}}{Z} \quad \lambda = \frac{kT}{\frac{1}{2} \sigma p} \quad (28)$$

گازهای حقیقی

گازهای حقیقی کاملاً از قانون گازهای کامل تابعیت نمی‌کنند. انحراف از قانون گاز کامل به‌ویژه در فشارهای بالا و دماهای پایین مهم است، به‌خصوص موقعی که گاز در شرف مایع شدن است.

برهم‌کنش بین مولکولی

نیروهای دافعه تنها در حالت‌هایی که مولکول‌ها با هم در تماس باشند، اهمیت دارد. این اثرات متقابل حتی در صورتی که با مقیاس قطرهای مولکولی نیز سنجیده شوند، برد کوتاه دارند. این وضعیت در فشارهای بالا که مولکول‌های زیادی حجم کوچکی را اشغال می‌کنند روی می‌دهد. مولکول‌ها نسبتاً به هم نزدیک بوده، در حدی که باهم در تماس باشند. از طرف دیگر نیروهای جاذبه بین مولکولی برد نسبتاً بلندی دارند و در فاصله چند قطر مولکولی مؤثر می‌شوند.



۱-۵ - وابستگی انرژی پتانسیل دو مولکول به فاصله بین آن‌ها. انرژی پتانسیل مثبت و بزرگ مشخص‌کننده اثرات متقابل دافعه شدید در چنین فواصلی است. در فاصله بینابین که انرژی پتانسیل منفی است، اثرات متقابل جاذبه‌ای غالب‌اند. انرژی پتانسیل در فاصله‌های بسیار زیاد (سمت راست) صفر است و بین مولکول‌ها اثر متقابلی وجود ندارد.

در فشارهای متوسط که مولکول‌ها به‌طور متوسط فقط چند قطر مولکولی از یکدیگر فاصله دارند. نیروهای جاذبه بر نیروهای دافعه غالب‌اند.

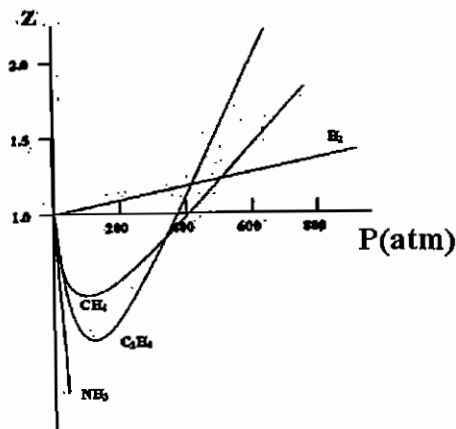
فاکتور تراکم پذیری

می توان با رسم فاکتور تراکم پذیری، Z بر حسب فشار، نیروهای بین مولکولی که به فاصله بین آنها بستگی دارد را تشریح کرد. فاکتور تراکم پذیری چنین تعریف می شود:

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \quad (29)$$

$Z < 1$ → جاذبه غالب است
 $Z > 1$ → دافعه غالب است

برای تمام گازها در فشار بالا $Z > 1$ است. چنین استنباط می شود که متراکم کردن چنین گازی مشکل تر از گاز کامل است وقتی (PV_m) بزرگتر از (RT) می باشد، نیروهای دافعه در چنین شرایطی غالب اند. برای بیشتر گازها در فشار بینابین $Z < 1$ است، از این امر استنباط می شود که نیروهای جاذبه غالب اند و تراکم گازها آسان تر از گاز کامل است. (شکل ۶-۱)



۶-۱- تغییر فاکتور تراکم پذیری $Z = \frac{PV_m}{RT}$ با فشار برای چند

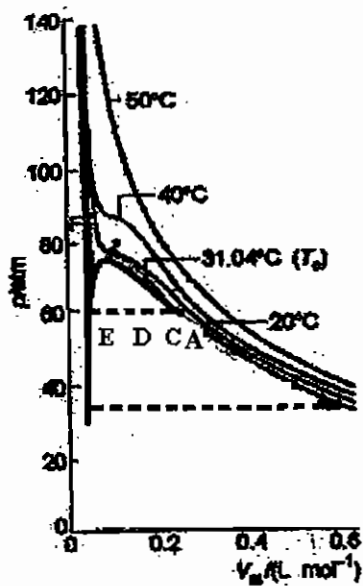
گاز در 0°C . برای گاز کامل در تمام فشارها $Z = 1$ است. توجه کنید که گرچه هنگامی که $P \rightarrow 0$ تمام منحنی ها به یک میل می کنند لیکن شیب آنها متفاوت است.

ضرایب ویریال

بعضی از هم دماهای تجربی دی اکسید کربن در شکل 7-1 نشان داده شده است. دو شکل معادله حالت ویریال عبارت است از:

$$PV_m = RT(1 + B'P + c'P^2 + \dots) \quad (30)$$

$$PV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \quad (31)$$



۷-۱. همدمایهای تجربی کربن دی‌اکسید در چند دما، همدمایهای بحرانی که همدمای مربوط به دمای بحرانی است در دمای 31.04°C واقع شده است نقطه بحرانی با علامت * مشخص شده است.

اولین ضریب ویریال در معادلات یک است و اهمیت ضریب دوم، B، از ضریب سوم، C، بیشتر است. مقدار شیب منحنی فاکتور تراکم‌پذیری نسبت به فشار dz/dp را در نظر بگیرید. برای گاز کامل $dz/dp = 0$ است، چون در تمام فشارها

$Z = 1$ است، در حالی که برای گاز حقیقی داریم:

$$\frac{dz}{dp} = B' + 2pc' \quad B' \text{ به ازای } P \rightarrow 0 \quad (32)$$

دمای بویل

چون ضرایب ویریال به دما بستگی دارند ممکن است دمایی وجود داشته باشد که در فشار کم یا حجم مولی بزرگ، Z به سمت یک میل کند و شیب آن هم صفر باشد. چنین دمایی دمای بویل T_B نامیده می‌شود.

اکنون حجم نمونه گازی را در نظر بگیرید که در شکل 7-1 با A نمایش داده می‌شود. اگر در دمای ثابت حجم آن کاهش یابد، فشار گاز در ناحیه نزدیک A تقریباً مطابق با قانون بویل افزایش می‌یابد. آن‌گاه که حجم به B می‌رسد، انحراف‌های جدی از این قانون نمایان می‌شود.

در نقطه C تشابه با گاز کامل تماماً از بین می‌رود. بررسی محتویات داخل ظرف نشان می‌دهد که درست در سمت چپ نقطه C مایع ظاهر می‌شود. فشار مربوط به خط CDE به فشار بخار مایع در دمای آزمایش موسوم است. در E تمام نمونه به‌طور کامل مایع است.

همدمای T_C (دمای 304.19 K یا 31.04°C برای CO_2) در نظریه‌های حالت‌های ماده دارای اهمیت زیادی است. همدمایی کمی کمتر از T_C همان رفتاری را دارد که قبلاً توضیح دادیم. اما اگر تراکم در خود T_C اتفاق افتد، سطح جداکننده دو فاز ظاهر نمی‌شود و حجم‌های دو انتهای خط افقی این همدمای به یک نقطه تبدیل می‌شوند.

این نقطه را نقطه بحرانی گاز می‌نامند. دما، فشار و حجم مولی را در نقطه بحرانی ماده، دمای بحرانی T_C ، فشار بحرانی P_C و حجم مولی بحرانی $V_{m,C}$ ماده می‌نامند. سه مقدار $V_{m,C}$ ، P_C ، T_C ثابت‌های بحرانی هستند. بنابراین فاز مایع در دمای بالاتر از دمای بحرانی تشکیل نمی‌شود.

معادله واندروالس

حال به معرفی معادله حالت تقریبی که توسط وان در والس در سال ۱۸۷۳ پیشنهاد شده می‌پردازیم. وان در والس معادله خویش را براساس شواهد تجربی موجود و با استدلال‌های ترمودینامیکی دقیق پیشنهاد کرد. معادله وان در والس به صورت زیر است:

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (۳۳)$$

توجه: ثابت‌های a , b به ضرایب وان در والس موسوم هستند، بستگی به نوع گاز داشته ولی مستقل از دما هستند.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (۳۴)$$

با این فرض که مولکول‌ها، کره‌های کوچک اما نفوذناپذیری هستند می‌توان اثرات دافعه بین مولکولی را منظور کرد. از حجم غیر صفر مولکول‌ها استنباط می‌شود که آن‌ها نه در حجم کل V بلکه در حجم کوچک‌تر $V - nb$ حرکت می‌کنند، که nb تقریباً تمام حجمی است که ذرات آن را اشغال کرده‌اند.

فشار، هم به فرکانس برخوردها با دیواره و هم به نیروی هر برخورد بستگی دارد. فرکانس برخوردها و نیروی آن‌ها هر دو با نیروهای جاذبه کاهش می‌یابند. قدرت نیروهای جاذبه تقریباً با غلظت مولی مولکول‌ها در نمونه $\frac{n}{V}$ متناسب است، بنابراین چون فرکانس برخوردها و نیروی آن‌ها با نیروهای جاذبه کاهش می‌یابد، کاهش فشار، متناسب با مربع غلظت مولی است. کاهش فشار به صورت $a\left(\frac{n}{V}\right)^2$ نوشته می‌شود که a ثابتی مثبت و مختص هر گاز است. از ادغام اثر نیروهای دافعه و جاذبه به معادله واندروالس می‌رسیم که به صورت معادله ذکر شده (۳۳) عنوان می‌شود.

نتیجه: پس می‌توان گفت a معرف اثرات جاذبه‌ای و b معرف اثرات دافعه‌ای هستند.

نکات برجسته معادله

نکات مهم معادله وان در والس عبارت است از:

- ۱- همدماهای گاز کامل در دماهای بالا و حجم مولی بزرگ به دست می‌آید.
- ۲- آن‌گاه که اثرات چسبندگی و پاشندگی هموزن باشند، مایع و گاز می‌توانند با یکدیگر وجود داشته باشند. موقعی که دو جمله در معادله (۳۴) مقادیر یکسانی داشته باشند افت و خیز وان در والس اتفاق می‌افتد. جمله اول از انرژی جنبشی مولکول‌ها و اثرات متقابل دافعه بین آن‌ها ناشی می‌شود و جمله دوم به اثرات متقابل جاذبه بین مولکول‌ها مربوط است.
- ۳- ثابت‌های بحرانی به ضرایب واندروالس ربط دارند.

منحنی در دمای بحرانی یک نقطه عطف افقی دارد. از خواص منحنی‌ها می‌دانیم که چنین انعطافی موقعی روی می‌دهد که مشتق اول و دوم هر دو صفر شوند. لذا می‌توانیم با محاسبه مشتقات اول و دوم و مساوی صفر قرار دادن آن‌ها (در نقطه بحرانی) ثابت‌های بحرانی را به دست آوریم:

$$V_{m,C} = 3b \quad P_C = \frac{a}{27b^2} \quad T_C = \frac{8a}{27Rb} \quad (۳۵)$$

اصل حالت‌های متناظر

یک روش مهم و متداول در علوم برای مقایسه خواص اشیاء با یکدیگر انتخاب یک خاصیت بنیادی مرتبط با همان خاصیت و پایه‌ریزی یک مقیاس نسبی بر مبنای آن است.

ملاحظه کردیم که ثابت‌های بحرانی از خواص مختص هر گاز است. از این رو با استفاده از آن‌ها به منزله واحد سنجش می‌توان مقیاسی را ایجاد نمود. برای این منظور از تقسیم کردن متغیر واقعی به ثابت بحرانی مربوطه متغیرهای کاهش یافته را چنین معرفی می‌کنیم:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad \Rightarrow \quad P = \frac{a}{27b^2} P_r \quad (36)$$

و به همین ترتیب برای متغیرهای دیگر عمل می‌کنیم. این مشاهده که گازهای حقیقی در حجم و دمای کاهش یافته یکسان، فشار کاهش یافته یکسانی را اعمال می‌کنند، موسوم به اصل حالت‌های متناظر است و کارایی آن برای گازهای متشکل از مولکول‌های کروی بسیار خوب است. اگر مولکول‌ها غیر کروی یا قطبی باشند در بعضی موارد این اصل بسیار ناموفق است.

اگر معادله واندروالس را برحسب متغیرهای کاهش یافته بنویسیم این چنین بازمایی می‌شود:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r \quad (37)$$

این معادله همان شکل معادله اصلی را دارد با این تفاوت که ثابت‌های a , b که از گازی به گاز دیگر مقدار متفاوتی دارد، در آن ظاهر نشده است. اگر این همدمها برحسب متغیرهای کاهش یافته رسم شوند. در این صورت صرف‌نظر از نوع گاز، منحنی‌های یکسانی حاصل می‌شوند. این نتیجه‌گیری دقیقاً مفهوم اصل حالت‌های متناظر است.

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

(کنکور ۷۴)

۱ - قانون صفرم ترمودینامیک مطابق کدام گزینه بیان می‌شود؟

- (۱) آنتروپی در صفر کلوین صفر است.
 (۲) دما به ماهیت ماده بستگی دارد.
 (۳) دما از ویژگی‌هایی است که به نوع ماده بستگی ندارد.
 (۴) صفر کلوین غیرقابل دسترسی است.

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

طبق بیان قانون صفرم ترمودینامیک دما به نوع ماده بستگی ندارد.

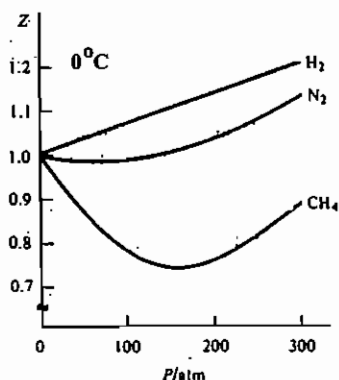
(کنکور ۷۴)

۲ - مقدار ضریب تراکم‌پذیری یک گاز حقیقی (Z) که در آن نیروی جاذبه نقش غالب را دارد، کدام است؟

- (۱) صفر
 (۲) کوچک‌تر از یک
 (۳) یک
 (۴) بزرگ‌تر از یک

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{P\bar{V}}{RT}$$



طبق تعریف، گاز ایده‌آل از معادله $PV=nRT$ پیروی می‌کند و این گاز انرژی بین مولکولی صفر دارد. یعنی این‌که فاقد هر گونه نیروی بین مولکولی (جاذبه و دافعه) است (نقطه B) و یا نیروی جاذبه و دافعه در توازن با یکدیگرند (نقطه A) در مورد گاز ایده‌آل $Z=1$ است.

اگر در سیستمی نیروی جاذبه بر دافعه غالب باشد فشار سیستم نسبت به حالت ایده‌آل کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه مقدار Z از یک کوچکتر خواهد شد و چنانچه دافعه غالب باشد فشار سیستم نسبت به حالت ایده‌آل آن افزایش پیدا می‌کند و Z بزرگتر از یک خواهد شد.

۳ - معادله حالت گازی به صورت $PV=RT+b\frac{RT}{V}-\frac{a}{RTV}+b^2\frac{RT}{V^2}+\dots$ است. ضریب دوم ویریا ل این گاز چقدر است؟

(کنکور ۷۵)

- (۱) b
 (۲) $b - \frac{a}{RT}$
 (۳) $\frac{a}{RT}$
 (۴) $b - \frac{a}{(RT)^2}$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$PV=RT+b\frac{RT}{V}-\frac{a}{RTV}+b^2\frac{RT}{V^2}+\dots$$

$$\frac{PV}{RT}=1+\frac{b}{V}-\frac{a}{R^2T^2V}+\frac{b^2}{V^2}+\dots$$

$$\frac{PV}{RT}=1+\left(b-\frac{a}{R^2T^2}\right)\frac{1}{V}+\frac{b^2}{V^2}+\dots \Rightarrow B(T)=b-\frac{a}{R^2T^2}$$

۴- در بسط‌های ویریال $Z=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\dots, Z=1+B'P+C'P^2+\dots$ نسبت $\frac{B}{B'}$ کدام است؟ (کنکور ۷۶)

(۱) $\frac{V}{P}$ (۲) RT (۳) $\frac{1}{RT}$ (۴) $\frac{P}{V}$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\left. \begin{array}{l} \text{واحد } B \rightarrow \frac{\text{حجم}}{\text{مول}} \\ \text{واحد } B' \rightarrow \frac{1}{\text{فشار}} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{B}{B'} = \frac{\text{فشار} \times \text{حجم}}{\text{مول}}$$

$$PV=nRT \Rightarrow RT = \frac{P.V}{n} \quad \text{واحد } RT = \frac{\text{فشار} \times \text{حجم}}{\text{مول}}$$

۵- در معادله حالت $(\bar{V}-b) \left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) = RT$ ثابت a دارای کدام دیمانسیون است؟ (کنکور ۷۷)

(۱) $L^{-2} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ (۲) $L^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$ (۳) $L^2 \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$ (۴) $L^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\frac{a}{\bar{V}^2} = P \Rightarrow \frac{a}{\frac{L^2}{\text{mol}^2}} = \text{atm} \quad \text{واحد } a = L^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$$

۶- انرژی داخلی مولی آب بر اساس اصل همبختی بر حسب RT برابر است با: (کنکور ۷۴)

(۱) 2.0 (۲) 3.0 (۳) 4.5 (۴) 6.0

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\begin{aligned} U_{\text{tot}} &= U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} \\ U_{\text{trans}} &= \frac{3}{2} RT & U_{\text{vib}} &= (3N-6) RT = 3RT \\ U_{\text{rot}} &= \frac{3}{2} RT & U_{\text{tot}} &= \frac{3}{2} RT + 3RT + \frac{3}{2} RT = 6RT \end{aligned}$$

۷- تحت چه شرایطی انحراف از حالت ایده‌آل برای گازها به وجود می‌آید؟ (کنکور ۷۹)

- (۱) دمای کم و فشار بالا (۲) دمای کم (پایین)
(۳) فشار کم (پایین) (۴) دمای بالا و فشار کم (پایین)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در حد چگالی صفر، یعنی $P \rightarrow 0$ و $T \rightarrow \infty$ هیچ برهم کنشی بین مولکول‌ها یا اتم‌های گاز وجود نخواهد داشت و گاز در حالت ایده‌آل خواهد بود و در صورتی که $P \rightarrow \infty$ و $T \rightarrow 0$ میل کند انحراف از حالت ایده‌آل داریم.

(کنکور ۸۱)

۸ - دمای بویل به دمایی گفته می‌شود که:

(۱) اثرات جاذبه و دافعه هم دیگر را خنثی می‌کنند.

(۲) خاصیت مغناطیسی مواد صفر می‌شود.

(۳) در بالاتر از آن دما، گاز با افزایش فشار به مایع تبدیل نمی‌شود.

(۴) ضریب ژول تامسون تغییر علامت می‌دهد.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

دمای بویل به دمایی گفته می‌شود که در آن ضریب دوم ویریا صفر گردد. در این حالت هیچ برهم کنشی بین مولکول‌ها و اتم‌های گاز دیده نمی‌شود، یعنی اثرات جاذبه و دافعه یکدیگر را خنثی می‌کنند و گاز به صورت ایده‌آل رفتار خواهد کرد.

(کنکور ۷۲)

۹ - گاز ایده‌آل گازی است که در آن:

(۱) انرژی بین مولکولی برابر صفر است.

(۳) ظرفیت گرمایی مستقل از دما است.

(۲) انرژی داخلی برابر صفر است.

(۴) آنتروپی دارای بیشترین مقدار ممکن است.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

گاز ایده‌آل گازی است که هیچ برهم کنشی بین مولکول‌های آن وجود ندارد.

(کنکور ۷۳)

۱۰ - ضریب ویریا تابع کدام متغیرهای زیر است؟

(۱) چگالی و نوع گاز

(۲) دما و فشار

(۳) دما و نوع گاز

(۴) فشار و حجم

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

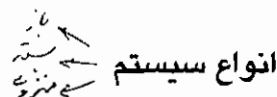
فصل دوم

قانون اول ترمودینامیک

در شیمی با واکنش‌هایی مواجه هستیم که می‌توانند کار و گرما تولید کنند. ترمودینامیک مطالعه این تبدیل انرژی‌هاست و با استفاده از آن می‌توان تمام چنین تبدیل‌هایی را به‌طور کمی مورد بحث قرارداد و پیش‌بینی‌های مفیدی کرد.

در شیمی فیزیک، جهان به دو بخش سیستم و محیط آن تقسیم می‌شود. بخشی از جهان است که بدان توجه خاصی داریم و ممکن است ظرف واکنش، موتور، پیل الکتروشیمیایی، سلول بیولوژیکی و غیره باشد. جایی است که اندازه‌گیری در آن انجام می‌شود. در واقع محیط قسمتی از جهان است که با سیستم بر هم کنش دارد. نوع سیستم به مرز جداکننده سیستم و محیط آن بستگی دارد.

انواع سیستم



اگر ماده بتواند از مرز بین سیستم و محیط آن انتقال یابد چنین سیستمی باز و اگر نتواند از مرز آن عبور کند سیستم بسته نامیده می‌شود. سیستم‌های باز و بسته هر دو می‌توانند با محیط خود انرژی مبادله کنند.

سیستم باز سیستم بسته‌ای است که با محیط خود تماس مکانیکی و حرارتی ندارد. موقعی که جسم خلاف جهت نیرو حرکت کند کار انجام می‌شود. این کمیت معادل تغییر ارتفاع وزنه در محیط است. انرژی، توانایی سیستم برای انجام کار است. اگر بر روی سیستم کار انجام شود که از جنبه‌های دیگر منزوی است، ظرفیت انجام کار آن بالا می‌رود.

انرژی می‌تواند به‌صورت گرما مبادله شود. مرزی که انرژی به‌صورت گرما از آن عبور می‌کند دیاترمیک گویند. مرزی که انتقال انرژی به‌صورت گرما از آن انجام نمی‌شود آدیباتیک می‌نامند.

از لحاظ مولکولی، گرما، انتقال انرژی است که از حرکت نامنظم مولکولی بهره می‌گیرد. حرکت نامنظم مولکول‌ها را حرکت حرارتی گویند. حرکت حرارتی بزرگ‌تر مولکول‌ها در محیط گرم‌تر باعث تحریک و پراورزی‌تر کردن مولکول‌ها در سیستم می‌شود و در نتیجه انرژی سیستم افزایش می‌یابد.

به‌عکس، کار، انتقال انرژی است که از حرکت سازمان‌یافته ناشی می‌شود. موقعی که وزنه‌ای بالا یا پایین برده می‌شود اتم‌های آن به‌طور سازمان‌یافته‌ای حرکت می‌کنند.

قانون اول ترمودینامیک

در ترمودینامیک به انرژی کل سیستم انرژی داخلی اطلاق می‌شود و آن را با U نمایش می‌دهند. انرژی داخلی، کل انرژی انتقالی، چرخشی، ارتعاشی، الکترونی، انرژی جرم در حالت سکون، بر هم کنش و پتانسیل مولکول‌های سازنده سیستم است. موقعی که سیستم از حالت اولیه i با انرژی داخلی U_i به حالت نهایی f با انرژی داخلی U_f می‌رود تغییر انرژی داخلی آن را با ΔU نمایش می‌دهیم.

$$\Delta U = U_f - U_i \quad (1)$$

انرژی داخلی تابع حالت است بدین مفهوم که مقدار آن فقط به حالت فعلی بستگی دارد. صرف‌نظر از این که چگونه به این حالت آورده شده است.

انرژی داخلی یک خاصیت مقداری است.

بقای انرژی

از مشاهدات تجربی مشخص شده است که انرژی سیستم را می‌توان با انجام کار بر روی سیستم یا با گرم کردن آن افزایش داد. گرما و کار انرژی داخلی سیستم را به یک صورت تغییر می‌دهند. اگر کار انجام شده بر روی سیستم را با W ، انرژی داده شده به صورت گرما به سیستم را با q و تغییر انرژی داخلی ایجاد شده را با ΔU نشان دهیم، در این صورت خواهیم داشت:

$$\Delta U = q + w \quad (2)$$

معادله (۲) بیان ریاضی قانون اول ترمودینامیک است. هم‌چنین انرژی داخلی سیستم منزوی (که برای آن $w=0, q=0$ است) ثابت می‌ماند.

بیان زیر برای قانون اول ترمودینامیک براساس مشاهدات فراوانی از این نوع است.

بدون توجه به نوع گاز، کاری که برای انتقال یک سیستم آدیاباتیک از یک حالت معین به یک حالت معین دیگری لازم است، یکسان می‌باشد.

$$w_{ab} = U_f - U_i = \Delta U$$

اگر کار انجام شده بر روی سیستم dw و انرژی داده شده به صورت گرما، dq باشد، به جای معادله ۲ داریم:

$$dU = dq + dw \quad (3)$$

کار

برای محاسبه کار انبساطی از تعریفی شروع می‌کنیم که در فیزیک به کار می‌رود. براساس آن برای این که جسم را به اندازه dz در مقابل نیرویی حرکت دهیم کار لازم برابر است با:

$$dw = -F_z dz \quad (4)$$

علامت منفی بدین مفهوم است که اگر سیستم جسم را در جهت مخالف نیرو حرکت دهد انرژی داخلی آن کاهش می‌یابد، چون کار انجام داده است.

بنابراین کار انجام شده وقتی که سیستم به اندازه dv در مقابل فشار P_{ext} منبسط می‌شود از این قرار است:

$$dw = -P_{ext} dv \quad (5)$$

برای این که کل کار انجام شده را موقعی که جسم از V_i به V_f تغییر می‌کند محاسبه کنیم از عبارات به دست آمده بین حجم‌های اولیه و نهایی انتگرال می‌گیریم:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dv \quad (6)$$

انبساط آزاد

منظور از انبساط آزاد، انبساط در مقابل نیروی خارجی صفر است و موقعی اتفاق می‌افتد که $P_{ex} = 0$ باشد. بر مبنای معادله (۵) برای هر مرحله از انبساط، $dw = 0$ است. از این رو برای کل انبساط داریم:

$$W = 0$$

یعنی سیستم در انبساط آزاد کاری انجام نمی‌دهد.

انبساط در مقابل فشار ثابت

حالا فرض کنید فشار خارجی در طول انبساط ثابت می‌ماند. مثلاً فشار جو بر پیستونی وارد می‌شود و در طول انبساط ثابت می‌ماند:

$$w = -P_{ext} \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_{ext} (V_f - V_i)$$

$$w = -P_{ext} \Delta V \quad (7)$$

انبساط برگشت پذیر

یک تغییر برگشت پذیر در ترمودینامیک تحولی است که با تغییر بسیار کوچکی در متغیرها در جهت عکس می‌تواند معکوس شود. واژه کلیدی تغییر بسیار کوچک مفهوم واژه برگشت پذیر را به معنی امکان تغییر جهت، مشخص می‌سازد که سیستم با محیط خود در تعادل است که اگر متغیر کوچکی در آن شرایط در جهت معکوس اعمال شود باعث تغییر به حالت معکوس می‌گردد. برای این که انبساط برگشت پذیر باشد باید در هر مرحله از انبساط P با P_{ex} برابر باشد. در عمل، این تساوی وقتی حاصل می‌شود که وزنه‌های روی پیستون را به تدریج برداریم، به طوری که نیروی به سمت پایین وزنه‌ها همواره با نیروی به سمت بالای مربوط به فشار، برابر بماند.

اگر $P_{ex} = P$ باشد، معادله (۵) به صورت زیر درمی‌آید:

$$dw = -P_{ext} dV = -pdV \quad (8)$$

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} PdV \quad (9)$$

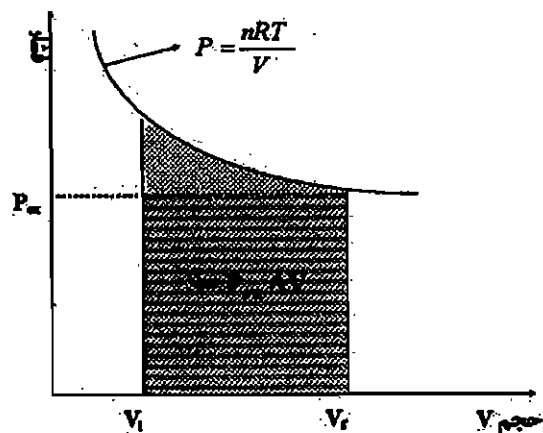
انبساط برگشت پذیر همدم

انبساط همدم و برگشت پذیر گاز کاملی را در نظر بگیرید. سیستم با محیط در تماس حرارتی قرار دارد تا در طول انبساط دمای آن ثابت بماند، چون معادله حالت به صورت $PV = nRT$ است.

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (10)$$

در انبساطی که حجم نهایی از حجم اولیه بیشتر است، لگاریتم در معادله (۱۰) مثبت و از این رو $w < 0$ خواهد بود. در این صورت سیستم بر روی محیط خود کار انجام می‌دهد.

نتیجه می‌گیریم که اگر سیستم از حالت اولیه مشخصی به حالت نهایی معینی مسیر مشخصی را طی کند، وقتی بیشترین کار را انجام می‌دهد که آن مسیر را به طور برگشت پذیر طی کرده باشد، زیرا اگر $P > P_{ex}$ باشد بخشی از توان فشاردهندگی تلف می‌شود، بنابراین کار انجام شده توسط سیستم در یک انبساط برگشت پذیر بزرگتر از همان انبساط، ولی برگشت ناپذیر است.



۱-۲ - کاری که گاز کامل در اثر انبساط همدمای برگشت پذیر انجام می دهد با سطح زیر همدمای $P = \frac{nRT}{V}$ بر حسب حجم برابر است، کار انجام شده در انبساط برگشت ناپذیر در مقابل همان فشار نهایی با سطح مستطیل برابر است. توجه کنید که کار برگشت پذیر بزرگتر است.

مبادله گرما

به طور کلی تغییر انرژی داخلی سیستم عبارت است از:

$$dU = dq + dw_{exp} + dw_e \quad (11)$$

که dw_e کار مازاد بر کار انبساطی dw_{exp} است. به طور مثال dw_e می تواند کار الکتریکی باشد.

$$\Delta U = dq \quad (\text{در حجم ثابت و بدون انجام کار اضافی}) \quad (12)$$

برای یک تغییر قابل اندازه گیری،

$$dU = q_v \quad (13)$$

از این معادله استنباط می شود که از اندازه گیری مقدار انرژی که به صورت گرما به سیستمی در حجم ثابت داده شده ($q > 0$) و یا از آن گرفته شده است ($q < 0$) تغییر انرژی داخلی در چنین فرآیندی اندازه گیری می شود.

کالریمتری

بمب کالریمتر آدیاباتیک متداول ترین وسیله برای اندازه گیری ΔU است.

با اندازه گیری تغییر دمای کالریمتر، ΔT ، که به خاطر انجام واکنش ایجاد می شود با انرژی ای متناسب است که واکنش به صورت گرما جذب یا دفع کرده است. بنابراین از اندازه گیری ΔT می توان q_v و در نتیجه ΔU را تعیین کرد. برای ربط دادن ΔT به q_v باید ثابت کالریمتر را بدانیم. این کمیت به عنوان ضریب تناسب بین انرژی داده شده به صورت گرما و افزایش دمای ناشی از آن است:

$$q = C\Delta T \quad (14)$$

ظرفیت گرمایی

انرژی داخلی ماده با افزایش دما زیاد می شود. این افزایش به شرایطی بستگی دارد که گرما داده می شود. در حال حاضر حجم نمونه را ثابت فرض خواهیم کرد.

اگر انرژی داخلی برحسب دما رسم شود شیب این منحنی در هر دمایی را ظرفیت گرمایی سیستم در آن دما می‌نامند.

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (15)$$

ظرفیت‌های گرمایی خواص مقداری‌اند. ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت $C_{v,m}$ ، ظرفیت گرمایی به ازای یک مول ماده است که یک خاصیت شدتی است.

برای بعضی کاربردها، ظرفیت گرمایی ویژه مواد لازم است. این کمیت به صورت ظرفیت گرمایی ماده بر جرم آن (معمولاً برحسب گرم)، تعریف می‌شود.

با استفاده از این ظرفیت گرمایی می‌توان تغییر انرژی داخلی را به تغییر دمای سیستم که حجم آن ثابت می‌ماند ربط داد:

$$dU = C_v dT \quad (\text{در حجم ثابت}) \quad (16)$$

اگر در محدوده دمایی موردنظر ظرفیت گرمایی مستقل از دما باشد:

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (\text{در حجم ثابت}) \quad (17)$$

از آن جایی که تغییر انرژی داخلی را می‌توان از گرمای داده شده در حجم ثابت مشخص کرد، داریم:

$$q_v = C_v \Delta T \quad (\text{در حجم ثابت}) \quad (18)$$

آنتالپی

اگر سیستم تحت فشار ثابت تغییر حجم دهد، تغییر انرژی داخلی آن با انرژی مبادله شده به صورت گرما برابر نخواهد بود. درحقیقت مقداری از انرژی داده شده به صورت گرما به کار تبدیل می‌شود تا صرف عقب‌راندن اتمسفر محیط شود، لذا dU از dq کوچک‌تر است. با وجود این، اکنون نشان می‌دهیم که گرمای داده شده در فشار ثابت با تغییر خاصیت ترمودینامیکی دیگری از سیستم یعنی آنتالپی، H ، برابر است.

اندازه‌گیری تغییر آنتالپی

می‌توان تغییر آنتالپی یک فرآیند فیزیکی یا شیمیایی را با اندازه‌گیری متغیرهای کالریمتر به دست آورد، مشروط بر این که فرآیند تحت فشار ثابت انجام شود.

روش دیگر برای دسترسی به ΔH این است که با استفاده از بمب کالریمتر تغییر انرژی داخلی اندازه‌گیری شود و سپس ΔU را به ΔH ربط داد. از آن جایی که جامدات و مایعات حجم مولی کوچکی دارند، برای آن‌ها PV_m به قدری کوچک است که آنتالپی مولی و انرژی داخلی مولی تقریباً برابرند.

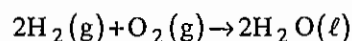
با استفاده از $PV = nRT$ و تعریف H می‌توان آنتالپی گاز کامل را به انرژی داخلی آن ربط داد.

$$H = U + PV = U + nRT \quad (19)$$

از این رابطه استنباط می‌شود که در واکنشی که گازها تولید یا مصرف می‌شوند،

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad (20)$$

که Δn_g تغییر تعداد مول گازها صرف‌نظر از مایعات و جامدات در واکنش است. به عنوان مثال در واکنش زیر، $\Delta n_g = -3$ می‌باشد:



تغییر آنتالپی با دما

آنتالپی مواد با افزایش دما افزایش می‌یابد. ارتباط بین افزایش دما به شرایط (مثلاً فشار ثابت یا حجم ثابت) بستگی دارد. فشار ثابت مهم‌ترین حالت است و شیب منحنی آنتالپی بر حسب دما در فشار ثابت، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت نام دارد.

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (21)$$

ظرفیت گرمایی در فشار ثابت مانند ظرفیت گرمایی در حجم ثابت یک خاصیت مقدراری است. از ظرفیت گرمایی در فشار ثابت می‌توان تغییر آنتالپی را به تغییر دما ربط داد. برای تغییرات بسیار کوچک دما:

$$dH = C_P dT \quad (\text{در فشار ثابت}) \quad (22 - a)$$

$$q_P = \Delta H = C_P \Delta T \quad (\text{در فشار ثابت}) \quad (22 - b)$$

اگر محدوده دمایی کوچک باشد، بعضاً می‌توان از تغییر ظرفیت گرمایی با دما صرف‌نظر کرد. این تقریب برای گاز کامل تک اتمی (گازهای نجیب) بسیار مناسب است، اما اگر لازم باشد که وابستگی دمایی آن به حساب آید، عبارت تجربی و تقریبی مناسب از این قرار است:

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (23)$$

رابطه بین ظرفیت‌های گرمایی

اکثر سیستم‌ها در اثر گرم کردن منبسط می‌شوند. از آنجایی که چنین سیستم‌هایی بر روی محیط خود کار انجام می‌دهند مقداری از انرژی گرمایی داده شده به آن‌ها به صورت کار به محیط بر می‌گردد. در نتیجه در مقایسه با حالتی که گرما در حجم ثابت داده می‌شود، دما افزایش کمتری خواهد داشت، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در اکثر موارد ظرفیت گرمایی یک سیستم در فشار ثابت از ظرفیت گرمایی آن در حجم ثابت بزرگ‌تر است.

برای گاز کامل بین این دو ظرفیت گرمایی رابطه ساده‌ای وجود دارد:

$$C_P - C_V = nR \quad (24)$$

کار مربوط به انبساط آدیاباتیک

چون سیستم آدیاباتیک است می‌دانیم $q=0$ خواهد بود، به دلیل این که $\Delta U = q + w$ است.

$$w_{ad} = \Delta U = C_V (T_F - T_i) = C_V \Delta T \quad (25)$$

در انبساط آدیاباتیک برگشت‌پذیر گاز کامل، دماهای اولیه و نهایی چنین به هم ربط دارند:

$$V_f T_f^c = V_i T_i^c \quad c = \frac{C_{v,m}}{R} \quad (26)$$

برای محاسبه کار انجام شده فقط لازم است T_f را به دست آوریم و در معادله (25) قرار دهیم:

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{1}{c}} \quad (27)$$

نسبت ظرفیت‌های گرمایی و آدیابات‌ها

حالا تغییر فشار گاز کامل را در انبساط آدیاباتیک و برگشت‌پذیر در نظر می‌گیریم.

$$pv^\gamma = \text{ثابت} \quad (۲۸)$$

$$p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma$$

که نسبت ظرفیت گرمایی γ برای یک ماده چنین تعریف می‌شود:

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} \quad (۲۹)$$

ترموشیمی

مطالعه گرمایی که در واکنش‌های شیمیایی تولید یا مصرف می‌شود را ترموشیمی می‌نامند. از آنجایی که ظرف واکنش و محتویات آن یک سیستم را تشکیل می‌دهند ترموشیمی شاخه‌ای از ترمودینامیک است.

بنابراین می‌توانیم با استفاده از کالریومتر، گرمای تولید شده یا جذب شده توسط واکنش را اندازه‌گیری کنیم و گرمای واکنش q را از تغییر انرژی داخلی یا تغییر آنتالپی مشخص کنیم. لذا با داشتن ΔU و ΔH یک واکنش می‌توانیم گرمای تولید شده آن واکنش را پیش‌بینی کنیم.

تغییر آنتالپی استاندارد

اغلب در مباحثمان تغییر آنتالپی استاندارد ΔH^0 را به صورت تغییر آنتالپی فرآیندی در نظر می‌گیریم که مواد اولیه و نهایی در حالت استاندارد خود باشند:

حالت استاندارد یک ماده در یک دمای معین و خالص آن ماده در فشار 1 bar است.

حالت استاندارد گازها در یک دمای معین و خالص آن گاز در فشار 1 bar و شرایط گاز ایده‌آل است.

نمونه‌ای برای تغییر آنتالپی استاندارد، آنتالپی استاندارد تبخیر ΔH_{vap}^0 است. که این کمیت به تغییر آنتالپی مولی تبخیر یک مول مایع خالص در 1 bar مربوط می‌شود به طوری که:



آنتالپی تغییرات فیزیکی

تغییر آنتالپی استاندارد مربوط به تغییر حالت فیزیکی به آنتالپی استاندارد تبدیل موسوم است. آنتالپی استاندارد ذوب ΔH_{fus}^0 نمونه دیگری است که به تغییرات آنتالپی تبدیل جامد به مایع مربوط می‌شود مانند:



تبدیل جامد به بخار را می‌توان به صورت تصعید (تبدیل مستقیم جامد به بخار) نوشت:



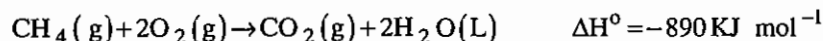
پس:

$$\Delta H_{\text{sub}}^0 = \Delta H_{\text{fus}}^0 + \Delta H_{\text{vap}}^0 \quad (۳۰)$$

آنتالپی تصعید یک ماده از آنتالپی تبخیر آن در همان دما بزرگتر است.

آنتالپی فرآیندهای شیمیایی

حالا تغییرات آنتالپی واکنش‌هایی را در نظر می‌گیریم (به طور کلی آنتالپی استاندارد واکنش، ΔH_r^0) که تغییر آنتالپی یک واکنش است، موقعی که محصولات و مواد اولیه همگی در حالت استاندارد خودشان باشند مثلاً برای واکنش:



این مقدار استاندارد مربوط به واکنشی است که یک مول متان گازی خالص در 1 bar به طور کامل با 2 مول گاز خالص O_2 ترکیب می‌شود تا یک مول کربن دی‌اکسید خالص در 1 bar و 2 مول آب مایع خالص در 1 bar تولید شوند.

به مجموع واکنش‌های شیمیایی و آنتالپی استاندارد آن معادله ترموشیمیایی گویند.

آنتالپی استاندارد واکنش به فرآیند کلی زیر اطلاق می‌شود:

(محصولات خالص در حالت استانداردشان) \rightarrow (مواد اولیه خالص در حالت استانداردشان)

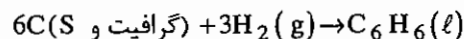
قانون هس

از ادغام آنتالپی چند واکنش منفرد می‌توان آنتالپی واکنش دیگری را به دست آورد. چنین کاربردی برای قانون اول به قانون هس موسوم است.

آنتالپی استاندارد واکنشی که از جمع چند واکنش منفرد به دست می‌آید با مجموع آنتالپی‌های استاندارد آن واکنش‌ها برابر است. مبنای ترمودینامیکی این قانون، عدم وابستگی مقدار ΔH_r به مسیر است و استنباطی که می‌شود این است که اگر مواد اولیه معینی را از هر سری واکنش‌های دلخواه (حتی دلخواه) عبور دهیم و به محصولات مشخصی برسیم، در کل، تغییر آنتالپی یکسان به دست می‌آید.

آنتالپی استاندارد تشکیل

آنتالپی استاندارد واکنشی که در آن یک مول ماده از عناصرش در حالت‌های مرجع ایجاد می‌شود را آنتالپی استاندارد تشکیل آن ماده گویند. حالت مرجع یک عنصر پایدارترین حالت آن در دمای معین شده و فشار 1 bar است. مثلاً حالت مرجع نیتروژن در 298 k، مولکول‌های N_2 گازی است. به عنوان مثال آنتالپی استاندارد تشکیل بنزن در 298 K، آنتالپی استاندارد در واکنش



تعریف می‌شود، که برابر با $+49.0 \text{ KJ mol}^{-1}$ است. آنتالپی استاندارد تشکیل عناصر در حالت مرجع در هر دمایی صفر است، زیرا آنتالپی آن‌ها به صورت آنتالپی واکنش‌های فرضی مانند $\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$ در نظر گرفته می‌شود.

آنتالپی واکنش بر حسب آنتالپی‌های تشکیل

می‌توانیم انجام یک واکنش را به طور تصویری چنین در نظر بگیریم: ابتدا مواد اولیه به عناصر خود تبدیل و سپس از ترکیب عناصر، محصولات تولید می‌شوند. مقدار ΔH_r^0 واکنش کلی از جمع این‌ها به هم پاشی و تشکیل به دست می‌آید.

از این رو با داشتن آنتالپی تشکیل مواد اطلاعات کافی برای محاسبه آنتالپی واکنش با استفاده از $\Delta H_r^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^0$ داریم که در

هر مورد آنتالپی تشکیل هر ماده در ضریب استوکیومتری آن ماده ضرب می‌شود.

توجه شود که ضرایب استوکیومتری محصولات مثبت و مواد اولیه منفی است.

وابستگی دمایی آنتالپی واکنش

می‌توان با استفاده از ظرفیت‌های گرمایی و آنتالپی واکنش در دماهای دیگر، آنتالپی استاندارد واکنش را در دمای مورد نظر تخمین زد. با توجه به رابطه (۳۱):

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (31)$$

چون این معادله برای هر ماده‌ای که در واکنش دخالت دارد صادق است، آنتالپی استاندارد واکنش از $\Delta H_r^0(T_1)$ به $\Delta H_r^0(T_2)$ تغییر می‌کند.

$$\Delta H_r^0(T_2) = \Delta H_r^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,r}^0 dT \quad (32)$$

که $\Delta C_{p,r}^0$ تفاوت ظرفیت‌های گرمایی مولی محصولات مواد اولیه در شرایط استاندارد است که هر یک در ضریب استوکیومتری مربوط به واکنش ضرب می‌شوند.

$$\Delta C_{p,r}^0 = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^0 + \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^0$$

محصولات مواد اولیه

$$\Delta C_{p,r}^0 = \sum_J \nu_J C_{p,m}(J) \quad (33)$$

معادله اخیر به نام قانون کیرشهوف معروف است.

سوالات چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

(کنکور ۷۴)

۱- رابطه $\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$ برای کدام معادله صحیح است؟

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad (۲)$$

$$P(V-b) = RT \quad (۴)$$

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B_P(T)P + C_P(T)P^2 + \dots \quad (۱)$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)V = RT \quad (۳)$$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

همان‌طور که می‌دانیم برای گاز ایده‌آل عبارت است از $\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$. این در حالی است که ارتباط عمومی آن‌ها به صورت

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = \frac{T\bar{V}\alpha^2}{\kappa}$$

و دیگری استفاده از تشابه تابعیت حجم با دما و فشار و مقایسه آن با چگونگی آن رابطه در یک گاز ایده‌آل است.

داریم:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

در گزینه ۴ داریم:

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} + b$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{R}{P}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(-\frac{RT}{P^2} \right)$$

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa} = \left[T \left(\frac{R}{P} \right)^2 \right] / \left(\frac{RT}{P^2} \right) = R$$

با توجه به تشابه تابعیت حجم در گزینه چهار با این تابعیت در گاز ایده‌آل (مستقیماً با دما تناسب داشته و با فشار به صورت معکوس متناسب است) بدون محاسبه می‌توان گفت برای گازها تفاوت \bar{C}_P و \bar{C}_V همانند گاز ایده‌آل برابر R است.

۲- یک مول گاز ایده‌آل به طور برگشت پذیر و آدیاباتیکی از (273k, 10 bar) به فشار نهایی یک بار می‌رسد، دمای نهایی گاز

بر حسب کلون برابر است با:

323.6 (۴)

150.2 (۳)

138.4 (۲)

108.7 (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در یک فرآیند آدیاباتیکی گاز ایده‌آل داریم $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ در یک گاز ایده‌آل:

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1} \right)^\gamma = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} \right)^\gamma$$

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1-\gamma} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 273 \left(\frac{10}{1}\right)^{\frac{1-\frac{5}{3}}{\frac{5}{3}}}$$

$$T_2 = 108.7 \text{ K}$$

۳ - سهم حرکت چرخشی مولکول‌های غیر خطی در ظرفیت حرارتی مولی در حد $T \gg \theta_R$ برابر است با: (کنکور ۷۵)

$\frac{5}{2}R$ (۴) $\frac{3}{2}R$ (۳) $\frac{1}{2}R$ (۲) R (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$U_{\text{rot}} = \frac{3}{2}RT$$

$$C_{v,\text{rot}} = \left(\frac{\partial U_{\text{rot}}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

۴ - مقدار کار مبادله شده برای تبدیل 100 kg آلومینیوم جامد به مایع تحت فشار 1 atm چند lit.atm است؟ (چگالی آلومینیوم

مایع و جامد بر حسب g.cm^{-3} به ترتیب 2.38 , 2.70) (کنکور ۷۶)

49.80 (۴) 32.00 (۳) 4.98 (۲) 3.20 (۱)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$W = - \int P dV = -P \int dV = -P(V_2 - V_1)$$

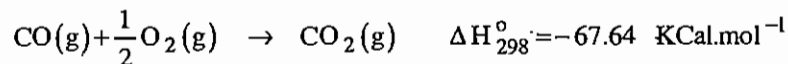
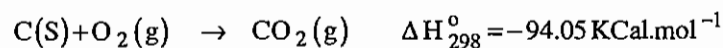
$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho}$$

$$W = -P \left(\frac{m}{\rho_2} - \frac{m}{\rho_1} \right) = -mP \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right)$$

$$W = -10^5 \times 1 \left(\frac{1}{2.38} - \frac{1}{2.7} \right) = 4.98 \text{ lit.atm}$$

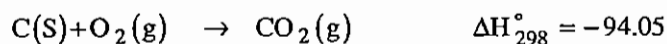
۵ - با توجه به داده‌های زیر انرژی داخلی استاندارد تشکیل CO در دمای 298 K چند کیلو کالری بر مول است؟

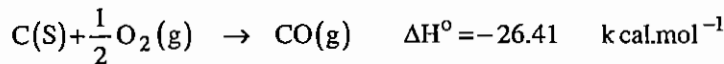
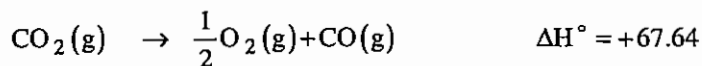
$$(R = 1.987 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$



26.71 (۴) $+24.41$ (۳) -24.41 (۲) -26.71 (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.





$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + RT \Delta n \Rightarrow \Delta E^\circ = \Delta H^\circ - RT \Delta n$$

$$\Delta E^\circ = -26.41 - \left(1.987 \times 10^{-3} \times 298 \times \frac{1}{2} \right) = -26.71$$

۶- با توجه به درجات آزادی مولکولی در گاز ایده‌ال D_2 ظرفیت حرارتی در فشار ثابت C_p برابر کدام است؟ (R ثابت عمومی گازها است)

- (۱) 3.0R (۲) 3.5R (۳) 2.0R (۴) 4.5R

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} = \frac{3}{2}RT + RT + RT = \frac{7}{2}RT$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial T} \right)_v = \frac{7}{2}R$$

$$C_v - C_p = R \Rightarrow C_p = \frac{7}{2}R + R = \frac{9}{2}R = 4.5R$$

(کنکور ۷۹)

۷- برای یک مقدار ثابت در گاز ایده‌آل حاصل ضرب PV:

- (۱) در یک فرآیند ایزوله (منزوی) ثابت است.
 (۲) در فرآیند آدیاباتیکی ثابت است.
 (۳) در حین هر فرآیندی ثابت است.
 (۴) در حین فرآیندهای همدمای ثابت است.

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$PV = nRT$$

چون مقدار گاز ثابت فرض شده است، پس n گاز ثابت است. R نیز عددی ثابت است. پس تنها فاکتور متغیر T می‌باشد. در صورتی که فرآیند همدمای باشد T نیز ثابت خواهد بود که در نتیجه PV ثابت می‌ماند.

۸- یک مول از $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ در دمای 373 K و فشار یک اتمسفر به‌طور برگشت پذیر به $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ در دمای 298 K و فشار یک اتمسفر تبدیل می‌گردد. برای این فرآیند:

(کنکور ۷۹)

- (۱) $q = \Delta H$ (۲) $q = -W$ (۳) $q = 0$ (۴) $W = 0$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV) \xrightarrow{p=\text{cte}} dH = dq + dw + PdV$$

$$dH = dq + dw - dw = dq$$

$$dH = dq \rightarrow \Delta H = q_p$$

۹- وابستگی دمایی ظرفیت گرمایی عمدتاً مربوط به کدام درجه آزادی است؟
 (۱) انتقالی (۲) چرخشی (۳) ارتعاشی (۴) الکترونی (کنکور ۸۰)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۱۰- کار انجام شده توسط سیستم در کدام فرایند بیشتر است؟
 (۱) ایزوترم برگشت پذیر (۲) ایزوترم برگشت ناپذیر (۳) آدیباتیک برگشت پذیر (۴) آدیباتیک برگشت ناپذیر (کنکور ۸۰)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

به علت امکان انتقال انرژی در فرایندهای همدمای مقداری از افت انرژی به علت کار در این فرایندها جبران شده و سیستم توانایی کار بیشتری را خواهد داشت. اما در فرایند آدیباتیک به علت این که انرژی نمی‌تواند بین محیط و سیستم مبادله گردد سیستم توانایی انجام کار کمتری را خواهد داشت.

۱۱- ضمن انبساط همدمای برگشت پذیر گاز کامل کدام گزینه صحیح است؟ ($dU=dq+dw$) (کنکور ۸۲)
 (۱) $\Delta U=0$, $\Delta H=0$, $q>0$, $w<0$
 (۲) $\Delta H=0$, $\Delta U=0$, $W>0$, $q<0$
 (۳) $\Delta H<0$, $\Delta U<0$, $W<0$, $q=0$
 (۴) $\Delta H>0$, $\Delta U<0$, $W=0$, $q>0$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

تغییرات H, U وابسته به دماست چون فرایند همدمای می‌باشد $\Delta H=\Delta U=0$. در عمل انبساط، سیستم روی محیط کار انجام می‌دهد، سپس $w<0$ است.

$$\Delta U = W + q \Rightarrow W = -q \Rightarrow q > 0$$

۱۲- فرایند سوختن متان را در نظر بگیرید $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ اگر این فرایند در حجم ثابت و دمای 300 K صورت گیرد و طی آن 2.0 kCal گرما آزاد شود، قدر مطلق ΔH واکنش چند کیلوکالری است؟ (گازها ایده‌آل فرض شوند و $R = 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$) (کنکور ۸۲)

(۱) 0.8 (۲) 1.2 (۳) 2.0 (۴) 3.2

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\Delta U = q + w$$

$$\xrightarrow{V=\text{cte}} W=0 \Rightarrow \Delta U = q = 2.0 \text{ kCal}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V\Delta P = \Delta U + RT\Delta n$$

$$\Delta H = -2.0 + \frac{2 \times 300(-2)}{1000} = -2 - 1.2 = -3.2 \text{ kcal}$$

$$|\Delta H| = 3.2 \text{ kcal}$$

۱۳- برای واکنش $\text{S}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$ کدام عبارت صحیح است؟ (کنکور ۸۳)

(۱) $\Delta H = \Delta E + RT$ (۲) $\Delta H = \Delta E - \frac{1}{2}RT$ (۳) $\Delta H = \Delta E - \frac{3}{2}RT$ (۴) $\Delta H = \Delta E + \frac{3}{2}RT$

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\Delta H = \Delta E + RT \Delta n \rightarrow \Delta H = \Delta E + RT \left(1 - \frac{3}{2} \right)$$

$$\Delta H = \Delta E - \frac{1}{2} RT$$

(کنکور ۸۳)

۱۴. در یک فرآیند آدیاباتیکی کار انجام شده توسط یک سیستم بسته:

(۲) مستقل از دمای اولیه است.

(۱) به مسیر بستگی دارد.

(۴) مستقل از مسیر است.

(۳) مستقل از فشار اولیه است.

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

تنها در فرآیند آدیاباتیکی است که کار مستقل از مسیر می باشد. در فرآیند آدیاباتیکی $q=0$ است، در نتیجه $\Delta E=W$ خواهد بود. چون E تابع حالت است W نیز تابع حالت خواهد شد و از رابطه زیر محاسبه می گردد:

$$\Delta E = W = C_v (T_2 - T_1)$$

فصل سوم

روابط بین مشتقات جزئی

مشتق جزئی تابعی با بیش از یک متغیر مانند $f(x, y)$ شیب تابع نسبت به یکی از متغیرها است مشروط بر آن که متغیرهای دیگر ثابت باشند.

گرچه مشتق جزئی نشان دهنده تغییر تابع نسبت به یکی از متغیرها است، اگر f تابعی از x, y باشد، چنانچه x و y به ترتیب به اندازه dx و dy تغییر کنند f چنین تغییر می‌کند:

$$df = \left[\frac{\partial f}{\partial x} \right]_y dx + \left[\frac{\partial f}{\partial y} \right]_x dy \quad (1)$$

به عنوان مثال اگر $f = ax^3y + by^2$ باشد:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial y} \right]_x = ax^3 + 2by$$

$$\left[\frac{\partial f}{\partial x} \right]_y = 3ax^2y$$

حال اگر x و y به اندازه کوچکی تغییر کنند، تغییرات به وجود آمده در f (دیفرانسیل f) برابر:

$$df = 3ax^2y dx + (ax^3 + 2by) dy \quad (2)$$

مقدار مشتق‌های جزئی درجه دوم به ترتیب مشتق‌گیری بستگی ندارد:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

رابطه شماره 1: اگر x تغییر نکند، ولی Z ثابت بماند:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial x} \right]_z = \left[\frac{\partial f}{\partial x} \right]_y + \left[\frac{\partial f}{\partial y} \right]_x \left[\frac{\partial y}{\partial x} \right]_z \quad (3)$$

رابطه شماره 2: (معکوس کننده)

$$\left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z} \quad (4)$$

رابطه شماره 3: (جا به جا کننده)

$$\left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z = - \left[\frac{\partial x}{\partial z} \right]_y \left[\frac{\partial z}{\partial y} \right]_x \quad (5)$$

از ترکیب این رابطه با معادله شماره (2) رابطه زنجیره‌ای اولر به دست می‌آید.

$$\left[\frac{\partial x}{\partial y} \right]_z \left[\frac{\partial y}{\partial z} \right]_x \left[\frac{\partial z}{\partial x} \right]_y = -1 \quad (6)$$

توابع حالت و دیفرانسیل‌های کامل

با استفاده از خواص ریاضی توابع حالت، می‌توان بین خواص فیزیکی، روابط دور از دسترس را به دست آورد و به ارتباطات بسیار غیر منتظره‌ای دست یافت. اهمیت علمی این نتایج این است که از ادغام خواص قابل اندازه‌گیری متفاوتی می‌توان مقدار تغییرات خاصیت مورد نظر دیگری را به دست آورد.

دیفرانسیل‌های کامل و ناکامل

اگر سیستمی مسیری را طی کند، U از U_i به U_f تغییر می‌کند و کل تغییرات از مجموع تغییرات بسیار کوچک (انتگرال) در آن مسیر حاصل می‌شود.

$$\Delta U = \int_i^f dU \quad (7)$$

مقدار ΔU به حالت‌های اولیه و نهایی بستگی دارد، اما از مسیر طی شده بین دو حالت مستقل است. مستقل از مسیر بودن چنین انتگرالی را به این صورت بیان می‌کنیم که dU یک دیفرانسیل کامل است.

موقعی که سیستم گرم می‌شود، کل انرژی گرمایی که مبادله می‌شود با مجموع تغییرات بسیار کوچک آن در طول مسیر برابر است:

$$q = \int_{i, \text{path}}^f dq \quad (8)$$

به تفاوت بین این معادله و معادله (7) توجه کنید:

اول این که Δq ننوشته‌ایم، زیرا q تابع حالت نیست و انرژی گرمایی مبادله شده را نمی‌توان به صورت $q_f - q_i$ نوشت.

نکته دوم این است که از آن جایی که q به مسیر بستگی دارد، باید مسیر انتگرال‌گیری را مشخص کنیم.

چنین وابستگی به مسیر را به این صورت مطرح می‌کنیم که dq یک دیفرانسیل غیر کامل است.

تغییر انرژی داخلی

اکنون می‌خواهیم نتایجی که از دیفرانسیل کامل بودن ΔU ناشی می‌شود، استخراج کنیم. توجه کنید که برای سیستم بسته با ترکیب ثابت، U تابعی از حجم و دماست.

اکنون فرض کنید که V و T هر دو به مقدار بسیار کمی تغییر کنند. با صرف‌نظر کردن از تغییرات بسیار کوچک مرتبه دوم، انرژی داخلی جدید چنین است:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (9)$$

تفسیر این معادله برای سیستم بسته‌ای با ترکیب ثابت چنین است: تغییر بسیار کوچک انرژی داخلی با تغییرات بسیار کوچک حجم و دما متناسب است و ضرایب تناسب مشتقات جزئی‌اند. در هر مورد مشتق جزئی، شیب خاصیت مورد نظر نسبت به یکی از متغیرهایی است که به آن بستگی دارد. در حالی که تمام متغیرهای دیگر تابع ثابت نگاه داشته می‌شوند.

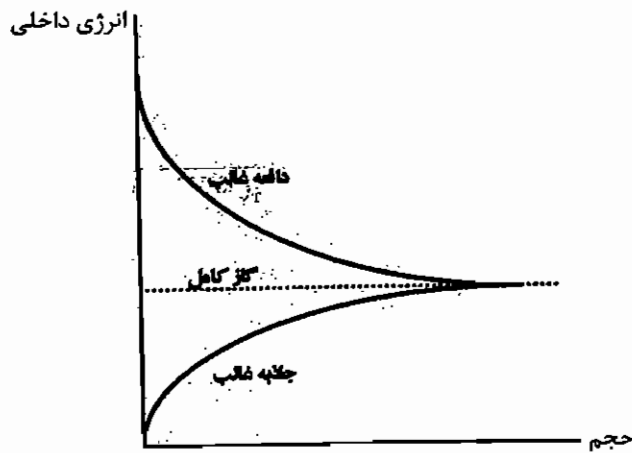
از آنجایی که ضریب دیگر، $(\partial U / \partial V)_T$ ، میزان وابستگی انرژی داخلی ماده را به حجم اشغال شده در دمای ثابت نشان می‌دهد، نقش مهمی در ترمودینامیک دارد.

چون همان دیمانسیون فشار را دارد آن را با π_T نشان می‌دهیم و آن را فشار داخلی اطلاق می‌کنیم:

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (10)$$

ملاحظه خواهیم کرد که فشار داخلی ملاکی برای قدرت نیروهای چسبندگی در نمونه است بنابراین:

$$dU = \pi_T dV + C_v dT \quad (11)$$



۱-۳- برای گاز کامل، انرژی داخلی (در دمای ثابت) مستقل از حجم است. اگر در گاز حقیقی جاذبه‌ها غالب باشند انرژی داخلی با حجم افزایش می‌یابد، زیرا مولکول‌ها به طور متوسط فاصله بیشتری پیدا می‌کنند. اگر دافعه غالب باشد انرژی داخلی در اثر انبساط گاز کاهش می‌یابد.

اگر در اثر انبساط همدمای نمونه $(dV > 0)$ انرژی داخلی افزایش یابد $(dU > 0)$ که در این صورت بین ذرات نیروهای جاذبه وجود دارد، منحنی انرژی داخلی بر حسب حجم صعودی و $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T > 0$ است. موقعی که بین ذرات بر هم کنشی وجود نداشته باشد انرژی داخلی مستقل از فاصله بین ذرات و در نتیجه مستقل از حجم اشغال شده است از این رو برای گاز کامل $\pi_T = 0$ است.

آزمایش ژول

جیمز ژول فکر کرد که بتواند با مشاهده تغییر دما در اثر انبساط گاز در خلاء، π_T را اندازه‌گیری کند. وی از دو ظرف فلزی قرار گرفته در یک حمام آبی استفاده کرد. یکی از ظرف‌ها با هوا در فشار 22 atm پر شده و دیگری تخلیه شده بود. او سعی کرد که با باز کردن شیر و انبساط هوا در خلاء تغییر دمای حمام را اندازه‌گیری کند. اما ژول تغییری در دمای حمام مشاهده نکرد.

استنباط‌های ترمودینامیکی که از این آزمایش می‌شود از این قرارند: در اثر انبساط در خلاء کاری انجام نمی‌شود و لذا $w = 0$ است. سیستم (گاز) هیچ گرمایی را مبادله نمی‌کند، چون دمای حمام تغییر نکرده از این رو $q = 0$ است. در نتیجه در حد دقت آزمایش $\Delta U = 0$ بوده است. از این بررسی‌ها نتیجه می‌گیریم که U در انبساط همدمای گاز تغییر نکرده و لذا $\pi_T = 0$ خواهد بود.

توجه شود که این استنباط فقط وقتی درست است که گاز ایده‌آل باشد. بنابراین در شرایط استفاده شده در آزمایش ژول که گاز غیر ایده‌آل است، نتایج غلط می‌باشد.

تغییرات انرژی داخلی در فشار ثابت

مشتقات جزئی خواص مهم فراوانی دارند، با استفاده مدبرانه از آنها می‌توان بعضی از کمیت‌های ناآشنا را به کمیت‌های قابل تشخیص و قابل توجیه تبدیل کرد.

به عنوان مثال، فرض کنید که می‌خواهید تغییرات انرژی داخلی با دما را پیدا کنیم، موقعی که فشار سیستم را ثابت نگاه می‌داریم. اگر طرفین معادله (۱۱) را به dT تقسیم کنیم و سپس شرط فشار ثابت را قید کنیم تا dU/dT به $(dU/dT)_P$ تبدیل شود، نتیجه می‌گیریم که:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + C_v \quad (12)$$

ضریب دیفرانسیلی در سمت راست معادله تغییرات حجم به تغییرات دما (در فشار ثابت) را می‌دهد. این خاصیت معمولاً بر حسب ضریب انبساط گرمایی α جدول بندی شده که چنین تعریف می‌شود:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (13)$$

استفاده از ضریب انبساط یک گاز

عبارتی برای انبساط گاز کامل به دست آورید. چون $PV = nRT$ ، می‌توانیم چنین بنویسیم:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial (nRT/P)}{\partial T}\right) = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}$$

با معرفی تعریف کلی α در معادله مربوط به $(\partial U/\partial T)_P$ نتیجه می‌گیریم که:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \alpha \pi_T V + C_v \quad (14)$$

پس می‌توان با داشتن π_T و α ، $(\partial U/\partial T)_P$ را محاسبه کرد.

برای گاز کامل که $\pi_T = 0$ است داریم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_v \quad (15)$$

یعنی در مورد گاز کامل، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت با شیب انرژی داخلی نسبت به دما در فشار ثابت برابر است، همان طور که با شیب در حجم ثابت هم برابر است.

وابستگی دمایی آنتالپی

می‌توان عملیات ریاضی مشابهی را بر روی آنتالپی، $H = U + PV$ انجام داد. کمیت‌های U ، P ، V همگی تابع حالت‌اند، از این رو H هم تابع حالت است و dH دیفرانسیل کامل است.

تغییرات آنتالپی در حجم ثابت

تغییرات آنتالپی با دما در فشار ثابت مرتبط با ظرفیت گرمایی در فشار ثابت C_p ، است. با استدلالی مشابه آن چه که برای U ارایه داریم برای سیستم بسته‌ای با ترکیب ثابت داریم:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \quad (16)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dp + C_p dT$$

اگر معادله اخیر را بر dT تقسیم کنیم و شرایط حجم ثابت را قید کنیم:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + C_p \quad (17)$$

احتمالاً سومین ضریب دیفرانسیلی را هم می‌توانیم مشخص کنیم شاید هم به $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ یعنی ضریب انبساط، ربط داشته باشد. از رابطه زنجیره‌ای می‌توان نشان داد که:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \quad (18)$$

و لذا:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (19)$$

تراکم پذیری همدما، κ_T چنین تعریف می‌شود.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (20)$$

پس می‌توان معادله (۱۹) را این گونه بنویسیم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

مرحله بعد، این که $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ را به کمیت قابل تشخیص تبدیل کنیم. از رابطه زنجیره‌ای می‌توان مشتقات جزئی زیر را نوشت:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P}$$

حالا هر دو مشتق جزئی را می‌توان به صورت کسر برد:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

اکنون ملاحظه می‌کنید که $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ می‌تواند با استفاده از ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (C_p) و ضریب ژول - تامسون (μ) که هر

دو می‌توانند محاسبه شوند به دست آید. بنابراین:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\mu C_p \quad (21)$$

تراکم پذیری همدمها

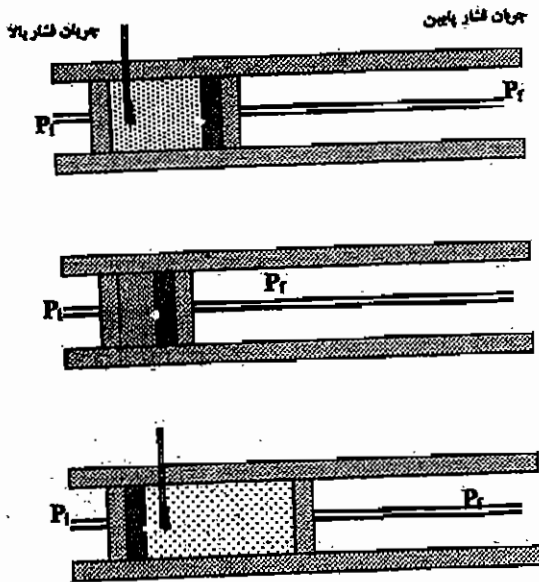
از آنجائی که با افزایش فشار dp مثبت است، باعث کاهش حجم، یعنی dV منفی می‌شود. علامت منفی در تعریف κ_T در معادله (۲۰) برای این است که κ_T مثبت به دست آید، تراکم‌پذیری همدمها از شیب منحنی حجم در مقابل فشار در دمای ثابت حاصل می‌شود. κ_T برای گاز کامل از جایگزینی معادله حالت گاز در معادله (۲۰) به دست می‌آید که چنین نتیجه‌ای می‌دهد.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial (nRT/V)}{\partial P} \right)_T = -\frac{nRT}{V} \left(-\frac{1}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$

براساس این معادله تراکم پذیری گاز کامل در فشار بالا کمتر است.

اثر ژول - تامسون

تجزیه و تحلیل ضریب ژول - تامسون در مسایل مربوط به تکنولوژی میان گازها اهمیت کلیدی دارد. ژول و ویلیام تامسون (بعد از کلونین) با تدبیر خاصی شرط آنتالپی ثابت را ایجاد کردند. آن‌ها اجازه دادند گاز از مانع خلل و فرج داری از یک فشار ثابت به فشار ثابت دیگری عبور کند و سپس تغییر دمای ناشی از انبساط را اندازه‌گیری کردند. کل دستگاه از لحاظ حرارتی منزوی بود به طوری که آدیاباتیک باشد. آن‌ها دمای پایین‌تری را در طرفی با فشار کمتر مشاهده کردند. تفاوت دماها با اختلاف فشار طرفین متناسب بود. این فرآیند سرمایش در اثر انبساط آدیاباتیک را اثر ژول - تامسون گویند.



۲-۳ - نموداری که مبنای ترمودینامیکی انبساط ژول - تامسون را نشان می‌دهد. بیستون‌ها نشان‌دهنده جریان‌های گازی شدید و ضعیف‌اند که فشارهای طرفین دریچه را ثابت نگاه می‌دارند. عبور از نمودار بالا به پایینی به مفهوم عبور مقدار معینی گاز از درون دریچه است بدون این که آنتالپی تغییر کند.

تغییر انرژی داخلی گاز در اثر عبور از یک طرف دریچه به طرف دیگر از این قرار است:

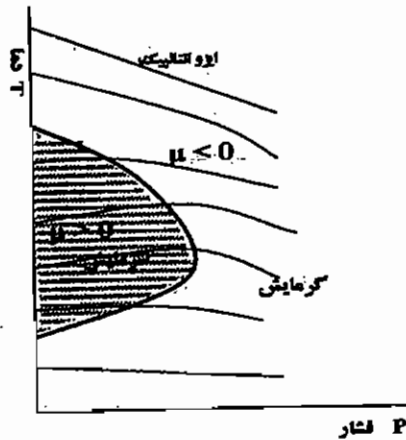
$$U_F - U_i = w = P_i V_i - P_f V_f$$

از بازاری این عبارت نتیجه می‌گیریم:

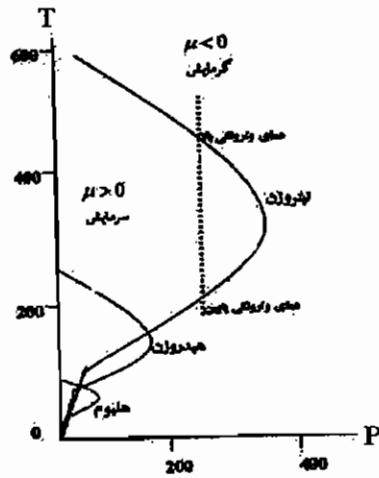
$$U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i$$

بنابراین انبساط بدون تغییر آنتالپی انجام شده است که آن را ایزوآنتالپیک، یعنی فرآیندی با آنتالپی ثابت می‌نامند.

گازهای حقیقی ضریب ژول تامسون غیر صفر داشته و علامت این ضریب به نوع گاز، فشار، مقادیر نسبی نیروهای جاذبه و دافعه بین مولکولی و دما بستگی دارد، و می‌تواند منفی یا مثبت باشد (شکل ۳-۳) از علامت مثبت استنباط می‌شود که اگر dp منفی باشد باید dT هم منفی باشد که در این صورت گاز در اثر انبساط سرد می‌شود. گازی که در یک دما اثر گرمایی نشان می‌دهد ($\mu < 0$)، موقعی که دمای آن کمتر از دمای وارونگی گاز، T_I شود اثر سرمایش ($\mu > 0$) از خود نشان می‌دهد. همان طور که در شکل (۳-۴) نشان داده شده یک گاز نوعی، دو دمای وارونگی دارد یکی در دمای پایین و دیگری در دمای بالا.



۳-۳ - علامت ضریب ژول تامسون μ به شرایط بستگی دارد. در درون مرز سطح سایه دار مثبت و خارج آن منفی است. دمای مربوط به مرز در فشار معینی دمای وارونگی گاز در آن فشار است. در فشار مشخص برای این که سرمایش اتفاق بیفتد باید دما از حد معینی کمتر باشد. اگر دما خیلی پایین برده شود مرز دوباره قطع می‌شود و گرمایش اتفاق می‌افتد. کاهش فشار در شرایط آدیاباتیک سیستم را در امتداد یک ایزوآنتالپیک منحنی با آنتالپی ثابت می‌برد. منحنی‌های وارونگی از نقاط ایزوآنتالپیکی می‌گذرند که شیب آن از منفی به مثبت تغییر علامت می‌دهد.



۳-۴ - دمای وارونگی برای سه گاز نیتروژن - هیدروژن و هلیوم

رابطه بین C_p, C_v

در حالت کلی تفاوت دو ظرفیت گرمایی به صورت زیر است.

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \quad (۲۲)$$

این رابطه یک عبارت ترمودینامیکی است، بدین مفهوم که برای هر ماده کاربرد دارد. وقتی $\alpha = \frac{1}{T}, \kappa_T = \frac{1}{P}$ را در معادله قرار دهیم به nR برای گاز کامل می‌رسیم.

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

- ۱- دمای گازی در اثر انبساط بالا می‌رود، در این صورت ضریب ژول تامسون (μ_{JT}) چگونه است؟ (کنکور ۷۵)
- (۱) صفر (۲) برابر واحد (۳) مثبت (۴) منفی

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \xrightarrow{dq < 0, dT > 0} \mu_{JT} < 0$$

- ۲- تغییر انرژی داخلی گازی با معادله حالت $PV = aT^2$ طی فرآیند ژول تامسون از دمای T_1 به T_2 کدام است؟ (کنکور ۷۶)
- (۱) صفر (۲) $a(T_2 - T_1)^2$ (۳) $a(T_2^2 - T_1^2)$ (۴) $a(T_1^2 - T_2^2)$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\Delta H = 0 \Rightarrow H_2 = H_1 \Rightarrow E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 = -aT_1^2 + aT_2^2 = a(T_2^2 - T_1^2)$$

- ۳- در کدام یک از فرآیندهای زیر ΔG برابر صفر است؟ (کنکور ۷۸)
- (۱) یخ در 0°C و یک بار ذوب شود.
 (۲) یک گاز غیر ایده‌ال تحت انبساط ژول - تامسون
 (۳) یک فرآیند آدیباتیک در حجم ثابت
 (۴) هر سه مورد بالا

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

اگر فشار 1 atm بود (در گزینه ۱) آب و یخ در حالت تعادل قرار گرفته و ΔG آن صفر است (1 bar = 1.013 atm) در گزینه ۲ تحت انبساط ژول - تامسون آنتالپی ثابت، ولی P, T, G و ... تغییر خواهد کرد.
 در گزینه ۳ با توجه به ثابت بودن آنتروپی در انبساط آدیباتیک برگشت‌پذیر و ثابت بودن حجم در طول فرآیند می‌توان گفت سیستم در حالت تعادل قرار گرفته و ΔG برابر صفر است (توجه شود که در گزینه ۳ لازم است کلمه برگشت‌پذیر اضافه شود).

- ۴- دمای وارونگی دمایی است که در آن:

$$(1) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H < 0 \quad (2) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H > 0 \quad (3) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0 \quad (4) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \geq 0$$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

طبق تعریف، دمای وارونگی دمایی است که در آن ضریب ژول تامسون برابر صفر باشد.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0$$

- ۵- ضمن فرآیند ژول - تامسون کدام گزینه صحیح است؟ (کنکور ۸۳)
- (۱) ثابت $H =$ (۲) ثابت $P =$ (۳) ثابت $T =$ (۴) ثابت $S =$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

آنتالپی ثابت است.

(کنکور ۸۱)

۶- در دما و فشار ثابت کدام گزینه برای تبدیل جیوه جامد به مایع صحیح است؟

$$\Delta H > 0, \Delta U > 0, W > 0, q > 0 \quad (۲)$$

$$\Delta H < 0, \Delta U < 0, W < 0, q > 0 \quad (۱)$$

$$\Delta H > 0, \Delta U > 0, W < 0, q > 0 \quad (۴)$$

$$\Delta H > 0, \Delta U > 0, W > 0, q < 0 \quad (۳)$$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

فرآیند ذوب فرآیندی گرماگیر است و $q > 0$ می‌باشد.

(کنکور ۶۹)

۷- برای گازی که از فرمول واندروالس پیروی می‌کند، کمیت $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ برابر است با:

$$RT \quad (۴)$$

$$P + \frac{a}{V^2} \quad (۳)$$

$$\frac{a}{V^2} \quad (۲)$$

$$V - b \quad (۱)$$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V-b} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V-b} - P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

(کنکور ۷۱)

۸- در آزمایش ژول - تامسون کدام یک از پارامترهای زیر ثابت است؟

$$V \text{ (حجم)} \quad (۴)$$

$$P \text{ (فشار)} \quad (۳)$$

$$U \text{ (انرژی داخلی)} \quad (۲)$$

$$H \text{ (آنتالپی)} \quad (۱)$$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

(کنکور ۷۱)

۹- کدام یک از عبارات‌های زیر معرف فشار داخلی است؟

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_H \quad (۴)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad (۳)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (۲)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (۱)$$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

(کنکور ۷۷)

۱۰- ضریب تراکم‌پذیری همدمای یک گاز ایده‌آل برابر است با:

$$\frac{P}{V} \quad (۴)$$

$$\frac{R}{V} \quad (۳)$$

$$\frac{R}{P} \quad (۲)$$

$$\frac{1}{P} \quad (۱)$$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$K = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \bar{V} = \frac{nRT}{P} \text{ معادله گاز ایده‌آل}$$

$$K = \frac{-1}{V} \frac{-nRT}{P^2} = \frac{1}{P}$$

فصل چهارم

قانون دوم ترمودینامیک

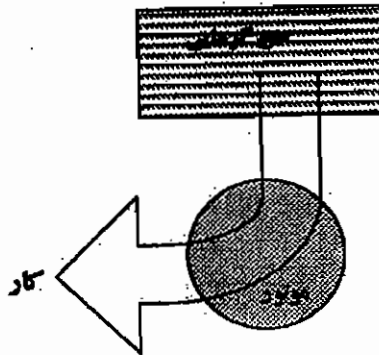
هدف این فصل بیان منشا خود به خودی انجام شدن تغییرات فیزیکی و شیمیایی است. با شرح دو فرآیند ساده نشان می‌دهیم که می‌توان خاصیتی، چون آنتروپی را تعریف و اندازه‌گیری نموده و با استفاده از آن تغییرات خود به خودی را به طور کمی مورد بحث قرار داد. در این فصل یک خاصیت ترمودینامیکی کمکی و اصلی به نام انرژی گیبس نیز معرفی می‌شود. با معرفی انرژی آزاد گیبس می‌توان خود به خود بودن فرآیند را فقط بر اساس خواص سیستم بیان کرد. انرژی آزاد گیبس ما را در پیش‌بینی ماکزیمم مقدار کار غیر انبساطی یک فرآیند قادر می‌سازد.

بعضی پدیده‌ها به طور خود به خودی انجام می‌شوند، در حالی که بعضی دیگر غیر خود به خودی هستند. یک گاز به طور خود به خودی تمام حجم ظرف را اشغال می‌کند.

بعضی ویژگی‌های جهان جهت خود به خودی پدیده را تعیین می‌کنند یعنی جهتی که برای انجام آن نیاز به صرف کار نیست. می‌توان گاز را در حجم کمتری محبوس کرد، ولی این فرآیندها به طور خود به خودی انجام نمی‌شوند و انجام شدن آن‌ها با صرف کار میسر است. فرآیندهای خود به خودی و غیر خود به خودی دو دسته از فرآیندهایی هستند که با قانون دوم ترمودینامیک متمایز می‌شوند. این قانون با بیان‌های متعدد، ولی معادل یکدیگر بیان می‌شود، بیان زیر بیان کلون است:

امکان ندارد فرآیندی را یافت که تنها نتیجه آن گرفتن گرما از یک منبع و تبدیل تمام آن به کار باشد.

به عنوان مثال تاکنون موتوری مانند شکل (۴ - ۱) که تمام گرمای دریافتی از یک منبع داغ را به کار تبدیل کند ساخته نشده است. تمام موتورهای موجود از دو منبع گرم و سرد تشکیل شده‌اند که مقدار از گرمای وارد شده به موتور بدون تبدیل شدن به کار وارد منبع سرد می‌شود.



۴-۱ - بیان کلونین از قانون دوم امکان انجام این فرآیند را رد می‌کند. در این فرآیند گرما فقط تبدیل به کار شده است و اتفاق دیگری روی نداده است این فرآیند در تقابل با قانون اول نیست چون انرژی کل ثابت می‌ماند.

موقعی که یک فرآیند روی می‌دهد، انرژی کل سیستم ثابت می‌ماند، اما به صورت‌های مختلف پراکنده می‌شود، بنابراین آیا امکان دارد که جهت فرآیند به توزیع انرژی مرتبط باشد؟
خواهیم دید که این ایده کلید حل معما است و تغییرات خود به خودی با پخش انرژی به صورت نامنظم‌تر همراه است.
انرژی براساس قانون اول در هر فرآیندی ثابت می‌ماند و نمی‌توانیم براساس این قانون بگوییم هر چیزی به سمت انرژی کمتر می‌رود، چون انرژی کل سیستم منزوی ثابت است.
حال به نظر می‌رسد که کلید تشخیص تغییر خود به خودی را یافته‌ایم: جهتی را باید جستجو کنیم که طی آن انرژی کل سیستم منزوی به صورت بی‌نظم‌تر پخش شود.

آنتروپی

قانون اول ترمودینامیک به معرفی انرژی داخلی، U منجر شد. انرژی داخلی یک تابع حالت است که بر مبنای آن مجاز بودن یک تغییر ارزیابی می‌شود. فقط تغییراتی مجاز است که انرژی داخلی کل سیستم منزوی ثابت بماند. قانون دوم ترمودینامیک که ملاک خود به خودی بودن یک تغییر را تعیین می‌کند با تابع حالت دیگر بیان می‌شود. این تابع حالت آنتروپی است که با S نشان داده می‌شود. ملاحظه خواهیم کرد که بر مبنای آنتروپی پیش‌بینی می‌کنیم که آیا رسیدن از یک حالت به حالت دیگر با یک تغییر خود به خودی امکان‌پذیر است یا نه؟

قانون دوم ترمودینامیک بر حسب آنتروپی چنین بیان می‌شود:

آنتروپی یک سیستم منزوی طی یک تغییر خود به خودی افزایش می‌یابد.

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0$$

(۱)

که S_{tot} مجموع آنتروپی سیستم و محیط است.

تعریف ترمودینامیکی آنتروپی

تعریف ترمودینامیکی آنتروپی بر این پایه استوار است که تغییری که در آن انرژی به صورت بی‌نظم پخش می‌شود به مقدار انرژی منتقل شده به صورت گرما و دمای آن بستگی دارد.
کار که باعث تشدید حرکت همسوی اتم‌های محیط می‌شود، میزان بی‌نظمی را تغییر نداده و در نتیجه باعث تغییر آنتروپی نیز نمی‌شود.

تعریف ترمودینامیکی آنتروپی براساس رابطه زیر است :

$$ds = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (۲)$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \quad (۳)$$

برای محاسبه اختلاف آنتروپی بین دو حالت یک سیستم، باید یک مسیر برگشت پذیر بین این دو حالت پیدا کرد و پس از تقسیم گرمای منتقل شده در هر مرحله از مسیر به دمایی که گرما طی آن انتقال پیدا کرده، بین دو حالت انتگرال گیری کرد.

مولکول‌های یک سیستم با دمای بالا هم از لحاظ موقعیت و هم از لحاظ اشغال سطوح انرژی انتقالی چرخشی و نوسانی بسیار بی‌نظم هستند. اضافه کردن یک مقدار جزئی انرژی یک بی‌نظمی اضافی جزئی را ایجاد می‌کند، بدانسان که عطسه در یک خیابان شلوغ به سختی شنیده می‌شود. در مقابل مولکول‌های یک سیستم با دمای کم دسترسی به سطوح انرژی کمی داشته و همان مقدار انرژی بی‌نظمی زیاد را ایجاد می‌کند، بدانسان که عطسه در یک کتابخانه بی‌سروصدا می‌تواند آرامش کتابخانه را مختل سازد. از این رو انتقال گرما به سیستمی با دمای کم، تغییر آنتروپی بیشتری را باعث می‌شود تا این که همان مقدار گرما به سیستمی با دمای بیشتر منتقل شود.

محاسبه تغییر آنتروپی انبساط همدمای یک گاز کامل

انبساط همدمای است بنابراین دما ثابت است، و از انتگرال معادله (۳) خارج می‌شود. گرمای جذب شده در یک انبساط همدمای برگشت پذیر کامل از $\Delta U=0, \Delta U=q+W$ قابل محاسبه است که نتیجه آن $q=-W$ و $q_{rev}=-W_{rev}$ برای فرآیند برگشت پذیر است.

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln \left[\frac{V_f}{V_i} \right]$$

$$\Delta S = nR \ln \left[\frac{V_f}{V_i} \right]$$

از تعریف معادله (۲) می‌توان در فرمول‌بندی رابطه‌ای برای تغییر آنتروپی محیط ΔS_{sur} استفاده کرد.

$$\Delta S = \frac{dq_{sur,rev}}{T_{sur}} = \frac{dq_{sur}}{T_{sur}} \quad (۴)$$

علاوه بر این چون دمای محیط ثابت است، بدون توجه به نوع چگونگی انجام فرآیند در سیستم، تغییر آنتروپی محیط با تقسیم گرمای منتقل شده بر دمایی که طی آن انتقال روی داده قابل محاسبه است. به عنوان مثال برای هر تغییر آدیاباتیکی، $q_{sur} = 0$ بنابراین :

$$\Delta S_{sur} = \frac{q_{sur}}{T_{sur}} \quad (۵)$$

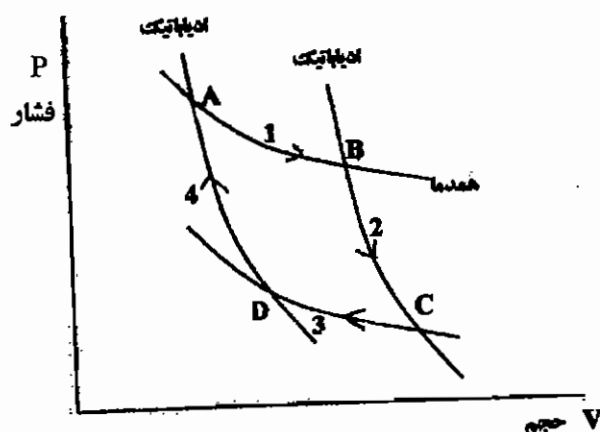
$$\Delta S_{sur} = 0 \quad (۶)$$

تابع حالت بودن آنتروپی

آنتروپی یک تابع حالت است. این امر تضمین کننده آن است که تفاوت بین آنتروپی حالت‌های ابتدایی و نهایی سیستم صرف‌نظر از مسیری که سیستم را از حالت ابتدایی به حالت نهایی می‌برد برابر است می‌توان نشان داد:

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad (7)$$

که علامت \oint نشان دهنده انتگرال‌گیری روی یک چرخه بسته است. این معادله با استفاده از چرخه کار نو نشان داده می‌شود. در شکل (۴ - ۲) را در نظر بگیرید.



۲-۴ - ساختار اساسی یک سیکل کار نو، مرحله ۱ انبساط همدمای برگشت پذیر در دمای T_h است. مرحله ۲ انبساط برگشت پذیر آدیاباتیکی است که طی آن دما از T_h به T_c کاهش می‌یابد و مرحله ۳ تراکم برگشت پذیر همدما در دمای T_c است. مرحله ۴ یک تراکم برگشت پذیر آدیاباتیکی است که سیستم را به حالت اولیه خود بر می‌گرداند.

۱- انبساط همدمای برگشت پذیر از A به B در T_h : تغییر آنتروپی برابر q_h/T_h است که q_h گرمای خارج شده از منبع داغ است. در این مرحله q_h مثبت است.

۲- انبساط آدیاباتیکی برگشت پذیر از B به C: گرمایی از سیستم خارج نمی‌شود بنابراین تغییر آنتروپی صفر است. در این انبساط دما از T_h به T_c می‌رسد. T_c دمای منبع سرد است.

۳- تراکم همدمای برگشت پذیر از C به D در T_c : گرما وارد منبع سرد می‌شود، تغییر آنتروپی سیستم برابر با q_c/T_c است. در این جا q_c منفی است.

۴- تراکم آدیاباتیکی برگشت پذیر از D به A: گرمایی سیستم را ترک نمی‌کند، بنابراین تغییر آنتروپی صفر است. دما از T_c به T_h افزایش می‌یابد. تغییر کل آنتروپی چرخه برابر است با:

$$\oint ds = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$

و می‌توان نشان داد:

$$\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c} \quad (8)$$

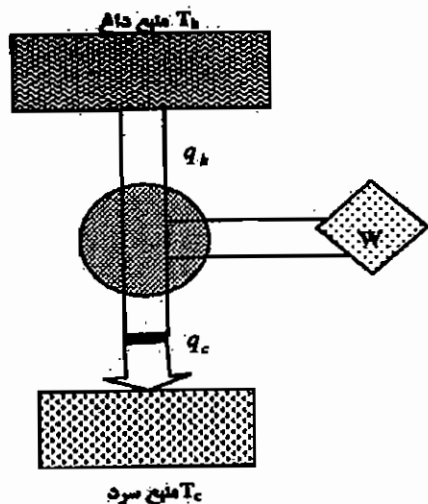
با جایگزینی این رابطه در معادله قبلی طرف راست معادله صفر می‌شود و این همان نکته‌ای است که به دنبال آن بودیم.

بازده ϵ یک موتور گرمایی را در نظر بگیرید:

$$\epsilon = \frac{\text{کار تولید شده}}{\text{گرمای جذب شده}} = \frac{|w|}{q_h} \quad (9)$$

کار تولید شده از موتور، اختلافات گرمای تولید شده از منبع داغ و گرمای وارد شده در مخزن سرد است:

$$\varepsilon = \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h} \quad (10)$$



۳-۴ - فرض کنید مقداری انرژی q_h (به عنوان مثال 20 KJ) وارد موتور گشته و q_c از موتور خارج (به عنوان مثال $q_c = -15 \text{ KJ}$) و به مخزن سرد وارد شده باشد. کار انجام شده موتور برابر با $q_c + q_h$ است. کارایی برابر با کار انجام گرفته تقسیم بر گرمای گرفته شده از مخزن گرم است.

در نتیجه برای یک موتور کارنو با استفاده از معادله ۸ خواهیم داشت :

$$\varepsilon_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (11)$$

از قانون دوم ترمودینامیک نتیجه می‌گیریم که تمام موتورهای برگشت پذیر که بین دو دمای سرد و گرم یکسان کار می‌کنند، صرف نظر از نحوه طراحی آن‌ها دارای کارایی یکسان هستند.

جهت کامل کردن بحث توجه کنید که هر نوع سیکل برگشت پذیری را می‌توان تقریباً به صورت مجموعه‌ای از چرخه‌های کارنو فرض کرد.

این تقریب با بی‌نهایت کوچک فرض کردن سیکل‌ها دقیق می‌شود. تغییر آنتروپی حول هر چرخه صفر است. بنابراین مجموع تغییرات آنتروپی برای تمام چرخه‌ها صفر است.

دمای ترمودینامیکی

فرض کنید که موتوری به طور برگشت‌پذیر بین یک منبع داغ با دمای T_h و یک منبع سرد با دمای T کار می‌کند.

$$T = (1 - \varepsilon) T_h \quad (12)$$

این عبارت کلون را قادر ساخت که مقیاس دمای ترمودینامیکی بر حسب کارایی موتور گرمایی را تعریف کند. صفر این مقیاس موقعی است که کارایی موتور کارنو برابر یک باشد.

نامساوی کلازیوس

سیستمی را در نظر بگیرید که با محیط خود در همان دما در تماس حرارتی و مکانیکی است، سیستم و محیط می‌توانند در تعادل مکانیکی نباشند.

هر تغییر حالتی در تغییر آنتروپی سیستم ds با تغییر آنتروپی محیط ds_{sur} همراه است. از آنجایی که فرآیند ممکن است برگشت‌ناپذیر باشد آنتروپی کل با انجام فرآیند در سیستم افزایش می‌یابد. بنابراین می‌توانیم بنویسیم:

$$ds + ds_{sur} \geq 0 \quad \text{یا} \quad ds \geq -ds_{sur}$$

تساوی برای مواردی است که فرآیند برگشت پذیر باشد. از معادله (۵) نتیجه می‌شود که $ds_{sur} = \frac{-dq}{T}$ است، که dq گرمای مبادله شده سیستم در حین فرآیند است. بنابراین برای هر تغییر خواهیم داشت:

$$ds \geq \frac{dq}{T} \quad (۱۳)$$

$$\oint ds = \oint \frac{dq}{T} \Rightarrow \oint \frac{dq}{T} \leq 0$$

با انتگرال‌گیری از طرفین نامساوی:

این رابطه نامساوی کلازیوس است.

فرض کنید سیستم از محیط خود منزوی است، بنابراین $dq=0$ است و بر مبنای نامساوی کلازیوس داریم:

$$ds \geq 0 \quad (۱۴)$$

تغییر آنتروپی در دمای تبدیل

سیستم و محیط را در دمای تبدیل نرمال T_{trs} در نظر بگیرید. در دمای تبدیل هر گونه انتقال گرمایی بین دو فاز سیستم، برگشت‌پذیر است. چون دو فاز سیستم در تعادل هستند و چون در فشار ثابت $q = \Delta H_{trs}$ است، تغییر آنتروپی مولی سیستم برابر است با:

$$\Delta S_{trs} = \frac{\Delta H_{trs}}{T_{trs}} \quad (۱۵)$$

در جداول ترمودینامیکی آنتروپی استاندارد تبخیر چند مایع در نقطه جوش آن‌ها آورده شده است. اگر ملاحظه کنید، خواهید دید که برای مایعات نسبتاً متنوعی، آنتروپی تبخیر استاندارد تقریباً یکسان است. این مشاهده تجربی به قاعده تروتون موسوم است.

$$\Delta S_{vap}^0 = \Delta H_{vap}^0 / T \approx 85 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

انحراف شدید برخی مایعات از قاعده تروتون به دلیل وجود یک نظم جزیی در آن مایع است. در چنین مواردی تغییر بی‌نظمی بزرگ‌تری بر اثر تبخیر مایع روی می‌دهد تا این که مولکول‌ها در مایع به صورت نامنظم‌تری وجود داشته باشند. آب یکی از مواردی است که تغییر آنتروپی بزرگ آن ناشی از ساختار آن در فاز مایع به دلیل حضور پیوندهای هیدروژنی است.

آنتروپی تبخیر متان به طور غیر عادی پایین است. بخشی از آن به خاطر پایین بودن آنتروپی خود گاز است. در این شرایط آنتروپی N_2 برابر $192 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ است.

تغییر آنتروپی با تغییرات دما

از معادله (۳) می‌توان برای محاسبه آنتروپی یک سیستم در دمای T_f بر حسب آنتروپی آن در دمای T_i و گرمای اعمال شده برای تغییر دمای آن از T_i به T_f استفاده کرد.

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \quad (۱۶)$$

به خصوص علاقه‌مندیم که آنتروپی را وقتی که در فشار ثابت گرم می‌شود محاسبه کنیم.

براساس تعریف ظرفیت گرمایی خواهیم داشت:

$$dq_{rev} = C_p dT \quad (۱۷)$$

در نتیجه در فشار ثابت خواهیم داشت :

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_p dT}{T} \quad (18)$$

همین رابطه در حجم ثابت نیز به کار می‌رود. ولی C_p با C_v جایگزین می‌شود.

اندازه‌گیری آنتروپی

با اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی C_p در دماهای مختلف و محاسبه انتگرال داده شده در معادله (18) می‌توان آنتروپی سیستم در دمای T را به آنتروپی آن در دمای $T=0$ ربط داد. برای هر تبدیل فازی باید آنتروپی تبدیل $\left(\frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}\right)$ بین $T=0$ تا دمای مورد نظر اضافه شود. به عنوان مثال اگر ماده‌ای در T_f ذوب و در T_b بجوشد، آنتروپی آن در بالاتر از دمای جوش عبارت است :

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(S) dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(\ell) dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(g) dT}{T} \quad (19)$$

تمام کمیت‌ها به جز $S(0)$ با کالریمتری اندازه‌گیری می‌شوند.

محاسبه آنتروپی در دماهای کم

یک اشکال در اندازه‌گیری آنتروپی مشکل اندازه‌گیری ظرفیت‌های گرمایی نزدیک $T=0$ است. استدلال‌های نظری خوبی وجود دارد که بر مبنای آن در دمای پایین، ظرفیت گرمایی با T^3 متناسب است. این وابستگی دمایی اساس برون یابی دمای است. در این روش C_p تا کمترین دمای ممکن اندازه‌گیری می‌شود و داده‌ها با منحنی $C_p = aT^3$ که فرض می‌شود تا $T=0$ معتبر است، به دست می‌آید.

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{aT^3 dT}{T} = S(0) + a \int_0^T T^2 dT = S(0) + \frac{1}{3} aT^3$$

قانون سوم ترمودینامیک

تمام حرکت حرارتی در $T=0$ از بین رفته و تمام اتم‌ها یا یون‌های بلور کامل، آرایش منظم و یکنواختی پیدا می‌کنند. با نبودن بی‌نظمی و حرکت حرارتی در چنین موقعیتی آنتروپی صفر پیشنهاد می‌شود. این نتیجه با تفسیر مولکولی آنتروپی سازگاری دارد، چون اگر فقط یک راه برای آرایش مولکول‌ها وجود داشته باشد $S=0$ است.

قضیه گرمای نرنست

نتیجه‌گیری فوق که آنتروپی یک آرایش منظم از مولکول‌ها در $T=0$ برابر صفر است و با شواهد تجربی نیز سازگاری دارد، به قضیه گرمای نرنست موسوم است.

تغییر آنتروپی هر تبدیل فیزیکی یا شیمیایی با نزدیک شدن دما به صفر به سمت صفر میل می‌کند.

$$\Delta S \rightarrow 0 \quad T \rightarrow 0$$

از قضیه گرمای نرنست نتیجه می‌گیریم که اگر به آنتروپی عناصر در شکل بلوری کامل آن‌ها در $T=0$ به طور اختیاری مقدار صفر نسبت دهیم در این صورت تمام ترکیبات بلوری کامل هم در $T=0$ دارای آنتروپی صفر هستند، بنابراین می‌توان به تمام بلورهای کامل در $T=0$ آنتروپی صفر نسبت داد. این نتیجه‌گیری در قانون سوم ترمودینامیک خلاصه می‌شود :

اگر به آنتروپی هر عنصری در پایدارترین حالت در $T=0$ مقدار صفر نسبت داده شود در آن صورت هر ماده‌ای دارای آنتروپی مثبتی خواهد بود که در $T=0$ ممکن است به صفر برسد. کلیه مواد بلوری کامل از جمله ترکیبها در $T=0$ دارای آنتروپی صفر هستند. ذکر این نکته ضروری است که از قانون سوم این طور استنباط نمی‌شود که در $T=0$ آنتروپی برابر با صفر است، بلکه این گونه استنباط می‌شود که در این دما آنتروپی تمام مواد بلوری کامل، یکسان است. از نقطه نظر ترمودینامیکی انتخاب آنتروپی صفر در این شرایط از جهت سهولت کار است.

آنتروپی قانون سوم

از این به بعد از قرار داد $S(0)=0$ برای بلورهای کامل استفاده می‌کنیم آنتروپی گزارش شده، بر این اساس به آنتروپی قانون سوم موسوم است (اغلب فقط آنتروپی استاندارد گفته می‌شود).

آنتروپی استاندارد واکنش

آنتروپی استاندارد واکنش ΔS_r^0 مشابه با آنتالپی استاندارد واکنش به صورت تفاوت آنتروپی مولی محصولات خالص و مجزا از هم و واکنش دهنده‌های خالص و مجزا از هم تعریف می‌شود، موقعی که تمام مواد در حالت استاندارد خود در دمای مشخص شده باشند.

$$\Delta S_f^0 = \sum v_i S_{m,i}^0 + \sum v_i S_{m,i}^0 \quad (20)$$

واکنش دهنده‌ها محصولات

$$\Delta S_r^0 = \sum_J v_J . S_m^0(J) \quad (21)$$

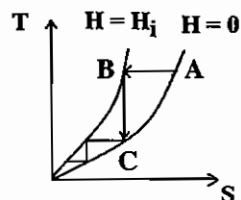
دستیابی به دماهای بسیار پایین

رکورد جهانی دمای پایین حدود 20 K است. گازها را می‌توان با انبساط ژول - تامسون در دمای پایین‌تر از دمای وارونگی آنها سرد کرد. به دماهای کمتر از 4K (نقطه جوش هلیوم)، با تبخیر هلیوم و پمپ کردن سریع هلیوم در لوله‌های با قطر زیاد می‌توان رسید و با این روش تا دمای حدود 1K هم می‌توان رسید.

برای رسیدن به دماهای بسیار پایین از روشی که موسوم به مغناطیس زدایی آدیاباتیک است، استفاده می‌شود. در غیاب میدان مغناطیسی الکترون‌های جفت نشده یک ماده پارامغناطیس به طور تصادفی جهت‌گیری کرده‌اند، ولی در میدان مغناطیسی منظم شده و آنتروپی نمونه را کاهش می‌دهند.

نمونه در یک میدان مغناطیسی قوی قرار می‌گیرد، در حالی که با هلیوم احاطه شده است. این مرحله مغناطیس شدن به طور هم‌دما انجام می‌گیرد ($H=H_i$).

تماس حرارتی بین نمونه و محیط با خارج کردن گاز قطع می‌شود و میدان مغناطیسی به صفر می‌رسد ($H=0$). این مرحله آدیاباتیک و برگشت پذیر است، بنابراین حالت نمونه از B به C تغییر می‌کند در پایان این مرحله نمونه به حالت اولیه خود، یعنی A برگشته. با این تفاوت که دارای آنتروپی کمتری است. این آنتروپی کمتر در غیاب میدان مغناطیسی مربوط به دمای کمتر است. بنابراین مغناطیس‌زدایی آدیاباتیک نمونه را سرد کرده است.



تکنیک مغناطیس‌زدایی آدیاباتیک که برای رسیدن به دماهای پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد

تمرکز روی سیستم

آنتروپی یک مفهوم بنیادی برای بحث در مورد جهت تحولات طبیعی است، ولی برای استفاده از آن ناگزیریم که تغییرات آن را هم برای سیستم و هم برای محیط در نظر بگیریم.

ملاحظه کرده‌ایم که محاسبه تغییر آنتروپی محیط همیشه به آسانی امکان پذیر است $\left(\Delta s_{\text{surr}} = \frac{-q_{\text{sys}}}{T_{\text{surr}}} \right)$. اکنون می‌خواهیم نشان دهیم که با ابداع یک روش ساده می‌توان سهم محیط را به طور خودکار منظور کرد. با این کار توجه خود را به سیستم معطوف کرده که بحث‌های مورد نظر را ساده‌تر می‌سازد.

سیستمی را در نظر بگیرید که با محیط خود در دمای T در تعادل حرارتی است. موقعی که تغییری در سیستم با انتقال انرژی گرمایی بین سیستم و محیط روی می‌دهد، نامساوی کلازیوس به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$ds - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (22)$$

از دو روش می‌توان این نامساوی را بسط داد که بستگی به شرایطی که فرآیند در آن روی می‌دهد، دارد.

نخست انتقال گرما را در حجم ثابت در نظر بگیرید. در غیاب کار غیر انبساطی، $dq_v = dU$ بوده و خواهیم داشت:

$$ds - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad (23)$$

اگر گرما در فشار ثابت مبادله شود و کاری جز کار انبساطی نداشته باشیم می‌توانیم $dq_p = dH$ را بنویسیم و چنین نتیجه بگیریم:

$$Tds \geq dH \quad (\text{فشار ثابت، فقط کار انبساطی}) \quad (24)$$

نظر به این که معادلات (۲۳) ، (۲۴) به ترتیب به شکل $dH - Tds \leq 0$ ، $dU - Tds \leq 0$ هستند می‌توانیم با معرفی دو کمیت ترمودینامیکی دیگر این نتایج را به شکل ساده‌تری بیان کنیم. اول انرژی آزاد هلمهولتز A ، که چنین تعریف می‌شود:

$$A = U - TS \quad (25)$$

دیگری انرژی آزاد گیبس است:

$$G = H - TS \quad (26)$$

موقعی که در دمای ثابت حالت سیستم تغییر کند، دو تابع فوق چنین تغییر می‌کنند.

$$dA = dU - Tds \quad , \quad dG = dH - Tds \quad (27)$$

با معرفی این معادلات معیارهای تغییر خود به خودی (با استفاده از معادلات (۲۳) و (۲۴) عبارتند از:

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad , \quad dG_{T,P} \leq 0 \quad (28)$$

اگر تغییر خود به خودی در سیستمی در دما و حجم ثابت روی دهد، $dA_{T,V} \leq 0$ است. یعنی اگر در چنین فرآیندی تابع هلمهولتز کاهش یابد فرآیند به طور خود به خودی انجام می‌شود.

ملاک تعادل موقعی که فرآیند تمایلی جهت پیشروی در جهت جلو یا جهت عکس نداشته باشد بدین سان است:

$$dA_{T,P} = 0 \quad (29)$$

معلوم شده است که A مهمتر از آن است که فقط ملاکی برای خود به خودی بودن فرآیندها تلقی شود. تغییر انرژی هلمهولتز برابر با ماکزیمم کار فرآیند است:

$$dW_{\max} = dA \quad (30)$$

در نتیجه A را بعضی مواقع تابع کار ماکزیمم یا تابع کار می‌نامند و عبارتست از ماکزیمم کار فشار - حجمی که سیستم می‌تواند انجام دهد موقعی که یک تغییر همدمای ماکروسکوپی در سیستم روی دهد. از معادله (۳۰) خواهیم داشت:

$$W_{\max} = \Delta A \quad (31)$$

انرژی گیبس متداول‌تر از انرژی هلمهولتز در شیمی است، چون حداقل در شیمی آزمایشگاهی معمولاً بیشتر به تحولاتی علاقه داریم که در فشار ثابت به جای حجم ثابت انجام می‌شود. از ملاک $dG_{T,P} \leq 0$ در شیمی به این نحو استفاده می‌شود که در دما و فشار ثابت، واکنش‌های شیمیایی در جهتی به طور خود به خودی می‌روند که انرژی گیبس آن‌ها کاهش می‌یابد.

در دما و فشار ثابت ماکزیمم کار غیر انبساطی w_e ، (e نشان دهنده extra) از تغییر در انرژی گیبس به دست می‌آید.

$$dw_{e,\max} = dG \quad (32)$$

عبارت مشابه برای تغییر قابل اندازه‌گیری در ΔG می‌تواند به دست آید که برابر ماکزیمم کار غیر فشار - حجمی است که سیستم در طی فرآیند می‌تواند انجام دهد.

$$w_{e,\max} = \Delta G \quad (33)$$

این عبارت در بسیاری از موارد خصوصاً در تعیین مقدار کار الکتریکی حاصل از پیل‌های سوختی و پیل‌های الکتروشیمیایی مفید است. از ادغام آنتالپی و آنتروپی استاندارد واکنش می‌توان انرژی گیبس واکنش، ΔG_r^0 را به دست آورد:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \quad (34)$$

انرژی گیبس استاندارد تشکیل یک ترکیب، انرژی گیبس واکنش استاندارد تشکیل آن ترکیب از عناصرش در حالت‌های مرجع و در حالت استاندارد آن‌هاست.

انرژی گیبس استاندارد تشکیل عناصر در حالت‌های مرجع آن‌ها صفر است، چون واکنش تشکیل آن‌ها مفهومی ندارد. مقادیر انرژی گیبس استاندارد واکنش از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Delta G_r^0 = \sum_J \nu_J \Delta G_f^0(J) \quad (35)$$

توجه شود که ν برای محصولات مثبت و برای واکنش‌گرها منفی است.

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

(کنکور ۷۴)

۱- در یک چرخه (cycle) طی یک فرآیند برگشت‌ناپذیر همواره:

- (۱) ΔU صفر و ΔS بزرگتر از صفر است.
 (۲) ΔU و ΔS صفر هستند.
 (۳) ΔU بزرگتر از صفر و ΔS صفر است.
 (۴) ΔU کوچک‌تر از صفر و ΔS بزرگ‌تر از صفر است.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

تمامی توابع حالت برای فرآیندهای چرخه‌ای برابر صفر است. چون سیستم در انتهای مسیر به حالت اولیه بازگشت می‌کند فقط تغییرات آنترپوی محیط و در نتیجه تغییرات آنترپوی جهان در یک فرآیند چرخه‌ای مخالف صفر خواهد بود و طبق قانون دوم ترمودینامیک $\Delta S_{univ} \geq 0$ است.

۲- وقتی گرمای dq از جسمی در دمای T_H به جسم دیگری در دمای T_C منتقل شود، ΔS این فرآیند در صورتی برابر صفر است که:

- (۱) $T_H = T_C$
 (۲) دو جسم به عنوان چشمه گرمایی باشند.
 (۳) گرما در فشار ثابت منتقل شود.
 (۴) دو جسم از محیط منزوی باشند.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

تنها وقتی گرما به صورت برگشت‌پذیر از یک جسم به جسم دیگر منتقل شود تغییرات آنترپوی برابر صفر می‌شود و تنها در گزینه ۱ به علت برابری دما گرما می‌تواند به صورت برگشت‌پذیر منتقل شود.

(کنکور ۷۵)

۳- چنانچه یک مول آب در فشار یک بار از دمای $25^\circ C$ به $35^\circ C$ گرم شود در این صورت:

- (۱) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ (۲) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (۳) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ (۴) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

سیستم گرم می‌شود پس آنتالپی آن افزایش یافته و $\Delta H > 0$ خواهد شد. ($dT > 0$) با توجه به افزایش دما، افزایش آنترپوی نیز داریم.

(کنکور ۷۵)

۴- در $298 K$ آنترپوی کدام گاز بیشتر است؟

- (۱) Ar (۲) F_2 (۳) He (۴) Ne

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

آنترپوی مجموع آنترپوی های انتقالی، ارتعاشی، چرخشی و الکترونی است. F_2 دارای آنترپوی چرخشی و ارتعاشی است، در حالی که سه گزینه دیگر فاقد این آنترپوی‌ها هستند.

(کنکور ۷۶)

۵- حداکثر بازدهی یک ماشین گرمایی برگشت‌پذیر که با بخار جیوه بین 380 و $50^\circ C$ کار می‌کند چقدر است؟

- (۱) 0.25 (۲) 0.51 (۳) 0.60 (۴) 0.87

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$e = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{274 + 50}{273 + 380} = 0.51$$

- ۶- به کدام علت تمام گرما به کار تبدیل نمی‌شود؟
 (۱) تغییرات انرژی گیبس (۲) تولید آنتروپی (۳) تولید انرژی (۴) کاهش انرژی داخلی
 (کنکور ۷۷)
- حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

- ۷- آنتروپی یک جسم بلوری کامل و خالص در صفر درجه سانتی‌گراد بر طبق قانون سوم ترمودینامیک همواره چگونه است؟
 (۱) صفر (۲) مخالف صفر (۳) منفی (۴) مثبت
 (کنکور ۷۷)
- حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
 بر طبق قانون سوم آنتروپی جسم بلوری کامل و خالص در صفر کلون برابر صفر است و بالاتر از آن مقداری مثبت است.

$$0C + 273 = 273K$$

- ۸- در گرم کردن یک گاز ایده‌ال :
 (۱) تغییر آنتروپی در فشار ثابت بیشتر از تغییر در حجم ثابت است.
 (۲) تغییر آنتروپی در فشار ثابت کمتر از تغییر در حجم ثابت است.
 (۳) تغییر آنتروپی در فشار ثابت برابر تغییر در حجم ثابت است.
 (۴) تغییر آنتروپی در فشار و حجم ثابت برابر صفر است.
 (کنکور ۷۸)
- حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

از آن جا که $C_P > C_V$ می‌باشد، تغییر آنتروپی در فشار ثابت بیشتر از تغییر در حجم ثابت است.

- ۹- آنتروپی محاسبه شده بعضی از مواد شیمیایی در شرایط معمولی با آنتروپی محاسبه شده از قانون سوم مطابقت ندارد، علت این است که:
 (کنکور ۷۸)

- (۱) آنتروپی این مواد در 0K برابر صفر است.
 (۲) آنتروپی این مواد در 0K صفر نیست.
 (۳) آنتروپی محاسبه شده از دقت کافی برخوردار نیست.
 (۴) در محدوده دمایی 0-298K حداقل یک فاز وجود دارد.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

بر اساس قانون سوم ترمودینامیک آنتروپی مواد در صفر کلون صفر اختیار می‌شود، این در حالی است که به علت پدیده‌هایی هم‌چون نقص در بلور آنتروپی واقعی برابر صفر نبوده و علت تفاوت خواهد بود.

- ۱۰- عبارت $\int_1^2 \frac{dq}{T}$ برابر مساحت زیر منحنی کدام یک از منحنی‌های زیر است؟
 (۱) S بر حسب q (۲) $\frac{1}{T}$ بر حسب q (۳) q بر حسب $\frac{1}{T}$ (۴) T بر حسب q
 (کنکور ۷۹)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\int \frac{dq}{T} = \int \frac{1}{T} \cdot dq \quad \text{منحنی } \frac{1}{T} \text{ بر حسب } q$$

۱۱- برای انبساط همدمای یک گاز کامل رابطه تغییر آنتروپی $\left(\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$ (کنکور ۷۹)

(۱) این رابطه را اصلاً در مورد گاز کامل نمی‌توان استفاده کرد.

(۲) فقط برای فرآیند برگشت‌ناپذیر صادق است

(۳) فقط برای فرآیند برگشت‌پذیر صادق است.

(۴) هم برای فرآیند برگشت‌پذیر و هم برگشت‌ناپذیر صادق است.

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

آنتروپی تابع حالت است و وابسته به مسیر نمی‌باشد.

۱۲- کدام یک از محدودیت‌های زیر اجازه نمی‌دهد که بتوان زمان را به عقب بازگردانید؟ (کنکور ۷۹)

(۱) انرژی (۲) آنتروپی (۳) آنتالپی (۴) کار

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۱۳- هر گاه یک گاز ایده‌ال با یک گاز ایده‌ال دیگر در فشار و دمای یکسان مخلوط گردد، بدون آن‌که واکنش شیمیایی صورت گیرد،

کدام یک از گزینه‌های زیر صحیح می‌باشد؟ (کنکور ۷۹)

(۱) $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$ (۲) $\Delta S > 0$, $\Delta G > 0$ (۳) $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$ (۴) $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum n_i \ln x_i \quad , \quad \Delta S_{\text{mix}} = -R \sum n_i \ln x_i$$

چون گازها خود به خود مخلوط شده‌اند، پس $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ و با توجه به رابطه فوق $\Delta S_{\text{mix}} > 0$.

۱۴- ظرفیت گرمایی جامدات غیرفلزی در حوالی صفر مطلق با دما، چه رابطه‌ای دارد؟ (کنکور ۸۱)

(۱) T^{-1} (۲) T (۳) $\frac{1}{T^3}$ (۴) T^3

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$C_P = aT^3$$

۱۵- یک مول آب در دمای T_1 را با یک مول آب در دمای T_2 به طور آدیاباتیک در فشار ثابت مخلوط می‌کنیم. تغییر آنتروپی برابر

است با: (C_P مستقل از دما فرض شود، آب در هر دو مورد به صورت مایع است) (کنکور ۸۲)

(۱) صفر (۲) $C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$ (۳) $2C_P \ln \frac{T_1 + T_2}{2}$ (۴) $2C_P \ln \left[\frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} \right]$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\Delta U = C_P (T_2 - T_f) + C_P (T_1 - T_f) = 0$$

T_f : دمای تعادل

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_2} + C_P \ln \frac{T_f}{T_1} = C_P \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2}$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = 2C_P \ln \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}}$$

۱۶- چنانچه گرمای ذوب یک مول یخ q باشد آن گاه برای تبدیل یک مول آب به یخ در 273.15 کلوین و 1 atm تغییر آنتروپی مطابق کدام گزینه است؟

(کنکور ۸۲)

$$(۱) \quad -\frac{q}{273.15} \quad (۲) \quad \frac{q}{273.15} \quad (۳) \quad \text{بزرگتر} \frac{q}{273.15} \quad (۴) \quad \text{کوچکتر از} \frac{q}{273.15}$$

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\Delta S = \frac{-q}{T} = \frac{-q}{273.15}$$

(کنکور ۸۲)

۱۷- کدام انتگرال چرخه‌ای غیر صفر است؟

$$(۱) \quad \oint (VdP - SdT) \quad (۲) \quad \oint (PdV - SdT) \quad (۳) \quad \oint (PdV + VdP) \quad (۴) \quad \oint (SdT - TdS)$$

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۸- در پدیده انجماد ΔS_{sys} چه مقداری دارد؟

(۱) همواره $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ می باشد.

(۲) همواره $\Delta S_{\text{sys}} < 0$ است.

(۳) اگر فرآیند برگشت پذیر باشد، $\Delta S_{\text{sys}} = 0$

(۴) اگر فرآیند برگشت ناپذیر باشد $\Delta S_{\text{sys}} > 0$

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

در پدیده انجماد گرما از دست می دهیم پس $dq_{\text{sys}} < 0$ ، تغییرات آنتروپی سیستم $ds_{\text{sys}} = \int \frac{dq}{T} < 0$ خواهد بود.

فصل پنجم

ادغام قوانین اول و دوم ترمودینامیک

پیش از این دیدیم که قانون اول ترمودینامیک را می‌توان چنین نوشت:

$$dU = dq + dw \quad (1)$$

برای یک تحول برگشت پذیر در یک سیستم بسته با ترکیب ثابت در غیاب کار غیر انبساطی (کار غیر $P-V$)،

$$dw_{rev} = -pdV \quad dq_{rev} = TdS$$

$$dU = TdS - pdV \quad (2)$$

ادغام دو قانون اول و قانون دوم را معادله اساسی خواهیم نامید.

این واقعیت که معادله اساسی، هم برای تغییر برگشت پذیر و هم برای تغییر برگشت ناپذیر به کار می‌رود در نظر اول گیج کننده به نظر می‌رسد. علت این امر آن است که فقط در مورد تغییر برگشت پذیر می‌توان TdS را با dq و $-PdV$ را با dw جایگزین کرد. اگر تغییر برگشت ناپذیر باشد، $Tds > dq$ (نامساوی کلازیوس) و $-PdV < dw$ بوده، ولی مشروط بر آن که ترکیب سیستم ثابت بماند، همچنان مجموعه آن‌ها برابر dU است.

خواص انرژی داخلی

می‌توانیم U را به صورت تابعی از سایر متغیرها مانند S ، P ، T یا V نیز در نظر بگیریم.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (3)$$

با مقایسه با رابطه (۲) برای سیستمی با ترکیب ثابت نتیجه می‌گیریم که:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = P \quad (4)$$

روابط ماکسول

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \quad \text{اگر کامل است } df = gdx + hdy \quad (5)$$

بنابراین چون می‌دانیم که $dU = TdS - PdV$ کامل است، باید شرط زیر برقرار باشد :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (6)$$

معادله‌ای که به دست آمد نمونه یک معادله یا رابطه ماکسول است.

در حقیقت با توجه به این که G ، H و A هر سه تابع حالت هستند می‌توان معادلات دیگر ماکسول را به دست آورد (مشابه قبل)

جدول 1-5 - روابط ماکسول	
$dU = TdS - PdV$	$\Rightarrow \left[\frac{\partial T}{\partial V}\right]_S = -\left[\frac{\partial P}{\partial S}\right]_V$
$dH = TdS + VdP$	$\Rightarrow \left[\frac{\partial T}{\partial P}\right]_S = \left[\frac{\partial V}{\partial S}\right]_P$
$dA = -SdT - PdV$	$\Rightarrow \left[\frac{\partial P}{\partial T}\right]_V = \left[\frac{\partial S}{\partial V}\right]_T$
$dG = -SdT + VdP$	$\Rightarrow \left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P = -\left[\frac{\partial S}{\partial P}\right]_T$

خواص تابع گیبس

برای سیستمی بدون کار غیر انبساطی در ترکیب ثابت :

$$dG = VdP - SdT \quad (7)$$

به کار گیری همان استدلالی که به معادله (۴) منجر شد برای دیفرانسیل کامل dG نیز به کار می‌رود و چنین نتیجه می‌دهد:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T}\right]_P = -S \quad \left[\frac{\partial G}{\partial P}\right]_T = V \quad (8)$$

این روابط نشان می‌دهد که چگونه انرژی گیبس با دما و فشار تغییر می‌کند. چون S مثبت است، نتیجه می‌شود که در فشار و ترکیب ثابت با افزایش دما G کاهش می‌یابد به علاوه این رابطه نشان می‌دهد که هر قدر آنتروپی سیستم بیشتر باشد کاهش G نیز شدیدتر است.

چون V مثبت است G هر سیستم در دما و ترکیب ثابت همواره با افزایش فشار زیاد می‌شود.

وابستگی دمایی انرژی آزاد گیبس

می‌توان با استفاده از $S = (H - G) / T$ آن را بر حسب آنتالپی نیز مطرح کرد :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G - H}{T} \quad (9)$$

به سادگی از آخرین معادله نتیجه می‌شود که :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (10)$$

این عبارت به معادله گیبس هلمهولتز موسوم است. این معادله نشان می‌دهد که اگر آنتالپی سیستم معلوم باشد وابستگی دمایی G/T نیز معلوم خواهد بود.

بیشترین استفاده معادله گیبس هلمهولتز در مورد تغییر حالت فیزیکی و واکنش‌های شیمیایی در فشار ثابت است. چون این معادله هم برای حالت نهایی G_F و هم برای حالت G_i به کار می‌رود، بنابراین برای تغییرات $\Delta G = G_F - G_i$ چنین خواهیم داشت :

$$\left[\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (11)$$

وابستگی انرژی آزاد گیبس به فشار

برای پیدا کردن انرژی آزاد گیبس در یک فشار بر حسب مقدار آن در فشار دیگر در دمای ثابت، با قرار دادن $dT = 0$ در معادله (7) و انتگرال گیری از معادله باقیمانده خواهیم داشت :

$$G(P_F) = G(P_i) + \int_{P_i}^{P_f} V dp \quad (12)$$

الف - در مورد معایعات و جامدات حجم با فشار به طور جزئی تغییر می‌کند، لذا در چنین مواردی V را می‌توان ثابت فرض کرده آن را از انتگرال بیرون آورد.

$$G_m(P_f) = G_m(P_i) + V_m(P_f - P_i) \quad (13)$$

ب - برای گاز کامل $V = \frac{nRT}{P}$ را در انتگرال قرار می‌دهیم در نتیجه خواهیم داشت :

$$G(P_f) = G(P_i) + nRT \int_{P_i}^{P_f} \frac{dp}{p} = G(P_i) + nRT \ln \left[\frac{P_f}{P_i} \right] \quad (14)$$

از این عبارت هم چنین نتیجه می‌شود که اگر $P_i = P^0$ فرض شود انرژی گیبس گاز کامل در فشار P نسبت به مقدار استاندارد آن برابر است با :

$$G(P) = G^0 + nRT \ln(P/P^0) \quad (15)$$

پتانسیل شیمیایی ماده خالص

پتانسیل شیمیایی μ یک ماده خالص چنین تعریف می‌شود:

$$\mu = \left[\frac{\partial G}{\partial n} \right]_{T,P} \quad (16)$$

برای یک ماده خالص انرژی گیبس $G = n \times G_m$

$$\mu = \left[\frac{\partial n G_m}{\partial n} \right]_{T,P} = G_m \quad (17)$$

یعنی پتانسیل شیمیایی یک ماده خالص همان انرژی گیبس مولی است. به عنوان مثال پتانسیل شیمیایی یک گاز کامل در فشار P با استفاده از معادله (۱۵) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left[\frac{P}{P^0} \right] \quad (18)$$

که μ پتانسیل شیمیایی استاندارد یا انرژی گیبس مولی گاز خالص در فشار 1 bar است.

گازهای حقیقی: فوگاسیته

برای به کارگیری معادله (۱۸) برای گاز حقیقی به جای فشار واقعی P از فشار موثر یا همان فوگاسیته f استفاده می‌شود.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{f}{P^0} \right) \quad (19)$$

لغت فوگاسیته از کلمه یونانی "Fleatness" گرفته شده که مفهوم آن "تمایل برای فرار" است. فوگاسیته همان واحد فشار را دارد.

حالت‌های استاندارد گازهای حقیقی

گاز کامل وقتی در حالت استاندارد خود است که فشارش P^0 باشد. فشار گاز کامل صرفاً از انرژی جنبشی مولکول‌ها ناشی می‌شود. حالت استاندارد گاز حقیقی حالت فرضی است که در آن حالت فشار گاز برابر با P^0 و گاز مانند گاز کامل رفتار می‌کند. مزیت این تعریف آن است که گاز حقیقی در حالت استاندارد همان خواص گاز کامل را دارد.

رابطه بین فوگاسیته و فشار

فوگاسیته را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$f = \phi p \quad (20)$$

ϕ ، ضریب فوگاسیته و بدون واحد است. ϕ در اصل به نوع گاز، فشار و دما بستگی دارد.

با معرفی ϕ در معادله (۱۹) خواهیم داشت:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) + RT \ln \phi \quad (21)$$

چون با نزدیک شدن فشار گاز به صفر رفتار تمام گازها کامل می‌شود ($f \rightarrow P$ یا $P \rightarrow 0$) نتیجه می‌گیریم هنگامی که $\phi \rightarrow 1$ به ازای $P \rightarrow 0$ ، ϕ می‌تواند با استفاده از رابطه زیر محاسبه شود:

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{z-1}{p} \right) dp \quad (22)$$

که فاکتور z فاکتور تراکم پذیری گاز است.

محاسبه فوگاسیته

تمرین: فرض کنید که بتوان از بر هم کنش‌های جاذبه بین ذرات گاز صرف نظر کرد. در این صورت عبارتی برای فوگاسیته گاز واندروالس بر حسب فشار به دست آورید.

اگر از a در معادله وان در والس صرف نظر کنید:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} \Rightarrow Z = 1 + \frac{bp}{RT}$$

بنابراین با استفاده از معادلات قبل می‌توان نوشت:

$$\int_0^P \left(\frac{z-1}{P} \right) dp = \int_0^P \left(\frac{b}{RT} \right) dp = \frac{bp}{RT}$$

$$f = P e^{bp/RT}$$

محاسبه کمیت‌ها و خواص ترمودینامیکی

هدف: هدف این است که قادر باشیم برای سیستم تعادلی، هر خاصیت ترمودینامیکی را بر حسب کمیت‌هایی که به سادگی اندازه‌گیری می‌شوند به دست آوریم. قدرت ترمودینامیک در این است که اجازه می‌دهد کمیت‌هایی که به راحتی می‌توانند اندازه‌گیری شوند برای این مقصود به کار روند. این کمیت‌ها عبارت اند از:

$$C_P(T,P) \quad \alpha(T,P) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \kappa(T,P) = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

اگر معادله حالت معلوم باشد α و κ می‌توانند از معادله حالت، $V(T,P)$ ، محاسبه شوند، پس حداقل اطلاعات مورد نیاز می‌توانند ظرفیت گرمایی و معادله حالت باشند که جایگزین α و κ در معادلات بالا شوند.

محاسبه تغییرات توابع حالت

حال می‌خواهیم برای یک فرآیند اختیاری و سیستم بسته ΔG ، ΔA ، ΔS ، ΔH ، ΔU را برای هر فرآیندی محاسبه نماییم.

دستورالعمل:

فرض کنید سیستم بسته‌ای (با ترکیب ثابت) طی مسیری که می‌تواند برگشت ناپذیر هم باشد از حالت (P_1, T_1) به حالت (P_2, T_2) برود. تغییر هر یک از توابع می‌تواند بر حسب تغییرات dP و dT نوشته شود برای مثال در مورد انرژی داخلی می‌توان نوشت:

$$U = U(T, P)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dp$$

حال باید به دنبال روشی باشیم که هر یک از مشتقات جزئی در بالا را بر حسب کمیت‌هایی کاهش دهیم تا به راحتی بتواند به صورت تجربی اندازه‌گیری شود مثل κ ، α و C_P یا معادل آن، معادله حالت و C_P . به چنین فرآیندی کاهش می‌گویند.

برای نیل به این هدف به معادلات گیبس و دو معادله ماکسول حاصل از A ، G و دو معادله ظرفیت گرمایی نیاز داریم.

$dU = TdS - PdV$	a_1	$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$	c_1	}	دو معادله ظرفیت گرمایی
$dH = TdS + VdP$	a_2	$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$	c_2		
$dA = -SdT - PdV$	a_3	$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$	b_1	}	دو معادله ماکسول
$dG = -SdT + VdP$	a_4	$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	b_2		

C_2 ، C_1 معادلات ظرفیت گرمایی، b_2 ، b_1 معادلات ماکسول و a_1 تا a_4 معادلات گیبس هستند. با استفاده از چهار مرحله به صورت زیر می‌توان هر یک از کمیت‌های مشتق جزئی را کاهش داد.

دستورالعمل :

۱- اگر مشتقات شامل هر یک از توابع U, H, A, G باشند، ابتدا آن‌ها را با استفاده از معادلات (۴) و (۶) فصل سوم به صورت آورده و به وسیله معادلات گیبس آن‌ها را حذف می‌کنیم.

مثال :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T}$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

طرفین رابطه را بر dP تقسیم کرده و شرط دمای ثابت را اعمای می‌کنیم.

۲- اگر مشتقات شامل آنترופی باشند، ابتدا آن را با استفاده از معادلات (۴) و (۶) فصل سوم به صورت آورده و اگر معادلات c و b آن را حذف کرد جایگزین می‌کنیم.

مثال : در کاهش رابطه $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$ ابتدا با استفاده از رابطه زنجیری اولر آن را به صورت آورده و سپس با استفاده از معادلات C_2, b_2 آنترופی را حذف می‌کنیم.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T} = \frac{C_P/T}{\left(-\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

تبصره: اگر هیچ یک از چهار معادله b و c آنترופی را حذف نکرد، صورت و مخرج را در $\frac{1}{dT}$ ضرب می‌کنیم و با استفاده از معادلات b و c آنترופی حذف می‌شود.

مثال : کاهش رابطه $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)$ با توجه به این که نمی‌توان با استفاده از معادلات b و C آنترופی را حذف کرد، ابتدا صورت و مخرج در $\frac{1}{dT}$ ضرب و سپس با استفاده از معادله C_2 آنترופی حذف می‌شود.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{C_P}{T}$$

۳- حال معادلات بر حسب C_p, P, T, V و C_v می‌باشند. C_p و C_v توسط رابطه زیر به هم مربوط می‌شوند:

$$C_v = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

۴- اگر داده‌های اولیه معادله حالت و C_p است، فرآیند کاهش به انتهای خود رسیده است، ولی اگر داده‌های اولیه C_p, α و κ هستند. حجم را به صورت آورده مشتقات بر حسب κ, α می‌توانند معرفی شوند.

مثال : با استفاده از رابطه زنجیری اولر V را به صورت آورده و عبارت‌ها بر حسب K, α معرفی شوند.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{\kappa}{\alpha}$$

مثال : محاسبه ΔH

اگر سیستمی طی یک فرآیند از حالت (T_1, P_1) به حالت (T_2, P_2) رود، مقدار ΔH را محاسبه کنید:

$$H(T, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dH = TdS + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

استفاده از معادله b_2

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -T\alpha V + V$$

$$\Delta H = \int_1^2 C_P dT + \int_1^2 (V - TV\alpha) dP$$

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

(کنکور ۷۴)

۱ - برای گاز ایده‌آل کدام عبارت مخالف صفر است؟

$$\left(\frac{\partial^2 C_P}{\partial P \partial V}\right)_T \quad (۴) \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial V}\right)_T \quad (۳) \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T \quad (۲) \quad \left(\frac{\partial^2 C_P}{\partial T^2}\right)_P \quad (۱)$$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{برای گاز ایده‌آل}$$

۲ - چنانچه K_p برای واکنش گازی $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ در دمای $450^\circ C$ برابر 4.28×10^{-5} باشد، انرژی گیبس استاندارد(کنکور ۸۴) این واکنش در این دما تقریباً چند کیلو کالری است؟ ($R = 1.99 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$)

$$14.5 \quad (۴) \quad 9.1 \quad (۳) \quad 7.2 \quad (۲) \quad 4.5 \quad (۱)$$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ = -1.99 \times 723 \ln 4.2 \times 10^{-5} = 14.5 \quad K \frac{\text{kCal}}{\text{mol}}$$

(کنکور ۷۶)

۳ - ضریب فوگاسیته گازی که از معادله حالت $P = \frac{RT + bP}{V}$ پیروی می‌کند، کدام است؟

$$\ln \frac{bP}{RT} \quad (۴) \quad \exp \frac{bP}{RT} \quad (۳) \quad \ln \frac{RT}{bP} \quad (۲) \quad \exp \frac{RT}{bP} \quad (۱)$$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P}\right) dP \Rightarrow \phi = \exp\left(\int \frac{Z-1}{P} dP\right)$$

$$P = \frac{RT + bP}{V} \Rightarrow Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{bP}{RT} \Rightarrow \frac{Z-1}{P} = \frac{b}{RT}$$

$$\phi = \exp \int \frac{b}{RT} dP = \exp \frac{bP}{RT}$$

(کنکور ۷۶)

۴ - کیفیت $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ برابر کدام عبارت زیر است؟

$$V(1 + \alpha T) \quad (۴) \quad V(1 - \alpha T) \quad (۳) \quad V - T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (۲) \quad V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \quad (۱)$$

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$dH = TdS + VdP \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V = -T\alpha V + V = V(1 - \alpha T)$$

۵ - کمیت $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ برای یک گاز واندروالس برابر کدام عبارت زیر است؟ (کنکور ۷۶)

(۱) $-RT(\bar{V}-b)$ (۲) $RT(\bar{V}-b)$ (۳) $-\frac{a}{\bar{V}^2}$ (۴) $\frac{a}{\bar{V}^2}$

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

معادله گاز اندروالس

$$dU = TdS - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \left[\frac{R}{\bar{V}-b} \right] - \frac{RT}{\bar{V}-b} + \frac{a}{\bar{V}^2} = \frac{a}{\bar{V}^2}$$

۶ - برای فرآیند همدمای گاز ایده آل کدام عبارت برابر است با صفر؟ (کنکور ۷۷)

(۱) $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ (۲) $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ (۳) $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ (۴) $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

بین توابع ذکر شده در گزینه ها، تنها H فقط تابع دما می باشد، در نتیجه تغییرات H نسبت به P در دمای ثابت صفر خواهد شد. دیگر توابع برای گاز ایده آل علاوه بر T به حجم و یا فشار نیز بستگی دارند.

۷ - کدام یک از روابط زیر با رابطه مقابل برابر است؟ (کنکور ۷۸)

(۱) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_H$ (۲) $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (۳) $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ (۴) $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

با توجه به معادلات ماکسول ۲:

۸ - اگر معادله حالت یک مول گاز حقیقی در شرایط موردنظر $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)V = RT$ باشد، آن گاه فاکتور تراکم پذیری، Z آن کدام

(کنکور ۷۹) است؟

(۱) $Z = 1 - \frac{a}{RTV}$ (۲) $Z = 1 - \frac{aP}{RT}$ (۳) $Z = 1 + \frac{aP}{(RT)^2}$ (۴) $Z = 1 + \frac{a}{(RT)^2 V}$

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$Z = \frac{PV}{RT} \Rightarrow PV + \frac{a}{V} = RT \text{ معادله}$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{1}{RT} \left(RT - \frac{a}{V} \right) = 1 - \frac{a}{RTV}$$

۹- با توجه به این که $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ، $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ است، $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ برابر است با: (کنکور ۷۹)

$$TV \frac{\alpha^2}{\beta} \quad (۲) \qquad \frac{\beta}{\alpha} \quad (۳) \qquad \frac{\alpha}{\beta} \quad (۴)$$

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{-\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha}{\beta}$$

۱۰- کدام یک از معادلات زیر متعلق به مجموعه قانون اول و دوم ترمودینامیک می باشد؟ (کنکور ۷۹)

$$dE = Sdq + dw \quad (۴) \qquad dE = TdS - PdV \quad (۳) \qquad dE = TdS - VdP \quad (۲) \qquad dE = SdT - PdV \quad (۱)$$

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$dE = dq + dw \qquad \text{قانون اول} \quad dq = TdS$$

$$\text{قانون دوم} \quad dw = -Pdv$$

$$\text{طبق قانون اول و دوم} \Rightarrow dE = TdS - PdV$$

۱۱- بر مبنای رابطه $P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ کدام گزینه صحیح است؟ (کنکور ۸۰)

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_V \quad (۲) \qquad \left(\frac{\partial C_P}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad (۱)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0 \quad (۴) \qquad \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (۳)$$

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

گزینه ۲ و ۳ غلط است، زیرا در یک سمت مشتق اول و در سمت دیگر مشتق دوم را داریم.

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}$$

$$0 = T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \Rightarrow T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \right)_T$$

۱۲- برای گازی که از معادله حالت $P(V-b)=RT$ پیروی می‌کند، ضریب فوگاسیته برابر است با: (کنکور ۸۰)

$$1 \quad (1) \quad \frac{Pb}{RT} \quad (2) \quad e^{-\frac{bP}{RT}} \quad (3) \quad \frac{Pb}{RT} \quad (4)$$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

به سوال ۳ رجوع فرمائید.

۱۳- رابطه $dU=TdS+dW$ در کدام مورد صحیح است؟ (کنکور ۸۱)

- (۱) تحت شرایط برگشت پذیر
(۲) تحت هر گونه شرایطی
(۳) فقط هنگام کار مکانیکی
(۴) فقط هنگام کار غیر مکانیکی

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

این رابطه ترکیب قانون اول و دوم ترمودینامیک است و در شرایط برگشت پذیر صادق است.

۱۴- کدام معادله ترمودینامیکی با $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ معادل است؟ (کنکور ۸۱)

$$\beta = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$1 \quad (1) \quad P - T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \quad (2) \quad T \frac{\partial P}{\partial T} - P \quad (3) \quad \frac{\beta T}{\alpha} - P \quad (4) \quad P - \frac{\alpha T}{\beta}$$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

۱۵- تغییرات آنتروپی نسبت به حجم در دمای ثابت برابر کدام است؟ (کنکور ۸۱)

$$1 \quad (1) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \quad (2) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (3) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (4) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

طبق معادلات ماکسول داریم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

۱۶- تغییرات ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (C_P) نسبت به تغییرات فشار (P) یک گاز حقیقی در دمای ثابت برابر $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T$ است با: (کنکور ۸۲)

$$1 \quad (1) \quad \text{صفر} \quad (2) \quad -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (3) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (4) \quad \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \Leftrightarrow C_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right)_P = -T \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

۱۷- در یک فرآیند انبساط آدیاباتیکی برگشت پذیر برای سیستمی تک جزیی با قابلیت تنها کار فشار - حجم کدام گزینه صحیح است؟
(کنکور ۸۳)

$$W = -P\Delta V \quad (۴) \quad \Delta U = TS - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (۳) \quad \Delta G = \Delta H - S\Delta T \quad (۲) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (۱)$$

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$G = H - TS \rightarrow \Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$\text{فرآیند همدمای} \rightarrow T = \text{cte} \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\text{فرآیند آدیاباتیکی} \Delta S = \int \frac{dq}{T}, \text{ , } dq = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S = \text{cte} \Rightarrow \Delta G = \Delta H - S\Delta T$$

فصل هشتم

نمودار فازها

نمودار فاز، نقشه فشارها و دماهایی است که در آن هر فاز ماده، پایدارترین فاز آن است. در این فصل مواد خالص بررسی می‌شوند بنابراین تابع گیبس مولی همان پتانسیل شیمیایی آن بوده و لذا تغییر خود به خودی فرآیند در جهت کاهش پتانسیل شیمیایی است.

پایداری فازها

یک فاز ماده شکلی از آن است که از لحاظ ترکیب شیمیایی و حالت فیزیکی یکنواخت باشد. یک تبدیل فاز، تبدیل خود به خودی ماده در فشار و دمای مشخص از یک فاز به فاز دیگر است.

دمای تبدیل، دمایی است که در فشار مورد نظر، دو فاز، پتانسیل برابر دارند و در تعادل‌اند.

موقعی که تبدیل فاز را در نظر می‌گیریم بسیار مهم است که بین ترمودینامیک تبدیل فاز و سرعت آن تمایز قایل شویم. تبدیل فازی‌ای که از لحاظ ترمودینامیکی خود به خودی است ممکن است سرعت آن به قدری کم باشد که عملاً انجام نشود. به عنوان مثال گرافیت در دما و فشار عادی پتانسیل شیمیایی کمتری از الماس دارد، لذا از لحاظ ترمودینامیکی الماس تمایل دارد که به گرافیت تبدیل شود.

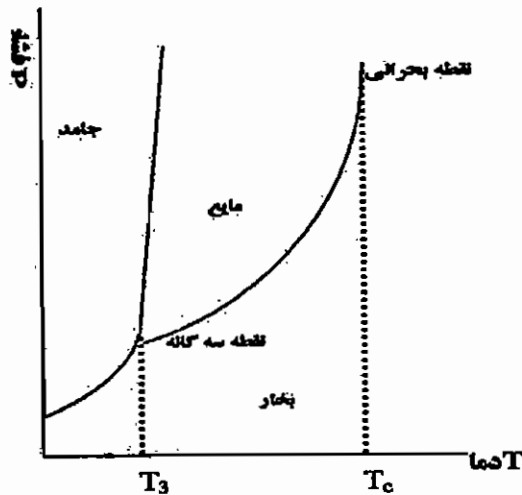
در دماهای بسیار بالا این فرآیند بسیار کند و غیر ممکن است. لازم به ذکر است سرعت رسیدن به تعادل یک مساله سینتیکی و خارج از قلمرو ترمودینامیک است.

فازهایی که به خاطر مانع سینتیکی از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدارند به فازهای شبه پایدار موسوم‌اند. الماس در شرایط عادی یک فاز شبه پایدار کربن به حساب می‌آید.

مرز فازی

نمودار فاز یک ماده مناطق فشار و دمایی را نشان می‌دهد که فازهای آن ماده از لحاظ ترمودینامیکی پایدارترین فاز در آن شرایط است. خطوطی که مناطق را از هم جدا می‌کنند، مرزهای فازی نامیده می‌شوند.

مایع خالص را در ظرف در بسته‌ای در نظر بگیرید. فشار بخار در حال تعادل با مایع را فشار بخار آن ماده گویند. به طور مشابه مرز فازی جامد - بخار چگونگی تغییر فشار بخار تصعید جامد را با دما نشان می‌دهد. فشار بخار هر مایع با دما افزایش پیدا می‌کند.



۶ - ۱ - محدوده نوعی از دما و فشار که جامد، مایع یا گاز در آن محدوده پایدار است، یعنی کمترین پتانسیل شیمیایی را دارند نشان داده شده است. برای مثال فاز جامد در دماهای کم و فشار بالا پایدارترین فاز است. در پاراگراف‌های بعدی موقعیت دقیق بین فازها را مشخص می‌کنیم.

نقاط بحرانی و جوش

دمایی که فشار بخار مایع با فشار خارج برابر است را دمای جوش در آن فشار می‌نامند. در حالت خاصی که فشار خارجی 1 atm باشد دمای جوش را دمای جوش نرمال T_b می‌نامند.

توجه: موقعی که مایع در یک ظرف بسته‌ای گرم شود جوش اتفاق نخواهد افتاد. به جای آن فشار بخار و در نتیجه چگالی بخار با بالا رفتن دما به طور پیوسته افزایش می‌یابد و به طور هم‌زمان، چگالی مایع در اثر انبساط به طور جزئی کاهش می‌یابد. لحظه‌ای فرا می‌رسد که چگالی بخار با مایع برابر می‌شود و سطح بین دو فاز محو می‌شود. دمایی که سطح بین این دو فاز محو می‌شود دمای بحرانی ماده T_c می‌نامند.

فشار بخار در دمای بحرانی P_c نام دارد. در این دما و بالاتر از آن یک فاز همگن تمام ظرف را اشغال می‌کند که سیال فوق بحرانی نام دارد و دیگر هیچ سطح مشترکی هم وجود ندارد.

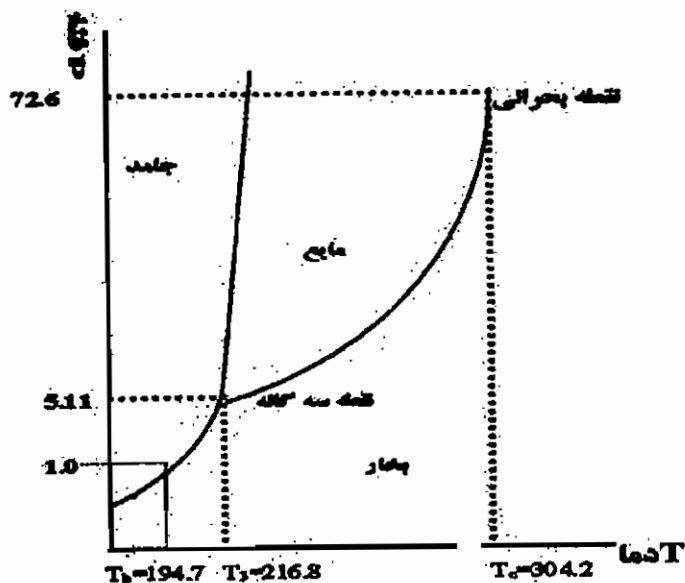
دمایی که در فشار خاصی فازهای مایع و جامد در تعادل قرار گیرند نقطه ذوب نامیده می‌شود. دمای ذوب ماده با دمای انجماد آن یکسان است. اگر انجماد در فشار 1 atm باشد، نقطه انجماد را نقطه انجماد نرمال T_f گویند.

تحت شرایط خاصی هر سه فاز (جامد، مایع و بخار) به طور هم‌زمان با هم در تعادل قرار می‌گیرند. این شرایط نقطه سه گانه را نشان می‌دهند که از تقاطع سه مرز فازی مشخص می‌شود. دمای نقطه سه گانه را با T_{tr} نمایش می‌دهند.

دو نمودار فازی نوعی

نمودارهای دی اکسید کربن

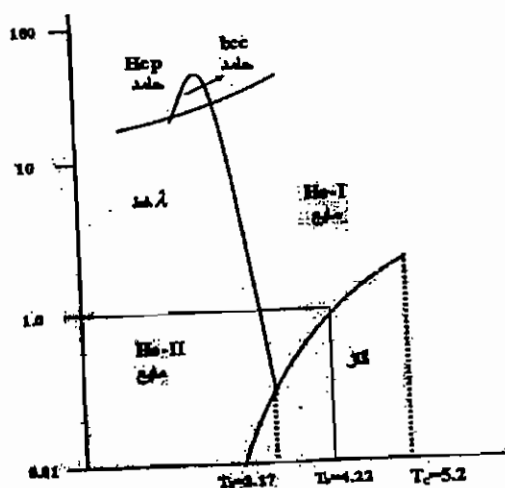
ویژگی قابل توجه در این نمودار شیب مرز جامد مایع است. همچنین دقت کنید که نقطه سه گانه در این نمودار بالاتر از 1 atm قرار دارد، بنابراین در فشار جو معمولی در هیچ دمایی فاز مایع نمی تواند وجود داشته باشد و جامد آن در ظرف در باز تصعید می شود.



۲-۶ - نمودار فازی تجربی دی اکسید کربن. دقت کنید که چون نقطه سه گانه بالاتر از فشار اتمسفر قرار دارد دی اکسید کربن در شرایط معمولی نمی تواند به صورت مایع باشد.

نمودار فازی هلیوم:

فازهای جامد و گاز هرگز به تعادل نمی رسند. این امر به دلیل کوچک بودن بیش از حد هلیوم است که حتی در دماهای بسیار پایین هم با دامنه ارتعاشی بسیار بزرگی که دارد موجب از هم پاشیدگی جامد می شود. فقط با اعمال فشار می توان اتمهای هلیوم را به صورت جامد در کنار هم نگه داشت.



۲-۶ - نمودار فازی هلیوم. خط λ مشخص کننده شرایطی است که تحت آن شرایط دو فاز مایع در تعادل با یکدیگر قرار دارند. $He-II$ فاز ابر سیال است. bcc و hcp فازهای جامد متفاوتی هستند.

هلیوم خالص یک تبدیل فاز مایع - مایع در خط λ دارد. فاز مایع He-I یک مایع معمولی و فاز He-II مایع ابر سیال است.

پایداری فاز و تبدیل فاز

در تعادل، پتانسیل شیمیایی هر ماده در سراسر نمونه صرف نظر از تعداد فازهای موجود، یکسان است. موقعی که مایع و جامد در تعادل باشند:

$$dG=0 \rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

α و β معرف فازهای مایع و جامد هستند.

وابستگی دمایی پایداری فاز

$$\left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_P = -S_m$$

چون همیشه $S_m > 0$ است، لذا شیب μ نسبت به T منفی است. از این معادله استنباط می شود که پتانسیل شیمیایی ماده خالص با افزایش دما کاهش می یابد.

از آن جایی که $S_m(g) > S_m(l)$ است، شیب منحنی μ بر حسب دما برای گازها شدیدتر از شیب منحنی μ برای مایعات است. پس با بالا رفتن دما گازها نسبت به مایع پایداری بیشتری پیدا می کنند و در نهایت فاز غالب می شوند.

اثر فشار بر روی ذوب

اثر فشار بر روی دمای ذوب را می توان چنین بررسی کرد: تغییر پتانسیل شیمیایی با فشار از این قرار است:

$$\left[\frac{\partial \mu}{\partial P} \right]_T = V_m$$

در بسیاری از موارد $V_m(l) > V_m(s)$ است و از معادله اخیر استنباط می کنیم که افزایش فشار، پتانسیل شیمیایی مایع را بیشتر از جامد افزایش می دهد و برعکس برای آب که $V_m(s) > V_m(l)$ است، در نقطه ذوب کمتر افزایش می یابد. بنابراین غیر از آب اغلب افزایش فشار سبب تبدیل مایع به جامد می شود.

اثر فشار اعمال شده بر روی فشار بخار

رابطه کمی بین فشار بخار P ، موقعی که فشار ΔP اعمال شود و فشار بخار در غیاب هر گونه فشار اضافی، P^* ، عبارت است از:

$$P = P^* e^{V_m \Delta P / RT}$$

این رابطه نشان می دهد که چه طور با افزایش فشار اعمال شده بر روی فاز متراکم، فشار بخار بالا می رود.

شیب مرز فازی

معلوم شده که ساده ترین روش برای بررسی مرزهای فازی، بر حسب شیب آنهاست (یعنی $\frac{dP}{dT}$). تغییرات پتانسیل های شیمیایی دو

فاز باید برابر باشند و می توان $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$ را نوشت.

که در نتیجه:

$$-S_{\alpha,m} + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{trs}}{\Delta V_{trs}}$$

مرز جامد - مایع

ذوب با تغییر آنتالپی مولی، ΔH_{fus} ، همراه بوده و در دمای ثابت T روی می‌دهد. آنتروپی مولی ذوب در دمای T برابر با $\frac{\Delta H_{fus}}{T}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{T \Delta V_{fus}}$$

است و با جایگزینی در معادله بالا، معادله کلاپیرون به صورت زیر به دست می‌آید:

از جداسازی متغیرها و انتگرال‌گیری چنین به دست می‌آید:

$$P = P^* + \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln \left[\frac{T}{T^*} \right]$$

مرز مایع - بخار

آنتروپی مولی تبخیر در دمای T با $\frac{\Delta H_{vap}}{T}$ برابر است. بنابراین معادله کلاپیرون برای مرز مایع - بخار از این قرار است:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \Delta V_{vap}}$$

ΔV_{vap} بزرگ و مثبت می‌باشد. $\frac{dp}{dT}$ مثبت، ولی بسیار کوچک‌تر از مقدار آن برای مرز جامد - مایع است. چون عکس آن $\frac{dT}{dp}$ بزرگ

است از این رو دمای جوش نسبت به فشار بسیار حساس‌تر از دمای انجماد به فشار است.

می‌توان $\Delta V_{vap} \approx V_m(g)$ را نوشت، علاوه بر آن اگر گاز رفتار کامل داشته باشد، $V_m(g) = \frac{RT}{P}$ است. این دو تقریب معادله دقیق

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \left(\frac{RT}{P} \right)}$$

کلاپیرون را تبدیل به معادله مقابل می‌کنند:

$$\frac{d \ln p}{dT} = - \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}$$

که به معادله کلازیوس - کلاپیرون برای فشار بخار - مایع بر حسب دما تبدیل می‌شود.

هم‌چنین اگر آنتالپی تبخیر مستقل از دما فرض شود، معادله اخیر به صورت زیر انتگرال‌گیری می‌شود.

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

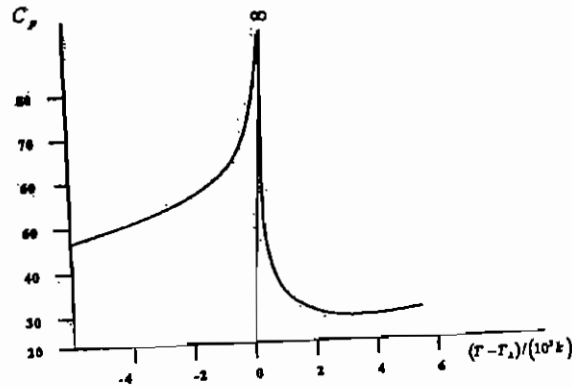
شکل انتگرالی معادله کلازیوس - کلاپیرون:

مرز جامد - بخار

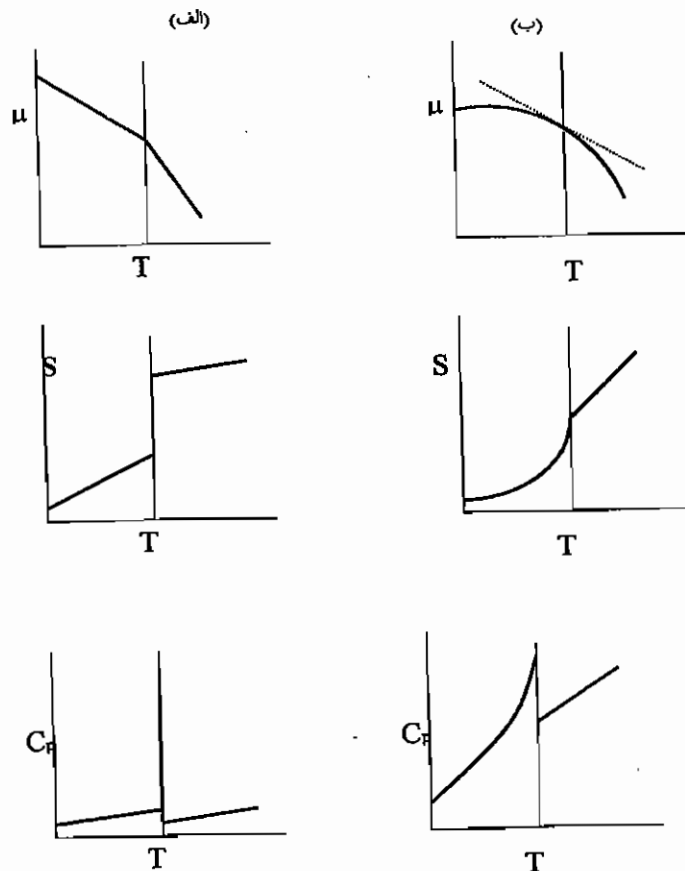
تنها تفاوت این مورد با مورد قبلی استفاده از آنتالپی تصعید ΔH_{sub} به جای آنتالپی تبخیر است.

تقسیم بندی ارنست برای تبدیل فاز

تبدیلی که مشتق اول μ نسبت به دما ناپیوسته است، به عنوان تبدیل فاز مرتبه اول تقسیم بندی می‌شود. براساس تقسیم بندی ارنست تبدیلی که مشتق μ نسبت به دما پیوسته اما مشتق دوم ناپیوسته است، یک تبدیل فاز مرتبه دوم است. تبدیل λ به تبدیل فازی اطلاق می‌شود که با وجود این که مرتبه اول نیست، ولی ظرفیت گرمایی در دمای تبدیل نامحدود است. منحنی ظرفیت گرمایی آن با حرف یونانی لاندا شباهت دارد.



۴-۶- منحنی λ برای هلیوم که در آن ظرفیت گرمایی به قدر نامحدودی در دمای تبدیل افزایش می‌یابد.



۵-۶- تغییرات خواص ترمودینامیکی توام با تبدیل فازی (الف) مرتبه اول و (ب) مرتبه دوم

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

۱ - وقتی لباس‌های مرطوب را در هوای سرد زیر صفر درجه سانتی‌گراد آویزان کنند، پس از مدتی مشاهده می‌شود که لباس‌ها خشک شده است چه فرآیندی اتفاق افتاده است؟
(کنکور ۷۵)

- (۱) تبخیر (۲) تصعید (۳) ذوب (۴) میعان

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

زیرا در دمای زیر صفر آب یخ می‌زند و عملیات تصعید به خشک شدن لباس منجر می‌گردد.

۲ - کاربرد معادله کلایزیوس - کلایرون در حوالی کدام دما با محدودیت مواجه می‌شود؟
(کنکور ۸۱)

- (۱) آزنوتروپ (۲) بحرانی (۳) جوش (۴) شبنم

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در اطراف دمای بحرانی به علت بالا بودن چگالی گاز، حالت ایده‌آل برقرار نمی‌باشد و هم‌چنین حجم مایع در مقابل گاز نیز قابل اغماض نمی‌باشد. با نزدیک شدن به نقطه بحرانی ΔH_{vap} به سمت صفر میل می‌کند در نتیجه نمی‌توان از تقریب‌ها در معادله کلایزیوس - کلایرون استفاده نمود.

۳ - تبدیل لاندا به چه نوع تبدیلی گفته می‌شود؟
(کنکور ۸۱)

- (۱) فازی مرتبه دوم (۲) فازی مرتبه اول
(۳) فازی مرتبه اول و دوم (۴) تبدیل یک عنصر به فرم رادیواکتیو

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

نزدیک‌ترین جواب گزینه ۱ است. تبدیل لاندا یک تبدیل فازی مرتبه بالاتر از ۱ است که به غیر از ظرفیت گرمایی تمام خصوصیات ترمودینامیکی آن با تبدیل فازی مرتبه ۲ مشترک می‌باشد.

۴ - چنانچه به یک کپسول شیشه‌ای بسته حاوی یک مایع و بخار آن حرارت داده شود، آن‌گاه چگالی مایع و چگالی بخار می‌یابد.
(کنکور ۸۳)

- (۱) افزایش، افزایش (۲) افزایش ، کاهش (۳) کاهش، افزایش (۴) کاهش، کاهش

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

با حرارت دادن از چگالی مایع کاسته و به چگالی بخار افزوده می‌شود، تا در نقطه بحرانی هر دو چگالی برابر هم خواهند شد.

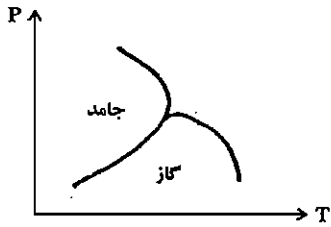
۵ - نقطه سه گانه در یک ترکیب خالص به چه عواملی بستگی دارد؟
(کنکور ۸۳)

- (۱) P (۲) T (۳) T , P (۴) مستقل از P و T

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

نقطه سه گانه یک نقطه واحد با مشخصات معین می‌باشد و مستقل از T و P است.

(کنکور ۷۸)



۶- دیاگرام فاز مقابل برای سیستم یک جزیی نمی تواند واقعیت داشته باشد؟ زیرا:

(۱) در سیستم یک جزیی نمی توانند سه فاز با هم در تعادل باشند.

(۲) ΔH مولی تبخیر نمی تواند منفی باشد.

(۳) فرآیند تصعید نمی تواند گرمازا باشد.

(۴) فرآیند ذوب با جذب گرما توام است.

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد. برای فرآیند تبخیر $\Delta V > 0$ و چون فرآیند تبخیر گرماگیر است، پس $\frac{dP}{dT} > 0$ خواهد شد. طبق معادله

کلاپیرون $\left(\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \right)$ نسبت $\frac{dP}{dT}$ باید مثبت گردد، اما در این دیاگرام این شیب منفی می باشد که با رابطه مغایرت دارد.

۷- در یک روز خشک و آفتابی درجه حرارت برابر $5^\circ C$ - و لایه یخ نازکی سطح زمین را پوشانیده است. اگر درجه حرارت ثابت بماند سرنوشته این لایه چه خواهد شد؟

(۱) تغییر نخواهد کرد. (۲) تصعید می شود. (۳) ذوب می شود. (۴) ضخیم تر می شود.

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد. با توجه به دیاگرام فازی آب می توان گفت در دمای $5^\circ C$ - فشار بخار یخ کمی غیر صفر است. بنابراین در این شرایط یخ بدون این که از حد فاصل مایع عبور کند به بخار تبدیل می شود.

(کنکور ۷۲)

۸- معادله کلازیوس - کلاپیرون نشان دهنده:

(۱) تغییرات فشار بخار نسبت به دما است.

(۲) تغییرات فشار نسبت به جزء مولی است.

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

(کنکور ۶۹)

۹- در رابطه $\frac{\Delta H_t}{T \Delta V_t}$ کمیت ΔV_t برای مرحله ذوب برابر است با:

(۱) جامد - H مایع $\Delta V_t = H$

(۲) جامد - V مایع $\Delta V_t = H$

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد. ΔV_t تغییرات حجم در حالت تغییر فاز می باشد.

۱۰- چنانچه نقطه سه گانه در دیاگرام فاز آب در 6 میلی متر جیوه باشد تحت چه شرایطی در زمستان برف بدون ذوب شدن ناپدید

(کنکور ۶۹)

می شود:

(۱) فشار بخار آب در هوا از 6 میلی متر جیوه کمتر باشد.

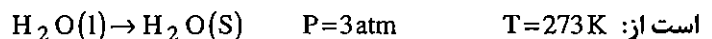
(۲) فشار بخار آب در هوا از 760 میلی متر جیوه کمتر باشد.

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

اگر فشار بخار آب در هوا از 6 میلی متر جیوه کمتر باشد، تعادل جامد - گاز وجود نخواهد داشت و برف تصعید می گردد.

۱۱- با توجه به این که دانسیته آب در دمای $0^\circ C$ (صفر) از دانسیته یخ در همین دما بزرگ تر است، ΔG فرآیند زیر عبارت

(کنکور ۷۰)



(۱) صفر (۲) منفی (۳) مثبت (۴) هیچ کدام

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

با افزایش فشار به علت کوچک بودن حجم مایع، سیستم تمایل به ذوب شدن دارد. پس ΔG فرآیند انجماد مثبت می گردد.

فصل هفتم

کمیت‌های مولی جزئی

این فصل را با مفهوم پتانسیل شیمیایی شروع می‌کنیم تا ببینیم که چطور دسته‌ای از خواص موسوم به کمیت‌های مولی جزئی ظاهر می‌شوند. سپس نشان می‌دهیم که چطور با استفاده از پتانسیل شیمیایی خواص فیزیکی محلول محاسبه و توصیف می‌شود.

کمیت‌های مولی جزئی

ساده‌ترین و ملموس‌ترین خاصیت مولی جزئی، حجم مولی جزئی است و آن، سهم حجم یک جزء از نمونه در حجم کل است.

(الف) حجم مولی جزئی

حجم عظیمی از آب خالص را در 25°C در نظر بگیرید. چنان‌چه یک مول H_2O دیگر به آن اضافه شود حجم آن 18cm^3 افزایش می‌یابد و می‌توان گزارش داد که حجم مولی آب خالص $18\text{cm}^3/\text{mol}$ است. اما اگر یک مول H_2O به حجم عظیمی از اتانول اضافه شود، حجم فقط 14cm^3 افزایش می‌یابد. علت افزایش متفاوت حجم در این دو مورد این است که در مورد آخر، مولکول‌های اتانول بسیار زیادی وجود دارند به طوری که هر مولکول آب را اتانول خالص احاطه می‌کند و فشردگی مولکول‌ها باعث می‌شود که مولکول‌های H_2O فقط به اندازه 14cm^3 حجم را افزایش دهند. کمیت $14\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ را حجم مولی جزئی آب در اتانول خالص می‌نامند. به طور کلی، حجم مولی جزئی ماده A در یک مخلوط به تغییر حجمی اطلاق می‌شود که در اثر افزایش یک مول A به حجم عظیمی از مخلوط ایجاد شود.

حجم مولی جزئی، شیب منحنی حجم کل بر حسب تغییر مقدار ماده J است، مشروط بر آن‌که فشار، دما و مقدار سایر اجزا ثابت بمانند.

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B}$$

اگر حجم‌های مولی جزئی دو جزء یک مخلوط را در ترکیب (و دمای) مورد نظر بدانیم، حجم کل مخلوط را می‌توانیم از رابطه زیر به‌دست آوریم.

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (1)$$

حجم‌های مولی جزئی (و به‌طور کلی کمیت‌های مولی جزئی) به چندین روش قابل اندازه‌گیری‌اند. در یکی از روش‌ها وابستگی حجم به ترکیب اندازه‌گیری می‌شود و حجم مشاهده شده برحسب مقدار ماده با به کارگیری یک نرم‌افزار مناسب بر روی تابع مناسبی وفق داده می‌شود. در هر غلظتی می‌توان شیب را به صورت زیر تعیین کرد. به عنوان مثال:

$$V = A + B n_A + C(n_A^2 - 1) \quad (2)$$

$$\bar{V}_A = \left[\frac{\partial V}{\partial n_A} \right]_{P,T,n_B} = B + 2C n_A \quad (3)$$

حجم مولی جزئی ترکیب سوم از بازآرایی معادله (۱) به صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$V_B = \frac{V - n_A \bar{V}_A}{n_B} = \frac{A - (n_A^2 + 1)C}{n_B} \quad (4)$$

(ب) انرژی گیبس مولی جزئی

مفهوم کمیت مولی جزئی را می‌توان به هر یک از توابع حالت مقداری تعمیم داد. موردی که قبلاً با آن مواجه بودیم، ولی با نام متفاوت دیگری، انرژی گیبس مولی جزئی بود که با نام پتانسیل شیمیایی معرفی شد.

$$\mu_j = \left[\frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{P,T,n'} \quad (5)$$

در این معادله منظور از n' ، $n_{i \neq j}$ است.

برای انرژی گیبس مخلوط دوتایی نتیجه می‌گیریم که:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (6)$$

انرژی گیبس در یک سیستم باز با ترکیب ثابت به ترکیب اجزاء، فشار و دما بستگی دارد. بنابراین معادله $dG = V dP - S dT$ به صورت زیر در می‌آید.

$$dG = V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (7)$$

این عبارت معادله اساسی ترمودینامیک شیمیایی است.

معادله (۷) در دما و فشار ثابت تبدیل می‌شود به:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (8)$$

ملاحظه کردیم که تحت چنین شرایطی $dG = dw_{e,max}$ است. لذا در دما و فشار ثابت:

$$dw_{e,max} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots \quad (9)$$

این کار غیر اتبساطی است که از تغییر ترکیب سیستم ناشی می‌شود.

(ج) جامعیت پتانسیل شیمیایی

اهمیت پتانسیل شیمیایی بیش از این است که صرفاً تغییر G با ترکیب را نشان دهد، چون:

$$G = U + PV - TS, \quad H = U + PV, \quad A = U - TS \quad (10)$$

نتیجه می‌گیریم که:

$$\mu_j = \left[\frac{\partial U}{\partial n_j} \right]_{S,V,n'} \Leftrightarrow dU = T dS - P dV + \sum_j \mu_j dn_j \quad (11)$$

$$\mu_j = \left[\frac{\partial H}{\partial n_j} \right]_{S,P,n'} \Leftrightarrow dH = T dS + V dP + \sum_j \mu_j dn_j \quad (12)$$

$$\mu_j = \left[\frac{\partial A}{\partial n_j} \right]_{T,V,n'} \quad \Leftarrow dA = -SdT - PdV + \sum_j \mu_j dn_j \quad (13)$$

بنابراین ملاحظه می‌کنیم که چطور μ تغییرات تمام خواص ترمودینامیکی مقداری، یعنی G, A, H, U را به ترکیب سیستم ربط می‌دهد. به خاطر همین ارتباط است که پتانسیل شیمیایی در شیمی چنین نقش کلیدی دارد.

(د) معادله گیبس - دوهم

در دما و فشار ثابت خواهیم داشت:

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (14)$$

این معادله، مورد خاصی از معادله گیبس - دوهم است:

$$\sum_j n_j dn_j = 0 \quad (15)$$

اهمیت معادله گیبس - دوهم در این است که پتانسیل شیمیایی یک جزء در مخلوط نمی‌تواند مستقل از پتانسیل شیمیایی سایر اجزای تغییر کند، این وابستگی در مخلوط دوتایی به نحوی است که اگر یکی از کمیت‌های مولی جزئی افزایش یابد، دیگری باید کاهش یابد:

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A \quad (16)$$

این نکته برای تمام کمیت‌های مولی جزئی صادق است.

انرژی گیبس اختلاط

فرض کنید مقدار مول دو گاز کامل در دو محفظه n_A و n_B باشد و هر دو گاز در دمای T و فشار P باشند.

انرژی گیبس اختلاط ΔG_{mix} عبارت خواهد بود از:

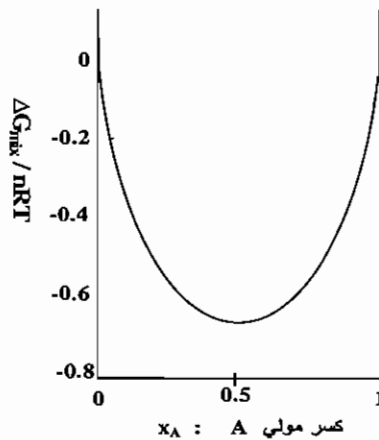
$$\Delta G_{mix} = n_A RT \ln \left[\frac{P_A}{P} \right] + n_B RT \ln \left[\frac{P_B}{P} \right] \quad (17)$$

در این جا می‌توانیم n_j را با $x_j n$ جایگزین کنیم و با استفاده از قانون دالتون برای هر جزء $x_j = \frac{P_j}{P}$ را می‌نویسیم، تا نتیجه زیر حاصل شود:

$$\Delta G_{mix} = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (18)$$

از آن جایی که که کسرهای مولی هرگز نمی‌توانند بزرگ‌تر از یک باشند، در نتیجه $\Delta G_{mix} < 0$ است. یعنی گازهای کامل به هر نسبتی به طور خود به خودی با یکدیگر مخلوط می‌شوند.

ملاحظه می‌کنید که ΔG_{mix} با دما نسبت مستقیم دارد لیکن مستقل از فشار است.



۷-۱- انرژی گیبس اختلاط دو گاز کامل

سایر توابع اختلاط ترمودینامیکی

از آن جایی که $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$ است، فوراً از معادله (۱۸) آنترپوی اختلاط گازها، ΔS_{mix} را چنین به دست می‌آوریم:

$$\Delta S_{\text{mix}} = - \left[\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial T} \right]_{p,n_A,n_B} = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (19)$$

چون $\ln x < 0$ است، نتیجه می‌گیریم که برای هر ترکیبی از سیستم $\Delta S_{\text{mix}} > 0$ است و سیستم نامنظم شده و در نتیجه آنترپوی افزایش می‌یابد.

آنتالپی اختلاط همدمما- همفشار (فشار ثابت)، ΔH_{mix} ، را برای دو گاز کامل می‌توان از $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (چون فرآیند همدماست) محاسبه کرد.

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad (20)$$

پتانسیل شیمیایی مایعات

الف: محلول ایده‌آل

از بالاوند * برای مشخص کردن مواد خالص استفاده می‌کنیم، لذا پتانسیل شیمیایی مایع خالص A را به صورت $\mu_A^*(l)$ نمایش می‌دهیم. چون فشار بخار مایع خالص P_A^* است، باتوجه به این که در تعادل، پتانسیل شیمیایی مایع با بخار برابر است:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(\text{Vap})$$

$$\mu_A^* = \mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{P_A^*}{P_A^0} \right) \quad (21)$$

اگر ماده دیگری هم در مایع وجود داشته باشد، پتانسیل شیمیایی A در مایع μ_A و فشار بخار آن P_A است. در این حالت:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \left[\frac{P_A}{P_A^0} \right] \quad (22)$$

آخرین مرحله ربط دادن نسبت فشارهای بخار به ترکیب مایع مورد نظر است. شیمیدان فرانسوی به نام رائول پس از یک سری بررسی‌های تجربی بر روی مخلوطی از مایعات با ساختارهای مولکولی مشابه (مانند بنزن و تولوئن) متوجه شد که نسبت $\frac{P_A}{P_A^0}$ با

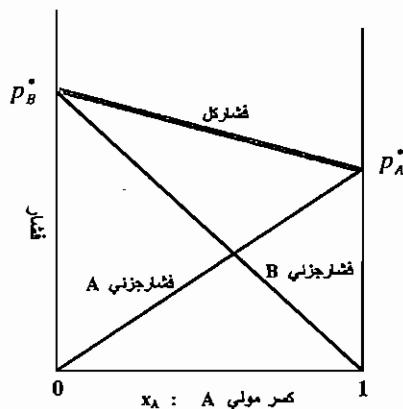
کسر مولی A در مایع متناسب است. این ارتباط که به قانون رائول موسوم است، چنین نوشته می‌شود:

$$P_A = x_A P_A^* \quad (۲۳)$$

نتیجه: پس در یک محلول رقیق ایده‌آل فشار بخار حلال از قانون راولی پیروی می‌کند.

این قانون در شکل (۲-۷) تشریح شده است. بعضی از مخلوط‌ها به خوبی از قانون راولی تبعیت می‌کنند، خصوصاً موقعی که اجزای ساختار مشابه داشته باشند. مخلوط‌هایی که در کل محدوده ترکیب، از A خالص گرفته تا B خالص، از این قانون تبعیت می‌کنند به محلول‌هایی ایده‌آل موسوم‌اند. اگر معادلات (۲۲) و (۲۱) از هم کم و با استفاده از معادله (۲۳) آنرا بازنویسی کنیم، داریم:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (۲۴)$$



۲-۷. فشار بخار کل و فشار بخار اجزای یک محلول دوتایی ایده‌آل با کسر مولی اجزاء متناسبند.

(ب) محلول رقیق - ایده‌آل

در یک محلول رقیق ایده‌آل فشار بخار یک جزء حل شونده در محلول رقیق از قانون هنری تبعیت می‌کند.

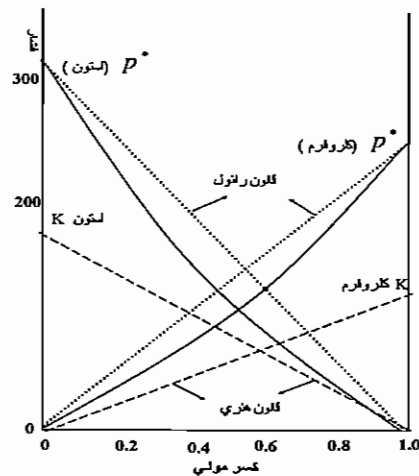
$$P_B = x_B K_B(T, P) \quad (۲۵)$$

$$K_B = P^0 \exp\left(\frac{\mu_l^0 - \mu_v^0}{RT}\right) \quad (۲۶)$$

x_B ، کسر مولی حل شونده و K_B ، ثابتی (با دیمانسیون فشار) است که با رسم مماس بر منحنی فشار بخار B بر حسب کسر مولی آن در نقطه $x_B = 0$ و محاسبه شیب آن تعیین می‌شود.

مخلوطی که در آن حل شونده از قانون هنری و حلال از قانون راولی تبعیت کند را محلول رقیق ایده‌آل می‌نامند.

در شکل (۲-۷) از خطوط قانون هنری، $K = 175 \text{ Torr}$ برای پروپان و $K = 165 \text{ Torr}$ برای تری کلرومتان به دست می‌آید.



۷-۳. فشار جزئی تجربی مخلوط کلروفرم و استون در شکل داده شده که مقدار K از برون یابی فشارهای بخار محلول رقیق به دست می آید.

انحلال گازها در مایعات

برای گازهای کم محلول در مایع غلظت گاز حل شده معمولاً به حد کافی کم است. به طوری که محلول تقریباً رقیق ایده آل است و قانون هنری صادق است.

$$x_{i,g} = K_i^{-1} P_i \quad (27)$$

کمیت‌های مولی جزئی محلول رقیق ایده آل

با استفاده از پتانسیل‌های شیمیایی اجزای می‌توان خواص مولی جزئی را محاسبه کرد.

حلال در محلول رقیق ایده آل

$$\bar{V}_A = V_{m,A}^* \quad (\text{حجم مولی خالص } A = \text{حجم مولی جزئی } A)$$

$$\bar{H}_A = H_{m,A}^* \quad (\text{آنتالپی مولی خالص } A = \text{آنتالپی مولی جزئی } A)$$

$$\bar{S}_A = S_{m,A}^* - R \ln x_A$$

حل شونده در محلول رقیق ایده آل

$$\bar{V}_i = \bar{V}_i^0 = \bar{V}_i^\infty \quad (\text{حجم مولی جزئی حالت استاندارد = حجم مولی جزئی حل شونده})$$

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^0 - R \ln x_i$$

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^0 = \bar{H}_i^\infty$$

توجه: ΔH_{mix} و ΔV_{mix} برای محلول رقیق ایده آل صفر نیستند و حالت استاندارد با حالت رقت بی‌نهایت در این محلول‌ها یکسان نیست، $\mu_i^\infty \neq \mu_i^0$.

خلاصه: خصوصیات ترمودینامیکی برای محلول‌های ایده‌آل و ایده‌آل رقیق به طور خلاصه در جدول زیر ارائه شده است.

محلول‌های ایده‌آل رقیق	محلول‌های ایده‌آل	کمیت ترمودینامیک
<p>حلال:</p> $\mu_A^0 = \mu_A^*$ $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_{A,\ell}$ <p>حل شونده:</p> $\mu_B^0 = \mu_B^0$ $\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_{B,\ell}$	<p>$i = A, B$ A و B حلال و حل شونده</p> $\mu_i^0 = \mu_i^*$ $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_{i,\ell}$	پتانسیل شیمیایی
<p>حلال: قانون راتول</p> $P_A = x_{A,\ell} P_A^*$ <p>حل شونده: قانون هنری</p> $P_B = x_{B,i} \cdot K_i(T, P)$ $P = P_A + P_B$ $P_i = x_{i,v} P \quad i = A, B$	<p>قانون راتول:</p> $P_i = x_{i,\ell} P_i^*$ <p>$i = A, B$ حلال و حل شونده</p> $P = P_A + P_B$ <p>قانون دالتون:</p> $P_i = x_{i,v} P$	فشار بخار
<p>حلال:</p> $\bar{V}_A = V_{m,A}^*$ $\bar{H}_A = H_{m,A}^*$ $\bar{S}_A = S_{m,A}^* - R \ln x_A$ <p>حل شونده:</p> $\bar{V}_i = \bar{V}_i^0 = \bar{V}_i^\infty$ $\bar{S}_i = \bar{S}_i^0 - RT \ln x_i$ $\bar{H}_i = \bar{H}_i^0 = \bar{H}_i^\infty$	$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum_i n_i \ln x_i$ $\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_i n_i \ln x_i$ $\Delta V_{\text{mix}} = 0$ $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ $\Delta U_{\text{mix}} = 0$	کمیت‌های ترمودینامیک

خواص محلول‌ها:

ترمودینامیک اختلاط مایعات را در این بخش بررسی می‌کنیم. مخلوط‌های ساده‌ای از مایعات تشکیل محلول ایده‌آل می‌دهند. دیدیم انرژی گیبس اختلاط دو مایع برای تشکیل محلول ایده‌آل دقیقاً همان طور حساب می‌شود که برای اختلاط دو گاز قبلاً محاسبه کردیم.

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (28)$$

که $n = n_A + n_B$ است. مانند مورد گازها، نتیجه می‌گیریم که آنتروپی اختلاط در مایع چنین است:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (29)$$

و آنتالپی اختلاط محلول ایده‌آل صفر است.

در گازهای کامل، اثر متقابل بین ذرات وجود ندارد. در محلول‌های ایده‌آل، اثرات متقابل وجود دارد، ولی متوسط آن برای نوع $A-B$ در مخلوط با متوسط آن با نوع‌های $A-A$ و $B-B$ در مایعات خالص برابر است.

محلول‌های غیر ایده‌آل

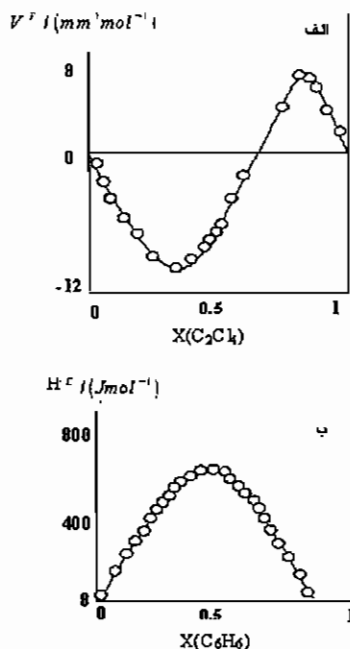
محلول‌های واقعی از ذراتی تشکیل شده‌اند که در آن برهمکنش‌های $A-A$ ، $B-B$ و $A-B$ همگی متفاوت‌اند. نه تنها به خاطر اختلاط مایعات آنتالپی تغییر می‌کند، بلکه یک تغییر آنتروپی اضافی هم ممکن است ایجاد شود.

اگر تغییر آنتالپی مثبت و بزرگ باشد یا چنانچه تغییر آنتروپی منفی و بسیار بزرگ باشد، در این صورت انرژی گیبس اختلاط می‌تواند مثبت باشد، در این حالت تفکیک دو مایع به صورت خود به خودی انجام گرفته و دو مایع امتزاج ناپذیرند. ممکن است مایعات تاحدی امتزاج‌پذیر باشند، بدین مفهوم که فقط در محدوده خاصی از ترکیب، اجزاء امتزاج‌پذیرند.

خواص ترمودینامیکی محلول‌های حقیقی را می‌توان برحسب توابع اضافی، X^E مطرح کرد. به عنوان مثال، آنتروپی اضافی، S^E ، چنین تعریف می‌شود.

$$S^E = \Delta S_{\text{mix}} - \Delta S_{\text{mix}}^{\text{ideal}} \quad (30)$$

که $\Delta S_{\text{mix}}^{\text{ideal}}$ در معادله (۲۹) داده شده است. آنتالپی و حجم اضافی هر دو با آنتالپی و حجم مشاهده شده اختلاط برابرند، زیرا مقادیر مربوط به اختلاط محلول ایده‌آل صفر است. میزان انحراف توابع اضافی از صفر ملاکی برای غیر ایده‌آلی محلول است.



۷-۴- توابع اضافی تجربی در 25°C (الف) حجم اضافی، V^E برای تتراکلرواتان - سیکلوپنتان. این نمودار نشان می‌دهد که در کسر مولی کم تتراکلرواتان کاهش حجم و بر کسر مولی زیاد آن افزایش حجم به وجود می‌آید. چون در محلول ایده‌آل $\Delta V_{\text{mix}} = 0$ است. (ب) H^E برای بنزن - سیکلو هگزان. این نمودار نشان می‌دهد که چنین اختلاطی گرماگیر است، چون برای محلول ایده‌آل $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ است.

از آنجائیکه پتانسیل شیمیایی در سیستم‌های غیر ایده‌آل معمولاً برحسب فعالیت‌ها و ضرایب فعالیت مطرح می‌شوند، در ابتدا به معرفی آن‌ها می‌پردازیم.

فعالیت‌ها و ضرایب فعالیت

چون تمام خواص ترمودینامیکی از μ_i ها قابل استخراج‌اند، پتانسیل‌های شیمیایی نقش کلیدی در خواص ترمودینامیکی دارند.

تعریف محلول غیر ایده‌آل

محلولی که نه ایده‌آل و نه ایده‌آل رقیق است محلول غیر ایده‌آل نامیده می‌شود. رفتار اجزای محلول غیر ایده‌آل را برحسب انحراف آن‌ها از رفتار ایده‌آل یا رقیق ایده‌آل تعریف می‌کنیم. سعی می‌کنیم پتانسیل شیمیایی محلول غیر ایده‌آل، μ_i ، را مشابه پتانسیل شیمیایی محلول ایده‌آل تعریف کنیم.

فعالیت

فعالیت ماده i (a_i) را برای هر محلول غیر الکترولیت (ایده‌آل یا غیر ایده‌آل) به صورت زیر تعریف می‌کنیم.

$$a_i = \exp\left[\frac{(\mu_i - \mu_i^0)}{RT}\right] \quad (31) \text{ (تمام محلول‌ها)}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (32) \text{ (تمام محلول‌ها)}$$

در محلول ایده‌آل یا رقیق ایده‌آل:

تفاوت بین پتانسیل شیمیایی محلول واقعی μ_i و پتانسیل شیمیایی محلول ایده‌آل μ_i^{id} برابر است با:

$$\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \left(\frac{a_i}{x_i}\right) \quad (33)$$

نتیجه:

میزان انحراف از رفتار ایده‌آلی است.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

ضریب فعالیت γ_i به صورت زیر تعریف می‌شود:

بنابراین برای تمام محلول‌ها:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (34)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i \quad (35)$$

توجه شود که چون μ_i به T و P و کسر مول‌ها بستگی دارد، a_i و ضریب فعالیت γ_i به T و P و کسر مول‌ها بستگی دارند.

چون با افزایش a_i در T و P ثابت به محلول، پتانسیل شیمیایی μ_i افزایش می‌یابد، بنابراین a_i مانند پتانسیل شیمیایی ملاکی برای میزان فرار i از محلول است.

حالت‌های استاندارد برای اجزای محلول غیر ایده‌آل

دو حالت استاندارد قرار دادی متفاوت باتوجه به معادله (۳۵) استفاده می‌شود.

قرارداد I

در مواردی که کسر مولی تمام اجزای محلول تغییرات قابل توجهی از $x_i = 0$ تا $x_i = 1$ دارند، معمولاً از قرارداد I استفاده می‌شود (مثل آب و اتانول).

حالت استاندارد قرارداد I

حالت استاندارد هر جزء i در محلول قرارداد I به صورت مایع خالص در فشار و دمای محلول تعریف می‌شود.

$$\mu_{i,i}^0 = \mu_i^*(T, P) \quad \text{تمام اجزای محلول} \quad (36)$$

توجه: حالت استاندارد در قرارداد I مشابه محلول‌های ایده‌آل به کار برده شده است. البته باید توجه شود که انتخاب حالت استاندارد بر روی مقدار فعالیت‌ها، $a_{i,i}$ ، ضرایب فعالیت $\gamma_{i,i}$ و پتانسیل شیمیایی حالت استاندارد $\mu_{i,i}^0$ ، تأثیرگذار خواهد بود.

حالت حدی پتانسیل شیمیایی در قرارداد I

در حد $x_i \rightarrow 1$ ، چون محلول i خالص می‌شود. پتانسیل شیمیایی، μ_i ، به μ_i^* میل می‌کند. بنابراین برای تمام اجزای $x_i \rightarrow 1$ و $\gamma_{i,i} \rightarrow 1$

قرارداد II

وقتی از قرارداد II استفاده می‌کنیم که بخواهیم یکی از اجزای محلول (حلال A) را به طریقی متفاوت از سایر اجزای محلول (حل شونده‌های i) بررسی کنیم، محلول‌های جامد و گاز در حلال مایع عموماً از چنین مواردی هستند.

حالت استاندارد قرارداد II

حالت استاندارد برای حلال A، مایع A خالص در T و P محلول است.

$$\mu_{ii,A}^0 = \mu_A^*(T, P) \Rightarrow x_A \rightarrow 1 \Rightarrow \gamma_{ii,A} \rightarrow 1$$

برای حل شونده $i \neq A$ حالت استاندارد بر طبق قرارداد II طوری انتخاب می‌شود که $\gamma_{ii,i}$ در رقت بی‌نهایت به سمت یک میل کند.

$$x_A \rightarrow 1 \text{ یا } x_i \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_{ii,i} \rightarrow 1$$

به عبارت دیگر حالت استاندارد هر حل شونده i ، یک حالت فرضی انتخاب می‌شود به طوری که μ_i به ازای تمام مقادیر x_i همان رفتار رقت بی‌نهایت خود ($\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$) را حفظ کرده و با برون‌یابی $x_i \rightarrow 1$ مقدار μ_i را به عنوان پتانسیل شیمیایی حالت استاندارد تعیین می‌کند.

بدین ترتیب حالت استاندارد فرضی با $\gamma_{ii,i} = 1$ و $x_i = 1$ و $\mu_i = \mu_i^0$ تعیین می‌شود.

نتیجه:

در این حالت فرضی، مولکول‌های حل شونده i خالص همان نیروهای بین مولکولی را احساس می‌کنند که در محلول رقیق ایده‌آل در حلال A احساس می‌کردند.

حالت‌های استاندارد حل شونده و حلال بر مبنای قرارداد II همان است که برای محلول‌های رقیق ایده‌آل به کار برده شد، بنابراین (بر مبنای همان دلیل که قبلاً برای قرارداد I و محلول‌های ایده‌آل گفته شد) در محلول رقیق ایده‌آل وقتی $x_i \rightarrow 0$ ، $\gamma_{i,A} = 1$ و $\gamma_{i,i} = 1$ است. تفاوت این دو عدد از یک ملاکی برای انحراف محلول از رفتار رقیق ایده‌آل است.

توابع اضافی

انرژی گیبس اضافی G^E برای یک مخلوط مایع به صورت تفاوت انرژی گیبس واقعی محلول، G ، با انرژی محلول ایده‌آل فرضی، G^{id} در T و P و ترکیب یکسان تعریف می‌شود.

$$G^E = G - G^{id} \quad (37)$$

$$H^E = H - H^{id}$$

$$S^E = S - S^{id}$$

$$V^E = V - V^{id}$$

$$G^E = G - G^{id} = RT \sum_i n_i \ln \gamma_{i,i} = \Delta G_{mix} - \Delta G_{mix}^{id}$$

توابع اضافی دیگر را نیز می‌توان از کمیت‌های امتزاج به دست آورد.

$$G^E = G - G^{id} = \Delta G_{mix} - \Delta G_{mix}^{id} \quad (38)$$

تعیین فعالیت‌ها و ضرایب فعالیت

با فرض رفتار ایده‌آل برای بخار بالای محلول، از اندازه‌گیری P_i می‌توان γ_i را محاسبه کرد.

قرارداد I

دیدیم برای فشار بخار یک جزء در محلول ایده‌آل قانون راول استخراج شد. برای محلول حقیقی در رابطه μ_i ، فعالیت با کسر مولی جایگزین می‌شود.

$$\mu_i = \mu_{i,i}^0 + RT \ln a_{i,i}$$

بر اساس قرارداد I حالت‌های استاندارد با حالت‌های استاندارد محلول ایده‌آل یکی است، بنابراین همان مراحل انجام شده برای محلول‌های غیر ایده‌آل چنین نتیجه می‌دهد.

$$P_i = a_{i,i} P_i^* \quad (39)$$

پس به طور خلاصه همان فرمول‌های محلول ایده‌آل صادق است، به جز این که کسر مولی با فعالیت $a_{i,i}$ ، جایگزین می‌شود. بنابراین

$$a_{i,i} = \frac{P_i}{P_i^*} \quad \text{که } P_i \text{ فشار بخار جزیی } i \text{ در بالای محلول و } P_i^* \text{ فشار بخار } i \text{ خالص در دمای محلول است.}$$

چون $a_{i,i} = \gamma_{i,i} x_i$ می‌باشد، بنابراین با استفاده از قانون دالتون:

$$x_{i,v} P = \gamma_{i,i} x_{i,\ell} P_i^* \quad \text{حلال و حل شونده} \quad (40)$$

$$\gamma_{i,i} = \frac{x_{i,v} P}{x_{i,\ell} P_i^*} \quad (41)$$

قرارداد II

حالت‌های استاندارد در قرارداد II با محلول رقیق ایده‌آل یکسان است. برای محلول رقیق ایده‌آل $\mu_i = \mu_{i,i}^0 + RT \ln a_{i,i}$ را داریم. از همان روش که قانون هنری ($P_i = K_i x_{i,\ell}$) برای حل شونده و قانون راول ($P_A = x_{A,\ell} P_A^*$) برای حلال به دست آمده، خواهیم داشت:

$$P_i = K_i a_{\Pi,i} = K_i \gamma_{\Pi,i} x_{i,\ell} \quad (42)$$

$$P_A = a_{\Pi,A} P_A^* = \gamma_{\Pi,A} X_{A,\ell} P_A^* \quad (43)$$

برای محاسبه ضرایب فعالیت می‌توان فشار بخار محلول را محاسبه کرد.

$$\gamma_{\Pi,i} = \frac{x_{i,v} P}{x_{i,\ell} K_i}, \quad \gamma_{\Pi,A} = \frac{x_{A,v} P}{x_{A,\ell} P_A^*} \quad (44)$$

معادله گیبس - دوهم

با استفاده از معادله گیبس - دوهم می‌توان ضرایب فعالیت حل شونده‌های غیر فرار را از داده‌های فشار بخار حلال به دست آورد.

$$G = \sum_i n_i \mu_i \longrightarrow dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (45)$$

بنابراین با مقایسه این دو عبارت معادله گیبس - دوهم عبارت است از:

$$\sum_i n_i d\mu_i + SdT - vdp = 0 \quad (46)$$

معادله مشابه آن را می‌توان برای هر کمیت مولی جزیی نوشت، اگر Y یک خاصیت مقداری محلول باشد.

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i$$

$$\sum_i n_i d\bar{Y}_i = 0 \quad \text{یا} \quad \sum_i x_i d\bar{Y}_i = 0 \quad (\text{در } P \text{ و } T \text{ ثابت})$$

ضرایب فعالیت حل شونده‌های غیر فرار

با استفاده از معادله گیبس - دوهم می‌توان رابطه‌ای برای ضریب فعالیت حل شونده غیر فرار بر حسب ضریب فعالیت حلال نوشت.

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \quad (47)$$

$$d\mu_i = RT d \ln \gamma_i + \frac{RT}{x_i} dx_i$$

با جایگزینی در رابطه گیبس - دوهم و سپس انتگرال‌گیری خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_{\Pi,B,2} - \ln \gamma_{\Pi,B,1} = \int_1^2 \frac{x_A}{1-x_A} d \ln \gamma_{\Pi,A} \quad (48)$$

ضرایب فعالیت در مقیاس مولالیته و غلظت مولی

برای محلول‌های جامد یا گاز در مایع، معمولاً پتانسیل‌های شیمیایی حل شونده‌ها بر حسب مولالیته مطرح می‌شوند.

$$\mu_i = \mu_{m,i}^0 + RT \ln \gamma_{m,i} \left(\frac{m_i}{m^0} \right) \quad m^0 = \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad i \neq A \quad (49)$$

$$\gamma_{m,i} \longrightarrow 1, \quad x_A \longrightarrow 1 \quad \text{وقتی}$$

حالت استاندارد در مقیاس مولالیته

یک حالت فرضی در T و P محلول با $m_i = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ و $\gamma_{m,i} = 1$ است. بعضی وقت‌ها پتانسیل شیمیایی حل شونده به جای مولالیته

بر حسب غلظت مولی مطرح می‌شود:

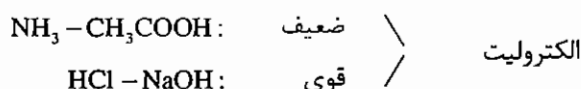
$$\mu_i = \mu_{c,i}^0 + RT \ln \left(\gamma_{c,i} \cdot \frac{C_i}{C^0} \right) \quad (50)$$

$$\gamma_{C,i} \longrightarrow 1, x_A \longrightarrow 1 \quad \text{که وقتی } C^\circ = \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

توجه: با تغییر مقیاس از کسر مولی به مولالیت یا مولاریته اگر چه ضرایب فعالیت، فعالیت و حالت استاندارد تغییر می‌کنند، ولی پتانسیل شیمیایی تغییر نخواهد کرد.

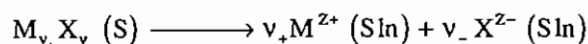
محلول‌های الکترولیت

تعریف: الکترولیت ماده‌ای است که در محلول به صورت یونی تفکیک می‌شود، به طوری که باعث هدایت محلول می‌شود. الکترولیت‌ها به دو نوع ضعیف و قوی تقسیم می‌شوند.

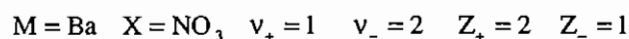


هدف: معرفی عبارتی برای پتانسیل شیمیایی الکترولیت در محلول بر حسب کمیت‌هایی که به طور تجربی قابل اندازه‌گیری باشند.

یک الکترولیت به صورت $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ را در نظر بگیرید. واکنش انحلال و یونیزه شدن آن را می‌توان به شکل زیر نوشت.

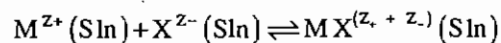


برای مثال در مورد $Ba(NO_3)_2$ خواهیم داشت:

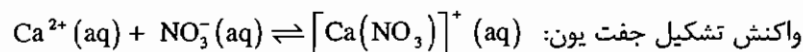


جفت یون

تجمع بین یون‌های با بار مخالف به طوری که ترکیب جدید دارای بار باشد را جفت یونی گویند. تعادل مربوط به تشکیل جفت یونی از این قرار است.



برای مثال در محلول آبی $Ca(NO_3)_2$ داریم:



پتانسیل شیمیایی

با توجه به این که در یک محلول الکترولیت یون‌های کاتیون، آنیون، جفت یون و حلال وجود دارند، برای هر یک از این گونه‌ها پتانسیل شیمیایی می‌تواند تعریف شود.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (51)$$

تلاش ما این است که تمام این پتانسیل‌های شیمیایی را به پتانسیل شیمیایی حلال و حل‌شونده مرتبط سازیم. یعنی پتانسیل شیمیایی کلی الکترولیت را تعریف کنیم. برای مثال اگر μ_+ پتانسیل شیمیایی کاتیون و μ_- پتانسیل شیمیایی آنیون باشد با توجه به رابطه یونیزاسیون الکترولیت داریم:

$$\mu_i = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \quad (52)$$

ضرب فعالیت یونی متوسط در مقیاس مولالیت

برای یک الکترولیت $M\nu_+ X\nu_-$ ضرب فعالیت یونی متوسط γ_{\pm} به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$v = \nu_+ + \nu_- \quad (53)$$

$$\mu_i^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 \quad (54)$$

$$(\gamma_{\pm})^v = (\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} \quad (55)$$

مشابه γ_{\pm} می‌توان ν_{\pm} را به صورت زیر تعریف کرد:

$$(\nu_{\pm})^v = (\nu_+)^{\nu_+} (\nu_-)^{\nu_-} \quad (56)$$

اگر α کسری از یونهای M^{z+} باشد که با یونهای X^{z-} برای تشکیل جفت یونی تجمع نمی‌کنند (به عبارت دیگر $1-\alpha$ کسری از یونهاست که تشکیل جفت یون می‌دهند) پس تعداد مولهای M^{z+} در محلول برابر $\alpha v + n_i$ است و تعداد کل مولهای جفت یون به صورت زیر می‌باشد:

$$n_{IP} = \nu_+ n_i - n_+ = \nu_+ n_i (1-\alpha) \quad (57)$$

که در آن n_+ تعداد مولهای کاتیون و n_i تعداد مولهای الکترولیت است.

پتانسیل شیمیایی حلال

عبارت صریحی را برای پتانسیل شیمیایی حلال μ_A می‌توان در مقیاس کسر مولی معرفی کرد:

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln \gamma_{x,A} x_A \quad (58)$$

که در آن $\gamma_{x,A}$ ضرب فعالیت در مقیاس کسر مولی است.

پتانسیل شیمیایی حل شونده

پتانسیل شیمیایی حل شونده μ_i ، در حالت کلی می‌تواند به شرح زیر تعریف شود (الکترولیت قوی):

$$\mu_i = \mu_i^0 + \nu RT \ln \left(\nu_{\pm} \gamma_{\pm} \frac{m_i}{m^0} \right) \quad (59)$$

$$\gamma_i = \alpha^{\nu/v} \left[1 - (1-\alpha) \left(\frac{\nu_+}{\nu_-} \right)^{\nu/v} \right]^{\nu/v} \gamma_{\pm} \quad (60)$$

حالت خاص

اگر در الکترولیت جفت یون تشکیل نشود، $\alpha = 1$ بوده و بنابراین $\gamma_i = \gamma_{\pm}$:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \nu RT \ln \left(\nu_{\pm} \gamma_{\pm} \frac{m_i}{m^0} \right) \quad (61)$$

که در آن تمام کمیت‌ها همان تعاریف قبلی را دارند و γ_i ، ضرب فعالیت استوکیومتری در مقیاس مولالیت است و همان‌طور که ملاحظه می‌شود در صورتی که جفت یونی تشکیل نشود با ضرب فعالیت یونی متوسط یکی است.

حالت استاندارد برای محلول الکترولیت i یک حالت فرضی است که $\gamma_i = 1$ و $\nu_{\pm} \gamma_{\pm} m_i = 1$ به دست می‌آیند. در چنین حالت

استانداردی، $m_i = \left(\frac{1}{\nu_{\pm}} \right)$ است.

برای یک الکترولیت فعالیت $a_i = \left(\nu_{\pm} \gamma_{\pm} \frac{m_i}{m^0} \right)^{\nu}$ می‌باشد.

تعیین ضرایب فعالیت الکترولیت: برای حلال در یک محلول الکترولیت $P_A = a_A P_A^*$ می‌باشد. چون فرض بر غیر فرار بودن حل شونده الکترولیت است، P_A با فشار بخار محلول برابر است و با اندازه‌گیری فشار بخار می‌توان فعالیت در نتیجه ضریب فعالیت حلال را مشابه محلول‌های غیرایده‌آل محاسبه کرد. برای حل شونده می‌توان با استفاده از رابطه گیبس - دوهم و روش ضریب اسمز عملی، ضریب فعالیت الکترولیت را با استفاده از داده‌های مربوط به ضریب فعالیت حلال محاسبه نمود.

ضریب اسمز عملی

معمولاً در محلول‌های الکترولیت، μ_A (حلال) بر حسب ضریب اسمز عملی ϕ معرفی می‌شود. برای یک الکترولیت قوی:

$$\phi = -\frac{\ln a_A}{M_A \nu m_i} = \frac{\mu_A^* - \mu_A}{RT M_A \nu m_i} = \frac{1}{M_A \nu m_i} \ln \frac{P_A^*}{P_A} \quad (62)$$

که در آن $\nu = \nu_+ + \nu_-$ و m_i مولالیته استوکیومتری الکترولیت و M_A جرم مولکولی حلال است. ϕ را می‌توان از اندازه‌گیری فشار بخار به دست آورد هنگامی که $x_A \rightarrow 1$ و $\phi \rightarrow 1$. اگر پتانسیل شیمیایی حلال را بر حسب ϕ نوشته و در معادله گیبس - دوهم قرار دهیم بعد از انتگرال‌گیری، ضریب فعالیت حل شونده بر حسب ضریب اسمز عملی به صورت زیر خواهد بود.

$$\ln \gamma_i(m) = \phi(m) - 1 + \int_0^m \frac{\phi(m_i) - 1}{m_i} dm_i \quad (\text{در } T \text{ و } P \text{ ثابت}) \quad (63)$$

در عمل از رسم $\frac{\phi-1}{m}$ بر حسب m_i و محاسبه سطح زیر منحنی مقدار انتگرال و در نتیجه γ_i الکترولیت تعیین می‌شود.

نظریه دبای هوکل برای محلول‌های الکترولیت

دبای و هوکل با شروع از مدل بسیار ساده‌ای برای محلول الکترولیت و با استفاده از مکانیک آماری توانستند عبارت‌های نظری را برای ضرایب فعالیت یونی γ_+ و γ_- و در نتیجه γ_{\pm} به دست آورند.

فرض‌های نظریه دبای - هوکل

- ۱- فرض می‌شود یون‌ها کرات سختی به قطر a هستند که به طور یکنواخت بار بر روی آن‌ها توزیع شده است.
- ۲- از تفاوت بین اندازه یونهای مثبت و منفی صرف‌نظر کرده و a به صورت قطر متوسط یون‌ها تعریف شد.
- ۳- آن‌ها حلال A را به صورت یک محیط بی‌ساختار با ثابت دی‌الکتریک $\epsilon_{r,A}$ در نظر گرفتند (اگر F نیروی بین دو بار در خلاء و F_A نیروی بین همین دو بار در محیطی با ثابت دی‌الکتریک $\epsilon_{r,A}$ باشد، در این صورت $\frac{F_A}{F} = \frac{1}{\epsilon_{r,A}}$ است).
- ۴- آن‌ها محلول را بسیار رقیق در نظر گرفتند.
- ۵- آن‌ها یک یون را در محلول با جوی از مولکول‌های حلال و سایر یون‌ها در نظر گرفتند به طوری که هر یون مثبت به طور متوسط تعداد یون‌های منفی بیشتری از یون‌های مثبت را در همسایگی خود دارد. آن‌ها با استفاده از قانون بولتزمن، توزیع متوسط بارها را در همسایگی یک یون به دست آوردند.

روش کار در محاسبه ضریب فعالیت

اگر محلول الکترولیت را در T و P ثابت قرار داده و توانایی تغییر بار یون‌ها در محلول را داشته باشیم، ابتدا بار یون‌ها را به صفر کاهش داده تا برهم‌کنش‌های کولنی بین یون‌ها محو شود و محلول به صورت رقیق ایده‌آل در آید. حال بار آن‌ها را به طور برگشت‌پذیر از صفر تا مقدار واقعی بارشان در محلول الکترولیت واقعی افزایش می‌دهیم. اگر کار الکتریکی انجام شده بر روی سیستم در چنین حالتی W_{elec} باشد، براساس فصل قبل برای فرآیند برگشت‌پذیر در T و P ثابت داریم:

$$\Delta G = W_{non-p-v} = W_{elec} \quad (64)$$

دبای هوکل، W_{ele} را برای انرژی پتانسیل برهمکنش الکترو استاتیکی بین هر یون و متوسط توزیع بارها در همسایگی آن در طول فرآیند باردار کردن محاسبه کردند. چون فرآیند باردار کردن از محلول رقیق ایده‌آل شروع و به محلول الکترولیت واقعی ختم می‌شود بنابراین می‌توان نوشت:

$$\Delta G = G - G^{id-dil} = W_{ele} \quad (65)$$

$$G^{id-dil} = \sum_i n_i \mu_i^{id-dil} \quad (66)$$

$$G = W_{ele} + G^{id-dil} = W_{ele} + \sum_i n_i \mu_i^{id-dil} \quad (67)$$

که با داشتن G ، می‌توان مشتقات $\frac{\partial G}{\partial n_-}$ و $\frac{\partial G}{\partial n_+}$ را برای به‌دست آوردن پتانسیل شیمیایی یون‌ها، محاسبه کرد.

نتایج:

با جایگزین کردن عبارت‌های به‌دست آمده برای یافتن ضرایب فعالیت در یک محلول آبی رقیق در $25^\circ C$ داریم:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.51 z_+ |z_-| \frac{\left(\frac{I_m}{m^\circ}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + 0.328 a / A^\circ \left(\frac{I_m}{m^\circ}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (68)$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i (z_i)^2$$

واحد $m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$ است. واحد (I_m) قدرت یونی در مقیاس مولاریته بوده و بر حسب $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ می‌باشد و قطر یونی (a) واحد طول دارد.

اغلب برای ساده‌سازی $a \approx 3A^\circ$ اختیار می‌شود تا بتوان ضریب $0.328 \left(\frac{a}{A^\circ}\right)$ را برابر یک گرفت. بنابراین:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.51 z_+ |z_-| \frac{\left(\frac{I_m}{m^\circ}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{I_m}{m^\circ}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (69)$$

قانون حدی دبای- هوکل

در محلول‌های بسیار رقیق I_m بسیار کوچک و جمله دوم در منحنی کسر در مقایسه با یک قابل صرف‌نظر کردن است. بنابراین در محلول‌های آبی بسیار رقیق در $25^\circ C$ خواهیم داشت:

$$\log \gamma_{\pm} = -z_+ |z_-| \left(\frac{I_m}{m^\circ}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (70)$$

معادله دیویس

به طور تجربی مشخص شده است که اگر به معادله دبای - هوکل یک جمله خطی اضافه شود، برای محلول‌هایی با رقت کمتر توافق بهتری با تجربه حاصل می‌شود. دیویس عبارت بدون پارامتر تنظیم‌پذیر زیر را پیشنهاد کرد.

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.51 z_+ |z_-| \left[\frac{\left(\frac{I_m}{m^\circ}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{I_m}{m^\circ}\right)^{\frac{1}{2}}} - 0.3 \left(\frac{I_m}{m^\circ}\right) \right] \quad (71)$$

خصوصیات ترمودینامیکی برای محلول‌های غیر ایده‌آل:

با توجه به مطالب ارائه شده در این فصل می‌توان جدول خصوصیات ترمودینامیکی برای محلول‌های غیر ایده‌آل را به صورت زیر خلاصه نمود.

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$			
محلول‌های الکترولیت	محلول غیرایده‌آل در قرارداد II	محلول غیر ایده‌آل در قرارداد I	
<p>حلال</p> $\mu^0 = \mu_A^*$ $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_{x,A} x_{A,\ell}$ <p>الکترولیت:</p> $\mu_i^0 = \mu_i^0$ $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(v_{\pm} \gamma_{\pm} \frac{m_i}{m^0} \right)^{\nu}$ $a_i = \left(v_{\pm} \gamma_{\pm} \frac{m_i}{m^0} \right)^{\nu}$	<p>حلال</p> $\mu_{II,A}^0 = \mu_A^*$ $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_{II,A} x_{A,\ell}$ <p>حل شونده:</p> $\mu_{II,i}^0 = \mu_{II,i}^0$ $\mu_i = \mu_{II,i}^0 + RT \ln \gamma_{II,i} x_{i,\ell}$	$\mu_{I,i}^0 = \mu_i^* \quad i = A, B$ $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_{I,i} x_{i,\ell}$ <p>A, B = i حل شونده و حلال</p> $a_{I,i} = \gamma_{I,i} x_{i,\ell}$	پتانسیل شیمیایی
<p>حلال:</p> $P_A = x_{A,\ell} \gamma_{x,A} P_A^*$ $P_A = P \quad \gamma_{x,A} = \frac{P}{x_{A,\ell} P_A^*}$ <p>حل شونده غیر فرار \Leftarrow ضرایب فعالیت حل شونده با استفاده از معادله گیبس-دوهم و ضرایب فعالیت حلال محاسبه می‌شود.</p>	<p>حلال:</p> $P_A = x_{A,\ell} \gamma_{II,A} P_A^*$ <p>حل شونده فرار:</p> $P_B = x_{B,\ell} \gamma_{II,B} K_B(T, P)$ <p>قانون دالتون $P_i = x_{i,v} P$ (حل شونده و حلال i = A, B)</p> $\gamma_{II,A} = \frac{x_{A,v} P}{x_{A,\ell} P_A^*}$ <p>حل شونده</p> $\gamma_{II,B} = \frac{x_{B,v} P}{x_{B,\ell} K_B(T, P)}$	$P_i = x_{i,\ell} \gamma_{I,i} P_i^* \quad i = A, B$ <p>حلال و حل شونده</p> $P = P_A + P_B$ <p>قانون دالتون $P_i = x_{i,v} P$ ضریب فعالیت $\gamma_{I,i} = \frac{x_{i,v} P}{x_{i,\ell} P_i^*}$</p>	فشار بخار و محاسبه ضرایب فعالیت
		$\Delta G_{mix} = RT \sum_{n_i} \ln \gamma_{I,i} x_{i,\ell}$ $\Delta S_{mix} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} \right)_P$ $\Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial P} \right)_T$ $\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix}$	کمیت‌های ترمودینامیکی

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

(کنکور ۷۴)

- ۱ - آنتالپی تبخیر آب با افزایش دما کاهش می‌یابد. بنابراین ظرفیت گرمایی آب مایع.....
 (۱) از بخار آن بیشتر است.
 (۲) از بخار آن کمتر است.
 (۳) مقدار ثابتی است.
 (۴) و بخار آن با هم برابر است.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\left(\frac{\partial \Delta H_{\text{vap}}}{\partial T}\right)_P < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial (H_g - H_l)}{\partial T}\right) < 0$$

$$C_{p,g} - C_{p,l} < 0 \Rightarrow C_{p,g} < C_{p,l}$$

(کنکور ۷۵)

۲ - ΔV_{mix} برای محلول ایده‌آل در P, T ثابت چه رابطه‌ای با صفر دارد؟

- (۱) = 0
 (۲) < 0
 (۳) > 0
 (۴) ≥ 0

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

برای محلول ایده‌آل در P, T ثابت کمیت‌های ΔU_{mix} , ΔH_{mix} , ΔV_{mix} برابر صفر خواهند بود.

(کنکور ۷۶)

۳ - کدام یک تعریف کمیت مولی جزئی M_i است؟

(۱) $\frac{M}{n_i}$
 (۲) $\frac{M}{x_i}$
 (۳) $\left(\frac{\partial M_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$
 (۴) $\left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

هر کمیت مولی جزئی به صورت $\left(\frac{\partial M_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ تعریف می‌گردد. به عنوان مثال حجم مولی جزئی به صورت $\left(\frac{\partial V_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$

تعریف می‌گردد.

(کنکور ۷۷)

۴ - قدرت یونی محلول 0.02m از NaCl و 0.01m از CaCl_2 برابر است با: (m مولالیت = $\frac{\text{mol}}{\text{Kg}}$)

- (۱) 0.05m
 (۲) 0.1m
 (۳) 0.2m
 (۴) 0.15m

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$I_m = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (1 \times 0.02 + 1 \times 0.02 + 4 \times 0.01 + 1 \times 0.02)$$

$$I_m = \frac{1}{2} (0.10) = 0.05 \text{ m}$$

(کنکور ۷۷)

۵ - برای محلول ایده‌آل مقدارهای ΔH_{mix} ، ΔV_{mix} به ترتیب چگونه‌اند؟

- (۱) فقط اولی صفر
 (۲) فقط دومی صفر
 (۳) هر دو غیر صفر
 (۴) هر دو صفر

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۶- در محلول ایده‌آل کدام خاصیت مولی جزئی زیر با خاصیت مولی جز خالص مربوطه برابر نیست؟

(۱) \bar{V}_i (۲) \bar{E}_i (۳) \bar{H}_i (۴) \bar{S}_i

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

تمام گزینه‌ها به غیر از \bar{S}_i با خاصیت مولی جزئی خالص خود برابر می‌باشند. تنها S_i است که به صورت رابطه زیر با آنتروپی مولی

جزء خالص خود ارتباط دارد. $S_i = S_i^* - R \ln x_i$

۷- کدام یک از گزینه‌های زیر شکل کلی معادله گیبس - دوهم است؟

(۱) $n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$ (۲) $\sum_j n_j d\mu_j = 0$ (۳) $\sum_j \mu_j dn_j = 0$ (۴) $\mu_A dn_A + \mu_B dn_B = 0$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$G = \sum_j \mu_j n_j \Rightarrow dG = \sum_j (\mu_j dn_j + n_j d\mu_j)$$

$$dG = -SdT + VdP = \sum_j \mu_j dn_j \Rightarrow \sum_j \mu_j dn_j + SdT - VdP = 0$$

که در P, T ثابت به صورت $\sum_j n_j d\mu_j = 0$ خواهد شد.

۸- فعالیت یک الکترولیت قوی به فرمول M_{v^+}, X_{v^-} از کدام یک از عبارات زیر پیروی می‌کند؟

(۱) $\alpha_{M_{v^+} X_{v^-}} = m \left(v^{+v^+} \cdot v^{-v^-} \right)$ (۲) $a_{M_{v^+} X_{v^-}} = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{v^+ + v^-}$

(۳) $\alpha_{M_{v^+} X_{v^-}} = m \left(v^{+v^+} \cdot v^{-v^-} \right)^{\frac{1}{v^+ + v^-}}$ (۴) $a_{M_{v^+} X_{v^-}} = \left(\gamma^{+v^+} \cdot \gamma^{-v^-} \right)^{\frac{1}{v^+ + v^-}} m$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$m_{\pm}^v = m_{v^+}^{v^+} m_{v^-}^{v^-} = (v_+ m_i)^{v^+} (v_- m_i)^{v^-} = v_{\pm}^v m_i^v$$

$$a_i = \left(v_{\pm} \gamma_{\pm} \frac{m_i}{m_o} \right)^v = \left(m_{\pm} \frac{\gamma_{\pm}}{m_o} \right)^v = \left(\gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m_o} \right)^v$$

با توجه به جدول آخر فصل

۹- اگر قانون حدی دبای هوکل به صورت $\log \gamma_{\pm} = -|Z_+ Z_-| A I^{\frac{1}{2}}$ نوشته شود، کدام یک از واحدهای زیر برای ثابت A صادق

است؟

(۱) mol kg^{-1} (۲) kg mol^{-1} (۳) $\left(\text{mol kg}^{-1} \right)^{\frac{-1}{2}}$ (۴) $\left(\text{kg mol}^{-1} \right)^{\frac{1}{2}}$

حل : گزینه‌های ۳ و ۴ صحیح هستند.

$$A = \frac{\log \gamma_{\pm}}{|Z_+ Z_-| I^{\frac{1}{2}}} \quad \text{واحد} \quad A = \frac{1}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right)^{-\frac{1}{2}} = \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

۱۰ - حجم محلولی شامل 1000 گرم آب و n مول متانول توسط رابطه زیر داده شده است. مطلوب است حجم مول جزئی متانول در محلول با مولالیته واحد؟ $V=1000+35n+0.5n^2$ (کنکور ۷۹)

$$41.5 \frac{\text{cc}}{\text{mol}} \quad (۴) \quad 40 \frac{\text{cc}}{\text{mol}} \quad (۳) \quad 36 \frac{\text{cc}}{\text{mol}} \quad (۲) \quad 35 \frac{\text{cc}}{\text{mole}} \quad (۱)$$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

A: آب B: متانول , $n_B = n$

$$\bar{V}_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A} = \frac{\partial}{\partial n_B} [1000 + 35n_B + 0.5n_B^2] = 35 + n_B$$

$$n_B = 1 \Rightarrow \bar{V}_B = 35 + 1 = 36 \text{ cc mol}^{-1}$$

۱۱ - به چه نسبت مولی تولوئن و بنزن را مخلوط کنیم تا تغییر آنتروپی اختلاط ماکزیمم گردد؟ (کنکور ۷۹)

$$2:4 \quad (۴) \quad 2:3 \quad (۳) \quad 2:2 \quad (۲) \quad 2:5 \quad (۱)$$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تغییرات آنتروپی در صورتی ماکزیمم خواهد شد که اجزاء به صورت مساوی با هم مخلوط گردند.

۱۲ - قانون حدی دباي - هوکل برای توصیف کدام یک از پدیده‌های زیر است؟ (کنکور ۷۹)

$$(۱) \text{ برهم کنش یون - حلال} \quad (۲) \text{ برهم کنش یون - یون} \\ (۳) \text{ ضریب اکتیویته یون} \quad (۴) \text{ ضریب دی الکتریک محلول}$$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۱۳ - افزایش KNO_3 حلالیت $AgCl$ را چگونه تغییر می‌دهد؟ (کنکور ۸۰)

$$(۱) \text{ افزایش زیاد حلالیت} \quad (۲) \text{ افزایش جزئی حلالیت} \quad (۳) \text{ بدون تغییر در حلالیت} \quad (۴) \text{ کاهش حلالیت}$$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

با افزودن KNO_3 قدرت یونی محلول افزایش می‌یابد و این افزایش قدرت یونی باعث افزایش حلالیت خواهد شد.

۱۴ - تغییر پتانسیل شیمیایی هر جزء با دما در فشار و ترکیب ثابت برابر است با: (کنکور ۸۰)

$$(۱) \text{ آنتالپی مولی جزئی آن جز متشکله} \quad (۲) \text{ انرژی آزاد مول جزئی} \\ (۳) \text{ حجم مول جزئی} \quad (۴) \text{ آنتروپی مول جزئی با علامت منفی}$$

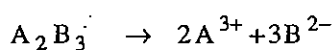
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n} = -\bar{S}_i$$

۱۵ - ترکیب A_2B_3 یک الکترولیت قوی است، ارتباط میان مولالیته m و قدرت یونی I در محلول کدام است؟ (کنکور ۸۰)

$$I=12m \quad (۴) \quad I=m \quad (۳) \quad I=15m \quad (۲) \quad I=6m \quad (۱)$$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



$$I = \frac{1}{2} m Z^+ |Z^-| (v^+ + v^-) = \frac{1}{2} m (3)(2)(3+2) = 15m$$

$$\text{or } I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (3^2 \times (2m) + 2^2 (3m)) = \frac{1}{2} (18m + 12m) = 15m$$

۱۶ - کدام یک از عبارات زیر در مورد محلول آب و استون درست است؟

- (۱) ΔG تشکیل محلول مثبت است. (۲) دارای آزئوتروپ ماکزیمم است.
 (۳) انحراف مثبت از قانون راول دارد. (۴) ΔH تشکیل محلول صفر است.
 حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

چون محلول انحراف منفی دارد، ΔH و ΔG تشکیل منفی می‌باشند. در این محلول برهم کنش A-B قوی‌تر از اجزای خالص است.

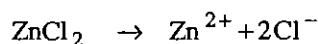
۱۷ - در تشکیل یک محلول ایده‌آل دوتایی مقادیر ΔS_{mix} , ΔG_{mix} به ترتیب و می‌باشند. (کنکور ۸۰)

- (۱) مثبت، مثبت (۲) مثبت، منفی (۳) منفی، منفی (۴) منفی، مثبت
 حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۱۸ - برای محلول آبی m مولال $ZnCl_2$ رابطه بین مولالیت متوسط (m_{\pm}) و چگونه است؟ (کنکور ۸۰)

- (۱) $m_{\pm} = 4\frac{1}{3} m$ (۲) $m_{\pm} = 4m\frac{1}{3}$ (۳) $m_{\pm} = m\frac{1}{2}$ (۴) $m_{\pm} = 3m$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



$$m_{+}^{v_{+}} m_{-}^{v_{-}} = (v_{+} m_i)^{v_{+}} (v_{-} m_i)^{v_{-}} = m_i^{v_{+} + v_{-}} (v_{+}^{v_{+}} v_{-}^{v_{-}}) = m_{\pm}^{v_{+} + v_{-}}$$

$$m_{\pm}^{v_{+} + v_{-}} = (1)^1 (2^2) m_i^3 \Rightarrow m_{\pm}^3 = 4m_i^3 \rightarrow m_{\pm} = \sqrt[3]{4m_i^3} = \sqrt[3]{4} m_i$$

۱۹ - طبق فرضیه دبای - هوکل برای محلول‌های الکترولیتی علت انحراف از حالت ایده‌آل ناشی از:

(۱) اختلاف اثر قطبی حلال توسط آنیون و کاتیون‌ها می‌باشد.

(۲) اختلاف بین تعداد مولکول‌های حلال همراه آنیون‌ها و کاتیون‌ها است.

(۳) وجود اختلاف شعاع آنیون‌ها و کاتیون‌ها است.

(۴) نیروهای الکترواستاتیکی بین یون‌های حل شونده است.

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۲۰ - حلالیت نمک AgCl تحت شرایط یکسان در کدام یک از حلال‌ها بیشتر است؟ (کنکور ۸۱)

(۱) آب خالص (۲) محلول 0.1 نرمال $Ca(NO_3)_2$

(۳) محلول 0.1 نرمال NaCl (۴) محلول 0.1 نرمال KNO_3

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

هر کدام که قدرت یونی محلول را بیشتر افزایش دهند، حلالیت را افزایش خواهند داد. در گزینه‌های عنوان شده $Ca(NO_3)_2$ به

علت این که 3 یون تولید می‌کند، قدرت یونی را بیشتر افزایش می‌دهد.

۲۱ - رابطه ضریب فعالیت متوسط یونی با ضریب فعالیت یونی برای محلول $LaCl_3$ کدام است؟ (کنکور ۸۱)

- (۱) $\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^1 \cdot \gamma_{-}^3)$ (۲) $\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^1 \cdot \gamma_{-}^3)^{\frac{1}{4}}$ (۳) $\gamma_{\pm} = (\gamma_{+} \cdot \gamma_{-})^2$ (۴) $\gamma_{\pm} = (\gamma_{+} \cdot \gamma_{-})^4$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\gamma_{\pm}^{(v_{+} + v_{-})} = \gamma_{+}^{v_{+}} \cdot \gamma_{-}^{v_{-}} \Rightarrow \gamma_{\pm}^4 = \gamma_{+}^1 \cdot \gamma_{-}^3 \Rightarrow \gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^1 \cdot \gamma_{-}^3)^{\frac{1}{4}}$$

- ۲۲ - مهم‌ترین ایراد وارد بر نظریه دبای - هوکل در محلول الکترولیت در نظر نگرفتن:
- (۱) اندازه یونی است.
 (۲) تقارن مولکولی است.
 (۳) توزیع پیوسته بار الکتریکی یون‌ها است.
 (۴) کار لازم برای باردار کردن یون‌ها است.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

دبای و هوکل اندازه کاتیون‌ها و آنیون‌ها را یکسان و برابر متوسط حسابی آن‌ها به کار بردند.

- ۲۳ - پتانسیل شیمیایی یک ماده نسبت به دما در فشار ثابت چگونه است؟
- (۱) صفر
 (۲) منفی
 (۳) مثبت
 (۴) گاهی مثبت گاهی منفی

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$d\mu = -\bar{S}dT + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}$$

که آنتروپی مثبت و با علامت منفی پشت آن منفی خواهد شد.

فصل هشتم

تعادل فازی در سیستم‌های چندجزیی

خواص کولیگاتیو

در این قسمت صعود نقطه جوش، نزول نقطه انجماد و فشار اسمزی را بررسی می‌کنیم و مشاهده می‌شود چگونه یک حل شونده باعث کاهش فشار اسمزی می‌گردد. تمام خواص مورد بحث بستگی به تعداد ذرات حل شونده داشته و به ماهیت این ذرات بستگی ندارد و به همین علت به آن‌ها خواص کولیگاتیو گویند.

فرض‌ها: اول آن که حل شونده غیر فرار است. دوم آن که حل شونده در جامد حل نمی‌شود.

در محلول‌های رقیق، تمام خواص مورد بحث فقط به تعداد ذرات حل شونده موجود بستگی داشته و به ماهیت آن‌ها ربطی ندارد. بدین خاطر به چنین خواصی، خواص کولیگاتیو گویند.

در مباحث بعدی، فرض می‌کنیم که حل شونده، غیر فرار است و لذا در بخار سهمی ندارد. همچنین فرض خواهیم کرد که حل شونده در حلال جامد حل نمی‌شود یعنی در اثر انجماد حلال خالص، جامد از محلول جدا می‌شود.

منشأ تمام خواص کولیگاتیو کاهش پتانسیل شیمیایی حلال مایع است. پتانسیل شیمیایی از μ_A^* مربوط به حلال خالص به $\mu_A^* + RT \ln x_A$ در حالتی که حل شونده حضور دارد کاهش می‌یابد. چون $x_A < 1$ ، لذا $\ln x_A$ منفی است.

به خاطر کاهش پتانسیل شیمیایی حلال، تعادل مایع - بخار در دمای بالاتری اتفاق می‌افتد (نقطه جوش افزایش می‌یابد) و تعادل جامد - مایع در دمای پایین‌تری رخ می‌دهد (نقطه انجماد کاهش می‌یابد).

منشأ مولکولی کاهش پتانسیل شیمیایی به برهم‌کنش بین مولکول‌های حلال و حل شوند ربط ندارد و چنین پدیده‌ای اثر آنتالپی نیست و باید اثر آنتروپی باشد.

میزان فشار بخار حلال مایع، تمایل محلول به آنتروپی بیشتر را نشان می‌دهد. با تبخیر مایع و تبدیل آن به گاز نامنظم‌تر، چنین افزایشی تحقق می‌یابد. با حضور حل شونده، مایع حتی در محلول ایده‌آل سهم آنتروپی اضافی خواهد داشت، چون آنتروپی مایع در محلول، از مقدار آن در مایع خالص بیشتر است و تمایل کمتری برای تشکیل بخار خواهد داشت. بنابراین اثر حل شونده به صورت کاهش فشار بخار و در نتیجه افزایش نقطه جوش نمایان می‌شود.

به طور مشابه، افزایش بی‌نظمی مولکولی در محلول با تمایل به انجماد مقابله می‌کند. در نتیجه، تعادل بین جامد و محلول در دمای پایین‌تری برقرار می‌شود. از این رو نقطه انجماد کاهش می‌یابد.

صعود نقطه جوش

تعادل ناهمگن مورد نظر بین بخار حلال و حلال در محلول در 1 atm ایجاد می‌شود. تعادل در دمایی برقرار می‌شود که:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(\ell) + RT \ln x_B \quad (\text{پتانسیل شیمیایی مایع} = \text{پتانسیل شیمیایی گاز})$$

حضور حل شونده با کسر مولی x_B نقطه جوش نرمال را از T_b^* به $T_b^* + \Delta T$ بالا می‌برد به طوری که:

$$\Delta T_b = \frac{x_B R (T_b^*)^2}{\Delta \bar{H}_{\text{vap}, A}}$$

و برحسب مولالیت:

$$\Delta T_b = K_b m_B \quad K_b = \frac{M_A R (T_b^*)^2}{\Delta \bar{H}_{\text{vap}, A}}$$

که در آن m_B مولالیت حل شونده و K_b ثابت صعود نقطه جوش حلال است. $\Delta \bar{H}_{\text{fus}, A}$ آنتالپی تبخیر حلال و M_A جرم مولکولی حلال و T_b^* نقطه جوش حلال خالص است.

نزول نقطه انجماد

تعادل ناهمگن مورد نظر در این جا بین حلال جامد A و محلولی است که کسر مولی حل شونده در آن x_B است. در نقطه انجماد، پتانسیل شیمیایی A در دو فاز برابر است:

$$\mu_A^*(S) = \mu_A^*(\ell) + RT \ln x_A$$

تنها تفاوت موجود بین محاسبات فعلی و قبلی، وجود پتانسیل شیمیایی جامد به جای پتانسیل شیمیایی بخار است، لذا می‌توانیم بنویسیم:

$$\Delta T_f = -K_f m_B \quad K_f = \frac{M_A R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta \bar{H}_{\text{fus}, A}}$$

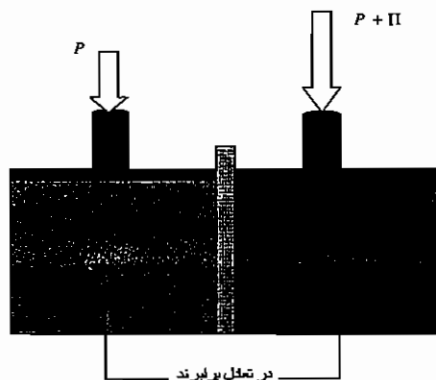
که m_B مولالیت حل شونده و T_f^* نقطه ذوب حلال خالص است. ΔT_f نزول نقطه انجماد $T_f - T_f^*$ و $\Delta \bar{H}_{\text{fus}}$ آنتالپی انجماد حلال است.

می‌توان از نزول نقطه انجماد جرم مولی حل شونده را تعیین کرد.

فرآیند اسمز

پدیده اسمز عبور خود به خودی حلال خالص به محلولی است که با یک غشا نیمه تراوا از حلال جدا شده باشد. غشا نیمه تراوا غشایی است که نسبت به حلال تراوا، ولی نسبت به حل شونده ناتراوا باشد.

فشار اسمزی Π ، فشاری است که باید به محلول وارد شود تا جریان انتقال حلال متوقف شود. یکی از مهم‌ترین موارد اسمز، انتقال سیالات از غشاهای سلول است. این انتقال مبنای روش اسمومتری هم هست، که در آن جرم مولی از اندازه‌گیری فشار اسمز تعیین می‌شود.



۱-۸- تعادل به کار گرفته شده در محاسبه فشار اسمزی Π بین حلال خالص A در فشار P در سمت چپ غشاء نیمه تراوا و A به عنوان جزئی از محلول در طرف دیگر غشاء که فشار آن برابر با $P + \Pi$ است.

بررسی ترمودینامیکی اسمز براساس این واقعیت است که در تعادل باید پتانسیل شیمیایی حلال در طرفین غشا برابر باشد. همان طور که نشان داده شده است از این برابری، فشار اسمز در محلول‌های رقیق از معادله وانت هوف معین می‌شود:

$$\Pi = C_B RT$$

که C_B غلظت مولی حل شونده و T دما و R ثابت گازها می‌باشند.

فازها، اجزا و درجات آزادی

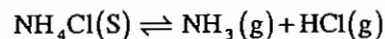
فاز حالتی از ماده را نشان می‌دهد که یکنواخت است و این یکنواختی نه فقط از لحاظ شیمیایی، بلکه از لحاظ فیزیکی هم هست. تعداد فازها در سیستم را با P نشان می‌دهند.

به طور مثال سیستمی که در آن کلسیم کربنات تجزیه حرارتی می‌شود، دو فاز جامد (کلسیم کربنات و کلسیم اکسید) و یک فاز گازی (کربن دی‌اکسید) دارد.

آلیاژی از دو فلز امتزاج‌ناپذیر، یک سیستم دو فازي است ($P=2$). در حالی که اگر امتزاج‌پذیر باشند یک سیستم یک فازي است ($P=1$). از این مثال معلوم می‌شود که قضاوت در این مورد که آیا سیستمی یک یا دو فاز دارد، ساده نخواهد بود.

منظورمان از سازنده، یک گونه شیمیایی (یون یا مولکول) موجود در سیستم است. بنابراین، مخلوط آب و اتانول دو سازنده دارد. بین واژه‌های سازنده و جزء، تمایز قایل شوید، واژه آخر مفهوم تکنیکی اجزاء، C ، بوده و کمترین تعداد گونه‌های مستقلی است که برای مشخص کردن ترکیب تمام فازها در سیستم لازم است.

مثال : در سیستمی که آمونیوم کلرید تجزیه حرارتی می‌شود، چند جزء وجود دارد؟



سه سازنده و دو فاز (یک فاز جامد و یک فاز گازی) وجود دارد.

درجه آزادی

(F) سیستم، تعداد متغیرهای شدتی است که بدون اختلال در تعداد فازهای تعادلی سیستم، می‌توانند مستقلاً تغییر کنند. چون در سیستم یک جزئی تک‌فازی ($P=1$, $C=1$) بدون آن که تعداد فازها تغییر کند فشار و دما می‌توانند مستقلاً تغییر کنند، لذا $F=2$ است، می‌گوییم چنین سیستمی ۲ درجه آزادی دارد. اگر دو فاز در یک سیستم تک جزئی در تعادل باشند دما (یا فشار) را هرطور که بخواهید می‌توانید تغییر دهید، اما این تغییر باید با تغییر فشار (یا دمای) خاصی همراه باشد تا تعداد فازها تغییر نکند. در این صورت درجه آزادی سیستم به یک کاهش می‌یابد. به طور کلی می‌توان نوشت:

$$F = C - P + 2$$

استخراج قانون فاز

سیستمی را در نظر بگیرید که C جزء و P فاز دارد. تعداد متغیرهای شدتی موجود را می‌شماریم. تعداد غلظت‌هایی که باید مشخص شود CP (غلظت تمام سازنده‌ها در فازها) بوده و فشار و دما به‌عنوان دو متغیر شدتی به شمار می‌آیند ($P+2$). اگر مقدار نسبی اجزاء در فازها به‌وسیله کسر مولی مشخص شود، چون $x_1+x_2+\dots=1$ است به تعداد فازها رابطه‌ای بین کسر مولی اجزاء خواهیم داشت پس تعداد کل متغیرها در این مرحله ($CP+2-P$) است.

چون در تعادل باید پتانسیل شیمیایی یک جزء در تمام فازها برابر باشد داریم: (فاز P) $\mu_i = \dots = \mu_i$ (فاز 2) $= \mu_i$ (فاز 1). یعنی باید ($P-1$) رابطه برای هر جزء برقرار باشد پس برای C جزء تعداد ($P-1$) جزء از متغیرهای شدتی کم می‌شود.

$$F = CP + 2 - P - C(P-1) = C - P + 2$$

تذکر: اگر هر یک از شرایط بالا (غلظت بر حسب کسر مولی و یا تعادل) برقرار نباشد عبارت مربوطه به تعداد درجات آزادی اضافه می‌شود.

اگر تعداد r واکنش بین اجزاء وجود داشته باشد r رابطه بین کسر مولی اجزاء بوجود می‌آید که از کل متغیرها به علت روابطی به شکل $\sum_i \mu_i \nu_i = 0$ کم شده و اگر a رابطه اضافی بین اجزاء شرکت کننده در واکنش به‌وجود آید که بتواند به کسر مولی تبدیل شود، a از تعداد کل درجات آزادی کسر خواهد شد.

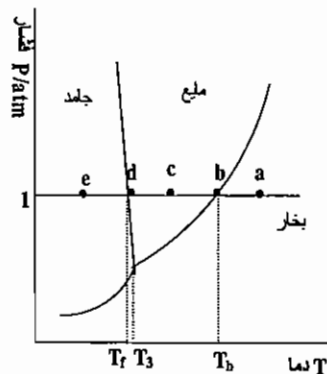
$$F = (c - r - a) - p + 2 = C_{ind} - P + 2$$

$$C_{ind} = c - r - a$$

C_{ind} تعداد سازنده‌های مستقل نامیده می‌شود

نمودارهای فاز سیستم‌های یک جزئی

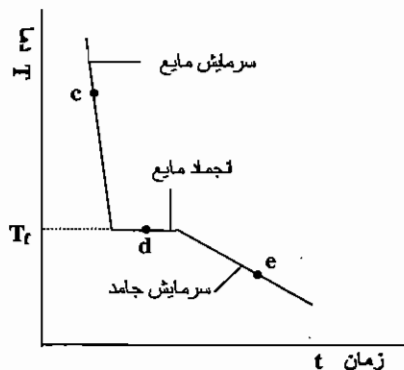
نمودار فاز تجزیه آب را در نظر بگیرید.



۸-۷. نمودار فاز آب صورت ساده‌ای از نمودارهای فازی می‌باشد. دمای نقطه سه‌گانه با T_3 و نقطه جوش با T_b

و نقطه انجماد با T_f نمایش داده می‌شوند.

موقعی که نمونه در نقطه a در فشار ثابت سرد می‌شود را در نظر بگیرید. نمونه کاملاً به صورت گازی باقی‌مانده تا این که دما به دمای نقطه b برسد، آنگاه مایع ظاهر می‌شود. حالا دو فاز در تعادل اند و $F=1$ است. یکی از روش‌هایی که می‌توان منحنی‌های فازی را رسم کرد روش تجزیه و تحلیل حرارتی (منحنی سرمایش) است. در این روش دمای نمونه هنگام سرد شدن اندازه‌گیری می‌شود. در تبدیل مرتبه اول گرما آزاد می‌شود و تا کامل شدن تبدیل، سرد شدن متوقف می‌شود (نقطه d) بنابراین نقاط متناظر در منحنی سرمایش و نمودار فاز می‌توانند تعیین شوند.



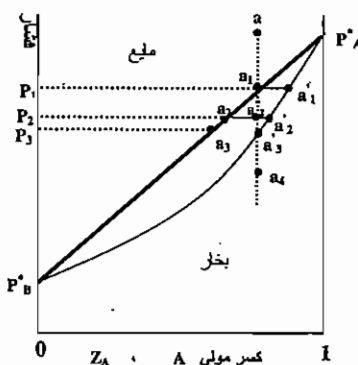
۳-۸- منحنی سرمایش برای ایزوبار cde. شکل (۳-۸) مکتبی که با حرف d نشان داده شده مربوط به توقف دما برای موقعی است که در تبدیل مرتبه اول گرما آزاد می‌شود. با استفاده از چنین نموداری می‌توان T_r را مشخص کرد حتی اگر تبدیل را رویت نکرد.

سیستم‌های دو جزئی

اگر دو جزء در سیستم وجود داشته باشد، $C=2$ و $F=4-P$ است. اگر دما ثابت باشد، درجه آزادی باقیمانده برابر $F=3-P$ خواهد بود که ماکزیمم مقدار آن ۲ است، وقتی که تعداد فازها حداقل و برابر $p=1$ باشد. یکی از دو درجه آزادی باقیمانده فشار و دیگری ترکیب است. از این رو نمودار فاز، یک نوع نقشه فشار و ترکیب است که در آن فاز پایدار مشخص است. روش دیگر این است که فشار را ثابت نگه داریم و نمودار فاز را برحسب دما و ترکیب ترسیم کنیم.

تفسیر نمودارها

نقاط بین دو منحنی به سیستمی مربوطاند که دو فاز مایع و بخار، هر دو حضور دارند. فرض کنید فشار مخلوطی با ترکیب کلی a در شکل (۴-۸) را کاهش دهیم.



۴-۸- نقاط نمودار فشار- ترکیب در متن مورد نظر قرار گرفته‌اند. خط عمودی که از a می‌گذرد یک هم ترکیب، (خطی با ترکیب ثابت برای کل سیستم) را نشان می‌دهد.

با چنین تغییری ترکیب کلی سیستم بدون تغییر می‌ماند، لذا سیستم بر روی خط عمودی که از a می‌گذرد، پایین می‌آید. این خط عمودی را هم ترکیب یا isopleth می‌نامند.

تا قبل از رسیدن به a_1 نمونه فقط فاز مایع دارد. در a_1 مایع با بخار به تعادل می‌رسد. همان طور که ملاحظه کردیم ترکیب بخار از a_1' تعیین می‌شود. خط افقی که این دو نقطه را به هم وصل می‌کند خط اتصال، tie line، نام دارد.

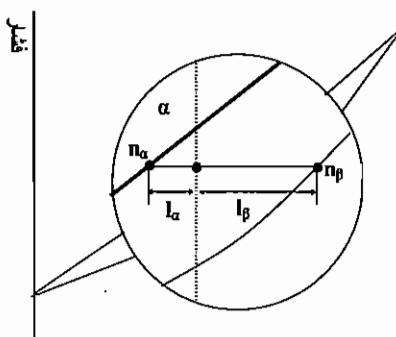
ترکیب مایع همین ترکیب اولیه است. می‌توان نتیجه گرفت که در چنین فشاری واقعاً بخار محسوسی وجود ندارد. با این وجود مقدار بخار بسیار اندکی با ترکیب a'_1 موجود است.

قاعده اهرم

یک نقطه در منطقه دو فاز نمودار فاز نه فقط مشخص کننده کیفی حضور دو فاز است، بلکه مقادیر نسبی آن‌ها را هم مشخص می‌کند. برای پیدا کردن مقادیر نسبی فازهای تعادلی α و β فواصل L_α و L_β را در راستای خط اتصال اندازه‌گیری می‌کنیم و سپس از قاعده اهرم استفاده می‌کنیم.

$$n_\alpha L_\alpha = n_\beta L_\beta$$

که n_α مقدار مول فاز α و n_β مقدار مول فاز β است. برای مواردی که شکل (۸-۵) تشریح شده چون $L_\beta \approx 2L_\alpha$ است، مقدار فاز α تقریباً دو بردار مقدار فاز β می‌شود.



ترکیب

۸-۵- قاعده اهرم. از فواصل L_α و L_β برای به‌دست آوردن نسبی مقادیر فازهای α (مانند فاز بخار) و β (مثلاً فاز مایع) موجود در تعادل استفاده می‌شود. این قاعده از این نظر قاعده اهرم نامیده می‌شود که قاعده مشابهی بین جرم‌های دو طرف اهرم و فاصله آن‌ها تا نقطه اتکاء وجود دارد.

$$(\text{برای توازن } m_\alpha L_\alpha = m_\beta L_\beta)$$

نمودار دما - ترکیب

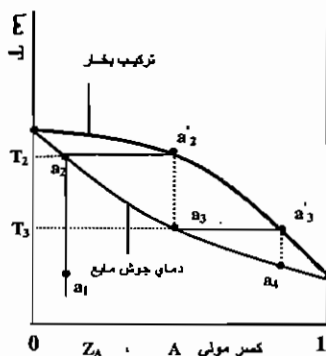
برای بررسی تقطیر به نمودار فاز دما - ترکیب نیاز داریم و مرزهای چنین نموداری ترکیب فازهایی را نشان می‌دهد که در دماهای مختلفی در تعادل‌اند. یک نمونه از آن در شکل (۸-۶) نشان داده شده است.

تقطیر مخلوط

منطقه بین دو منحنی در شکل (۸-۶) ناحیه دوفازی با $F' = 1$ است. (طبق معمول پریم نشان دهنده کنار گذاشتن یکی از درجات آزادی است که در این مورد فشار را ثابت نگاه داشته ایم) بنابراین اگر مایعی با ترکیب a_1 را گرم کنیم، وقتی دما به T_2 می‌رسد این مایع می‌جوشد، در این صورت ترکیب مایع، a_2 (که با a_1 یکی است) و ترکیب بخار، a'_2 است. بخار نسبت به جزء فرارتر A غنی‌تر است.

چنان‌چه بخار در این مثال خارج شده و کاملاً متراکم شود اولین قطره، مایعی با ترکیب a_3 است که نسبت به جزء فرارتر A ، غنی‌تر از مایع اولیه است. در تقطیر جزء به جزء، چرخه جوش و تراکم، پی‌درپی تکرار می‌شود. نمودار فاز نشان می‌دهد که این مخلوط در T_3

می‌جوشد و بخاری با ترکیب a_3 می‌دهد که نسبت به جزء فرارتر غنی‌تر شده است. اگر بخار بیرون کشیده شود اولین قطره آن ترکیب a_4 را دارد. می‌توان چرخه را آنقدر تکرار کرد که تقریباً A خالص به دست آید. کارایی ستون تقطیر برحسب سینی‌های نظری مطرح می‌شود که تعداد مراحل تبخیر و تراکمی است که برای رسیدن به مایعی با ترکیب مشخص از محلول مورد نظر لازم است.



۶-۸- نمودار دما - ترکیب برای محلول ایده‌آلی که در آن A فرارتر از B است. از جوشاندن و متراکم کردن پی‌درپی مایعی با ترکیب اولیه a_1 ، مایعی به دست می‌آید که همان جزء خالص A است. این فن جداسازی را تقطیر جزء به جزء می‌نامند.

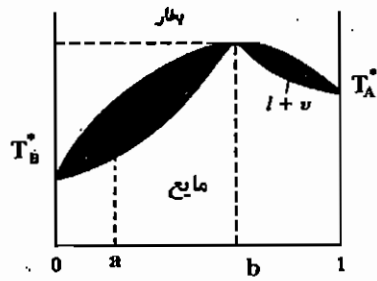
آزنوتروپ

گرچه بسیاری از مایعات نمودارهای ترکیب مشابه با حالت ایده‌آل نشان داده شده در شکل (۶-۸) دارند، لیکن در موارد مهمی انحرافات قابل توجهی از آن دارند. ممکن است در نمودار فاز ($T-X$) یک ماکزیمم مشاهده شود. (شکل ۷-۸) موقعی که اثرات متقابل بین A و B ، فشار بخار مخلوط را به کمتر از مقدار حالت ایده‌آلی کاهش دهد، در عمل برهم‌کنش‌های $A-B$ مایع را پایدار می‌کند.

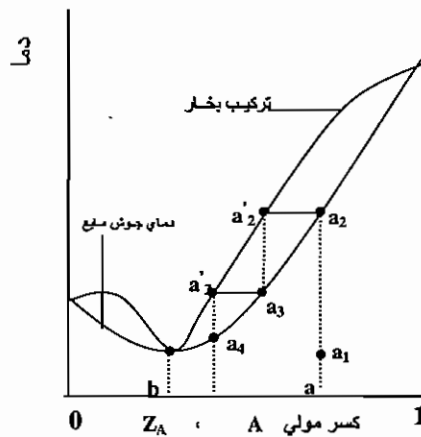
در چنین موقعی، انرژی گیبس اضافی G^E منفی است (بیشتر از حالت ایده‌آل تمایل به اختلاط وجود دارد). مخلوط‌های تری‌کلرومتان - پروپانون و اسیدنیتریک - آب نمونه‌ای از این مواردند. توجه شود که نمودار $P-X$ این سیستم یک می‌نیمم را نشان می‌دهد.

نمودار فازی ($T-X$) که یک می‌نیمم نشان می‌دهد (شکل ۸-۸) ناپایدارتر بودن آن نسبت به محلول ایده‌آل را می‌رساند. در این صورت برهم‌کنش‌های $A-B$ نامساعدند. G^E در چنین مخلوط‌هایی مثبت است (در مقایسه با محلول ایده‌آل، تمایل به اختلاط کمتری وجود دارد). ممکن است سهم‌های ناشی از اثرات آنتالپی و آنتروپی هر دو وجود داشته باشند. مخلوط‌های دی‌اکسان-آب و اتانول-آب از این نوعند. توجه شود که نمودار $P-X$ این سیستم یک ماکزیمم را نشان می‌دهد.

انحراف‌ها از حالت ایده‌آل همیشه آنقدر قوی نیست که به ایجاد ماکزیمم یا می‌نیمم در نمودار فاز منجر شود، ولی اگر چنین انحراف‌های قوی وجود داشته باشند، اثرات مهمی در تقطیر خواهند داشت. مایعی با ترکیب a را در سمت راست نقطه ماکزیمم شکل (۷-۸) در نظر بگیرید.



۸-۷. آزنوتروپی با نقطه جوش بالا. اگر مایعی با ترکیب a تقطیر شود، ترکیب مایع باقیمانده به سمت b تغییر می‌کند و در آنجا متوقف می‌شود.



۸-۸. آزنوتروپی با نقطه جوش پایین. موقعی که مخلوطی در a تقطیر جزء به جزء می‌شود بخار تعادلی در ستون تقطیر به طرف b جابه‌جا می‌شود و در نهایت در چنین ترکیبی باقی می‌ماند.

بدین ترتیب با تبخیر و خارج شدن A ، ترکیب مایع باقیمانده به سمت B جابه‌جا می‌شود، نقطه جوش مایع افزایش می‌یابد و بخار نسبت به B غنی‌تر می‌شود. موقعی که آنقدر A تبخیر شود که ترکیب مایع به نقطه B برسد بخار با مایع ترکیب یکسانی دارد. اکنون تبخیر بدون تغییر دما اتفاق می‌افتد. گفته می‌شود که مخلوط تشکیل آزنوتروپ داده است. موقعی که به ترکیب آزنوتروپ می‌رسیم با تقطیر نمی‌توان دو مایع را از هم جدا کرد. زیرا مایع متراکم شده همان ترکیب مایع را دارد. یک نمونه از چنین آزنوتروپی محلول اسید کلریدریک-آب است.

سیستمی که در شکل (۸-۸) نشان داده شده است هم یک آزنوتروپ است، ولی نوع آن متفاوت است. فرض کنید از مخلوطی با ترکیب a_1 شروع کرده و تغییرات بخار را در ستون جدا کننده‌ای بررسی می‌کنیم. تقطیر جزء به جزء بخار را به سمت ترکیب آزنوتروپ در b سوق می‌دهد و در آنجا متوقف می‌شود. بخار آزنوتروپ از بالای ستون خارج می‌شود. یک نمونه از چنین سیستمی اتانول-آب است.

نتیجه: در سیستم آزنوتروپ با نقطه جوش بالا یکی از اجزاء (A یا B) می‌تواند با تقطیر جزء به جزء خالص شود، ولی در آزنوتروپ با نقطه جوش پایین با تقطیر جزء به جزء نمی‌توان هیچ کدام از اجزاء را خالص‌سازی کرد.

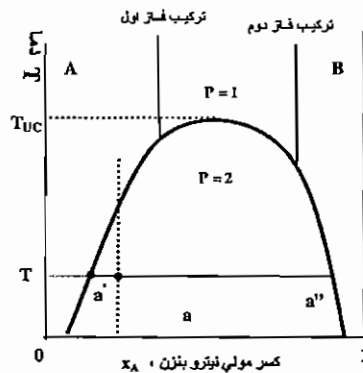
مایعات امتزاج‌ناپذیر

بالاخره تقطیر دو مایع امتزاج‌ناپذیر مانند اکتان و آب را بررسی می‌کنیم. در تعادل، مقدار ناچیزی از A در B و به طور مشابه مقدار ناچیزی از B در A حل می‌شود: هر مایع از جزء دیگری اشباع شده است. در نتیجه فشار بخار کل محلول به $P = P_A^* + P_B^*$ نزدیک است.

به دلیل حضور جزء دوم، مخلوط در دمای پایین‌تر از نقطه جوش هر کدام از اجزای خالص می‌جوشد. زیرا جوش موقعی شروع می‌شود که فشار بخار کل به 1 atm برسد، نه این که هر کدام از فشارهای بخار مستقلاً به 1 atm برسد. این روش اساس تقطیر با بخار آب است که با استفاده از آن می‌توان آن دسته از مواد آلی حساس به گرما را در دمای پایین‌تر از نقطه جوش نرمالشان تقطیر کرد.

نمودارهای فاز مایع - مایع

در این جا سیستم‌های دوتائی را در دماها و فشارهایی در نظر می‌گیریم که فقط به صورت مایع باشند و مایعات امتزاج‌پذیری محدود دارند، یعنی در هر دما با نسبت خاصی مخلوط می‌شوند.



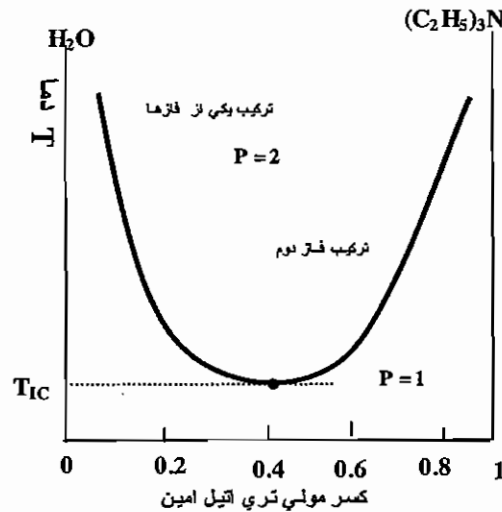
۸-۹- نمودار دما - ترکیب برای هگزان و نیتروبنزن در 1 atm. ناحیه زیر منحنی به دماها و ترکیب‌هایی مربوط است که دو مایع دو فاز تشکیل می‌دهند. دمای بحرانی بالا T_{UC} دمایی است که بالاتر از آن دو مایع به هر نسبتی امتزاج‌پذیرند.

در این حالت دما بر روی ترکیب دو فاز تعادلی اثر دارد. در مورد هگزان و نیتروبنزن افزایش دما باعث ازدیاد امتزاج‌پذیری می‌شود و سیستم دو فازی گسترده‌تری پیدا می‌کند. از آنجایی که در دمای بالاتر غلظت حل‌شونده در فازهای تعادلی بیشتر می‌شود، یعنی فاز غنی نسبت به A، B بیشتری در خود دارد و فاز غنی نسبت به B، A بیشتری دارد، تفاوت ترکیب دو فاز کمتر می‌شود. بالاتر از دمای T_{UC} که دمای همگون بالایی گفته می‌شود، جدایی فاز اتفاق نمی‌افتد و حد بالایی است که دو فاز می‌تواند بوجود آید. به این نقطه دمای بحرانی بالایی نیز گفته می‌شود.

دمای بحرانی بالایی و پایینی محلول

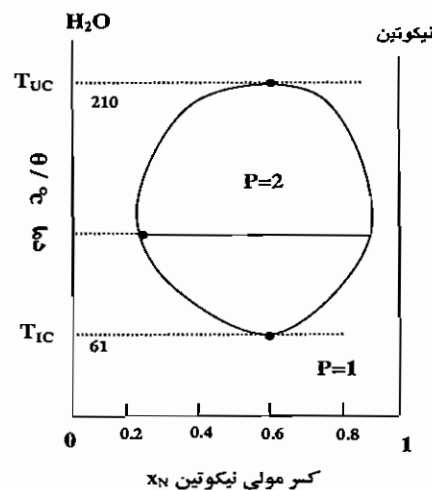
دمای بحرانی بالایی محلول، T_{UC} ، بالاترین حد دمایی است که جدایی فاز اتفاق می‌افتد. دو جزء در دماهای بالاتر از دمای بحرانی بالا به طور کامل امتزاج‌پذیرند. وجود چنین دمایی به این خاصیت مربوط می‌شود که حرکت حرارتی بالاتر به امتزاج‌پذیری بیشتر دو جزء کمک می‌کند.

در بعضی از سیستم‌ها دمای بحرانی پایین محلول T_{LC} به چشم می‌خورد، دمایی که پایین‌تر از آن اجزاء به هر نسبتی در هم حل می‌شوند و بالاتر از آن، دو فاز تشکیل می‌شود. یک نمونه مثال برای چنین موردی آب و تری‌اتیل آمین است.



۸-۱۰- نمودار دما- ترکیب برای آب و تری‌اتیل آمین. این سیستم در 298 K یک دمای بحرانی پایین را نشان می‌دهد.

در بعضی از سیستم‌ها دمای بحرانی بالا و دمای بحرانی پایین هر دو مشاهده می‌شوند. دلیل چنین رفتاری این است که این حرکت حرارتی در دماهای بالا باعث شکستن کمپلکس‌های ضعیف شده و در نتیجه به امتزاج‌پذیری محدود منجر می‌شود. حرکت حرارتی در دماهای بالاتر باعث یکنواخت کردن مجدد سیستم می‌شود درست مانند آن‌چه که در مایعاتی با امتزاج‌پذیری محدود معمول اتفاق می‌افتد. معروف‌ترین مثال برای چنین مواردی نیکوتین و آب است که بین دماهای 61°C و 210°C امتزاج‌پذیری محدود دارند (شکل ۸-۱۱).

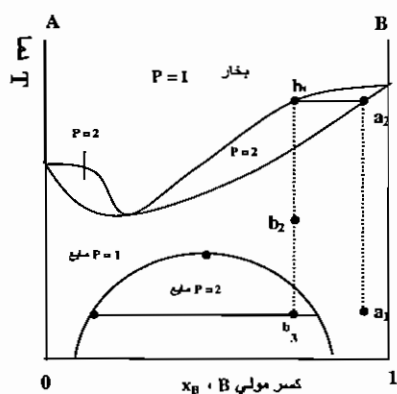


۸-۱۱- نمودار دما- ترکیب برای آب و نیکوتین که هر دو دمای بحرانی بالا و پایین را دارد. این نمودار به سیستم تحت فشار مربوط است.

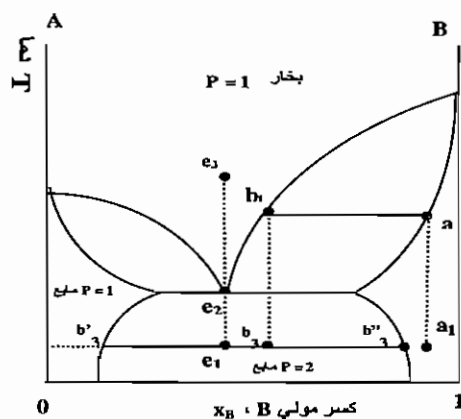
تقطير مايعاتي با امتزاج پذيري محدود

دو مايع را در نظر بگيريد که امتزاج پذيري محدود دارند و آزنوتروپي با نقطه جوش پايين تشكيل مي‌دهند. از آن جايي که اين دو ويژگي مربوط به دو نوع مولکول است که تمايل به جدا شدن از يکديگر دارند، ادغام اين دو ويژگي کاملاً متداول است. در مورد چنين سيستمي دو امکان وجود دارد: يکي آن که دو مايع قبل از جوشيدن به طور کامل امتزاج پذير مي‌شوند، ديگر آن که جوشيدن قبل از امتزاج پذيري کامل اتفاق مي‌افتد.

نمودار فاز سيستم دو جزئي که قبل از جوشيدن به طور کامل امتزاج پذير مي‌شوند در شکل (۸-۱۲) نشان داده شده است. امکان ديگر در شکل (۸-۱۳) نشان داده شده است که دماي بحراني بالايي در آن مشاهده نمي‌شود.



۸-۱۲- نمودار دما- ترکیب برای سیستم دوتایی که دمای بحرانی آن از نقطه جوش مخلوط با هر ترکیبی کمتر است و مخلوط آزنوتروپي با نقطه جوش پايين تشكيل مي‌دهد.



۸-۱۳- نمودار دما- ترکیب سیستم دوتایی که جوشيدن قبل از امتزاج پذيري کامل در مايع اتفاق مي‌افتد.

نمودار فاز مايع – جامد

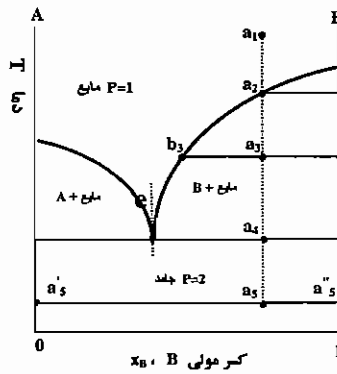
فازهاي جامد و مايع يک سيستم را مي‌توان در زير نقطه جوش توأمآ نمايش داد. يک نمونه از آن دو فلزي است که تا نقطه ذوبشان تقريباً به طور کامل امتزاج ناپذيرند (مانند انتيموان – بيسموت).

مايع دو جزئي با ترکیب a_1 را در شکل (۸-۱۴) در نظر بگيريد. تغييراتي که ممکن است اتفاق بيفتد عبارت‌اند از:

(۱) $a_1 \rightarrow a_2$. سيستم به منطقه دو فازي وارد مي‌شود که با "مايع B + جامد خالص B شروع به جدا شدن از مخلول مي‌کند و در نتيجه مايع باقيمانده نسبت به A غني‌تر خواهد شد.

(۲) $a_2 \rightarrow a_3$. جامد بیشتری ایجاد می‌شود. نسبت مقادیر جامد و مایع (که در تعادل‌اند) از قاعده اهرم تبعیت می‌کند. در این مرحله، تقریباً مقدار دو فاز برابر است.

(۳) $a_3 \rightarrow a_4$. در پایان این مرحله نسبت به a_3 مایع کمتری وجود دارد و ترکیب مایع از e (نقطه اتکتیک) معین می‌شود. حال مایع به سیستم دو فازی A خالص و B خالص منجمد می‌شود.



۸-۱۴- نمودار دما- ترکیب دو جامد تقریباً امتزاج‌ناپذیر که مایع آنها کاملاً امتزاج‌پذیرند. به تشابه این نمودار و

شکل ۸-۱۳ توجه کنید همترکیب e به ترکیب اتکتیک، مخلوطی با پایین‌ترین نقطه ذوب مربوط است.

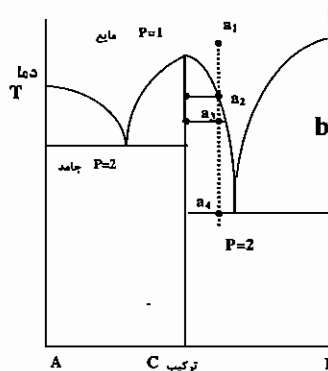
روش آنالیز حرارتی روش عملی مفیدی برای تعیین اتکتیک است. می‌توانیم با در نظر گرفتن سرعت سرد کردن، چگونگی استفاده از این روش را ملاحظه کنیم.

موقعی که مایع باقیمانده به ترکیب اتکتیک می‌رسد، دما آنقدر ثابت می‌ماند ($F=0$) تا تمام نمونه منجمد شود. این ناحیه دمای ثابت، مکث اتکتیک نام دارد.

مرز جامد - مایع از نقاطی به دست می‌آید که سرعت سرمایش تغییر می‌کند (شیب منحنی T بر حسب زمان تغییر می‌کند). ترکیب و دمای اتکتیک از طولانی‌ترین مکث معین می‌شود.

سیستم واکنش دهنده

بسیاری از مخلوط‌ها دوتایی در اثر واکنش، ترکیب تولید می‌کنند. مانند سیستم گالیوم-آرسنیک که ترکیب $GaAs$ را به وجود می‌آورد. برخی از اصول در سیستمی که در آن ترکیب C ایجاد و اجزا A و B مخلوط اتکتیک می‌دهند را شرح خواهیم داد.



۸-۱۵- نمودار فاز برای سیستمی که A و B ترکیب می‌شوند تا ترکیب $C = AB$ را بوجود آورند. این نمودار

مانند دو نسخه از شکل ۸-۱۴ است که هر یک نصف نمودار را تشکیل می‌دهد. توجه کنید که C یک ترکیب

واقعی است، نه این‌که صرفاً یک مخلوط هم مولار باشد.

این نمودار دو نقطه اتکتیک (با درجه آزادی صفر $F=0$) داشته و دو نسخه از شکل (۸ - ۱۴) را تشکیل می‌دهد. توجه شود که C یک ترکیب واقعی حاصل از واکنش A و B است. در ناحیه دو فاز جامد در سمت چپ (قسمت پایین) فقط فازهای جامد A و C وجود دارند در صورتی که در سمت راست، جامدهای B و C در سیستم وجود دارند که هر یک از جامدها در شبکه کریستالی خالص خود قرار گرفته‌اند. در نقطه a_3 مخلوط مایع به همراه جامد C حضور خواهد داشت. این در حالی است که در b مخلوط مایع به همراه جامد B وجود دارد.

سیستم‌های سه جزئی

چون برای چنین سیستم‌هایی $f = 3 - P + 2 = 5 - P$ ، به ازای $P = 1$ ، ۴ درجه آزادی وجود دارد، بنابراین برای این که نمودار دوبعدی ایجاد کنیم باید دو متغیر P, T را ثابت نگه داریم، پس $F = C - P$. گیبس پیشنهاد کرد که از الگوی مثلث متساوی‌الاضلاع برای نمودار فازي سیستم‌های سه جزئی استفاده شود.

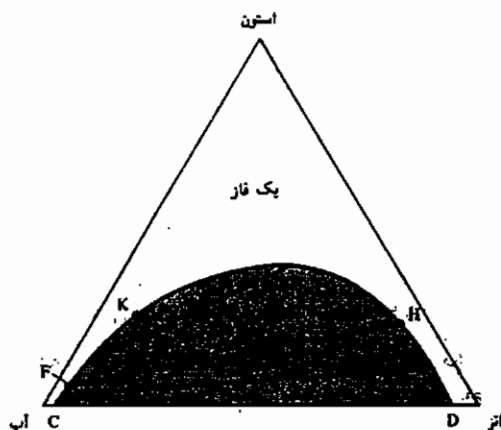
در سیستم سه‌تایی آب - استون - اتر، آب و اتر حلالیت محدود و آب و استون و هم‌چنین اتر و استون کاملاً با یکدیگر امتزاج پذیرند. با اضافه کردن استون کافی به مخلوط دو فازي آب و اتر سیستم به محلولی یک فازي تبدیل می‌شود (شکل ۸ - ۱۶) ناحیه بالایی یک فازي و هر نقطه زیر منحنی CFKHD دو فازي است.

در این جا خطوط اتصال (tie) افقی نبوده و موقعیت آن‌ها از آنالیز شیمیایی به دست می‌آیند، اما قاعده اهرم همچنان برقرار است.

$$n_{\alpha} (x_{B\beta} - x_{B,\alpha}) = n_{\beta} (x_{B\alpha} - x_B)$$

$$n_{\alpha} \times \ell_{\alpha} = n_{\beta} \times \ell_{\beta} \Rightarrow n_F \times \overline{FG} = n_H \times \overline{GH}$$

وقتی دو فاز در حالت تعادل یک‌جورتر می‌شوند، نقاط خطوط اتصال به نقطه حدی K می‌رسند. این نقطه به نقطه همگونی (Plait Point) یا به بحرانی همدمما موسوم است.



۸-۱۶- نمودار فاز مایع - مایع برای آب - استون - اتر در 30°C و یک اتمسفر. مختصه‌ها کسر مولی هستند.

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

۱- برای یک سیستم گازی متشکل از مقادیر دلخواه N_2, H_2, NH_3 تعادل $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ برقرار است. درجه آزادی سیستم کدام است؟ (کنکور ۷۴)

- (۱) 0 (۲) 1 (۳) 2 (۴) 3

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$F = C - P + 2 - r - a$$

$$C = 3 \quad P = 1 \quad r = 1 \quad a = 1 \Rightarrow F = 3$$

۲- محلول رقیق الکترولیت‌های $KCl, BaCl_2, Na_3PO_4$ کاملاً تفکیک می‌شوند. از نظر فشار اسمزی ترتیب آن‌ها کدام است؟

- (۱) $Na_3PO_4 > BaCl_2 > BaCl_2 > KCl$
 (۲) $BaCl_2 > KCl > Na_3PO_4$
 (۳) $KCl > BaCl_2 > NaPO_4$
 (۴) $KCl = BaCl_2 = Na_3PO_4$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

هر چه تعداد یون بیشتر باشد خواص تجمعی (کولیگاتیو) بیشتر خواهد شد.

۳- نقطه انجماد محلول ۰.۴۳ مولال $Sr(NO_3)_2$ به فرض تفکیک کامل برابر با چند درجه سانتی‌گراد است؟ (برای آب $K_f = 1.86 \text{ K m}^{-1}$) (کنکور ۷۵)

- (۱) $-0.84^\circ C$ (۲) $-1.68^\circ C$ (۳) $-1.73^\circ C$ (۴) $-2.51^\circ C$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\Delta T = -k_f m$$

$$\Delta T = -1.84 (3 \times 0.43) = -2.51^\circ C$$

۴- حداکثر تعداد فاز در یک سیستم سه جزئی کدام است؟ (کنکور ۷۶)

- (۱) 2 (۲) 5 (۳) 3 (۴) 4

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$F = C - P + 2 \Rightarrow 3 - P + 2 = 0 \Rightarrow P = 5$$

۵- فشار اسمزی یک محلول $0.015 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$ گلوکز در دمای $25^\circ C$ و فشار ۱ atm چند torr است؟

- (۱) 234 (۲) 23.4 (۳) 279 (۴) 27.9
 ($R = 82.06 \times 10^{-3} \text{ lit.atm, mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (کنکور ۷۶)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\pi = CRT = 0.015 \times 298 \times 0.82 = 0.36 \text{ atm} = 278.8 \approx 279 \text{ torr}$$

۶- در یک سیستم سه جزئی در درجه حرارت ثابت حداکثر چند فاز می‌توانند با هم در حال تعادل وجود داشته باشند؟ (کنکور ۷۸)

- (۱) یک (۲) دو (۳) سه (۴) چهار

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

حداقل درجه آزادی متناسب با حداکثر تعداد فاز است.

$$F=C-P+1=3-1+1=0 \Rightarrow P=4$$

(کنکور ۷۸)

۷- فاز CaCO_3 جامد $\rightleftharpoons \text{CaO}$ جامد + CO گاز دارای:

(۱) $F=1, P=3, C=2$ (۲) $F=1, P=2, C=2$

(۳) $F=3, P=2, C=3$ (۴) $F=0, P=3, C=3$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$C_{\text{ind}}=C-r-a=3-1-0=2 \quad F=C_{\text{ind}}-P+2=2-3+2=1$$

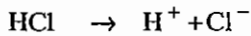
۸- دمای انجماد در یک محلول 0.1m اسید کلریدریک -0.250 سانتی‌گراد می‌باشد. مقدار k_f برای آب 1.86 کلوین بر مولال

می‌باشد می‌توان گفت که:

(۱) با این داده‌ها نمی‌توان درجه تفکیک HCL را محاسبه کرد. (۲) HCL در این محلول به اندازه 30٪ تفکیک شده است.

(۳) HCL در این غلظت به اندازه 66٪ تفکیک شده است. (۴) HCL در آب صد درصد تفکیک می‌شود.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



$$1-\alpha \quad \alpha \quad \alpha$$

$$1-\alpha+\alpha+\alpha=1+\alpha ; \Delta T_f = -(1+\alpha)K_f m_B$$

$$1+\alpha = \frac{\Delta T_f}{-k_f m_B} = \frac{-0.25}{-1.86 \times 0.2} = 0.672 \Rightarrow \alpha = 0.327 \Rightarrow 32\% \text{ تفکیک}$$

۹- در دیاگرام‌های تبدیلات فازی درجه آزادی در نقاط سه گانه، اتکتیک و بحرانی به ترتیب از راست به چپ عبارت است از:

(کنکور ۷۹)

- (۱) 1,0,1 (۲) 1,1,1 (۳) 0,1,1 (۴) 1,1,0

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$f=1-2+2=1 \Leftarrow P=2 \text{ در نقطه بحرانی}$$

$$f=1-3+2=0 \Leftarrow P=3 \text{ در نقطه سه گانه}$$

$$f=2-3+2=1 \Leftarrow P=3 \text{ در نقطه اتکتیک}$$

توجه شود که تنها در فشار ثابت درجه آزادی برابر صفر است.

۱۰- حداقل متغیرهای شدتی لازم برای توصیف سیستمی که از C سازنده و P فاز تشکیل شده و هیچ تعادلی بین فازها وجود ندارد،

(کنکور ۷۹)

چند است؟

- (۱) $2+CP-C$ (۲) $2+P(C-1)$ (۳) $2+C-P$ (۴) $2+P-C$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$F=CP+2-P=P(C-1)+2$$

۱۱- در یک سیستم دوتایی دو جسم مرکب داخلی با نقطه ذوب عادی تشکیل می‌شود. در دیاگرام فازی جامد - مایع آن چند اتکتیک وجود دارد؟

(کنکور ۷۹)

- 1 (۱) 2 (۲) 3 (۳) 0 (۴)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

به ازای هر n جسم مرکب داخلی نقاط اتکتیک $n+1$ عدد خواهد بود.

$$n=2 \rightarrow n+1=3$$

۱۲- دو مایع A, B در دما و فشار ثابت T و P در یکدیگر کاملاً نامحلول‌اند. درجه آزادی سیستم به ازای هر مخلوطی از A و B برابر است با:

(کنکور ۸۰)

- 1 (۱) 2 (۲) 3 (۳) 0 (۴)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$F=C-P=2-2=0$$

۱۳- فشار اسمزی یک محلول 0.1 مولار از یک غیر الکترولیت در صفر درجه سانتی‌گراد تقریباً برابر است با:

(کنکور ۸۰)

$$R=0.082 \frac{\text{lit. atm}}{\text{mol. K}}=8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol. K}}$$

- 1 (۱) 20 متر آب 2 (۲) یک اتمسفر 3 (۳) 100 میلی متر جیوه 4 (۴) 2 متر آب

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\pi=CRT=0.1 \times 0.082 \times 273=2.23 \text{ atm}=1.7 \text{ mHg}$$

$$1.7 \text{ mHg} \times \frac{13 \text{ mH}_2\text{O}}{1 \text{ mHg}}=22 \text{ mH}_2\text{O}$$

۱۴- گوگرد در شرایط معمولی دارای دو نوع بلور می‌باشد. تعداد نقاط سه گانه پایدار در نمودار فازی آن چند است؟

(کنکور ۸۱)

- 1 (۱) 2 (۲) 3 (۳) 4 (۴)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

با توجه به نمودار فازی گوگرد، 3 نقطه سه گانه مشاهده می‌شود.

۱۵- در محلول‌های با انحراف مثبت فشار بخار محلول نسبت به محلول ایده‌آل و پتانسیل شیمیایی آن است.

- 1 (۱) کمتر، بیشتر 2 (۲) کمتر، کمتر 3 (۳) بیشتر، کمتر 4 (۴) بیشتر، بیشتر

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۱۶- کدام محلول نزدیک‌ترین فشار اسمزی را به محلول هم مولار $K_4[Fe(CN)_2]$ دارد؟

(کنکور ۸۲)

- 1 (۱) $C_{12}H_{22}O_{11}$ 2 (۲) Na_2SO_4 3 (۳) $Al_2(SO_4)_3$ 4 (۴) $BaCl_2$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

5 یون تولید می‌کند، فشار اسمزی آن به $Al_2(SO_4)_3$ نزدیک است، زیرا $Al_2(SO_4)_3$ نیز 5 یون تولید می‌کند.

۱۷- در تبدیل فاز یک ماده خالص در نقطه بحرانی، کدام کمیت غیر صفر است؟ (کنکور ۸۲)

(۱) گرمای تبخیر (۲) تعداد درجات آزادی (۳) تغییر ظرفیت گرمایی (۴) تغییر چگالی

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

در نقطه‌ای مانند بحرانی و سه گانه تعداد درجات آزادی صفر است.

در نقطه بحرانی گرمای تبخیر و تغییر چگالی صفر است.

۱۸- با اضافه کردن مقداری اسید استیک بر مخلوط دوفازی آب و کلروفرم، سیستم یک فازی می‌شود. اگر فشار و دما ثابت باشند،

درجه آزادی از چند به چند تغییر می‌کند؟ (کنکور ۸۲)

(۱) از صفر به دو (۲) از یک به دو (۳) از دو به سه (۴) از دو به چهار

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

حالت اول: $F=C-P=1-2=0$

حالت دوم: $F=C-P=3-1=2$

۱۹- مخلوطی از گازهای O_2 و H_2 و بخار آب در P, T ثابت موجود است. درجه آزادی آن چقدر است؟ (کنکور ۸۲)

(۱) 1 (۲) 2 (۳) 3 (۴) 4

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$F=C-P=3-1=2$

۲۰- حداکثر تعداد نقاط سه گانه برای یک سیستم یک جزئی که بتوانند چهار فاز تشکیل دهند، چقدر است؟ (کنکور ۸۲)

(۱) 1 (۲) 2 (۳) 3 (۴) 4

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۲۱- نقطه جوش یک محلول آبی که در دمای $-0.186^\circ C$ منجمد می‌شود چقدر است؟ ($K_f=1.86$, $K_b=0.512$) (کنکور ۸۳)

(۱) $99.81^\circ C$ (۲) $99.94^\circ C$ (۳) $100.05^\circ C$ (۴) $100.18^\circ C$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\Delta T_f = m_B (-k_f) \Rightarrow m_B = \frac{-\Delta T_f}{k_f} = 0.1$$

$$\Delta T_b = k_b m_B \Rightarrow \Delta T_b = 0.512 \times 0.1 = 0.0512$$

$$T_b - T_b^* = 0.0512 \Rightarrow T_b = 373.15 + 0.0512 = 373.2 K = 100.05^\circ C$$

۲۲- محلولی از آب و اتانل اشباع شده از نمک طعام، در تعادل با بخار آن قرار دارد. تعداد فاز، تعداد اجزا مستقل و تعداد درجات

آزادی آن از راست به چپ کدام است؟ (کنکور ۸۳)

(۱) 3,3,2 (۲) 4,4,2 (۳) 3,4,3 (۴) 2,3,3

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$C=3 \quad P=2 \quad F=C-P+2=3-2+2=3$$

فصل نهم

واکنش‌های شیمیایی خودبه‌خودی

می‌نیمم انرژی گیبس:

ترکیب تعادلی یک مخلوط شیمیایی را از محاسبه انرژی گیبس مخلوط واکنش و تعیین ترکیب مربوط به می‌نیمم G مشخص می‌کنیم.

با ساده‌ترین واکنش تعادلی ممکن شروع می‌کنیم:



فرض کنید A به مقدار جزئی $d\xi$ به B تبدیل شود. بنابراین تغییر مقدار A برابر با $dn_A = -d\xi$ و تغییر مقدار B برابر $dn_B = +d\xi$ است. کمیت ξ توسعه واکنش نام دارد، واحد آن مقدار ماده و برحسب مول گزارش می‌شود. موقعی که توسعه واکنش به اندازه محدود $\Delta\xi$ تغییر کند، مقدار A موجود، از $n_{A,0}$ به $n_{A,0} - \Delta\xi$ و مقدار B موجود از $n_{B,0}$ به $n_{B,0} + \Delta\xi$ تغییر می‌کند. به عنوان مثال اگر در ابتدا 2.0 mol از ماده A وجود داشته باشد و آن قدر صبر کنیم که $\Delta\xi = 1.5 \text{ mol}$ شود، در این صورت مقدار A باقیمانده به 0.5 mol و مقدار B به 1.5 خواهد رسید.

انرژی گیبس واکنش، ΔG_r ، شیب منحنی انرژی گیبس بر حسب توسعه واکنش تعریف می‌شود.

$$\Delta G_r = \left[\frac{\partial G}{\partial \xi} \right]_{P,T} \quad (1)$$

می‌توان نشان داد:

$$\Delta G_r = \mu_B - \mu_A = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2)$$

ملاحظه می‌شود که ΔG_r را می‌توان به عنوان اختلاف بین پتانسیل شیمیایی محصولات و واکنش دهنده‌ها در ترکیب مخلوط واکنش تفسیر کرد:—

واکنش $A \rightarrow B$ به ازای $\mu_A > \mu_B$ خود به خودی است، در حالی که واکنش معکوس به ازای $\mu_B > \mu_A$ خود به خودی است. موقعی که واکنش در هیچ سمتی به طور خود به خودی انجام نگیرد شیب صفر است.

یعنی:

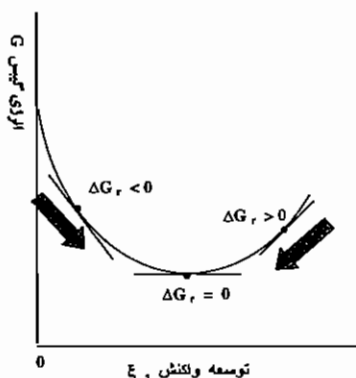
$$\Delta G_r = 0 \quad (3)$$

خود به خودی بودن یک واکنش در دما و فشار ثابت از انرژی گیبس واکنش مشخص می‌شود:

اگر $\Delta G_r < 0$ باشد واکنش رفت خود به خودی است.

اگر $\Delta G_r > 0$ باشد واکنش برگشت خودبه خودی است.

اگر $\Delta G_r = 0$ باشد، واکنش در تعادل است.



۹-۱ با پیشروی واکنش شیب انرژی گیبس تغییر می‌کند. تعادل به شیب صفر واقع در ته دره مربوط است.

اگر نسبت فشارهای جزئی را با Q نشان دهیم نتیجه می‌گیریم که:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad Q = \frac{P_B}{P_A} \quad (4)$$

نسبت Q مثالی از خارج قسمت واکنش است. محدوده تغییرات Q از صفر (A خالص) تا بی‌نهایت (B خالص) است. انرژی گیبس استاندارد واکنش، ΔG_r^0 ، بنا بر تعریف (مانند استاندارد واکنش) اختلاف انرژی‌های گیبس مولی استاندارد محصولات و واکنش دهنده‌ها است.

$$\Delta G_r^0 = \mu_B^0 - \mu_A^0 \quad (5)$$

در عمل ΔG_r^0 را از رابطه زیر می‌توانیم به دست آوریم:

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_F^0(B) - \Delta G_F^0(A) \quad (6)$$

که در آن $\Delta G_F^0(B)$ تغییرات انرژی آزاد تشکیل استاندارد B بوده و در تعادل $\Delta G_r = 0$ است. نسبت فشارهای جزئی در تعادل با K نشان داده می‌شود و معادله (۴) برای حالت تعادل چنین نوشته می‌شود:

$$0 = \Delta G_r^0 + RT \ln K_p^0$$

$$RT \ln K_p^0 = -\Delta G_r^0 \quad K_p^0 = \left[\frac{P_B/P^\circ}{P_A/P^\circ} \right] \quad (7)$$

واکنش به صورت کلی

انرژی گیبس واکنش، ΔG_r ، مانند قبل به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad (8)$$

$$\Delta G_r^0 = \sum_j \nu_j \Delta G_F^0(J) \quad (9)$$

خارج قسمت واکنش، Q ، به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$Q = \frac{\text{حاصلضرب فعالیت محصولات}}{\text{حاصلضرب فعالیت مواد اولیه}} \quad (10)$$

به طور کلی در نوشتن رابطه کلی برای Q از علامت \prod برای نشان دادن حاصل ضرب استفاده می‌شود و چنین می‌نویسیم.

$$Q = \prod_j a_j^{\nu_j} \quad (11)$$

در تعادل شیب G صفر است. بنابراین $\Delta G_r = 0$ است. در این حالت فعالیت‌ها مقادیر تعادلی خود را داشته و چنین می‌توانیم بنویسیم.



$$K = \left[\frac{a_C a_D^2}{a_A^2 a_B^3} \right]_{\text{تعادل}} \quad (13)$$

$$K = \left[\prod_j a_j^{\nu_j} \right] \quad (14)$$

چنانچه ثابت تعادل K بر حسب فعالیت (یا فوگاسیته) نه بر حسب غلظت بیان شود به آن ثابت تعادل ترمودینامیکی گفته می‌شود.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p^0 \quad (15)$$

تخمین درجه تفکیک در تعادل

انرژی گیبس استاندارد واکنش تفکیک $H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ در 2300 k برابر با $+118.08 \text{ kJmol}^{-1}$ است. درجه تفکیک H_2O در 2300 K و 1 bar چقدر است؟

با استفاده از انرژی گیبس استاندارد واکنش و معادله (15) ثابت تعادل واکنش به دست می‌آید. بنابراین باید ارتباط درجه تفکیک α و K را به دست آورده و مقدار عددی α را بر حسب K به دست آورد. چون انرژی گیبس استاندارد واکنش عددی بزرگ و مثبت است پیش‌بینی می‌کنیم که K عددی کوچک باشد. در نتیجه $\alpha \ll 1$ است.

$$\ln K_p^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{RT} = -\frac{118.08 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.3145 \text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (2300 \text{ k})} = -6.175$$

$$K_p^0 = 2.08 \times 10^{-3}$$

O_2	H_2	H_2O	
0	0	n	مقدار اولیه
$\frac{1}{2}\alpha n$	αn	$(1-\alpha)n$	مقدار مول در تعادل
$\frac{1}{2}\alpha P$	αP	$(1-\alpha)P$	فشار جزئی $P_i = X_i P$
$1 + \frac{1}{2}\alpha P$	$1 + \frac{1}{2}\alpha$	$1 + \frac{1}{2}\alpha$	

بنابراین ثابت تعادل چنین نوشته می‌شود:

$$K_p^0 = \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} = \frac{\alpha^{\frac{3}{2}} p^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha)(2+\alpha)^{\frac{1}{2}}}$$

در این رابطه به خاطر ساده‌نویسی از P به جای $\frac{P}{P^0}$ استفاده شده است و فشار P بر حسب بار معرفی می‌شود حال از تقریب $\alpha \ll 1$ استفاده کرده و به رابطه زیر می‌رسیم:

$$K_p^0 \approx \frac{\alpha^{\frac{3}{2}} P^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}} \Rightarrow \alpha \approx \left[\sqrt{2} K \right]^{\frac{2}{3}} = 0.0205$$

به عبارتی حدود 2 درصد آب تجزیه شده است.

به خاطر وضوح بیشتر با استفاده از $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S^0$ معادله (۱۵) را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$K_p^0 = e^{-\Delta H_r^0/RT} \cdot e^{\Delta S_r^0/R} \quad (16)$$

دقت کنید که آنتالپی مثبت واکنش، ثابت تعادل را کم می‌کند (یعنی در یک گرماگیر پیش‌بینی می‌کنیم که ترکیب تعادلی بیشتر به سمت مواد اولیه باشد). به هر حال، وجود یک آنتروپی مثبت برای واکنش، ترکیب تعادلی را به سمت محصولات می‌کشاند هر چند که طبیعت واکنش گرماگیر باشد.

عکس‌العمل تعادل‌ها با تغییر شرایط

ثابت تعادل یک واکنش با حضور کاتالیزور یا آنزیم (کاتالیزور بیولوژیکی) تغییر نمی‌کند. کاتالیزورها فقط سرعت رسیدن واکنش به تعادل را تسریع می‌کنند و بر وضعیت تعادل تأثیری ندارند.

چگونگی عکس‌العمل تعادلات در مقابل تغییر فشار

ثابت تعادل به مقدار ΔG_r^0 که در فشار استاندارد معینی تعریف می‌شود، بستگی دارد. مقدار ΔG_r^0 و در نتیجه مقدار K^0 مستقل از فشاری است که در آن تعادل برقرار می‌شود. به طور کلی این عدم وابستگی به فشار را چنین بیان می‌کنیم:

$$\left[\frac{\partial K^0}{\partial P} \right]_T = 0 \quad (17)$$

اگرچه K^0 با تغییر دما تغییر می‌کند.

حال به بررسی نقش تراکم در واکنش شیمیایی می‌پردازیم. به عنوان مثال، واکنش تعادلی بین گازهای کامل $A \rightleftharpoons 2B$ را در نظر بگیرید که ثابت تعادل آن به صورت زیر است:

$$K_p^0 = \frac{P_B^2}{P_A P^0} \quad (18)$$

طرف راست این عبارت موقعی ثابت می‌ماند که افزایش P_A ، افزایش P_B^2 را کاملاً خنثی سازد. افزایش سریع P_A در مقاسیه با P_B موقعی روی می‌دهد که ترکیب تعادلی با مصرف B در جهت افزایش A جابه‌جا شود. بنابراین تعداد مولکول‌های A با کاهش حجم محتوی-گاز، افزایش یافته و افزایش فشار جزئی آن بیش از مقداری است که صرفاً به کاهش حجم ظرف نسبت داده شود. افزایش تعداد مولکول‌های A و کاهش مولکول‌های B که در اثر تراکم گاز روی می‌دهد حالت خاصی از اصلی است که هنری لوشاتلیه آن را عرضه کرد.

اصل لوشاتلیه از این قرار است: موقعی که یک سیستم تعادلی با اختلالی مواجه شود، عکس‌عملی در جهت می‌نیم کردن آن اختلال از خود نشان می‌دهد.
از این اصل استنباط می‌شود که اگر به سیستم تعادلی فشار اعمال شود، سیستم طوری خود را با این اختلال تطبیق می‌دهد که این افزایش فشار را می‌نیم کند.

عکس‌العمل تعادلات با دما

اصل لوشاتلیه پیش‌بینی می‌کند که با افزایش دما واکنش در جهت گرماگیری پیش می‌رود. واکنش‌های گرمازا: با افزایش دما واکنش در جهت مواد اولیه تمایل پیدا می‌کند. واکنش‌های گرماگیر: با افزایش دما واکنش در جهت محصولات تمایل پیدا می‌کند. اکنون به توجیه این نکات پرداخته و خواهیم دید که چگونه می‌توان این تغییرات را به طور کمی بیان کرد.

معادله وانت هوف

معادله وانت هوف رابطه‌ای برای شیب نمودار ثابت تعادل (خصوصاً $\ln K^\circ$) برحسب دما است. این معادله به دو صورت نوشته می‌شود.

$$\text{a) } \frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} \quad \text{b) } \frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \quad (19)$$

برای واکنشی که در شرایط استاندارد گرمازاست ($\Delta H^\circ < 0$) از معادله (19a) نتیجه می‌شود که $\frac{d \ln K}{dT} < 0$ (و بنابراین $\frac{dK}{dT} < 0$) است. شیب منفی بدین مفهوم است که $\ln K$ و در نتیجه خود K با افزایش دما کاهش می‌یابند. عکس این رفتار در مورد واکنش‌های گرماگیر اتفاق می‌افتد.

مقدار K° در دماهای مختلف

چنانچه بخواهیم مقدار ثابت تعادل را در دمای T_2 برحسب مقدار K_1 در دمای T_1 به دست آوریم، باید از معادله (19 b) بین این دو دما انتگرال بگیریم:

$$\ln K_p^\circ(T_2) - \ln K_p^\circ(T_1) = -\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \Delta H_r^\circ d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (20)$$

$$\ln \frac{K_p^\circ(T_2)}{K_p^\circ(T_1)} = \frac{-\Delta H_r^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (21)$$

افزایش هم حجم گاز بی‌اثر

اگر با ثابت نگه داشتن V و T ، مقداری گاز بی‌اثر به مخلوط تعادلی اضافه کنیم، چون $P_i = \frac{n_i RT}{V}$ است، افزایش گاز بی‌اثر تأثیری روی فشار جزئی هر گازی که در واکنش مشارکت دارد، ندارد. در این صورت خارج قسمت واکنش بدون تغییر است و برابر با K_p° باقی می‌ماند و در تعادل گاز ایده‌آل جابه‌جایی به وجود نمی‌آید.

$$Q_p = \prod_i \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (22)$$

افزایش گاز واکنش‌گر

الف: اگر گاز واکنش‌گر در T و V ثابت به مخلوط واکنش اضافه شود، به علت $P_i = \frac{n_i RT}{V}$ ، فشار جزئی گاز اضافه شده افزایش و در

نتیجه چون $Q_p = \prod_i (P_i)^{\nu_i}$ است، اگر i واکنش‌گر باشد، P_i در مخرج کسر Q_p بوده و $Q_p < K_p$ شده واکنش به سمت دیگر

یعنی تولید محصول می‌رود.

برعکس اگر i محصول باشد، P_i در صورت کسر Q_p قرار گرفته و با افزایش آن $Q_p > K_p$ شده و در نتیجه واکنش به سمت

واکنش‌گرها پیش می‌رود.

ب: در حالتی که واکنش‌گر در شرایط دما (T) و فشار (P) ثابت به مخلوط واکنش اضافه شود محاسبات نشان می‌دهد که اضافه

کردن یک جزء به مخلوط می‌تواند واکنش را به سمت دیگر و یا حتی به تولید بیشتر آن جزء هدایت نماید (واکنش به هر دو

طرف راست و چپ می‌تواند پیش رود).

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

تبادل

۱- در یک سیستم باز، کدام یک از روابط زیر معیار درستی در تعیین خود به خودی بودن یک تحول است؟ (کنکور ۸۰)

$$(dG)_{V,E} \leq 0 \quad (۱) \quad (dE)_{V,S} \leq 0 \quad (۲) \quad (dA)_{V,S} \leq 0 \quad (۳) \quad (dH)_{P,T} \leq 0 \quad (۴)$$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

در گزینه ۱ اگر T و P ثابت بودند $((dG)_{T,P} \leq 0)$ می‌توانست معیار تعادل باشد و در گزینه ۳ اگر T و V ثابت بودند، $((dA)_{V,T} \leq 0)$ معیاری برای تعادل بود.

۲- ضریب α و انت هوف در رابطه با کاهش نقطه ذوب $(\Delta T = i k_f m)$ در محلول رقیق اسید بنزوئیک در بنزن به کدام عدد نزدیک‌تر است؟

$$1 \quad (۲) \quad \frac{1}{2} \quad (۱) \quad \frac{1}{5} \quad (۳) \quad 2 \quad (۴)$$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

با توجه به این که اسید بنزوئیک در آب به شکل مولکولی حل می‌شود، پس ضریب α به عدد یک نزدیک‌تر است.

۳- فرآیند ایزوآنتالپیک در P, T ثابت انجام می‌شود شرط خود به خودی بودن فرآیند کدام است؟ (کنکور ۸۳)

$$\Delta A < 0 \quad (۱) \quad \Delta G > 0 \quad (۲) \quad \Delta S > 0 \quad (۳) \quad \Delta V > 0 \quad (۴)$$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد. گزینه ۲ در صورت $\Delta G < 0$ صحیح خواهد بود.

۴- برای یک واکنش گازی در حال تعادل افزایش یک گاز بی‌اثر به مخلوط در حجم ثابت:

(۱) اگر $\Delta n > 0$ باشد، واکنش را به سمت راست پیش می‌برد.

(۲) اگر $\Delta n < 0$ باشد، واکنش را به سمت راست پیش می‌برد.

(۳) هیچ انرژی برای تعادل ندارد.

(۴) اگر $\Delta n < 0$ و واکنش گرمازا باشد، واکنش به سمت راست پیش می‌رود.

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

با توجه به ثابت تعادل یک واکنش گازی، $K_p^\circ = \Pi \left[\frac{P_i}{P^\circ} \right]^{v_i}$ اضافه کردن یک گاز بی‌اثر تاثیری در فشار جزئی اجزاء شرکت کننده

$$\left(P_i = \frac{n_i RT}{V} \right) \text{ و در نتیجه ثابت تعادل ندارد.}$$

۵- برای واکنش $A+B \rightarrow 2C$ در دمای ثابت T و فشار ثابت P تغییرات آنتالپی واکنش منفی است. می‌توان نتیجه‌گیری کرد

(کنکور ۷۲)

که این واکنش:

(۱) خودبه‌خود طبیعی است.

(۲) برگشت پذیر است.

(۳) انرژی فعال‌سازی واکنش نیز منفی است.

(۴) به علت کمبود اطلاعات هیچ‌گونه نتیجه‌گیری درباره ماهیت انجام واکنش ممکن نیست.

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

ΔG واکنش تعیین‌کننده خود به خودی و برگشت پذیر بودن واکنش است. با اطلاعات موجود نمی‌توان ΔG را تعیین علامت کرد.

۶- برای واکنش $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ثابت تعادل برحسب فشار جزئی (K_p) چه رابطه‌ای با ثابت تعادل بر حسب کسر مولی (K_x) دارد؟ (کنکور ۷۳)

$$K_x = (K_p)^2 \quad (۴) \quad K_x = 2K_p \quad (۳) \quad K_p = 2K_x \quad (۲) \quad K_p = K_x \quad (۱)$$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$K_p^0 = K_x \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta n} ; \Delta n = 0$$

۷- در یک واکنش گرماده و یک واکنش گرماگیر ثابت تعادل K_p برای واکنش $A \rightleftharpoons B$ در فشار ثابت با افزایش دما به ترتیب چگونه جابه‌جا می‌شود؟ (کنکور ۷۳)

- (۱) به نوع واکنش گرما بستگی دارد.
 (۲) ثابت می‌ماند.
 (۳) چپ، راست
 (۴) راست، چپ

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد. در صورتی که واکنش گرماده باشد با افزایش دما واکنش به سمت چپ و اگر گرماگیر باشد، واکنش

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

برای حذف گرما به سمت راست جابه‌جا می‌شود.

۸- برای یک فرآیند غیر برگشتی:

- (۱) ΔS_{tot} مثبت و ΔS_{sys} منفی است.
 (۲) ΔS_{tot} مثبت اما ΔS_{sys} می‌تواند مثبت، منفی یا صفر باشد.
 (۳) ΔS_{tot} مثبت و ΔS_{sys} مثبت است.
 (۴) ΔS_{tot} و ΔS_{sys} منفی هستند.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۹- ثابت تعادل واکنش $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ در دمای T ، K_p^0 است. ثابت تعادل واکنش $A(g) + \frac{1}{2}B(g) \rightleftharpoons C(g)$ در همان دما برابر کدام است؟ (کنکور ۸۱)

$$\frac{1}{2}K_p^0 \quad (۴) \quad \sqrt{K_p^0} \quad (۳) \quad (K_p^0)^2 \quad (۲) \quad 2K_p^0 \quad (۱)$$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g) \Rightarrow K_p^0 = \frac{\left(\frac{P_C}{P^0} \right)^2}{\left(\frac{P_A}{P^0} \right)^2 \left(\frac{P_B}{P^0} \right)}$$

$$A(g) + \frac{1}{2}B(g) \rightleftharpoons C(g) \Rightarrow K_p^0 = \frac{\left(\frac{P_C}{P^0} \right)}{\left(\frac{P_A}{P^0} \right) \left(\frac{P_B}{P^0} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$K_p^0(2) = \sqrt{K_p^0(1)}$$

(کنکور ۷۱)

۱۰- کاتالیزورها:

- (۱) واکنش‌ها را فقط در مرز مشترک دو فاز کاتالیز می‌کنند.
 (۲) سرعت واکنش‌های رفت را تسریع و سرعت واکنش برگشت را کند می‌کند.
 (۳) در وضعیت تعادل تغییری نمی‌دهند.
 (۴) سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را نسبت به انرژی فعال‌سازی آن‌ها تغییر می‌دهند.

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

فصل دهم

سیستم‌های الکتروشیمیایی

الکترواستاتیک

قبل از ارایه ترمودینامیک سیستم‌های الکترو شیمیایی، فیزیک بارهای ساکن، یعنی الکترواستاتیک را مرور خواهیم کرد. تمام معادلات به صورتی نوشته شده‌اند که با واحدهای SI سازگاری دارند.

قانون کولن

واحد SI بار الکتریکی Q کولن (C) است.

بزرگی نیروی F که بار نقطه‌ای Q_1 بر بار نقطه‌ای Q_2 اعمال می‌کند براساس قانون کولن از رابطه $F = \frac{k|Q_1Q_2|}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|Q_1Q_2|}{r^2}$ به دست می‌آید که r فاصله بین دو بار و k ثابت تناسب است. ثابت ϵ_0 (نفوذپذیری در خلاء) به طور تجربی تعیین شده است:

$$F = \frac{K|Q_1Q_2|}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|Q_1Q_2|}{r^2} \quad (1)$$

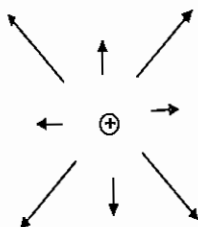
$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.988 \times 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}$$

میدان الکتریکی

برای کنار گذاشتن اثر حرکت، مفهوم میدان الکتریکی را معرفی می‌کنیم گفته می‌شود که بار الکتریکی Q_1 میدان الکتریکی در فضای اطراف خود ایجاد می‌کند و این میدان نیرویی بر بار Q_2 (قرار گرفته در فضای اطراف Q_1) اعمال می‌کند. قدرت میدان الکتریکی E در نقطه P واقع در فضا به صورت نیرویی تعریف می‌شود که بار Q_1 بر واحد بار ساکن در نقطه P اعمال می‌کند.

$$E = \lim_{Q_2 \rightarrow 0} \frac{F}{Q_2} \quad Q_1 \text{ بخشی از سیستم نیست.} \quad (2)$$

جهت E با جهت F بر روی بار مثبت یکسان است، لذا در نقطه E در نقطه P در جهت خطی است که بار Q را به نقطه P وصل می‌کند. اگر Q مثبت باشد بردارهای E به سمت بیرون و اگر Q منفی باشد بردارها به سمت داخل هستند.



۱-۱۰. بردار میدان الکتریکی در چند نقطه فضای اطراف یک بار مثبت

پتانسیل الکتریکی

اغلب مناسب است که به جای این که کمیت‌ها را بر حسب میدان الکتریکی مطرح کنیم، آن‌ها را بر حسب پتانسیل الکتریکی ϕ بنویسیم. تفاوت پتانسیل الکتریکی بین نقاط a و b ، $\phi_b - \phi_a$ ، در یک میدان الکتریکی به صورت کار برگشت پذیری تعریف می‌شود که برای انتقال واحد بار از a به b به کار گرفته می‌شود:

$$\phi_b - \phi_a = \lim_{Q_1 \rightarrow 0} \frac{w_{a \rightarrow b}}{Q_1} \equiv \frac{dw_{a \rightarrow b}}{dQ_1} \quad (3)$$

که $dw_{a \rightarrow b}$ کار الکتریکی برگشت پذیری است که عامل خارجی انجام می‌دهد تا بار بسیار کوچک dQ_1 را از a به b انتقال دهد. با نسبت دادن مقداری به پتانسیل الکتریکی ϕ_a در نقطه a ، پتانسیل الکتریکی ϕ_b در نقطه b به دست می‌آید. قرارداد متداول این است که a را در بی‌نهایت انتخاب کنیم و به ϕ در بی‌نهایت صفر نسبت دهیم.

$$\phi_b = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{w_{a \rightarrow b}}{Q_1} \quad (4)$$

با استفاده از معادله (۴) انرژی پتانسیل الکتریکی بار Q_1 در نقطه b چنین به دست می‌آید:

$$V_b = \phi_b Q_1 \quad (5)$$

سیستم‌های الکتروشیمیایی

به عنوان مثال غشایی را که یون‌های K^+ از آن عبور می‌کنند، ولی یون‌های Cl^- عبور نمی‌کنند در نظر بگیرید، که محلول KCl و آب خالص را از هم جدا کرده است. انتقال یون‌های K^+ از غشا، بارهای خالص را در هر فاز ایجاد می‌کند و بین دو فاز اختلاف پتانسیل به وجود می‌آید.

مثال دیگر، میله Zn است که در محلول $ZnSO_4$ در T و P ثابت فرو برده می‌شود. ابتدا یون‌های Zn^{2+} از میله وارد محلول می‌شوند. کاهش خالص Zn^{2+} در میله باعث ایجاد بار منفی (الکترونهای اضافی) در میله می‌شود. بار منفی ایجاد شده سرعت فرآیند $Zn^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}$ (فلز) را کند و سرعت فرآیند (فلز) $Zn^{2+} \rightarrow Zn^{2+}(aq)$ را تسریع می‌کند. سرانجام تعادل برقرار می‌شود و انرژی گیبس سیستم، G ، می‌نیم می‌شود. در تعادل، میله Zn بار منفی خالص دارد و بین میله و محلول اختلاف پتانسیل $\Delta\phi$ به وجود می‌آید.

بار یک مول پروتون برابر $N_A e$ که ثابت فاراده F نامیده می‌شود.

$$F \equiv N_A e = 96485 \text{ C/mol} \quad (6)$$

بار روی یک ذره (یون، مولکول یا الکترون) از نوع i ، برابر $Z_i e$ است که e بار پروتون و عدد صحیح Z_i عدد بار گونه i است. به عنوان مثال برای Zn^{2+} ، $Z_i = 2$ ، برای الکترون $Z_i = -1$ و برای آب $Z_i = 0$ است. از آنجایی که F بار یک مول پروتون است و ذرات گونه i هر یک، Z_i برابر پروتون بار دارند، بار یک مول گونه i برابر $Z_i F$ است. بنابراین بار n_i مول از گونه i از این قرار است:

$$Q_i = Z_i F n_i \quad (7)$$

انتقال بار بین فازهای α و β موجب می‌شود که اختلاف پتانسیل الکتریکی بین فازهای در حالت تعادل به وجود آید: $\phi^\alpha \neq \phi^\beta$ که ϕ^α و ϕ^β پتانسیل فازهای کپه‌ای α و β هستند.

یک سیستم الکتروشیمیایی را به صورت سیستم ناهمگنی تعریف می‌کنیم که بین دو فاز یا بیشتر اختلاف پتانسیل الکتریکی وجود دارد.

ترمودینامیک سیستم‌های الکتروشیمیایی

در ابتدا سیستم فرضی را در نظر می‌گیریم که فازهای α, β, \dots همگی پتانسیل الکتریکی صفر داشته باشند: $\phi^\alpha = \phi^\beta = \dots = 0$. اگر dn_j تعداد مول‌هایی که برای چنین سیستم فرضی اضافه می‌کنیم باشد، تغییر انرژی داخلی dU^α فاز α برای چنین فرآیندی از معادله گیبس چنین به دست می‌آید.

$$dU^\alpha = Tds^\alpha - PdV^\alpha + \sum_j \mu_j^\alpha dn_j \quad \phi^\alpha = 0 \quad \text{برای} \quad (8)$$

که پتانسیل شیمیایی μ_j^α به T و P و ترکیب فاز بستگی دارد:

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\alpha(T, P, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots)$$

اکنون سیستم واقعی را در نظر می‌گیریم که انتقال بار از سطح مشترک صورت می‌گیرد و $\phi^\alpha, \phi^\beta, \dots$ پتانسیل الکتریکی فازها هستند.

اگر dQ_j^α بار مربوط به dn_j^α مول اضافه شده به فاز α باشد، در این صورت چنین باری در سیستم فرضی با $\phi^\alpha = 0$ (انرژی پتانسیل الکتریکی صفر دارد) انرژی سیستم واقعی را به اندازه $\phi^\alpha dQ_j^\alpha$ افزایش می‌دهد، اگر سیستم در پتانسیل ϕ^α قرار گیرد.

چنین انرژی پتانسیل الکتریکی ناشی از فرآیند افزایش بار، در تغییر dU^α سهمیم است، به طوری که dU^α سیستم واقعی برابر با dU^α معادله (۸) به علاوه $\phi^\alpha dQ_j^\alpha$ است:

$$dU^\alpha = Tds^\alpha - PdV^\alpha + \sum_j \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \phi^\alpha dQ_j^\alpha \quad (9)$$

بار dQ_j^α از $dQ_j^\alpha = Z_j F dn_j^\alpha$ (معادله ۷) به دست می‌آید. معادله‌های (۷) و (۹) به صورت زیر در می‌آیند:

$$dU^\alpha = Tds^\alpha - PdV^\alpha + \left(\mu_j^\alpha + Z_j F \phi^\alpha \right) dn_j^\alpha \quad (10)$$

اگر افزایش مقادیر فوق‌العاده کوچک گونه‌های دیگر را به فاز α در نظر بگیریم، با استدلال‌های یکسانی نتیجه می‌گیریم که:

$$dU^\alpha = Tds^\alpha - PdV^\alpha + \sum_i \left(\mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha \right) dn_i^\alpha \quad (11)$$

از معادله (۱۱) معلوم می‌شود که در حضور پتانسیل الکتریکی غیر صفر ϕ^α در فاز α باید در معادله گیبس برای dU^α پتانسیل

شیمیایی μ_i^α را با $\mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha$ جایگزین کرد. کمیت $\mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha$ را پتانسیل الکتروشیمیایی $\bar{\mu}_i^\alpha$ می‌نامند.

$$\bar{\mu}_i^\alpha \equiv \mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha \quad (12)$$

دیدیم در سیستم‌های غیر الکتروشیمیایی شرط تعادل فاز و تعادل واکنش به صورت $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ و $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ هستند.

از آنجایی که در تمام معادلات ترمودینامیک مربوط به سیستم‌های الکتروشیمیایی باید μ_i^α را با μ_i^β جایگزین کنیم، نتیجه می‌گیریم که:

در سیستم الکتروشیمیایی بسته، شرط تعادل بین دو فاز در حال تماس α و β عبارت است از:

$$\bar{\mu}_i^\alpha \equiv \bar{\mu}_i^\beta \quad (۱۳)$$

که برای تمام مواد موجود در دو فاز برقرار است و در سیستم الکتروشیمیایی بسته، شرط تعادل شیمیایی از این قرار است:

$$\sum_i v_i \bar{\mu}_i = 0 \quad (۱۴)$$

که v_i ها ضرایب استوکیومتری در واکنش هستند.

از آنجایی که $\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha$ است، از شرط تعادل (۱۳) چنین داریم:

$$\mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha = \mu_i^\beta + Z_i F \phi^\beta \quad (۱۵)$$

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = Z_i F (\phi^\beta - \phi^\alpha) \quad (۱۶)$$

شرط تعادل واکنش (۱۴) به صورت $\sum_i v_i \bar{\mu}_i = 0$ است.

حالت خاصی را در نظر بگیرید که تمام گونه‌های بارداری که در واکنش دخالت دارند در فاز یکسان α باشند، با جایگزینی $\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + Z_i F \phi^\alpha$ در معادله خواهیم داشت:

$$\sum_i v_i \mu_i + F \phi^\alpha \sum_i v_i Z_i = 0$$

کل بار در واکنش تغییر نمی‌کند لذا $\sum_i v_i Z_i = 0$ است.

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad \text{تمام گونه‌های بار دار در یک فاز} \quad (۱۷)$$

بنابراین موقعی که تمام گونه‌های باردار در یک فاز باشند، حضور مقدار ϕ^α بی‌اهمیت است. این نتیجه با معنی است، زیرا پتانسیل الکتریکی حالت مرجع اختیاری است و می‌توانیم برای آن $\phi^\alpha = 0$ را انتخاب کنیم. پس شرط تعادل در واکنش در سیستم‌های الکتروشیمیایی مشابه شرط تعادل در واکنش‌های غیر یونی است.

پیل‌های گالوانی

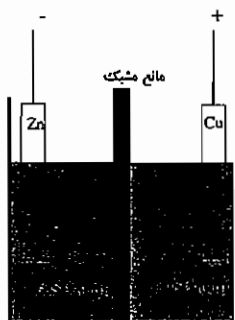
اگر قطعه سیمی را به دستگاهی وصل کنیم که در سیم جریان الکتریکی ایجاد کند می‌توانیم با استفاده از چنین جریانی کار مفید انجام دهیم.

برای این که جریانی در سیم به وجود آید به دستگاهی نیاز داریم که بین ترمینال‌های ورودی و خروجی آن یک اختلاف پتانسیل الکتریکی برقرار سازد. گفته می‌شود که چنین دستگاهی نیروی محرکه الکتریکی (emf) دارد.

نیروی محرکه الکتریکی $\mathcal{E}(\text{emf})$ به صورت اختلاف پتانسیل بین ترمینال‌های دستگاه تعریف می‌شود، موقعی که مقاومت R متصل به ترمینال‌ها بی‌نهایت باشد، از این رو جریان به سمت صفر می‌رود. بنابراین emf اختلاف پتانسیل بین ترمینال‌ها در مدار باز است.

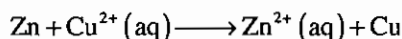
پیل دانیل

یک نمونه از پیل گالوانی پیل دانیل است (شکل ۱۰-۲) که قبلاً در صنعت تلگراف کاربرد داشت. در این پیل بخشی که شامل میله Zn فرورفته در محلول ZnSO₄ است به وسیله صفحه مشبک سرامیکی از بخش دیگر جدا می‌شود که شامل میله Cu فرورفته در محلول CuSO₄ است.



۱۰-۲. پیل دانیل حالت مدار باز

در طول فرآیند پیل، واکنش‌های شیمیایی $Zn \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$ (Zn) و همچنین $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu$ انجام می‌شوند. چنین فرایندهایی به نیمه واکنش‌های پیل موسوم‌اند. یک فرآیند جریان الکترونی $2e^{-}(Zn) \rightarrow 2e^{-}(Cu)$ هم وجود دارد. از افزودن این جریان الکترونی به دو نیمه واکنش، واکنش کلی پیل گالوانی چنین به دست می‌آید:



الکتروود Zn به علاوه محلول ZnSO₄ مربوط به آن، یک نیم پیل را تشکیل می‌دهند (آند) و به طور مشابه الکتروود Cu و محلول CuSO₄ نیمه پیل دوم را تشکیل می‌دهند (کاتد). در پیل آند الکتروود منفی است و کاتد الکتروود مثبت است.

تاکنون واژه الکتروود را به این مفهوم استفاده کرده‌ایم که قطعه فلزی است که در یک نیمه پیل در محلولی فرو رفته است، در حالی که اغلب واژه الکتروود به مفهوم نیمه پیلی است که فلز به علاوه محلول دارد. اکسایش از دست دادن الکترون است. کاهش به دست آوردن الکترون است.

نمودارهای پیل و قرار دادهای IUPAC

پیل گالوانی با نموداری نمایش داده می‌شود که قراردادهای زیر برای آن به کار می‌روند. خط عمودی مرز فازی را نشان می‌دهد. مرز فازی بین دو مایع امتزاج‌پذیر با خط چین یا خط نقطه‌ای عمودی نمایش داده می‌شود. دو گونه موجود در یک فاز با علامت کاما از هم جدا می‌شوند.

نمودار پیل دانیل شکل (۱۰-۲) عبارت است از:



اغلب ترمینال Cu' را از نمودار پیل حذف می‌کنند. در نمودار کامل، مولالیت‌ها ZnSO₄ و CuSO₄ را در نمودار مشخص می‌کنند. اغلب پل نمکی را با دو خط چین عمودی مشخص می‌کنند. قراردادهای IUPAC زیر برای emf پیل و واکنش پیل در یک نمودار پیل معین تعریف می‌شوند:

الف: emf پیل چنین تعریف می‌شود:

$$\mathcal{E} = \phi_R - \phi_L \quad (19)$$

که ϕ_L و ϕ_R پتانسیل الکتریکی ترمینال‌های طرف راست و چپ نمودار پیل در حالت مدار باز است.

ب: در واکنش پیل، واکنش اکسایش در الکترود سمت چپ و واکنش احیا در الکترود سمت راست نمودار پیل اتفاق می‌افتد.

فرض کنید نمودار پیل را به صورت زیر نوشته‌ایم:



از قرار داد (الف)، $\varepsilon = \phi(\text{Cu}') - \phi(\text{Cu})$ را داریم. چون $\phi(\text{Cu}') > \phi(\text{Cu})$ است.

emf چنین پیلی منفی می‌باشد، ($\varepsilon = -1.1\text{V}$).

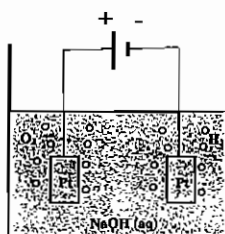
مثبت بودن emf برای یک نمودار پیل به این مفهوم است که واکنش پیل مربوط به چنین نمودار پیلی به طور خود به خودی انجام می‌شود.

پیل‌های الکترولیتی

در پیل گالوانی واکنش شیمیایی جریان الکتریکی ایجاد می‌کند و انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود.

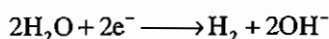
در پیل الکترولیتی جریان الکتریکی موجب انجام واکنش شیمیایی می‌شود و انرژی الکتریکی منبع تغذیه خارجی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود.

در شکل (۳-۱۰) یک پیل الکترولیتی نشان داده شده است.

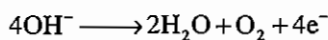


۳-۱۰- پیل الکترولیتی

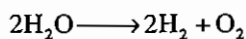
دو الکترود Pt به ترمینالهای یک منبع تغذیه وصل شده اند. الکترودهای Pt در محلول آبی NaOH فرو رفته‌اند. الکترون‌ها از منبع تغذیه به الکترود Pt منفی جاری می‌شوند و در این الکترود H_2 آزاد می‌شود (کاتد):



در الکترود مثبت O_2 آزاد می‌شود (آند):



با ضرب کردن نیمه واکنش اول در فاکتور دو و اضافه کردن نیمه واکنش دوم به آن، واکنش الکترولیز کلی به دست می‌آید:



تعریف آند و کاتد در پیل‌های الکترولیتی با پیل‌های گالوانی یکسان است. اما کاتد در شکل (۳-۱۰) الکترود منفی است و کاتد در پیل گالوانی الکترود مثبت است.

نکته: الکترودی که در آن اکسایش صورت می‌گیرد آند و الکترودی که در آن احیا صورت گیرد کاتد می‌باشد.

واژه پیل الکتروشیمیایی شامل پیل گالوانی و پیل الکترولیتی می‌شود.

انواع الکترودهای برگشت پذیر

پیل دانیل برگشت پذیر نیست. برگشت ناپذیری آن به اتصال مایع ربط دارد. (اتصال مایع سطح مشترک دو محلول الکترولیت امتزاج پذیر است.) موقعی که پیل دانیل به صورت پیل گالوانی عمل می کند یون های Zn^{2+} از محلول $ZnSO_4$ وارد محلول $CuSO_4$ می شوند.

با وجود این موقعی که emf پیل مغلوب emf خارجی می شود (پیل الکترولیتی) جهت جریان معکوس می شود و معکوس شدن جریان در محلول بدین مفهوم است که یون های Cu^{2+} از محلول $CuSO_4$ وارد محلول $ZnSO_4$ می شوند. از آن جایی که این فرآیند در اتصال مایع در دو پیل گالوانی و الکترولیتی معکوس یکدیگر نیستند، لذا پیل دانیل برگشت ناپذیر است.

انواع الکترودهای برگشت پذیر (نیمه پیل ها) اصلی عبارت اند از:

۱- الکترودهای فلز - یون فلز: مثل $Zn^{2+} | Zn$

۲- الکترودهای آمالگام: محلولی از فلز در Hg مایع است.

۳- الکترو ریداکس: مثل $Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}$

۴- الکترو فلز - نمک نامحلول: الکترو نقره - کلرور نقره

۵- الکترودهای گازی: الکترو هیدروژن به صورت $Pt | H_2(g) | H^+(aq)$

۶- الکترو غیر فلزی غیر گازی: مثل $Pt | I_2(s) | I^-(aq)$

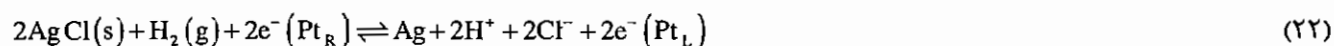
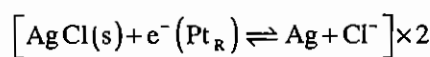
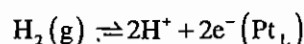
۷- الکترو غشایی

ترمودینامیک پیل های گالوانی

در این بخش با استفاده از ترمودینامیک می خواهیم emf (اختلاف بین دو ترمینال در حالت مدار باز) پیل گالوانی برگشت پذیر را به پتانسیل شیمیایی گونه هایی ربط دهیم که در واکنش پیل دخالت دارند. به عنوان مثال پیلی را به صورت زیر با ترمینال هایی در مدار باز در نظر بگیریم.



که شاخص های L و R ترمینال های سمت چپ و راست را نشان می دهند. بر مبنای قراردادهای IUPAC، نیمه واکنش ها و واکنش کلی از این قرارند.



معادله (۲۲) را واکنش الکتروشیمیایی پیل می نامیم که باید با واکنش شیمیایی پیل متمایز شود.



تبادل الکتروشیمیایی در پیل گالوانی

شرط تعادل در سیستم الکتروشیمیایی بسته $\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = 0$ است که $\bar{\mu}_i$ ها پتانسیل الکتروشیمیایی و ν_i ها ضرایب استوکیومتری هستند و جمع بر روی تمام گونه هایی است که در واکنش الکتروشیمیایی دخالت دارند.

جمع $\sum_i v_i \bar{\mu}_i$ را بروی تمام الکترون‌ها به علاوه تمام گونه‌های دیگر می‌گیریم:

$$0 = \sum_i v_i \bar{\mu}_i = \sum_{e^-} v(e^-) \bar{\mu}(e^-) + \sum_i' v_i \bar{\mu}_i \quad (24)$$

که علامت ' عبارت از جمع فقط روی گونه‌های شیمیایی است. می‌توان نشان داد:

$$\sum_{e^-} v(e^-) \bar{\mu}(e^-) = -n F(\phi_R - \phi_L) = nF\varepsilon \quad (25)$$

که برای emf پیل از $\varepsilon \equiv \phi_R - \phi_L$ استفاده کرده‌ایم.

با جایگزین کردن معادله (25) در معادله (24) نتیجه می‌گیریم که:

$$\sum_i v_i \bar{\mu}_i = -nF\varepsilon \quad \text{پیل برگشت‌پذیر} \quad (26)$$

معادله نرنست

اکنون پتانسیل‌های شیمیایی در معادله (26) را برحسب فعالیت‌ها می‌نویسیم. تعریف فعالیت a_i گونه i از $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ معین می‌شود که μ_i^0 پتانسیل شیمیایی i در حالت استاندارد انتخابی است.

$$\sum_i' v_i \bar{\mu}_i = \sum_i' v_i \bar{\mu}_i^0 + RT \sum_i' v_i \ln a_i = \Delta G^0 + RT \ln \left[\prod_i' (a_i)^{v_i} \right] \quad (27)$$

که $\Delta G^0 \equiv \sum_i' v_i \bar{\mu}_i^0$ تغییر انرژی گیبس مولی استاندارد پیل است. علامت Σ' مشخص‌کننده جمع روی گونه‌ها به جز الکترون‌ها است.

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i' (a_i)^{v_i} \right] \quad (28)$$

پتانسیل استاندارد ε^0 برای واکنش شیمیایی پیل به صورت $\varepsilon \equiv -\Delta G^0/nF$ تعریف می‌شود.

$$\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0 \quad (29)$$

پس برای یک پیل برگشت‌پذیر

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i' (a_i)^{v_i} \right] = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (30)$$

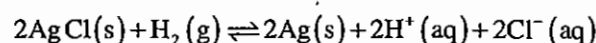
در خارج قسمت واکنش (یا نسبت فعالیت‌ها) $Q \equiv \prod_i' (a_i)^{v_i}$ حاصل ضرب بر روی تمام گونه‌هایی است که در واکنش شیمیایی شرکت می‌کنند اما الکترون‌ها را شامل نمی‌شود. معادله نرنست emf پیل، ε ، را به فعالیت، a_i ، برای موادی که در واکنش شیمیایی پیل دخالت دارند و همین‌طور به پتانسیل استاندارد ε^0 ربط می‌دهد. پس ε^0 به ΔG^0 واکنش شیمیایی پیل ربط دارد.

اکنون می‌خواهیم معادله نرنست را برحسب ثابت تعادل شیمیایی K^0 بازنویسی کنیم.

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K^0}{Q} \quad (31)$$

آن‌گاه که Q و K^0 برابر باشند، emf پیل صفر می‌شود. هر چه Q از K^0 فاصله بگیرد مقدار emf پیل بزرگتر می‌شود.

مثال: با استفاده از معادله نرنست emp پیل (21) را برحسب فعالیت‌ها به دست آورید. فرض کنید فشار با 1 bar خیلی تفاوت نداشته باشد.



واکنش شیمیایی کلی پیل:

در فشار 1 bar یا حوالی آن فعالیت جامدات خالص Ag و AgCl برابر یک‌اند از طرفی $a(\text{H}_2) = \frac{f(\text{H}_2)}{P^0}$ است که f فوگاسیته H_2 است و $P^0 = 1 \text{ bar}$ در فشار 1 bar، می‌توان $f(\text{H}_2) = P(\text{H}_2)$ را جایگزین کرد.

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(\text{H}^+)]^2 [a(\text{Cl}^-)]^2}{\frac{P(\text{H}_2)}{P^0}}$$

همان‌طور که در فصل (۷) دیدیم:

$$(a_+)^{v_+} (a_-)^{v_-} = \left(v_{\pm} \gamma_{\pm} \frac{m_i}{m^0} \right)^{v_+ + v_-} = (v_+)^{v_+} (v_-)^{v_-} \left(\gamma_{\pm} \frac{m_i}{m^0} \right)^{v_+ + v_-} = v_{\pm}^{v_+ + v_-} \left(\gamma_{\pm} \frac{m_i}{m^0} \right)^{v_+ + v_-} \quad (32)$$

برای الکترولیت HCl، $v_+ = v_- = 1$ و $v_{\pm} = 1$. از معادله (۳۲) نتیجه می‌گیریم:

$$a(\text{H}^+) a(\text{Cl}^-) = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{m}{m^0} \right)^2 \quad (33)$$

که m مولالیت استوکیومتری HCl، γ_{\pm} ضریب فعالیت استوکیومتری و $m^0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ است. با جایگزین کردن فعالیت‌ها نتیجه

می‌گیریم:

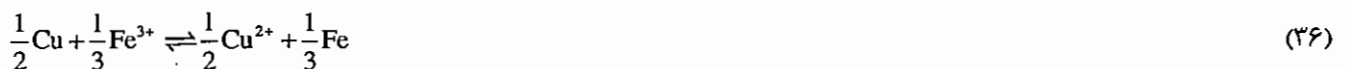
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\left(\gamma_{\pm} \frac{m}{m^0} \right)^4}{\frac{P(\text{H}_2)}{P^0}} \quad (34)$$

پتانسیل الکترود استاندارد برای الکترود i با استفاده از پیلی تعریف می‌شود که i در طرف راست نمودار پیل باشد و براساس قرارداد نمودار پیل IUPAC در الکترود سمت راست احیا صورت می‌گیرد. بنابراین پتانسیل الکترود استاندارد برای الکترود i به واکنش شیمیایی مربوط است، که در آن احیا در الکترود i اتفاق می‌افتد. پتانسیل‌های الکترود استاندارد همگی پتانسیل‌های احیا هستند. فرض کنید پتانسیل الکترود استاندارد همه الکترودهای مورد نظر را اندازه‌گیری کرده‌ایم حالا ε^0 پیلی را می‌خواهیم که از ترکیب هر دو الکترود ساخته شود مثلاً ε^0 پیل زیر را می‌خواهیم.



چون عدد بار در دو نیمه پل یکسان نیست، برای این‌که کار به سادگی پیش رود، واکنش پیل و نیمه واکنش‌های آن را طوری می‌نویسیم که عدد بار برای واکنش پیل برابر یک شود. از آن جایی که اختلاف پتانسیل بین دو ترمینال پیل مستقل از ضرایب استوکیومتری واکنش پیل است، این کار اشکالی ندارد.

نیمه واکنش‌ها $\frac{1}{2} \text{Ca} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} + e^-$ و $\frac{1}{3} \text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{Fe}$ و واکنش پیل به قرار زیر است:



بنابراین، ΔG^0 برای واکنش پیل از تفاوت ΔG^0 پیل‌های ذکر شده می‌باشد:

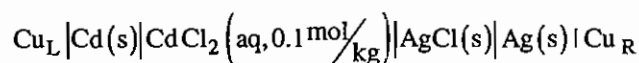
$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{\text{کاتد}} - \Delta G^0_{\text{آند}} \quad (37)$$

با استفاده از $\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0$ با $n=1$ نتیجه می‌گیریم که:

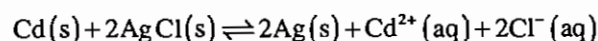
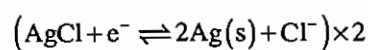
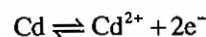
$$\varepsilon^0 = \varepsilon^0_{\text{R}} - \varepsilon^0_{\text{L}} \quad (38)$$

و ε^0_{L} و ε^0_{R} هر دو پتانسیل‌های احیا هستند.

مثال: از اندازه‌گیری فشار بخار، ضریب فعالیت استوکیومتری CdCl_2 ، در محلول 0.1 mol/kg آبی CdCl_2 در 25°C و 1 bar و $\gamma_i = 0.228$ به دست آمده است. ε° و ε را در 25°C و 1 bar برای پیل زیر محاسبه کنید.



بر اساس قرارداد، در الکتروود سمت چپ اکسایش رخ می‌دهد، لذا نیمه واکنش‌ها و واکنش کلی از این قرار است.



$$\varepsilon^\circ = \varepsilon_R^\circ - \varepsilon_L^\circ = 0.2222 \text{ V} - (-0.0402 \text{ V})$$

$$\varepsilon = 0.624 \text{ V}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[a(\text{Ag})]^2 a(\text{Cd}^{2+}) [a(\text{Cl}^-)]^2}{a(\text{Cd}) [\text{AgCl}]^2}$$

از معادله نرنست نتیجه می‌گیریم:

چون فعالیت جامدات خالص در فشار 1 bar برابر 1 است و $v_+ = 1$ و $v_- = 2$:

$$a(\text{Cd}^{2+}) [a(\text{Cl}^-)]^2 = 1 \cdot 2^2 \cdot [(0.228)(0.1)]^3 = 4.74 \times 10^{-5}$$

$$\varepsilon = 0.624 \text{ V} - \frac{(8.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} \ln(4.74 \times 10^{-5})$$

$$\varepsilon = 0.624 - (-0.128 \text{ V}) = 0.752 \text{ V}$$

کاربرد emf های اندازه‌گیری شده

تعیین ΔG° و K° : به محض این‌که ε° پیل به دست آمد با به کار بردن رابطه $\Delta G^\circ = -nF\varepsilon^\circ$ و به دنبال آن رابطه $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ می‌توان ΔG° و ثابت تعادل K° واکنش شیمیایی پیل را محاسبه کرد. با جایگزینی $\Delta G^\circ = -nF\varepsilon^\circ$ در $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ نتیجه می‌گیریم که:

$$\ln K^\circ = \frac{nF\varepsilon^\circ}{RT} \quad (39)$$

از معادله ۳۹ می‌توان نتیجه گرفت:

$$K^\circ = \exp\left(\frac{nF\varepsilon^\circ}{RT}\right) \quad (40)$$

تعیین ΔC_p° ، ΔH° ، ΔS°

با استفاده از رابطه $\left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_i^\circ$ نتیجه می‌گیریم که:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T}\right]_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p \sum_i v_i \mu_i^\circ = -\sum_i v_i \bar{S}_i^\circ = -\Delta S^\circ$$

با جایگزینی $-nF\epsilon^0$ برای ΔG^0 خواهیم داشت:

$$\Delta S^0 = nF \left(\frac{\partial \epsilon^0}{\partial T} \right)_p \quad (41)$$

ΔH^0 را می‌توان از رابطه $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ محاسبه کرد.

چون $\bar{C}_{p,i}^0 = T \left(\frac{\partial \bar{S}_i^0}{\partial T} \right)_p$ داریم، $\Delta C_p^0 = T \left[\frac{\partial (\Delta S^0 / \partial T)}{\partial T} \right]_p$ و از معادله (۴۱) نتیجه می‌گیریم که:

$$\Delta C_p^0 = nF T \left(\frac{\partial^2 \epsilon^0}{\partial T^2} \right)_p \quad (42)$$

مشقاتی که در معادله (۴۱) و (۴۲) ظاهر شدند را می‌توان با اندازه‌گیری ϵ^0 در چند دما و وفق دادن داده‌های تجربی با یک سری تیلور کوتاه شده به صورت زیر به دست آورد:

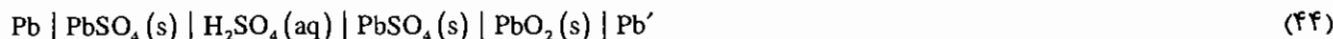
$$\epsilon^0 = a + b(T - T_0) + c(T - T_0)^2 + d(T - T_0)^3 \quad (43)$$

که a, b, c, d ثابت‌اند و T_0 دمای ثابتی در محدوده اندازه‌گیری است. پس با دیفرانسیل‌گیری از معادله (۴۳) می‌توان ΔS^0 و ΔH^0 و ΔC_p^0 را محاسبه کرد.

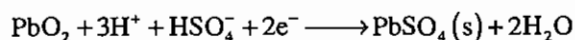
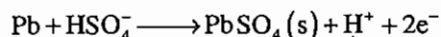
باتری‌ها

کلمه باتری به یک پیل گالوانی یا چند پیل گالوانی اطلاق می‌شود که به طور سری به هم وصل‌اند و emf آن‌ها به صورت جمع پذیر است.

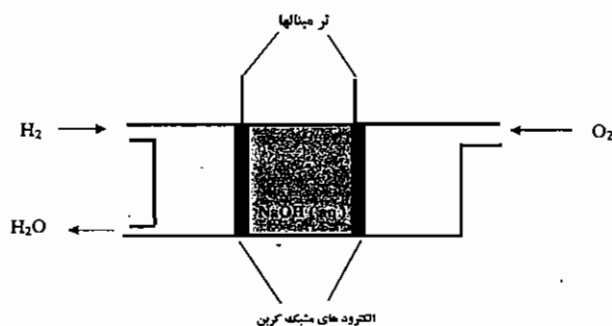
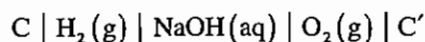
باتری ذخیره سری که در ماشین‌ها استفاده می‌شود متشکل از سه یا شش پیل گالوانی است.



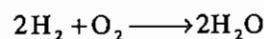
واکنش‌ها عبارت‌اند از:



پیل سوختی یک پیل گالوانی است که مواد اولیه از خارج پیل به طور پیوسته به هر الکتروود تزریق می‌شود در شکل (۴-۱۰) پیل سوختی هیدروژن - اکسیژن نشان داده شده است که نمودار آن از این قرار است:



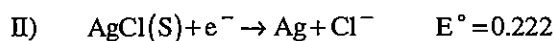
شکل ۴-۱۰ - پیل سوختی هیدروژن - اکسیژن



واکنش کلی پیل عبارت است از:

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

۱ - چنانچه داشته باشیم:



(کنکور ۷۶)

E° پیل $Cu | Cd(s) | CdCl_2(aq) | AgCl(s) | Cu$ چند ولت است؟

0.180 (۴)	0.624 (۳)	-0.180 (۲)	-0.624 (۱)
-----------	-----------	------------	------------

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

واکنش II کاتد و واکنش I نقش آند را دارد.

$$E_{\text{cell}} = E_C - E_A = 0.222 - (-0.402) = 0.624 \text{ V}$$

(کنکور ۷۵)

۲ - در پیل‌های غلظتی کدام یک برابر صفر است؟

$\Delta G^{\circ} = 0$ (۴)	$\Delta S = 0$ (۳)	$\Delta G = 0$ (۲)	$\Delta H^{\circ} = 0$ (۱)
----------------------------	--------------------	--------------------	----------------------------

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$E^{\circ} = E_R - E_L \quad \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad E_R = E_L \Rightarrow E^{\circ} = 0 \Rightarrow \Delta G^{\circ} = 0$$

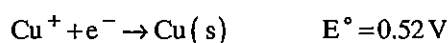
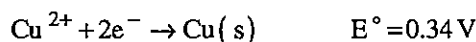
(کنکور ۷۶)

۳ - تغییر آنتروپی واکنش یک پیل الکتروشیمیایی مطابق کدام است؟

$-\frac{nF}{RT} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ (۴)	$-nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ (۳)	$\frac{nF}{RT} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ (۲)	$nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ (۱)
---	--	--	---

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad \text{طبق تعریف}$$

۴ - با استفاده از داده‌های زیر کمیت E° برای واکنش $Cu^{2+} + e^{-} \rightarrow Cu^{+}$ بر حسب ولت برابر است با:

0.18 (۴)	0.16 (۳)	-0.32 (۲)	-0.18 (۱)
----------	----------	-----------	-----------

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	$0.34 = \Delta G_1$
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + e^{-}$	$0.52 = \Delta G_2$
$Cu^{2+} + e^{-} \rightarrow Cu^{+}$	

چون تعداد الکترون‌ها در دو واکنش نیم پیل برابر نیستند، باید از طریق انرژی آزاد گیبس، پتانسیل واکنش پیل را محاسبه کرد.

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2 \Rightarrow -n_3 FE_3^{\circ} = -n_1 FE_1^{\circ} + n_2 FE_2^{\circ}$$

$$1 \times E_3^{\circ} = 2E_1^{\circ} + (-1)E_2^{\circ} = 2 \times 0.34 - 0.52 = 0.16 \text{ V}$$

۵ - پتانسیل استاندارد یک پیل در 25°C برابر 0.59 ولت است. ثابت تعادل آن به ازای $n=1$ در همین دما چقدر است؟

(کنکور ۷۷)

(۱) $10^{0.59}$ (۲) 10^{10} (۳) 10^{-10} (۴) 10^{-59}

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = -nFE^\circ \quad RT \ln a = nFE^\circ \quad \ln K^\circ = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

$$\ln K^\circ = \frac{1 \times 96500 \times 0.52}{8.34 \times 298} \Rightarrow K^\circ = 10^{10}$$

(کنکور ۸۰)

۶ - ΔC_p واکنش یک پیل متناسب است با پیل نسبت به دما.

(۱) مشتق اول انرژی آزاد (۲) مشتق اول نیروی محرکه

(۳) مشتق دوم نیروی محرکه (۴) مشتق اول آنتروپی واکنش

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

(کنکور ۸۰)

۷ - کدام یک از خصوصیات یک پیل استاندارد است؟

(۱) وجود مرز انتقال در پیل (۲) خود به خود بودن واکنش پیل

(۳) برگشت پذیر بودن پیل (۴) پیل غلظتی

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

(کنکور ۸۱)

۸ - علت اصلی ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو محلول، اختلاف بین یون های محلول است؟

(۱) سرعت نفوذ (۲) غلظت (۳) فعالیت (۴) ویسکوزیته

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

۹ - با استفاده از $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}(E_2^0)$ و $\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}(E_1^0)$ پتانسیل استاندارد واکنش $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ برابر

(کنکور ۸۲)

است با:

(۱) $3E_1^0 - 2E_2^0$ (۲) $E_1^0 - E_2^0$ (۳) $E_2^0 - E_1^0$ (۴) $2E_2^0 - 3E_1^0$

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\begin{cases} \text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe} & \Delta G_1 \\ \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^- & -\Delta G_2 \end{cases}$$

$$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad \Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2$$

در این جا نیز با توجه به تفاوت تعداد الکترون ها در واکنش دو نیم پیل، پتانسیل پیل از طریق انرژی آزاد گیبس محاسبه می شود.

$$-n_3 FE_3^0 = -n_1 FE_1^0 + n_2 FE_2^0 \Rightarrow -n_3 E_3^0 = -n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0$$

$$(-1)E_3^0 = (-3)E_1^0 + (2)E_2^0 \Rightarrow E_3^0 = 3E_1^0 - 2E_2^0$$

(کنکور ۷۲)

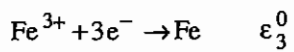
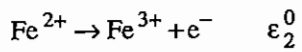
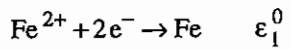
۱۰ - برای یک واکنش شیمیایی که در یک پیل گالوانیکی به طریق برگشت پذیر انجام می گیرد:

(۱) گرمای واکنش برابر با TAS است. (۲) گرمای واکنش برابر صفر خواهد بود.

(۳) گرمای واکنش برابر با تغییرات آنتالپی واکنش است. (۴) گرمای واکنش برابر $-nFE$ است.

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۱ - واکنش‌های نیم پیل مقابل مفروض است؟



(کنکور ۷۳)

$$\varepsilon_3^0 = \frac{2\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0}{3} \quad (۴)$$

$$\varepsilon_3^0 = \varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0 \quad (۳)$$

$$\varepsilon_3^0 = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 \quad (۲)$$

$$\varepsilon_3^0 = \varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0 \quad (۱)$$

کدام رابطه زیر صحیح است؟

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2 \Rightarrow -3\varepsilon_3^0 = -2\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0$$

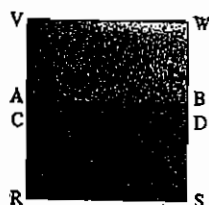
$$\varepsilon_3^0 = \frac{2\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0}{3}$$

فصل یازدهم

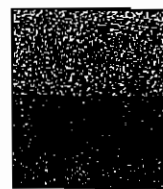
شیمی سطح

منطقه فصل مشترک

تاکنون هر فاز سیستم ترمودینامیکی را دقیقاً همگون در نظر گرفته‌ایم، به طوری که خواص شدتی آن در سرتاسر آن فاز ثابتند. منطقه تماس سه بعدی بین فازهای α, β که مولکول‌های آن با مولکول‌های هر دو فاز بر هم کنش دارند به لایه دو رویه، لایه سطح و یا منطقه فصل مشترک موسوم است. اگر یونها حضور نداشته باشند این منطقه ضخامت چند مولکولی دارد.



(ب)



(الف)

۱۱-۱- (الف) سیستم دو فازی

(ب) لایه دو رویه بین دو فاز کپه‌ای

از آنجایی که لایه دو رویه فقط به ضخامت چند قطر مولکولی است، معمولاً کسر کوچکی از مولکول‌های سیستم در این لایه قرار دارند و اثرات سطح بر روی خواص سیستم اساساً ناچیز است. در این فصل سیستم‌هایی در نظر گرفته می‌شوند که اثرات سطح در آن‌ها مهم است؛ مانند سیستم‌های کلوئیدی که نسبت سطح به حجم در آن‌ها بزرگ است و سیستم‌های گاز - جامد که مقدار قابل توجهی از گاز می‌تواند بر روی سطح جامد جذب شود.

اثرات سطح در صنعت بیولوژی اهمیت به سزایی دارند.

لایه دو رویه یک ناحیه‌گذار بین فازهای کپه‌ای α و β است و همگن نیست، به عکس خواص آن از خواص فاز کپه‌ای α تا خواص فاز کپه‌ای β تغییر می‌کند.

برای افزایش مساحت سطح مشترک مایع - بخار شکل (۱) باید کار انجام داد. زیرا چنین افزایشی به معنی تعداد مولکول کمتری در فاز کپهای و مقدار مولکول بیشتری در لایه سطح مشترک است. عموماً این واقعیت دارد که برای افزایش مساحت سطح مشترک بین دو فاز به کار مثبت نیاز داریم. به همین دلیل است که سیستم‌ها تمایل دارند که آرایش با کمترین سطح را به خود بگیرند. از آنجایی که نسبت سطح به جسم در کره کمترین است، قطره مایع فشرده به صورت کره در می‌آید.

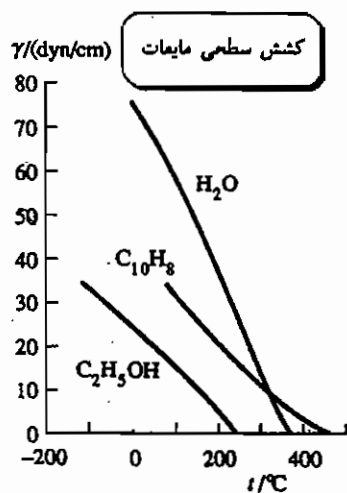
کار لازم برای افزایش مساحت سطح مشترک با dA (مساحت سطح مشترک است) متناسب است. فرض کنید $\gamma^{\alpha\beta}$ ثابت تناسب باشد که شاخص‌های بالا موید این است که مقدار ثابت به ماهیت فازهایی بستگی دارد که در تماسند. در این صورت کار لازم برای افزایش مساحت سطح مشترک برابر با $\gamma^{\alpha\beta} dA$ است. به کشش سطح مشترک یا کشش سطحی موسوم است. چون برای افزایش سطح به کار مثبت نیاز است پس $\gamma^{\alpha\beta}$ مثبت است.

علاوه بر کار $\gamma^{\alpha\beta} dA$ که برای تغییر مساحت سطح مشترک لازم است، کار $-PdV$ کار هم برای تغییر حجم لازم است که P فشار در هر فاز کپهای و V حجم کل سیستم است. بنابراین کار انجام شده بر روی سیستم بسته فازهای β, α از این قرار است:

$$dW_{rev} = -PdV + \gamma^{\alpha\beta} dA \quad \text{صفحه سطح مشترک} \quad (1)$$

کشش سطحی γ واحد کار (یا انرژی) بخش بر سطح را دارد.

مقدار γ در دمای اتاق برای اکثر مایعات آلی و معدنی در محدوده ۱۵ تا ۵۰ دین بر سانتی‌متر قرار دارد. به علت نیروهای بین مولکولی قوی در آب که مربوط به پیوند هیدروژنی است، γ برای آب در 20°C برابر $73 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ است. کشش سطحی مایع فلزات بسیار بالا است.

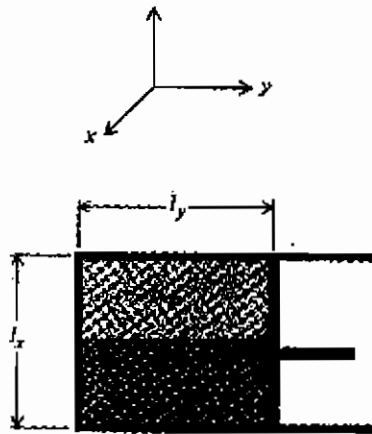


۱۱-۲- وابستگی کشش سطحی مایعات به دما

γ در دمای بحرانی صفر می‌شود.

در دمای بحرانی T_C سطح مشترک مایع - بخار محو می‌شود و فقط یک فاز وجود خواهد داشت، بنابراین مقدار γ در T_C باید صفر باشد و انتظار داریم که با افزایش دما در رسیدن به دمای بحرانی، γ مایع به طور پیوسته کاهش یابد و γ تقریباً با T به طور خطی کاهش می‌یابد.

کمیت P در معادله (۱) فشار در هر یک از فازهای کپه‌ای α, β سیستم است. با وجود این به علت وجود کشش سطحی P برابر با فشاری نیست که پیستون در شکل (۳) اعمال می‌کند.



۱۱-۳- سیستم دوفازی حبس شده با پیستون

کاری که پیستون انجام می‌دهد $d\omega_{rev} = F_{pist} dl_y$ است. با استفاده از معادله (۱) $dl_y = -PdV + \gamma dA$ را داریم. حجم سیستم برابر با $dV = l_x l_z dl_y$ و $V = l_x l_y l_z$ است.

$$F_{pist} = -Pl_x l_y + \gamma l_x \quad (2)$$

$$P_{pist} = P - \frac{\gamma}{l_z} \quad (3)$$

جمله $\frac{\gamma}{l_z}$ معمولاً در مقایسه با P کوچک است.

فصل مشترک انحنادار

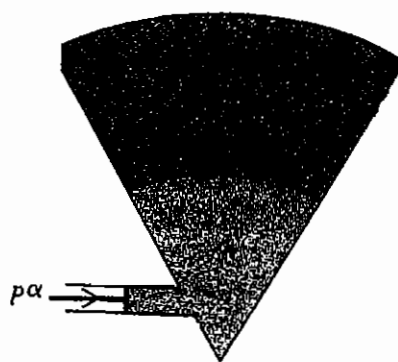
موقعی که سطح مشترک بین فازهای α, β انحنادار باشد کشش سطحی باعث می‌شود که فشارهای تعادلی در فازهای کپه‌ای α, β تفاوت داشته باشند.

اگر پیستون پایینی به طور برگشت‌پذیر طوری فشار داده شود که فاز α را به منطقه مخروطی وارد سازد سطح مشترک انحنادار به سمت بالا حرکت می‌کند. بنابراین سطح مقطع ϕ مربوط به سطح مشترک فازها α, β افزایش می‌یابد. از آنجایی که برای افزایش ϕ ، به کار نیاز داریم، نیروی بزرگ‌تری برای فشار دادن پیستون پایینی نسبت به نیرویی که برای فشار دادن پیستون بالایی نیاز داریم (که موجب کاهش سطح می‌شود) لازم است. بدین ترتیب نشان دادیم که $P^\alpha > P^\beta$ است که α فاز است که گودی سطح مشترک انحنادار به طرف آن است.

با در نظر گرفتن چنین تفاوت فشاری، تعریف (۱) برای γ را به صورت زیر بازنویسی می‌کنیم.

$$d\omega_{rev} = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA \quad (4)$$

$$V = V^\alpha + V^\beta$$



۱۱-۴- سیستم دوفازی با سطح مشترک انحنا دار

تفاوت فشار بین دو فاز کپهای که یک سطح مشترک کروی آن دو را جدا کرده است از این قرار است:

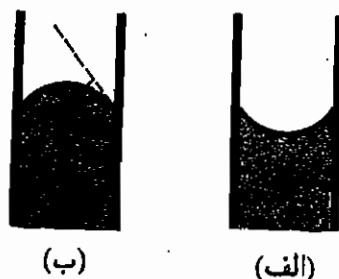
$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{سطح مشترک کروی} \quad (5)$$

معادله (۵) را یانگ و لاپلاس به طور مستقیم در حوالی سال ۱۸۰۵ استخراج کردند. در معادله (۵) $R \rightarrow \infty$ تفاوت فشارها به سمت صفر میل می‌کند که برای سطح مشترک مسطح باید چنین باشد.

یکی از نتایجی که از معادله (۵) حاصل می‌شود این است که فشار داخل یک حباب گاز در دورن مایع از فشار مایع بیشتر است. نتیجه دیگر این است که فشار بخار یک قطره کوچک مایع از فشار بخار مایع کپهای تا حدی بیشتر است.

معادله (۵) مبنای روش صعود مویی برای اندازه‌گیری سطح مشترک مایع - بخار و مایع - مایع است. برای این کار لوله مویی را در مایع فرو می‌کنیم و از اندازه‌گیری ارتفاعی که مایع در لوله مویی بالا رفته است، γ را محاسبه می‌کنیم. احتمالاً مشاهده کرده‌اید که سطح مشترک آب - هوا برای محلول آبی در لوله شیشه‌ای انحنا دارد و مسطح نیست.

شکل سطح مشترک به مقادیر نسبی نیروی چسبندگی برونی بین مایع و شیشه و نیروهای چسبندگی درونی در داخل مایع بستگی دارد. فرض کنید زاویه تماس θ را با شیشه می‌سازد. اگر نیروهای چسبندگی برونی از نیروهای چسبندگی درونی بزرگ‌تر باشند، θ در محدوده $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ واقع می‌شود و اگر نیروهای درونی بزرگ‌تر از نیروهای برونی باشند، θ در محدوده $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ واقع می‌شود.



۱۱-۵- زاویه تماس بین مایع و لوله شیشه مویی

اگر \bar{p}^α و ρ_β دانسیته فازهای α ، β و h صعود مویی باشند و اگر لوله مویی باریک باشد، سطح مشترک را می‌توان به صورت بخشی از کره در نظر گرفت و از معادله (۵) $p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{R}$ به دست می‌آید که شعاع کره است و خواهیم داشت:

$$\gamma = \frac{1}{2} (\rho_\beta - \rho_\alpha) ghR \quad (6)$$

مثال : برای سطح مشترک آب - هوا در 25°C و 1atm صعود مویی را برای لوله مویی شیشه با قطر داخلی 0.200mm حساب کنید. کشش سطحی آب در 25°C برابر با $72.0 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ است. دانسیته هوا و آب در 25°C و 1atm به ترتیب $0.001 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ ، $0.997 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ است.

از جایگزینی مقادیر داده شده در معادله (۶) نتیجه می‌گیریم که چون $1\text{dyn} = 1\text{gr} \frac{\text{cm}}{\text{s}^2}$ است لذا:

$$72.0 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} = \frac{1}{2} (0.997 - 0.001) \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \left(981 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2} \right) h (0.0100\text{cm})$$

$$h = 17.7\text{cm}$$

بزرگی مقدار h به کوچکی مقدار قطر لوله مویی ربط دارد.

از قانون اول ترمودینامیک برای سیستم بسته $dU = dq + dw$ را داریم. برای فرآیند برگشت‌پذیر $dq = TdS$ است. در سیستم دو فازی از معادله (۱) $dw_{\text{rev}} = -PdV + \gamma dA$ را داریم. بنابراین:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA$$

(۷) فرآیند برگشت‌پذیر، سیستم بسته، سطح مشترک سطح

برای سیستم باز، از مباحث بخش‌های قبل لازم است جمله زیر را به معادله (۷) اضافه کنیم.

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma \quad (۸)$$

که μ_i^α ، μ_i^β ، μ_i^σ پتانسیل شیمیایی گونه i در فازهای α و β و فاز سطح سیستم مدل است. در تعادل $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\sigma$ است.

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$$

معادله گیبس دو هم برای فاز سطح، سیستم مدل گیبس است.

$$S^\sigma dT + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (۹)$$

در دمای ثابت معادله (۹) به صورت $A d\gamma = - \sum_i n_i^\sigma d\mu_i$ در می‌آید که به همدمای جذب سطحی گیبس موسوم است. غلظت

(اضافی) سطح Γ_i^σ (گامای بزرگ) گونه i چنین تعریف می‌شود:

$$\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{\phi} \quad (۱۰)$$

که A مساحت سطح مشترک است. همدمای جذب سطحی گیبس از این قرار است.

$$d\gamma = \sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (T \text{ ثابت}) \quad (۱۱)$$

لانگ مویر در سال ۱۹۱۸ با استفاده از مدل ساده‌ای برای سطح جامد توانست معادله‌ای را برای همدمای به‌دست آورد.

او فرض کرد که جامد سطح یکنواختی دارد، مولکول‌های جذب شده با یکدیگر بر هم کنش ندارند. مولکول‌های جذب شده بر روی محل‌های اشغال قسمتی قرار می‌گیرند و بالاخره جذب فقط به صورت تک لایه‌ای امکان‌پذیر است.

در حالت تعادل سرعت جذب و دفع مولکول‌ها از سطح برابرند. فرض کنید N تعداد محل‌های اشغال برای جذب بر روی سطح جامد برهنه باشد. فرض کنید θ کسری از محل‌های اشغال برای جذب باشد که در تعادل اشغال می‌شوند. سرعت دفع با تعداد θN مولکول‌های جذب شده متناسب و برابر با $\kappa_\theta \theta N$ است که در دمای ثابت κ_θ ثابت است. سرعت جذب با سرعت برخورد مولکول‌های فاز گازی با محل‌های اشغال جذبی اشغال نشده متناسب است، چون فقط تشکیل تک لایه امکان‌پذیر است. سرعت برخورد

مولکول‌های گاز با سطح با فشار گاز P متناسب است و تعداد محل‌های اشغال جذبی اشغال نشده برابر با $(1-\theta)N$ است. بنابراین سرعت جذب برابر با $\kappa_d P(1-\theta)N$ است که در دمای ثابت κ_d ثابت است. از تساوی سرعت‌های دفع و جذب و حل آن برای θ نتیجه می‌گیریم که:

$$\kappa_a P(1-\theta)N = \kappa_d \theta N$$

$$\theta = \frac{\kappa_a P}{\kappa_d + \kappa_a P} \xrightarrow{\text{با تقسیم صورت و مخرج بر } \kappa_d} \frac{\left(\frac{\kappa_a}{\kappa_d}\right)P}{1 + \left(\frac{\kappa_a}{\kappa_d}\right)P} = \frac{bP}{1+bP} \quad b(T) = \frac{\kappa_a}{\kappa_d} \quad (12)$$

در همدمای لانگمویر در حد فشار پایین می‌توان از bP در مخرج کسیر معادله (۱۲) صرف‌نظر کرده و θ بر اساس $\theta \approx bP$ به صورت خطی با P افزایش می‌یابد.

اگر یک گاز تنها به صورت تفکیکی بر اساس $A_2(g) \rightleftharpoons 2A(asd)$ جذب شود همدمای لانگمویر از این قرار است:

$$\theta = \frac{\frac{1}{b^2} \frac{1}{P^2}}{1 + \frac{1}{b^2} \frac{1}{P^2}} \quad (13)$$

فرض‌های لانگمویر اکثراً غلط‌اند. سطح اکثر جامدات غیریکنواخت است و سرعت جذب به موقعیتی بستگی دارد که مولکول جذب می‌شود. همان‌طور که از تغییرات گرمای جذب با افزایش θ معلوم شده است، نیروی بین مولکول‌های جذب شده مجاور غالباً مهم‌اند. استخراج همدمای لانگمویر از مکانیک آماری ارایه شده است که در چنین استخراجی از فرض‌های کمتری استفاده شده است. همدمای فروندلیچ نیز به طور تجربی در قرن نوزدهم ارایه شده است:

$$v = \kappa P^a \quad (14)$$

که a, κ ثابتند ($0 < a < 1$)

همدمای لانگمویر و فروندلیچ فقط برای همدمای نوع I کاربرد دارد. در سال ۱۹۳۸ برونوئر، امت و تلمر فرضیات لانگمویر را اصلاح کردند تا همدمای جذب فیزیکی چند لایه (نوع II) را به دست آورند. نتیجه آن از این قرار است.

$$\frac{P}{v(P^* - P)} = \frac{1}{v_{\text{mon}} C} + \frac{c-1}{v_{\text{mon}} C} \frac{P}{P^*} \quad (15)$$

کلوئیدها

آن‌گاه که محلول آبی از Cl^- به محلول دیگری اضافه شود که حاوی یون Ag^+ است، تحت شرایط خاصی جامد $AgCl$ رسوب شده ممکن است به صورت بلورهای فوق‌العاده کوچکی درآید که به جای این‌که به صورت یک رسوب قابل فیلتر شدن باشد، به صورت ذرات معلق در محلول باقی بماند. این یک نمونه از سیستم کلوئیدی است.

سیستم کلوئیدی از ذراتی تشکیل شده است که حداقل یکی از ابعاد ذرات در محدوده 30 تا 10^4 انگستروم است و ذرات در محیط پراکنده‌اند. این ذرات را ذرات کلوئیدی یا فاز متفرق می‌نامند. محیط آن را محیط متفرق یا فاز پیوسته می‌نامند.

سول سیستم کلوئیدی است که محیط متفرق آن مایع یا گاز است. آن‌گاه که محیط متفرق گاز باشد به سول، ایرسول گویند. مه، ایرسولی است با ذرات مایع در آن. دود، ایرسولی است با ذرات مایع یا جامد. دود تنباکو ذرات مایع دارد. سولی که به صورت مایع معلق در مایع دیگر باشد به امولسیون معروف است. سولی که متشکل از ذرات جامد معلق در مایع باشد یک تعلیق کلوئیدی است. یک نمونه از آن سیستم $AgCl$ است که در بالا ذکر شد.

کلوئیدهای حلال دوست

موقعی که یک بلور پروتئین در آب انداخته می‌شود مولکول‌های پلیمر به تدریج در آب حل می‌شوند تا یک پراکندگی کلوئیدی ایجاد شود و کلوئیدی ایجاد می‌شود که حلال دوست است.

اگر فشار اسمزی محلول آبی صابون (ترکیبی با فرمول M^+ و $RCOO^-$ که R زنجیر مستقیمی با 10 تا 20 کربن و M، Na یا K است) بر حسب غلظت استوکیومتری حل شونده رسم شود ملاحظه می‌شود که در شیب منحنی π بر حسب C در غلظت خاصی (موسوم به غلظت میسل بخرانی یا cmc) افت شدیدی اتفاق می‌افتد. توانایی پخش نور محلول در نقطه cmc شروع به افزایش شدید می‌کند. از این واقعیت استنباط می‌شود که بالاتر از cmc بخش مهمی از یون‌های حل شونده تجمع می‌کنند تا ذراتی با ابعاد کلوئیدی ایجاد کنند. چنین تجمعاتی به میسل‌ها موسوم‌اند. رقیق کردن محلول تا زیر cmc موجب حذف میسل‌ها می‌شود. لذا تشکیل میسل برگشت‌پذیر است.

کلوئیدهای حلال گریز

موقعی که جامد AgCl با آب در تماس قرار می‌گیرد سیستم کلوئیدی متفرق به طور خود به خودی ایجاد نمی‌شود. سول‌هایی که به صورت تفرق خود به خودی نمی‌توانند تشکیل شوند به لیوفوبیک (حلال گریز) موسوم‌اند.

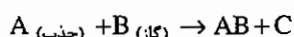
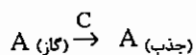
تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

۱ - هم دمای لانگ‌مویر :

- (۱) مربوط به جذب سطحی از نوع فیزیکی است.
 (۲) مربوط به هر نوع جذب سطحی می‌شود.
 (۳) مربوط به جذب سطحی از نوع شیمیایی است.
 (۴) انبساط همدمای گازهای حقیقی را توضیح می‌دهد.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

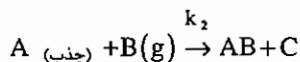
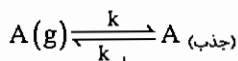
۲ - مکانیسم واکنش $A + B \rightarrow AB$ در سطح کاتالیزور (C) از این قرار است:



که مرحله اول تعادلی با تغییر آنتالپی (جذب) ΔH و مرحله دوم دارای انرژی فعال‌سازی E_a است. با استفاده از معادله آرنیوس می‌توان نشان داد که انرژی فعال‌سازی واکنش کلی از این قرار است؟

- (۱) $E_a + RT$ (جذب) (۲) $E_a + \Delta H$ (جذب) (۳) $E_a - RT + \Delta H$ (جذب) (۴) $E_a + RT + \Delta H$ (جذب)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k_{eq} k_2 \Rightarrow \ln k = \ln k_{eq} + \ln k_2$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln k_{eq} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\ln k = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} + \ln k_2$$

اگر از این رابطه نسبت به دما مشتق بگیریم:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} + \frac{d \ln k_2}{dT} \quad \frac{E_{tot}}{RT^2} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} + \frac{E_a}{RT^2} \quad E_{tot} = E_a + \Delta H^{\circ}$$

۳ - کدام یک از تساوی‌های زیر به جذب همدمای لانگ‌مویر مربوط نمی‌شود؟ (K مقدار ثابتی است)

- (۱) $\theta = \frac{KP}{1+KP}$ (۲) $\theta = KP$ در فشار پایین (۳) $\theta = K$ در فشار متوسط (۴) $\theta = 1$ در فشار بالا

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

فصل دوازدهم

سینتیک شیمیایی

سینتیک شیمیایی که سینتیک واکنش نیز نامیده می‌شود، مطالعه سرعت و مکانیزم واکنش‌های شیمیایی است. یک سیستم در حال واکنش، سیستم تعادلی نیست. بنابراین سینتیک واکنش بخشی از ترمودینامیک به حساب نمی‌آید، بلکه شاخه‌ای از سینتیک است. واکنش همگن واکنشی است که کاملاً در یک فاز انجام می‌شود. واکنش ناهمگن واکنشی است که ذرات موجود در دو یا چند فاز قرار می‌گیرند.

سرعت واکنش

واکنش همگن زیر را در نظر بگیرید:



که در آن a و b و \dots و e و f و \dots ضرایب معادله شیمیایی موازنه شده و A و B و E و F و \dots گونه‌های شیمیایی هستند.

سرعت تبدیل، J برای واکنش همگن (1) به صورت:

$$J \equiv -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{dn_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dn_F}{dt} = \dots \quad (2)$$

تعریف می‌شود. از آنجایی که A مصرف می‌شود، $\frac{dn_A}{dt}$ منفی و J مثبت است. در تعادل $J=0$ است.

سرعت تبدیل، J کمیتی مقداری است و به اندازه سیستم بستگی دارد. سرعت تبدیل در واحد حجم، J/V ، سرعت واکنش r خوانده می‌شود.

$$r \equiv \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left(-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} \right) \quad (3)$$

r کمیتی شدتی و وابسته به T ، P و غلظت‌ها در سیستم همگن است.

پس، برای واکنش (1)،

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} \quad \text{در } V \text{ ثابت} \quad (4)$$

در این فصل حجم را ثابت فرض می‌کنیم.

قوانین سرعت

از لحاظ تجربی دیده می‌شود که برای بسیاری از واکنش‌ها (اما نه همه آن‌ها) سرعت r در زمان t با غلظت گونه‌های موجود در آن لحظه چنین رابطه‌ای دارند:

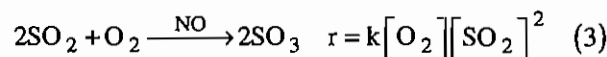
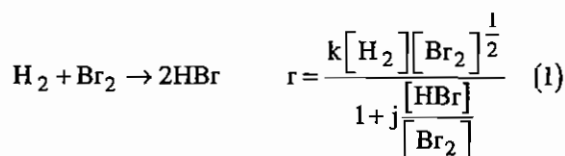
$$r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}\dots[L]^{\lambda} \quad (5)$$

توان‌های $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ معمولاً اعداد صحیح یا نیمه صحیح‌اند $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots\right)$. ثابت تناسب k ثابت سرعت یا ضریب سرعت نامیده می‌شود و تابعی از دما و فشار است. تابعیت فشاری k کم و قابل چشم پوشی است. می‌گوییم واکنش نسبت به A از مرتبه α ، نسبت به B از مرتبه β و ... است که توان‌های α و β و ... مرتبه جزئی واکنش نامیده می‌شوند.

مجموع $\alpha + \beta + \dots + \lambda = n$ مرتبه کلی و یا به طور ساده مرتبه واکنش است. از آنجایی که r واحد غلظت بر زمان دارد، واحد k در معادله (5)، $[\text{زمان}]^{-1-n} [\text{غلظت}]^{1-n}$ است.

معمولاً k با واحد $\text{s}^{-1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{lit}}\right)^{1-n}$ بیان می‌شود. واحد ثابت سرعت یک واکنش مرتبه اول، s^{-1} و مستقل از واحدهای غلظت است.

r برحسب غلظت در دمای ثابت، قانون سرعت نامیده می‌شود. تعدادی از قوانین سرعت مشاهده شده برای واکنش‌های همگن به صورت زیر است.



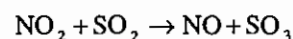
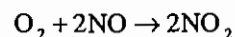
مقادیر k به دما وابستگی شدید دارد.

در واکنش (3)، NO سرعت واکنش را افزایش می‌دهد، اما در معادله شیمیایی کلی ظاهر نمی‌شود، بنابراین کاتالیزور است.

توجه: توان‌های موجود در قانون سرعت می‌توانند با ضرایب استوکیومتری معادلات شیمیایی موازنه شده فرق داشته باشند. قوانین سرعت باید از اندازه‌گیری سرعت واکنش تعیین شوند، نه از استوکیومتری واکنش.

مکانیزم واکنش‌ها

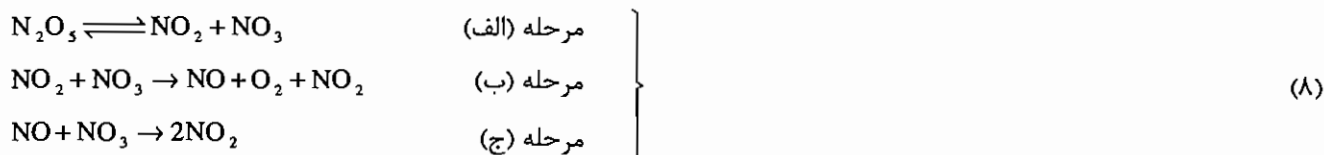
معادله (1) استوکیومتری کلی واکنش را می‌دهد. اما در مورد فرآیند یا مکانیزمی که واقعاً انجام می‌شود، چیزی به ما نمی‌گوید. برای مثال ادعا می‌کنند اکسیداسیون SO_2 که توسط NO کاتالیز می‌شود به صورت فرآیند دو مرحله‌ای زیر انجام می‌گیرد:



از آنجایی که دو مولکول NO_2 در مرحله اول تولید می‌شوند، مرحله دوم باید دو برابر مرحله اول انجام شود، جمع دو برابر مرحله دوم با مرحله اول، استوکیومتری کل را به صورت $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ می‌دهد.

گونه‌هایی شبیه NO_2 در معادله (7) که در یک مرحله از مکانیزم تولید و در مرحله بعدی مصرف می‌شوند، به طوری که در واکنش کلی ظاهر نمی‌شوند حد واسط واکنش نام دارند.

مدارک معتبری در دست است که ثابت می‌کند تجزیه N_2O_5 در فاز گازی با واکنش کلی $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ به صورت مکانیزم چند مرحله‌ای زیر اتفاق می‌افتد.



تعداد دفعاتی که یک مرحله در یک مکانیزم باید انجام شود تا واکنش کلی، نظیر آنچه که نوشته شده، یکبار انجام شود، عدد استوکیومتری S نامیده می‌شود.

برای واکنش کلی $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ اعداد استوکیومتری مراحل الف، ب و ج در مکانیزم (۸) به ترتیب ۱، ۲ و ۱ هستند. دقت کنید که عدد استوکیومتری یک مرحله (S) را با ضریب استوکیومتری یک گونه شیمیایی اشتباه نکنید. هر مرحله در مکانیزم یک واکنش، واکنش بنیادی نامیده می‌شود و واکنش ساده فقط شامل یک واکنش بنیادی در مکانیزم می‌باشد و یک واکنش پیچیده (ترکیبی) شامل دو یا چند مرحله بنیادی در مکانیزم است. واکنش تجزیه N_2O_5 یک واکنش پیچیده است. اعتقاد بر این است که افزایش دیلز - آلدرا اتیلن به بوتادی‌ان برای تولید سیکلوهگزان، یک واکنش ساده است.

شبه مرتبه

برای هیدرولیز ساکاروز:



سرعت به صورت $r = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$ داده شده است. اما از آنجایی که آب در واکنش شرکت دارد انتظار می‌رود قانون سرعت چنین شکلی داشته باشد:

$$r = k'[C_{12}H_{22}O_{11}]^u [H_2O]^v$$

اما به علت این که آب همیشه به صورت اضافی و به میزان زیادی وجود دارد، در طی واکنش غلظت تقریباً ثابت باقی می‌ماند و بنابراین $[H_2O]^v$ اصولاً ثابت است و قانون سرعت ظاهراً به صورت $r = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$ مشاهده می‌شود. به این واکنش اصطلاحاً شبه مرتبه اول گفته می‌شود.

اندازه‌گیری سرعت واکنش

برای اندازه‌گیری سرعت واکنش، r ، معادله (۴)، باید غلظت یک واکنش‌گر یا محصول را به عنوان تابعی از زمان دنبال کرد. در روش شیمیایی، چند ظرف واکنش با ترکیبات اولیه یکسان را در یک حمام با دمای ثابت قرار می‌دهند. در فواصل زمانی معین نمونه‌ها را از حمام در می‌آورند، واکنش را کند یا متوقف و مخلوط را فوراً تجزیه شیمیایی می‌کنند.

روش‌های کند کردن واکنش

شامل سرد کردن نمونه، خارج کردن کاتالیزور، رقیق کردن زیاد مخلوط واکنش و افزودن گونه‌هایی است که به سرعت با یک واکنش‌گر ترکیب می‌شوند.

در اندازه‌گیری سرعت واکنش معمولاً روش‌های فیزیکی دقیق‌ترند و کمتر از روش‌های شیمیایی خسته‌کننده هستند. در این روش‌ها یک خاصیت فیزیکی سیستم در حال واکنش را به صورت تابعی از زمان اندازه می‌گیرند. مثلاً می‌توان فشار P گاز را اندازه‌گیری کرد. روش‌های سینتیکی «کلاسیک» ذکر شده در بالا به واکنش‌هایی با نیمه عمر حداقل چند ثانیه محدود می‌شوند. بسیاری از واکنش‌های شیمیایی مهم، زمان نیمه عمری در حدود 10^0 تا 10^{-11} ثانیه دارند و به واکنش‌های سریع معروفاند.

انتگرال‌گیری از روابط سرعت

قانون سرعت که بر یک واکنش حاکم است، معادله‌ای دیفرانسیلی است که سرعت تغییر $\frac{d[A]}{dt}$ و ... را می‌دهد.

برای به دست آوردن غلظت بر حسب زمان (که از رابطه سرعت پیش‌بینی می‌شود) باید از رابطه سرعت انتگرال‌گیری کرد.

واکنش‌های مرتبه اول

فرض کنید واکنش (محصول $aA \rightarrow$) مرتبه اول با قانون $r = k[A]$ است. از معادلات (۴) و (۵) رابطه سرعت چنین است:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (10)$$

با تعریف $k_A \equiv ak$ به صورت k_A داریم:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A] \quad (11)$$

انتگرال‌گیری از آن چنین خواهد شد:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad (12)$$

که در آن $[A]$ غلظت در زمان t است.

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t} \quad (13)$$

برای یک واکنش مرتبه اول، $[A]$ با زمان به طور نمایی کاهش می‌یابد و نمودار $\ln \left[\frac{[A]_0}{[A]} \right]$ بر حسب t خط راستی با شیب k_A است.

زمان لازم برای نصف شدن $[A]$ ، نیمه عمر واکنش یا $t_{\frac{1}{2}}$ نامیده می‌شود. با قراردادن $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ و $t = t_{\frac{1}{2}}$ معادله اینگونه می‌شود:

$$k_A t_{\frac{1}{2}} = 0.693 \quad \Rightarrow \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k_A} \quad (14)$$

واکنش‌های مرتبه دوم

فرض کنید واکنش (محصول $aA \rightarrow$) واکنشی مرتبه دوم با $r = k[A]^2$ است.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^2 \quad \text{یا} \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t \quad (15)$$

نمودار $\frac{1}{[A]}$ بر حسب t خط مستقیمی با شیب k_A است. نیمه عمر با قراردادن $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ و $t = t_{\frac{1}{2}}$ در معادله (۱۵) به دست می‌آید.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[A]_0 k_A} \quad \text{واکنش مرتبه دوم } r = k[A]^2 \quad (۱۶)$$

حال واکنش (محصول $aA + bB \rightarrow$) با رابطه سرعت $r = k[A][B]$ را در نظر بگیرید.

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (۱۷)$$

معادله (۱۷) سه متغیر دارد: $[A]$ ، $[B]$ و t . برای انتگرال گیری از معادله (۱۷) باید $[B]$ را بر حسب $[A]$ حذف کنیم.

واکنش مرتبه nام

از شکل های مختلف روابط سرعت مرتبه n، تنها رابطه زیر را در نظر می گیریم:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^n \quad (۱۸)$$

$$\frac{[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1}}{-n+1} = -k_A t \quad \text{برای } n \neq 1 \quad (۱۹)$$

و با ضرب هر دو طرف تساوی در $(1-n)[A]_0^{n-1}$:

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1} (n-1) k_A t \quad \text{برای } n \neq 1 \quad (۲۰)$$

از قراردادن $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ و $t = t_{\frac{1}{2}}$ در این رابطه، نیمه عمر را به دست می آوریم:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)[A]_0^{n-1} k_A} \quad \text{برای } n \neq 1 \quad (۲۱)$$

واکنش های رقابتی مرتبه اول

یک گونه قادر است از مسیرهای متفاوت محصولات مختلفی تولید کند. به طور مثال، تولوئن می تواند در یکی از موقعیت های ارتو، متا یا پارا بیشتر نیترا ته شود.



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (۲۵)$$

اگر به همین صورت غلظت های $[C]$ و $[D]$ را بر حسب زمان به دست آوریم خواهیم دید:

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (۲۶)$$

مقادیر به دست آمده C و D به سرعت های نسبی در واکنش های رقیب وابسته است. با اندازه گیری نسبت $\frac{[C]}{[D]}$ می توان $\frac{k_1}{k_2}$ را به

دست آورد. در این حالت گفته می شود محصولات تحت کنترل سینتیکی قرار دارند.

علاوه بر این، محصول C ممکن است واکنش تولید محصول D را نیز به خوبی انجام دهد و برعکس: $C \rightleftharpoons D$. اگر به مدت نامحدودی

منتظر بمانیم، سیستم به تعادل می رسد و نسبت $\frac{[C]}{[D]}$ از نسبت ثابت های تعادل واکنش $\frac{K_1}{K_2}$ در معادله (۲۴) تعیین می شود.

این وضعیت کنترل ترمودینامیکی محصولات نامیده می شود. در این جا مطلوبترین محصول آن است که منفی ترین G^0 را داشته باشد و یا پایدارتر باشد.

تعیین رابطه سرعت

این بخش چگونگی یافتن رابطه سرعت $r = f([A], [B], \dots)$ ، r یک تابع است) از داده‌های تجربی را مورد بحث قرار می‌دهد. چهار روش برای یافتن مرتبه‌های جزئی به شرح زیر وجود دارد.

۱- روش نیمه‌عمر: این روش وقتی به کار می‌رود که قانون سرعت شکل $r = k[A]^n$ را دارد. اگر $n=1$ باشد، پس $t_{\frac{1}{2}}$ مستقل از $[A]_0$ است. اگر $n \neq 1$ باشد از معادله (۲۱) چنین داریم:

$$\log_{10} t_{\frac{1}{2}} = \log_{10} \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} - (n-1) \log_{10} [A]_0 \quad (27)$$

رسم $\log_{10} t_{\frac{1}{2}}$ برحسب $\log_{10} [A]_0$ خط راستی با شیب $(1-n)$ را می‌دهد. این عبارت برای حالت $n=1$ نیز برقرار است.

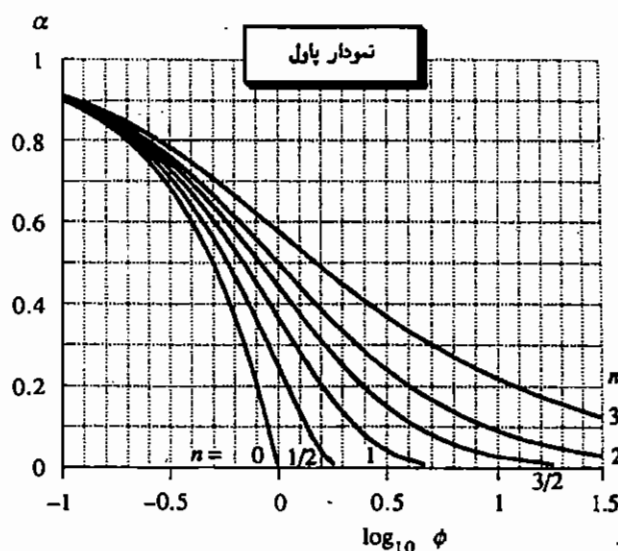
نتیجه را می‌توان با استفاده از کسر عمر t_α بهبود داد. t_α عبارت است از زمان لازم برای این که $[A]_0$ به $\alpha[A]_0$ کاهش یابد (برای نیمه عمر، $\alpha = \frac{1}{2}$) رسم $\log_{10} t_\alpha$ برحسب $\log_{10} [A]_0$ خط راستی با شیب $(1-n)$ است.

۲- روش نمودار - پاول: این روش وقتی به کار می‌رود که رابطه سرعت به شکل $r = k[A]^n$ باشد. پارامترهای بدون بعد α و ϕ را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$\alpha \equiv \frac{[A]}{[A]_0} \quad \phi \equiv k_A [A]_0^{n-1} t \quad (28)$$

برای هر واکنش مرتبه n که در آن مقدار مشخصی است، رابطه معینی بین α و ϕ وجود دارد. در این معادلات رسم α برحسب $\log_{10} \phi$ برای مقادیر متعارف n استفاده شده‌اند و یک سری منحنی‌های ماستر به دست آمده‌اند. (شکل ۱۱ - ۱)

با انجام یک آزمایش سینتیکی، می‌توان α را بر حسب $\log_{10} t$ روی یک ورق نیمه شفاف در همان مقیاس نمودار ماستر رسم کرد. صفحه منحنی تجربی را روی صفحه منحنی‌های ماستر آن قدر به عقب و جلو می‌لغزانیم تا بر روی یکی از منحنی‌های ماستر منطبق شود. بدین ترتیب n به دست می‌آید.



۱۲-۱- منحنی‌های ماستر نمودار پاول

۳- روش سرعت اولیه: در این جا سرعت اولیه r_0 را برای چند آزمایش با غلظت‌های اولیه متفاوت برای یک واکنش گر اندازه می‌گیرند. فرض کنید r_0 را برای دو غلظت اولیه متفاوت A یعنی $[A]_{0,1}$ و $[A]_{0,2}$ هنگامی که $[B]_0$ و $[C]_0$ و ... ثابت بمانند، اندازه بگیریم. تنها با $[A]_0$ متغیر و رابطه سرعت مفروضی به شکل $r = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots [L]^\lambda$ ، نسبت سرعت‌های اولیه برای دو بار انجام آزمایش $\frac{r_{0,2}}{r_{0,1}} = \left(\frac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}} \right)^\alpha$ به دست می‌آید و از طریق آن α به راحتی تعیین می‌شود. برای مثال اگر با سه برابر کردن $[A]_0$ ، سرعت اولیه نه برابر شود، پس $9 = 3^\alpha$ و در نتیجه $\alpha = 2$ است.

۴- روش مجزا کردن: در این جا غلظت اولیه واکنش گر A را بسیار کمتر از غلظت دیگر گونه‌ها می‌گیرند:

$[A]_0 \gg [B]_0$ و $[A]_0 \gg [C]_0$ و غیره. بنابراین غلظت تمام واکنش‌گرها به جز A ، اساساً ثابت خواهد بود.

$$r = k[A]^\alpha [B]_0^\beta \dots [L]_0^\lambda = j[A]^\alpha \quad (29)$$

که در آن j مقدار ثابتی است. تحت این شرایط واکنش شبه مرتبه α خواهد بود. پس می‌توان اطلاعات به دست آمده از انجام واکنش را با استفاده از روش ۱ یا ۲ برای یافتن مرتبه واکنش تجزیه و تحلیل کرد. توجه: مرتبه‌ها در رابطه سرعت یک واکنش با ضرایب استوکیومتری فرق دارند.

مولکولاریته

تعداد مولکول‌هایی را که در یک واکنش بنیادی دخالت می‌کنند **مولکولاریته** آن واکنش بنیادی گویند. مولکولاریته فقط برای واکنش‌های بنیادی تعریف شده و برای واکنش‌های کلی با بیش از یک واکنش بنیادی نباید به کار رود. واکنش بنیادی، محصولات $A \rightarrow$ ، تک مولکولی است. واکنش‌های بنیادی، محصولات $A + B \rightarrow$ و محصولات $2A \rightarrow$ ، دو مولکولی هستند. واکنش‌های بنیادی، محصولات $A + B + C \rightarrow$ و محصولات $2A + B \rightarrow$ و محصولات $3A \rightarrow$ سه مولکولی هستند. رابطه بین ثابت تعادل یک واکنش بنیادی برگشت پذیر و ثابت‌های سرعت واکنش‌های رفت و برگشت عبارت‌است از:

$$K_c = \frac{k_f}{k_b} \quad \text{واکنش بنیادی} \quad (30)$$

مکانیزم واکنش‌ها

معمولاً نتیجه‌گیری دقیق رابطه قانون سرعت از معادلات دیفرانسیل یک مکانیزم چند مرحله‌ای امکان‌پذیر نیست. بنابراین یکی از دو روش تقریبی زیر استفاده می‌شود. ۱- تقریب مرحله تعیین کننده سرعت و ۲- تقریب حالت پایا.

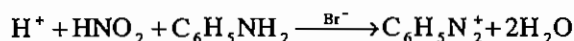
تقریب مرحله تعیین کننده سرعت

در تقریب مرحله تعیین کننده سرعت (که تقریب مرحله محدود کننده سرعت یا تقریب تعادلی نیز نامیده می‌شود) مکانیزم واکنش شامل یک یا چند واکنش برگشت‌پذیر است که طی آن واکنش نزدیک به حالت تعادل می‌ماند و به دنبال آن، مرحله نسبتاً آهسته تعیین کننده سرعت می‌آید که خود آن ممکن است یک یا چند واکنش سریع‌تر را به دنبال داشته باشد. به عنوان مثال، مکانیزم زیر که مرکب از واکنش‌های تک مولکولی (بنیادی) است را در نظر بگیرید.



با یک مثال مساله را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

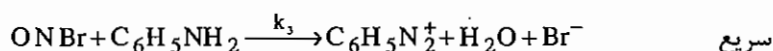
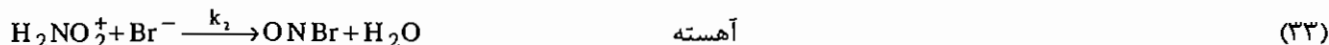
مثال : رابطه قانون سرعت واکنش آبکی‌ای که با Br^- کاتالیز می‌شود را در نظر بگیرید:



قانون سرعت تجربی به صورت زیر مشاهده شده است:

$$r = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-] \quad (32)$$

مکانیزم پیشنهادی چنین است.



رابطه سرعت را برای این مکانیزم به دست آورید و رابطه بین ثابت سرعت مشاهده شده k در معادله (۳۲) با ثابت‌های سرعت مکانیزم فرضی (۳۳) را به دست آورید.

مرحله دوم در (۳۳) محدود کننده سرعت است. از آنجایی که مرحله سوم بسیار سریع‌تر از مرحله دوم است می‌توانیم سرعت تولید محصول، $\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]}{dt}$ را مساوی با سرعت تشکیل ONBr در مرحله دوم بگیریم. بنابراین در این تقریب سرعت واکنش برابر سرعت مرحله آرام است.

بنابراین سرعت واکنش عبارت است از:

$$r = r_2 = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] \quad (34)$$

گونه H_2NO_2^+ در (۳۴) ماده حد واسط است در حالی که می‌خواهیم r را بر حسب غلظت واکنش‌گرها و محصولات بیان کنیم. از آنجایی که مرحله (۱) نزدیک به تعادل است معادله (۳۰) می‌دهد:

$$K_{c,1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{[\text{H}^+][\text{HNO}_2]}$$

$$r = \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \right) [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

که در توافق با (۳۲) است و داریم $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K_{c,1} k_2$ ثابت سرعت مشاهده شده، $K_{c,1}$ ثابت تعادل مرحله اول و k_2 ثابت سرعت مرحله تعیین کننده سرعت ۲ را در بر می‌گیرد.

تقریب حالت پایا

مکانیزم واکنش‌های چند مرحله‌ای معمولاً شامل یک یا چند گونه حد واسط است که در معادله کلی ظاهر نمی‌شوند. به عنوان مثال، گونه‌های فرضی H_2NO_2^+ موجود در مکانیزم (۳۳) چنین حد واسطه‌ایی هستند. این حد واسطه‌ها بسیار فعال‌اند، بنابراین طی واکنش چندپایه انباشته نمی‌شوند.

بنابراین برای هر حد واسط فعال، $\frac{d[\text{I}]}{dt} = 0$ تقریب خوبی است. این تقریب حالت پایا (یا حالت ایستا) است. در تقریب حالت پایا فرض می‌شود که (بعد از تناوب القایی) سرعت تشکیل یک حد واسط اساساً معادل سرعت مصرف آن است، به طوری که غلظت حالت پایای آن تقریباً ثابت است.

مثال : تقریب حالت پایا را برای (۳۴) به کار برید.

اغلب در این تقریب سرعت واکنش برابر سرعت تشکیل محصول فرض می‌شود.

$$r = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]}{dt} = k_3 [\text{ONBr}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

حد واسطه‌ها ONBr و H_2NO_2^+ هستند. برای حذف حد واسطه ONBr از عبارت سرعت، تقریب حالت پایای $\frac{d[\text{ONBr}]}{dt} = 0$ را به کار

می‌بریم.

$$\frac{d[\text{ONBr}]}{dt} = 0 = k_2 [\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] - k_3 [\text{ONBr}][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$$

با جایگزینی $[\text{ONBr}]$ از این عبارت به جای در معادله r چنین داریم:

$$r = k_2 [\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] \quad (۳۵)$$

دوباره با استفاده از تقریب حالت پایا غلظت حد واسطه $[\text{H}_2\text{NO}_2^+]$ را حذف می‌کنیم.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{dt} = 0 = k_1 [\text{H}^+][\text{HNO}_2] - k_{-1} [\text{H}_2\text{NO}_2^+] - k_2 [\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

$$[\text{H}_2\text{NO}_2^+] = \frac{k_1 [\text{H}^+][\text{HNO}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{Br}^-]}$$

با جایگزینی در (۳۵) خواهیم داشت:

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{Br}^-]} \quad (۳۶)$$

که رابطه سرعت از تقریب حالت پایا پیشگویی شده است. برای ایجاد توافق با رابطه سرعت تجربی مشاهده شده (۳۴) باید یک فرض بیشتر، یعنی $k_{-1} \gg k_2 [\text{Br}^-]$ را نیز در نظر بگیریم که در نتیجه رابطه (۳۶) به رابطه (۳۲) تبدیل می‌شود.

از رابطه سرعت تا مکانیزم

تاکنون در این فصل دیده‌ایم که چگونه از یک مکانیزم فرضی برای یک واکنش شروع و رابطه قانون سرعت مربوطه را استنتاج کنیم. اکنون عکس این را امتحان می‌کنیم. یعنی ببینیم چگونه می‌توانیم از رابطه سرعت تجربی شروع کنیم و مکانیزم‌های احتمالی را که با قانون سرعت سازگارند به دست آوریم.

اگر رابطه سرعت $r = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \dots [\text{L}]^\lambda$ باشد ($\alpha, \beta, \dots, \lambda$ اعداد صحیح مثبت باشد) ترکیب کلی واکنش‌گرها در مرحله تعیین‌کننده سرعت $\alpha\text{A} + \beta\text{B} + \dots + \lambda\text{L}$ است: منظور از « ترکیب کلی » واکنش‌گرها، تعداد کل اتم‌های واکنش‌گر از هر نوع و بار کل روی واکنش‌گرهاست. در هر صورت، گونه‌های واقعی که در مرحله تعیین‌کننده سرعت ترکیب می‌شوند را نمی‌توان از رابطه سرعت استنتاج کرد.

اگر رابطه سرعت به صورت $r = \frac{k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \dots [\text{L}]^\lambda}{[\text{M}]^\mu [\text{N}]^\nu \dots [\text{R}]^\rho}$ باشد، ($\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mu, \nu, \dots, \rho$ اعداد صحیح هستند) ترکیب کلی واکنش‌گرها در

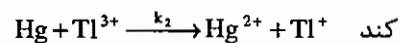
مرحله تعیین‌کننده سرعت به شکل $\alpha\text{A} + \beta\text{B} + \dots + \lambda\text{L} - \mu\text{M} - \nu\text{N} - \dots - \rho\text{R}$

مثال: واکنش $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} + \text{Ti}^+$ در محلول آبی رابطه سرعت زیر را دارد.

$$r = k_0 \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \quad (۳۷)$$

(الف) مکانیزمی پیشنهاد کنید که با این رابطه سرعت سازگار باشد. (ب) آیا در شروع واکنش، هنگامی که $[\text{Hg}^{2+}] = 0$ ، سرعت واکنش نامحدود است؟

برطبق قانون بالا واکنش‌گرهای مرحله تعیین کننده سرعت، ترکیب کلی $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Ti}^{3+} - \text{Hg}^{2+}$ را دارند، که معادل است با HgTi^{3+} ، هم‌چنین گونه Hg^{2+} در مرحله تعیین کننده سرعت یک واکنش‌گر نیست، بلکه یک محصول تعادلی است که جلوتر از مرحله تعیین کننده سرعت واقع می‌شود:



ب: یک مورد ظاهراً گیج کننده در رابطه (۳۷) این است که به نظر می‌رسد در شروع واکنش وقتی غلظت محصول Hg^{2+} صفر است، $r = \infty$ است. واقعیت این است که معادله (۳۷) در شروع واکنش صادق نیست. در هنگام استخراج معادله (۳۷) از مکانیزم، عبارت تعادل $\text{Hg}_2^{2+} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ اعتبار دارد.

توجه ۱- اگر مرتبه نسبت به حلال (S) ناشناخته باشد (همان‌طور که معمولاً چنین است) ترکیب کلی واکنش‌گر مرحله تعیین کننده سرعت $\alpha A + \beta B + \dots + \lambda L - \mu M - \nu N \dots - \rho R + x S$ است.

توجه ۲- اگر رابطه سرعت جمله $[B]^2$ را داشته باشد، احتمالاً مکانیزم قبل از مرحله تعیین کننده سرعت، مرحله‌ای را در بر می‌گیرد که در آن B به دو گونه تعیین می‌شود.

توجه ۳- یک رابطه سرعت با مجموع جملات در مخرج، مکانیزمی با یک یا چند حد واسط فعال را نشان می‌دهد که برای آن تعریف حالت پایا قابل کاربرد است.

توجه ۴- واکنش‌های بنیادی معمولاً تک مولکولی یا دو مولکولی و به ندرت سه مولکولی هستند و هرگز مولکولاریته بزرگ‌تر از ۳ مشاهده نشده است.

وابستگی دمایی ثابت‌های سرعت

در ۱۸۸۹ آرنیوس متوجه شد که برای بسیاری از واکنش‌ها داده‌های $k(T)$ با معادله زیر مطابقت دارد.

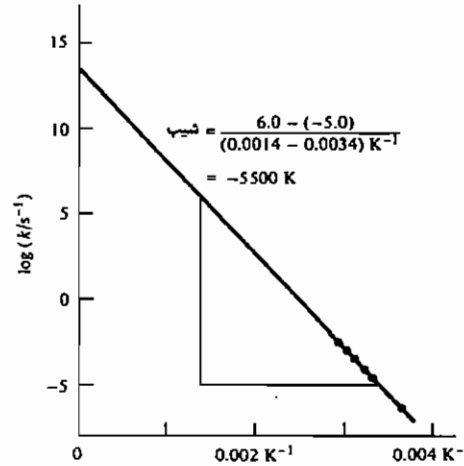
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (۳۹)$$

E_a و A ثابت‌های ویژه واکنش و R ثابت گاز است. E_a انرژی فعال‌سازی آرنیوس و A ضریب پیش‌نمایی یا ضریب آرنیوس است. واحد A شبیه k و واحد E_a شبیه واحد RT ، یعنی انرژی بر مول است.

می‌توان معادله آرنیوس را به صورت $\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_a}{RT^2}$ نوشت که انتگرال‌گیری از آن با فرض مستقل بودن E_a نسبت به دما معادله (۳۹) را می‌دهد.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (40)$$

اگر معادله آرنیوس برقرار باشد، رسم $\log_{10} k$ بر حسب $\frac{1}{T}$ خط راستی با شیب $-\frac{E_a}{2.303R}$ و عرض از مبدا $\log_{10} A$ می‌دهد که از آن‌ها E_a و A به دست می‌آیند.



۲-۱۲- نمودار آرنیوس $\log_{10} k$ بر حسب $\frac{1}{T}$ برای واکنش $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$. توجه کنید که برای به دست آوردن A برونیابی طولانی انجام شده است.

تقریباً برای تمام واکنش‌های همگن بنیادی و برای اغلب واکنش‌های پیچیده، معادله آرنیوس (۳۹) برقرار است. تفسیر ساده‌ای از معادله (۳۹) به این صورت است که دو مولکول در حال برخورد به حداقل انرژی جنبشی معینی برای حرکت نسبی نیاز دارند که به ازای آن پیوندهای خاصی شروع به شکستن کنند و ترکیبات جدیدی تشکیل شوند. تعریف کلی انرژی فعال‌سازی E_a برای هر فرآیند سرعتی به صورت زیر بیان می‌شود، خواه E_a مستقل از دما باشد و خواه با T تغییر کند.

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (41)$$

اگر E_a مستقل از T باشد، انتگرال‌گیری از (۴۱)، معادله (۳۹) را نتیجه می‌دهد، به طوری که A نیز مستقل از T است. ضریب پیش‌نمایی A برای هر فرآیند سرعتی در مقایسه با معادله (۳۹) به این صورت تعریف می‌شود.

$$A \equiv k e^{E_a/RT} \quad (42)$$

که در آن هم A و هم E_a ممکن است وابسته به دما باشند.

برای اغلب واکنش‌های شیمیایی بنیادی، انرژی فعال‌سازی در محدوده 0 تا 80 کیلوکالری بر مول (330 kJ/mol) مشاهده شده است.

مثال: E_a واکنشی را حساب کنید که در دمای اطاق به ازای 10°C افزایش دما، ثابت سرعتش دو برابر شود. سپس این محاسبه را برای واکنشی تکرار کنید که در همان شرایط ثابت سرعتش سه برابر شود. از معادله (۳۹) داریم:

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{Ae^{-E_a/RT_2}}{Ae^{-E_a/RT_1}} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

با گرفتن لگاریتم از طرفین داریم:

$$E_a = RT_1 T_2 (\Delta T)^{-1} \ln \left[\frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right]$$

$$E_a = \begin{cases} 13 \text{ kcal/mol} = 53 \text{ kJ/mol} & \text{برای دو برابر شدن} \\ 20 \text{ kcal/mol} = 84 \text{ kJ/mol} & \text{برای سه برابر شدن} \end{cases}$$

اگر k_f و k_b به ترتیب ثابت‌های سرعت رفت و برگشت یک واکنش بنیادی و $E_{a,f}$ و $E_{a,b}$ انرژی‌های فعال‌سازی آن‌ها باشند،

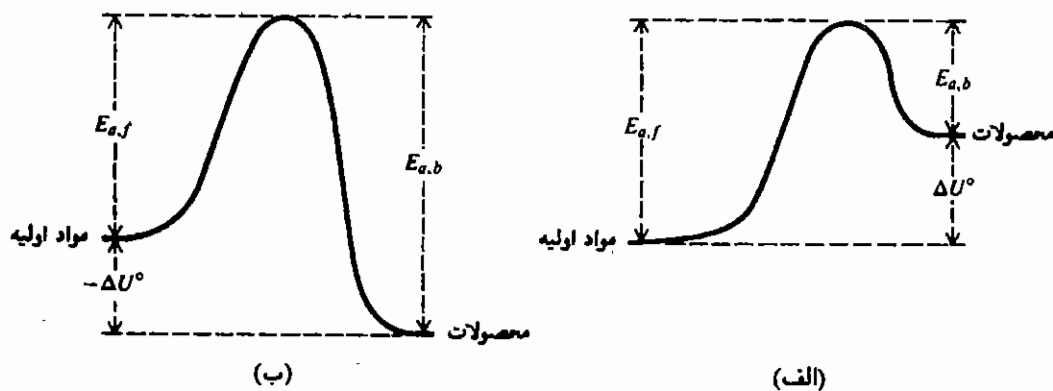
از معادله (۳۰) $\frac{k_f}{k_b} = K_c$ به دست می‌آید که K_c ثابت تعادل غلظتی واکنش است از این رو $\ln k_f - \ln k_b = \ln K_c$. با دیفرانسیل‌گیری نسبت به T خواهیم داشت.

$$\frac{d \ln k_f}{dT} - \frac{d \ln k_b}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} \quad (۴۳)$$

برای واکنش گاز ایده‌آل نیز $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$ به دست می‌آید که در آن ΔU^0 تغییر انرژی داخلی مولی استاندارد واکنش می‌باشد که به ΔH^0 مربوط است.

$$E_{a,f} - E_{a,b} = \Delta U^0 \quad \text{واکنش بنیادی} \quad (۴۴)$$

شکل (۳-۱۲) معادله (۴۴) را برای مقادیر مثبت و منفی نشان می‌دهد.



۳-۱۲- رابطه بین انرژی‌های فعال‌سازی رفت و برگشت و ΔU^0 برای یک واکنش بنیادی.

اگر تقریباً مرحله تعیین‌کننده سرعت معتبر باشد، k به شکل $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ خواهد بود که در آن k_1 و k_{-1} ثابت‌های سرعت رفت و برگشت مرحله تعادلی مقدم بر مرحله تعیین‌کننده سرعت، یعنی مرحله ۲ هستند. با استفاده از معادله آرنیوس داریم.

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 e^{-E_{a,1}/RT} A_2 e^{-E_{a,2}/RT}}{A_{-1} e^{-E_{a,-1}/RT}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-(E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2})/RT}$$

بنابراین، با نوشتن k به شکل $k = A e^{-E_a/RT}$ ، و مقایسه با رابطه بالا برای انرژی فعال‌سازی کل داریم.

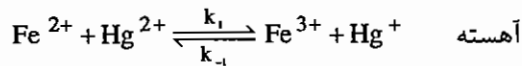
$$E_a = E_{a,1} - E_{a,-1} + E_{a,2} \quad , \quad A = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}}$$

رابطه بین ثابت‌های سرعت و ثابت‌های تعادل واکنش‌های پیچیده

قبل از نمایش رابطه کلی بین k_f ، k_b و k_c به یک مثال ویژه نگاه کنید. دیده شده است که واکنش



در محلول آبی اسید پرکلریک رابطه سرعت رفت $r_f = k_f [\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}]$ را دارد. یک مکانیزم پیشنهادی سازگار با این رابطه سرعت چنین است.



مرحله 1 تعیین کننده است.

در سال 1957 هاریوتی ثابت کرد که برای واکنشی با یک مرحله تعیین کننده سرعت داریم

$$\frac{k_f}{k_b} = (k_c)^{\frac{1}{2}} \quad (47)$$

جایی که S عدد استوکیومتری مرحله تعیین کننده سرعت است. برای واکنش (45) مرحله تعیین کننده سرعت، مرحله 1 از معادله (46) است. به علت این که مرحله 1، یک یون Fe^{2+} را مصرف می‌کند در حالی که واکنش کلی (45) دو یون Fe^{2+} را مصرف می‌کند.

پس به ازای هر بار انجام واکنش (45) مرحله 1 در واکنش (46) دو بار باید انجام شود. پس برای مکانیزم (46) و واکنش کلی (45)،

$$S = 2 \text{ است و معادله (47) به } \frac{k_f}{k_b} = K_c^{\frac{1}{2}} \text{ تبدیل می‌شود.}$$

رابطه سرعت در سیستم‌های غیرایده‌آل

در یک محلول غیرایده‌آل، رابطه سرعت واکنش بنیادی، محصولات $aA + bB \rightarrow$ به این شکل است:

$$r = k^\infty Y (\gamma_A [A])^a (\gamma_B [B])^b \equiv k_{app} [A]^a [B]^b \quad (48)$$

که در آن γ ها ضرایب فعالیت غلظتی هستند، Y پارامتری وابسته به T و P و غلظت‌هاست و ثابت سرعت ظاهری به صورت

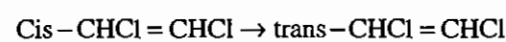
$$k_{app} \equiv k^\infty Y (\gamma_A)^a (\gamma_B)^b \text{ تعریف می‌شود.}$$

در حدی که محلول بی‌نهایت رقیق باشد، به رفتار ایده‌آل می‌رسیم، همان‌طور که در بخش‌های قبل گفته شد r باید مساوی

$$k^\infty [A]^a [B]^b \text{ باشد. می‌توان } Y \text{ را برای ترکیبی از محلول از رابطه } Y = \frac{k_{app}}{k^\infty (\gamma_A)^a (\gamma_B)^b} \text{ حساب کرد.}$$

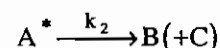
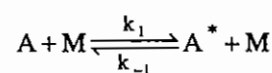
واکنش‌های تک مولکولی

اغلب واکنش‌های بنیادی، دو مولکولی (محصولات $B + A \rightarrow$) و یا تک مولکولی (محصولات $A \rightarrow$) هستند. واکنش‌های تک



مولکولی مثل واکنش‌های ایزومریزاسیون است:

لیندمن مکانیزم زیر را برای توضیح واکنش تک مولکولی $A \rightarrow B(+C)$ پیشنهاد کرد.



(49)

در این جا A^* مولکول A است که انرژی ارتعاشی کافی برای از هم پاشیدن یا ایزومره شدن دارد، سرعت واکنش: $r = \frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*]$ است. که همان سرعت تشکیل محصول است. با به کار بردن تقریب حالت پایا برای گونه‌های فعال A^* چنین داریم.

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*]$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

با جایگزین کردن در $r = k_2[A^*]$ به دست می‌آوریم.

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (50)$$

دو حالت حدی برای معادله (۵۰) وجود دارد. اگر $k_{-1}[M] \gg k_2$ باشد (حد فشارهای بالا)، جمله k_2 در مخرج حذف می‌شود و چنین خواهیم داشت.

$$r = \left(\frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} \right) \quad \text{در فشارهای بالا } k_{-1}[M] \gg k_2 \quad (51)$$

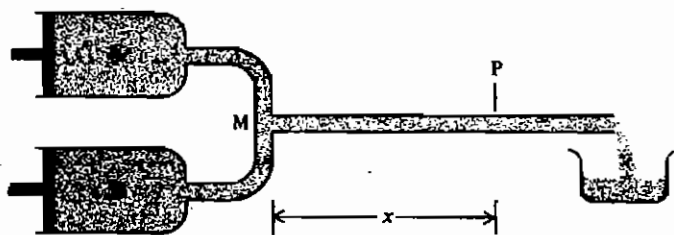
و اگر $k_2 \gg k_{-1}[M]$ باشد (حد فشار پایین)، جمله $k_{-1}[M]$ مخرج حذف شده و

$$r = k_1 [A][M] \quad \text{در فشار پایین } k_2 \gg k_{-1}[M] \quad (52)$$

رابطه سرعت در حد فشار بالا (۵۱) مرتبه اول است و رابطه سرعت در حد فشار پایین (۵۲) از مرتبه دوم است.

روش‌های تجربی برای واکنش‌های سریع

بسیاری از واکنش‌ها به قدری سریع‌اند که نمی‌توان آن‌ها را با روش‌های کلاسیک ذکر شده دنبال کرد. یک روش مطالعه واکنش‌های سریع، استفاده از روش‌های جریان سریع است. طرحی از یک سیستم جریان پیوسته فاز مایع در شکل (۴-۱۲) داده شده است. فرض کنید v سرعت عبور مخلوط از میان لوله مشاهده و x فاصله بین فضای اختلاط M تا نقطه P لوله باشد. پس قاعده «فاصله برابر است با سرعت ضرب در زمان»، زمان t بعد از شروع واکنش را به صورت $t = \frac{x}{v}$ می‌دهد.



۴-۱۲- یک سیستم جریان پیوسته با مخلوط شدن سریع واکنش‌گرها

روش آسایش

مساله اختلاط در روش‌های آسایش حذف می‌شود. در این‌جا در یک سیستم واکنش در حال تعادل یکی از متغیرهای تعیین‌کننده موقعیت تعادلی را تغییر می‌دهند. در فاصله‌ای که سیستم به موقعیت تعادلی جدیدش می‌رسد، ثابت‌های سرعت را تعیین می‌کنند.

مفهوم علمی آسایش، دست یافتن سیستم به موقعیت تعادلی جدیدش پس از مختل شدن است. معمول ترین روش آسایش روش پرش دما (پرش T) است. در این روش یک خازن با ولتاژ بالا را در ظرف محلول ناگهان تخلیه الکتریکی می کنند و دمایش را طی حدود 1 μs از T₁ به T₂ می رسانند.

در روش پرش فشار، تغییر ناگهانی فشار، تعادل را بر هم می زند. در روش پرش میدان الکتریکی میدان الکتریکی مورد استفاده ناگهان تعادل واکنشی را که متحمل تغییر گشتاور دو قطبی کل می شود به هم می زند. تذکر: محدودیت روش های آسایش این است که واکنش باید برای هر مقدار قابل تشخیص گونه های موجود در تعادل، برگشت پذیر باشد.

سینتیک آسایش

در روش های آسایش، سیستم تعادلی متحمل آشفتگی کوچکی می شود که ثابت تعادل را تغییر می دهد. سپس سیستم به موقعیت تعادلی جدیدش می رسد. حال برای نمونه ای از این حالت، معادله سرعت را به دست می آوریم. واکنش بنیادی برگشت پذیر زیر را در نظر بگیرید.



رابطه سرعت رفت و برگشت $r_f = k_f [A][B]$ و $r_b = k_b [C]$ هستند.

فرض کنید $[A]_{eq}$ ، $[B]_{eq}$ و $[C]_{eq}$ غلظت های تعادلی در دمای جدید T₂ و $x \equiv [A]_{eq} - [A]$ باشد.

از این رو $[B]_{eq} - [B] = x$ و $[C]_{eq} - [C] = -x$ و نیز $\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dx}{dt}$ بنابراین با جایگزینی:

$$\frac{dA}{dt} = -k_f [A][B] + k_b [C]$$

$$-\frac{d[x]}{dt} = -k_f ([A]_{eq} - x)([B]_{eq} - x) + k_b ([C]_{eq} + x)$$

$$= -(k_f [A]_{eq} [B]_{eq} - k_b [C]_{eq} - x k_f ([A]_{eq} + [B]_{eq} + k_b k_f^{-1} - x))$$

در تعادل:

$$k_f [A]_{eq} [B]_{eq} - k_b [C]_{eq} = 0 \quad (54)$$

انحراف x از مقدار تعادلی [A] نیز کوچک است و $x \ll [A]_{eq} + [B]_{eq}$ با استفاده از معادله (54) و صرف نظر کردن از x داخل پرانتز در معادله (54) خواهیم داشت:

$$\frac{dx}{dt} = -\tau^{-1} x \quad \tau \equiv \{k_f [A]_{eq} + k_f [B]_{eq} + k_b\}^{-1} \quad (55)$$

$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

پس رسیدن هرگونه به تعادل جدیدش یک واکنش مرتبه اول با ثابت سرعت $\frac{1}{\tau}$ است. این نتیجه برای هر واکنش بنیادی که در معرض اختلال کوچکی نسبت به حالت تعادل قرار می گیرد پا برجاست. اما تعریف τ ، به استوکیومتری واکنش های بنیادی وابسته است. کمیت τ زمان آسایش نامیده می شود، یعنی زمانی است که طول می کشد تا انحراف $[A] - [A]_{eq}$ به $\frac{1}{e}$ مقدار اولیه اش افت کند.

بازدارنده (کاتالیزور منفی) ماده ای است که وقتی مقدار کمی از آن اضافه می شود، سرعت واکنش را کاهش می دهد. بازدارنده ها، ممکن است کاتالیزورهای موجود در سیستم را نابود کنند و یا ممکن است با حد واسطه های واکنش زنجیری واکنش دهند.

سینتیک جذب سطحی

سرعت $r_{ads} = -\left(\frac{1}{A}\right)\left(\frac{dn_B(g)}{dt}\right)$ برای واکنش جذب سطحی (جذب سطحی تفکیک‌ناپذیر) $B(g) \rightarrow B(ads)$ یا (جذب سطحی

تفکیک‌پذیر) $B(g) \rightarrow C(ads) + D(ads)$ به صورت $r_{ads} = k_{ads}f(\theta)[B(g)]$ می‌شود. $f(\theta)$ تابعی از کسر پوشیدگی θ برای

$$k_{ads} = A_{ads} e^{-E_{a,ads}/RT}$$

محل‌های اشغال شده است.

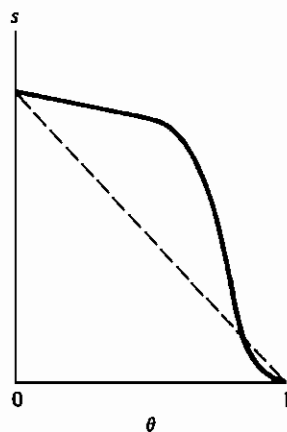
دیده شده است که در جذب بسیاری از گازهای متداول بر سطح تمیز فلزها، جذب شیمیایی غیرفعال است، بدین معنی که $E_{a,ads} \approx 0$.

سرعت‌های جذب سطحی معمولاً برحسب ضریب چسبندگی (یا احتمال چسبندگی) S بیان می‌شوند که به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$S \equiv \frac{\text{سرعت جذب سطحی در واحد سطح}}{\text{سرعت برخوردهای گاز - جامد در واحد سطح}}$$

با اندازه‌گیری $r_{a,ads}$ ، S محاسبه می‌شود. ضریب چسبندگی S به نوع گاز، جامد، و حجمی از جامد که در معرض گاز قرار می‌گیرد، دما و کسر پوشیدگی سطح θ بستگی دارد.

S به ازای $\theta = 1$ (تمام سایت‌ها اشغال شده اند) صفر می‌شود، چون جذب شیمیایی به صورت تک لایه امکان‌پذیر است. در روش لانگمویر، S و $T_{a,ads}$ برای جذب سطحی تفکیک‌ناپذیر متناسب با $1 - \theta$ گرفته شده‌اند. یعنی جذب سطحی متناسب با سایت‌های اشغال نشده است.



۱۲-۵- نمودار نوعی برای احتمال چسبندگی برحسب کسر سطح پوشیده شده. خط بریده شده نشان دهنده فرض

لانگمویر مبتنی بر متناسب بودن S با $1 - \theta$ است.

اما معمولاً این جذب بزرگتر از مقدار لانگمویر (یعنی متناسب با $1 - \theta$) است این را می‌توان چنین توجیه کرد که مولکولی که به یک مکان جذبی اشغال شده برخورد می‌کند، در آن جا جذب فیزیکی می‌شود و سپس با مهاجرت به یک محل خالی مجاور جذب شیمیایی می‌شود. در دمایی که جذب شیمیایی می‌تواند روی دهد، S_0 ضریب چسبندگی به ازای سطح پوشیده شده صفر ($\theta = 0$) است.

سرعت واکنش دفع $B(g) \rightarrow B(ads)$ به صورت:

$$r_{ads} = \left(\frac{-1}{A}\right) \frac{dn_{B(ads)}}{dt} = -\frac{d[B]_s}{dt} = k[B]_s$$

جایی که $[B]_s \equiv \frac{n_{B(ads)}}{A}$ ، یعنی غلظت سطحی و یا $B(ads)$ است ثابت سرعت دفع $k_{des} = A_{des} e^{-E_{a,des}/RT}$ است، به طوری که

$E_{a,des}$ انرژی فعال‌سازی دفع تعریف می‌شود.

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

(کنکور ۷۴)

۱- در یک واکنش مرتبه صفر تغییرات غلظت با زمان چگونه است؟

(۴) وارونه

(۳) خطی

(۲) لگاریتمی

(۱) نمایی

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$[A] = [A]_0 + k_a t$$

۲- برای واکنش، مکانیسم $A + B \xrightarrow{k} C$ و محصولات $C + D \xrightarrow{k'}$ مفروض است. با در نظر گرفتن تقریب حالت پایا کدام گزینه

(کنکور ۷۴)

صحیح است؟

(۴) $k = k'$ (۳) $k = 2k'$ (۲) $k' = 2k$ (۱) $k'' = k + k'$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$r = k'' [C][D]$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] - k''[C][D] = 0 \\ \frac{d[D]}{dt} = k'[A][B] - k''[C][D] = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow k = k''$$

۳- برای واکنش بنیادی (محلول) $C \rightarrow A + B$ (محلول) + A (محلول)، تعادل (محلول) $A \rightleftharpoons A$ (جامد) برقرار است. در این صورت تغییرات.....

(کنکور ۷۴)

(۲) $\log[B]$ با زمان خطی است.(۱) $[B]$ با زمان خطی است.(۴) $\log[B]$ با زمان وارونه است.(۳) $[B]$ با زمان وارونه است.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$A \text{ (محلول)} + B \text{ (محلول)} \xrightarrow{K} C \text{ (محلول)} \quad r = \frac{-d[B]}{dt} = k[A]_{aq}[B]_{aq} = C \text{ (سرعت تولید محصول)}$$

$$k_{aq} = \frac{[A]_{(aq)}}{[A]_{(s)}} \Rightarrow [A]_{aq} = k_{aq}[A]_{(s)} = k' \quad \frac{-d[B]_{aq}}{dt} = k k' [B]_{aq} = k'' [B]_{aq}$$

$$\frac{-d[B]_{aq}}{[B]_{aq}} = -k'' dt \quad \ln[B]_{aq} = -k'' t$$

۴- در واکنش‌های مرتبه اول برای تبدیل 99.9% از ماده اولیه به محصولات حدوداً تعداد چند نیمه عمر لازم است؟ (کنکور ۷۴)

(۴) 100

(۳) 10

(۲) 2

(۱) 0.1

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}, \quad \ln \frac{C_0}{C} = k t, \quad \ln \frac{100}{0.1} = k t$$

$$\frac{t}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln \frac{100}{0.1}}{\ln 2} = \frac{\ln 1000}{\ln 2} = 9.96 \approx 10$$

۵- زمان نیمه عمر برای واکنش درجه اول:

(کنکور ۷۵)

(۲) به غلظت هیچ یک از واکنش گرها بستگی ندارد.

(۱) با دما افزایش می‌یابد.

(۴) مستقل از دما است.

(۳) تنها به غلظت یکی از واکنش گرها بستگی دارد.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = (\ln 2) \frac{1}{A} e^{\frac{E_a}{RT}}$$

با افزایش دما زمان نیمه عمر واکنش کاهش می‌یابد.

(کنکور ۷۵)

۶- برای واکنش $2N_2O_5 \rightarrow 4NO + O_2$ کدام گزینه صحیح است؟

(۲) $4d[NO_2]/dt = 2d[N_2O_5]/dt$

(۱) $-d[N_2O_5]/dt = \frac{1}{4}d[NO_2]/dt$

(۴) $-d[N_2O_5]/dt = 4d[NO_2]/dt$

(۳) $\frac{1}{4}d[NO]/dt = d[O_2]/dt$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

(کنکور ۷۵)

۷- اگر نیمه عمر واکنش $2A + B \rightarrow C$ برابر $\frac{1}{2}[A_0]/k$ باشد، در این صورت درجه واکنش برابر است با:

(۴) 3

(۳) 2

(۲) 1

(۱) صفر

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

زمان نیمه عمر با غلظت اولیه به صورت خطی ارتباط دارد.

(کنکور ۷۶)

۸- کدام روش می‌تواند برای تعیین ثابت سرعت واکنش با عبارت سرعت $r = k[A]^a[B]^b$ به کار رود؟

(۴) هر سه روش

(۳) نیمه عمر

(۲) نمودار پاول

(۱) سرعت اولیه

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۹- برای یک واکنش مرتبه یک، نسبت زمان لازم برای پیشرفت واکنش به میزان ۹۹% به زمان لازم برای پیشرفت آن به میزان ۵۰

(کنکور ۷۶)

درصد کدام است؟

(۴) 13.28

(۳) 9.96

(۲) 6.64

(۱) 3.32

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\frac{t}{t'} = \frac{\ln \frac{[A]}{[A]_0}}{\ln \frac{[A]}{[A]_0'}} = \frac{\ln \frac{1}{100}}{\ln \frac{50}{100}} = 6.64$$

۱۰- ثابت سرعت کلی یک واکنش با مکانیزمی به صورت $k = \frac{k_1}{k_2} k_3$ می‌باشد. انرژی فعال سازی کلی واکنش از رابطه به

(کنکور ۷۸)

دست می‌آید.

(۲) $E_a = E_{a(3)} + E_{a(2)} - E_{a(1)}$

(۱) $E_a = E_{a(3)} + E_{a(1)} - E_{a(2)}$

(۴) $E_a = E_{a(2)}$

(۳) $E_a = E_{a(3)}$

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$k = \frac{k_1}{k_2} k_3 \Rightarrow \ln k = \ln k_1 - \ln k_2 + \ln k_3$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial T} \right) + \left(\frac{\partial \ln k_3}{\partial T} \right), \quad E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dt} \right)$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_{a(1)}}{RT^2} - \frac{E_{a(2)}}{RT^2} + \frac{E_{a(3)}}{RT^2} \Rightarrow E_a = E_{a(1)} - E_{a(2)} + E_{a(3)}$$

۱۱- در بررسی سینتیکی واکنش $A \rightarrow B$ گزارش شده است که $\ln[A]$ و $\frac{1}{[A]}$ هر دو بر حسب زمانی خطی اند، نتیجه می گیریم که:

(کنکور ۷۸)

(۱) برای تعیین مرتبه واکنش باید سینتیک را در محدوده زمانی طولانی تری بررسی کنیم.

(۲) واکنش شبه مرتبه اول است.

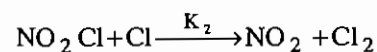
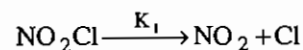
(۳) واکنش شبه مرتبه دوم است.

(۴) واکنش یک مرحله نیست.

حل: گزینه ۱ صحیح می باشد.

هر دو نمی توانند خطی باشند، زیرا یکی مربوط به واکنش درجه اول و دیگری مربوط به واکنش درجه دوم است. مگر این که محدوده زمانی کوچک انتخاب شده باشد.

۱۲- واکنش $NO_2 Cl \rightarrow NO_2 + \frac{1}{2} Cl_2$ از مرتبه اول و دارای مکانیسم زیر است:



(کنکور ۷۹)

با توجه به نظریه حالت پایا ثابت سرعت واکنش عبارت است از:

$$2k_2 \text{ (۴)}$$

$$k_1 k_2 \text{ (۳)}$$

$$2k_2 \text{ (۲)}$$

$$\frac{k_1}{2} \text{ (۱)}$$

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\frac{d[Cl]}{dt} = k_1 [NO_2 Cl] - k_2 [NO_2 Cl][Cl] = 0 = k_1 - k_2 [Cl] = 0$$

$$(-k_1 - k_2 [Cl]) = 0 \quad k_1 = k_2 [Cl]$$

$$NO_2 Cl \rightarrow NO_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \Rightarrow r = -k [NO_2 Cl] = \frac{-d[NO_2 Cl]}{dt}$$

از طرف دیگر تغییرات غلظت $NO_2 Cl$ عبارت است از:

$$r = -k_1 [NO_2 Cl] - k_2 [NO_2 Cl] [Cl]$$

$$r = -k_1 [NO_2 Cl] - k_2 \frac{k_1}{k_2} [NO_2 Cl] \Rightarrow r = -2k_1 [NO_2 Cl] \Rightarrow k = 2k_1$$

۱۳- واکنش $2A + B \rightarrow P$ از مکانیسم زیر تبعیت می‌کند:



اگر ΔH واکنش (۱) و قدرمطلق آن از E_a واکنش (۲) آن‌گاه انرژی فعال‌سازی این واکنش منفی است؟ (کنکور ۸۰)

(۱) منفی، کمتر (۲) مثبت، بیشتر (۳) مثبت، کمتر (۴) منفی، بیشتر

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$[C] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A][B]$$

ثابت سرعت $k = \frac{k_1}{k_{-1}}$ و انرژی فعال‌سازی $E_a + E_{a_1} - E_{a_{-1}} = E_a + \Delta H$ است. برای منفی شدن این انرژی فعال‌سازی باید ΔH منفی و قدرمطلق آن از E_a بزرگتر باشد.

۱۴- روش آسایش شیمیایی برای بررسی سینتیکی چه واکنش‌هایی مناسب است؟

(۱) بسیار کند (۲) بسیار سریع (۳) مرتبه اول (۴) تعادلی

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۱۵- نقطه تشکیل کمپلکس فعال شده در نظریه حالت گذار کدام است؟

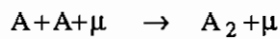
(۱) به وضعیت انرژی مواد اولیه و محصولات بستگی دارد. (۲) یک نقطه زینی دارد.
(۳) یک ماکزیمم است. (۴) یک می‌نیمم است.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۱۶- واکنش باز ترکیب در اتم همیشه چند مولکولی است؟

(۱) 0 (۲) 1 (۳) 2 (۴) 3

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



۱۷- نسبت ثابت سرعت در واکنش که دارای عامل پیش‌نمایی یکسان هستند، ولی مقادیر انرژی فعال‌سازی آن‌ها به میزان $2RT$ تفاوت دارد کدام است؟

(۱) $\exp\left[\frac{1}{2}\right]$ (۲) $-\ln 2$ (۳) $\ln 2$ (۴) $\exp(2)$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A}{A} \exp\left[\frac{-(E_2 - E_1)}{RT}\right] = \exp\left[\frac{-(-2RT)}{RT}\right] = \exp(2)$$

۱۸- ثابت سرعت واکنشی از رابطه $K = AT^m \exp\left[-\frac{E'}{RT}\right]$ پیروی می‌کند. رابطه انرژی فعال‌سازی آرنیوس با E' چه خواهد بود؟

(کنکور ۸۲) (m عدد ثابت)

(۱) $E' - mRT$ (۲) $E' + mRT$ (۳) $E' + \frac{RT}{m}$ (۴) $E' - \frac{RT}{m}$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

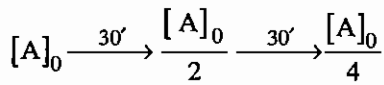
$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad \ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E'}{RT}$$

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left[0 + \frac{m}{T} + \frac{E'}{RT^2} \right] = E' + RmT$$

۱۹- اگر نیمه عمر واکنش درجه یک 30 دقیقه باشد، بعد از 60 دقیقه غلظت باقی مانده نسبت به غلظت اولیه چقدر است؟ (کنکور ۸۲)

- (۱) 0.25 (۲) 0.20 (۳) 0.50 (۴) 0.75

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



۲۰- یک واکنش مرتبه اول و یک واکنش مرتبه دوم با غلظت‌های اولیه یکسان دارای زمان نیمه عمر برابر می‌باشند، در صورتی که ثابت‌های سرعت واکنش‌های مرتبه اول و دوم به ترتیب k_1, k_2 مشخص شده باشد، کدام گزینه صحیح است؟ (کنکور ۸۳)

- (۱) $k_2 = k_1 \alpha_0 \ln 2$ (۲) $k_1 = k_2 \alpha_0 \ln 2$ (۳) $k_1 k_2 = \alpha_0 \ln 2$ (۴) $k_1 = \frac{k_2 \alpha_0}{\ln 2}$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\begin{aligned} \text{واکنش مرتبه اول} \quad t_{\frac{1}{2}} &= \frac{\ln 2}{k_1} \\ \text{واکنش مرتبه دوم} \quad t_{\frac{1}{2}} &= \frac{1}{k_2 \alpha_0} \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{1}{k_2 \alpha_0} \quad \Rightarrow \quad k_1 = k_2 \alpha_0 \ln 2$$

فصل سیزدهم

مبانی مکانیک کوانتومی

در فیزیک کلاسیک برای مطالعه هر ذره کلاسیکی باید موقعیت و اندازه حرکت خطی آن را در هر لحظه خاص به طور همزمان تعیین کنیم. هرگاه برای سیستمی این دو کمیت در زمان خاص t_0 به طور همزمان تعیین شود آن گاه به کمک معادله نیوتن می‌توانیم در هر زمان دیگری موقعیت ذره را تعیین کرده و در نتیجه سایر کمیت‌های فیزیکی آن را تعیین کنیم.

$$\vec{F} = \vec{P} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \quad (1)$$

حال به مطالعه شیمی کوانتومی، که مکانیک کوانتومی را در علم شیمی به کار می‌برد، می‌پردازیم. مکانیک کوانتومی قوانین حاکم بر رفتار ذرات میکروسکوپی نظیر الکترون‌ها و هسته‌ها می‌باشد.

تابش جسم سیاه و کوانتس انرژی

فیزیک کلاسیکی به فیزیکی اطلاق می‌شود که که قبل از سال ۱۹۰۰ توسعه پیدا کرد. این فیزیک شامل مکانیک کلاسیکی، نظریه ماکسول درباره الکترومغناطیس، تابش الکترومغناطیس، ترمودینامیک و نظریه جنبشی گازها است. فیزیکدان‌ها بر این باور بودند که ساختار نظری فیزیک کامل است.

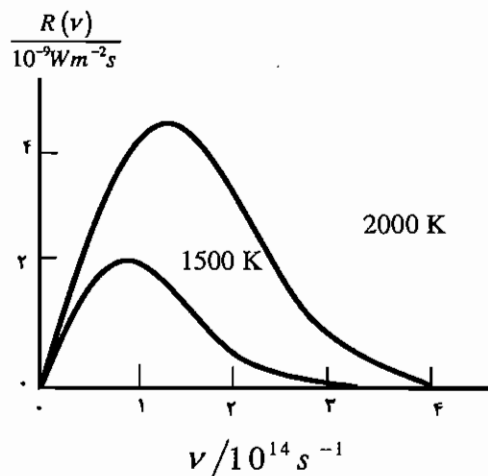
یکی از شکست‌های فیزیک کلاسیکی پیش بینی مقادیر نادرست برای $C_{v,m}$ به وسیله نظریه جنبشی گازها بود و شکست دوم مربوط به عدم توانایی فیزیک کلاسیکی برای توجیه توزیع فرکانس‌های مشاهده شده در انرژی (انرژی تابشی) نشر شده به وسیله یک جسم داغ بود.

فرکانس ν و طول موج λ یک موج الکترومغناطیسی که در خلاء پیش می‌رود، مطابق زیر به هم مربوط می‌باشند.

$$\lambda \nu = c \quad (2)$$

که در آن $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ ، سرعت نور در خلاء است.

جسم سیاه به جسمی اطلاق می‌شود که تمام تابش‌های الکترومغناطیسی که به آن می‌رسد را جذب کند. یک تقریب خوب برای جسم سیاه حفره‌ای با روزنه کوچک است. هنگامی که حفره گرم می‌شود دیواره آن نور نشر می‌کند که قسمت کوچکی از آن از روزنه می‌گریزد. می‌توان نشان داد که سرعت تابش نشر شده به ازای واحد سطح جسم سیاه تابعی از دماست و مستقل از ماده تشکیل دهنده جسم سیاه می‌باشد.



۱۳-۱. توزیع فرکانسهای تابش جسم سیاه، $R(\nu)$ ، در دو دمای 1500K و 2000K

در فیزیک کلاسیکی، انرژی فاصله پیوسته ای از مقادیر را اختیار می‌کند و یک سیستم می‌تواند هر مقدار انرژی را کسب کند یا از دست بدهد. پلانک پیشنهاد کرد که یک اتم جسم سیاه که تابشی با فرکانس ν را می‌دهد محدود به نشر انرژی $h\nu$ است. پلانک این مقدار معین از انرژی را یک کوانتوم نامید. در فیزیک کوانتومی، انرژی یک سیستم، کوانتیده است، بدین معنی که انرژی می‌تواند تنها بعضی از مقادیر را اختیار کند.

فرضیه دوپروی

دوپروی پیشنهاد کرد که درست همانگونه که نور، هر دو سیمای موجی و ذره ای را نشان می‌دهد، ماده نیز دارای یک ماهیت دوگانه است. یک الکترون علاوه بر نشان دادن رفتار ذره مانند، می‌تواند رفتار موج مانند نیز نشان دهد، رفتار موج مانند خود را در ترازهای انرژی کوانتیده الکترون‌ها در اتم‌ها و مولکول‌ها متجلی می‌کند.

با استفاده از روابط هندسی حاصل ضرب عدم قطعیت ها در x و p_x یک ذره دارای مرتبه بزرگی ثابت پلانک یا بزرگ‌تر از آن است.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \quad (۳)$$

به عبارت دیگر حاصل ضرب نایقینی در اندازه حرکت خطی و نایقینی در تعیین موقعیت یک ذره بزرگ‌تر یا مساوی مقدار \hbar است. این معادله، اصل عدم قطعیت است که توسط هایزنبرگ در سال ۱۹۲۷ کشف شد. به علت کوچک بودن اندازه \hbar ، اصل عدم قطعیت برای ذرات ماکروسکوپی هیچگونه محدودیتی حاصل نمی‌کند.

پس در سیستم‌های میکروسکوپی به علت اصل عدم قطعیت هایزنبرگ در سه بعد $(\Delta r \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2})$ در تعیین همزمان اندازه حرکت خطی و موقعیت ذره نایقینی داریم و چون نمی‌توانیم در این نوع سیستم‌ها به طور همزمان موقعیت و اندازه حرکت خطی سیستم را تعیین کنیم در نتیجه برای مطالعه سیستم‌های میکروسکوپی نمی‌توان از معادله نیوتن استفاده نمود. برای مطالعه این نوع سیستم‌ها از معادله دیگری به نام معادله شرودینگر استفاده می‌شود.

مکانیک کوانتومی

واقعیتی که الکترون‌ها و ذرات میکروسکوپی دیگر علاوه بر رفتار ذره‌ای، رفتار موج مانند نیز از خود نشان می‌دهند، مؤید آن است که الکترون‌ها از مکانیک کلاسیکی پیروی نمی‌کنند. مکانیکی که سیستم‌های میکروسکوپی از آن پیروی می‌کنند مکانیک کوانتومی نامیده می‌شود.

معادله وابسته به زمان شرودینگر در سه بعد عبارت است از :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi_{(x,y,z,t)} + V_{(x,y,z,t)} \cdot \Psi_{(x,y,z,t)} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi_{(x,y,z,t)}}{\partial t} \quad (۴)$$

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ ، معادله (۳)، نشان می‌دهد که مشخص کردن هم‌زمان موقعیت و اندازه حرکت خطی برای یک ذره میکروسکوپی غیر ممکن است . بنابراین ، دانشی که برای مشخص کردن حالت مکانیک کلاسیکی یک سیستم لازم است (\mathbf{r}, \mathbf{p}) ، در نظریه کوانتومی غیر قابل حصول است . بنابراین ، حالت یک سیستم مکانیک کوانتومی باید مستلزم دانش کمتری درباره سیستم ، در مقایسه با مکانیک کلاسیکی باشد .

در مکانیک کوانتومی ، حالت سیستم به وسیله یک تابع ریاضی Ψ به نام تابع حالت یا تابع موج وابسته به زمان تعیین می‌شود . (به عنوان بخشی از تعریف حالت ، تابع انرژی پتانسیل V نیز باید مشخص شود) تابع Ψ تابعی از مختصات ذرات سیستم و (از آن‌جاکه حالت ممکن است با زمان تغییر کند) تابعی از زمان است .

به طور کلی تابع حالت یک کمیت مختلط است، یعنی می‌تواند به صورت $\Psi = f + ig$ معرفی شود، که f و g توابع حقیقی از مختصات و زمان هستند و $i \equiv \sqrt{-1}$ است. تابع حالت ، یک وجود تجربیدی است ، اما ، بعداً ملاحظه خواهد شد که چگونه Ψ به کمیت‌های فیزیکی قابل اندازه گیری مربوط می‌شود .

رابطه بین مکانیک کوانتومی و مکانیک کلاسیکی چگونه است؟ تجربه نشان می‌دهد که اجسام ماکروسکوپی از مکانیک کلاسیکی پیروی می‌کنند (به شرط آن‌که سرعت آن‌ها از سرعت نور کمتر باشد) . بنابراین ، انتظار می‌رود که در حد مکانیک کلاسیکی یعنی $\hbar \rightarrow 0$ ، معادله وابسته به زمان شرودینگر به قانون دوم نیوتن میل کند . این موضوع توسط ارنست در سال ۱۹۲۷ نشان داده شد .

تابع حالت Ψ چه معنی دارد ؟ در ابتدا شرودینگر Ψ را به صورت نوعی موج که به سیستم وابسته است ، تصور کرد . به زودی معلوم شد که این تفسیر اشتباه است .

تفسیر فیزیکی درستی از Ψ توسط ماکس بورن در سال ۱۹۲۶ اریه شد . بورن به عنوان اصل موضوعه کرد که $|\Psi|^2$ دانسیته احتمال برای یافتن ذرات در نواحی مختلف فضا است .

اولین سیستمی که مطالعه می‌کنیم سیستمی است که در آن انرژی به زمان وابسته نباشد (مانند ذره در جعبه). برای مطالعه یک سیستم میکروسکوپی باید معادله شرودینگر را برای آن حل کنیم . ساده ترین سیستم ، سیستمی است که انرژی پتانسیل آن به زمان وابسته نباشد . در این صورت می‌توانیم معادله وابسته به زمان شرودینگر را به دو معادله تبدیل کنیم :

$$\Psi_{(x,y,z,t)} = \psi_{(x,y,z)} f(t) \quad (۵)$$

حال این معادله را در معادله وابسته به زمان جایگزین می‌کنیم .

$$-\frac{\hbar^2}{2m} f \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V \psi f = -\frac{\hbar}{i} \psi \frac{df}{dt} \quad (۶ - الف)$$

(۶ - ب) با تقسیم عبارت بر $f \psi$ داریم:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f} \frac{df}{dt} = E$$

وقتی قرار است معادله تابع زمان برابرمعادله تابع مکان باشد باید هر دو تابع معادل یک ثابت باشند و چون دو مقداری که با هم جمع می‌شوند باید از یک جنس باشند، باید عبارت سمت چپ در معادله (۶- ب) از جنس انرژی باشد، پس کمیت سوم یا همان ثابت را انرژی کل سیستم در نظر می‌گیریم.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V = E$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V\psi = E\psi} \quad (\text{I}) \quad (7)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f} \frac{df}{dt} = E \quad \xrightarrow{+\frac{i}{\hbar}} \quad \boxed{\frac{df}{f} = -\left(\frac{iE}{\hbar} \right) dt} \quad (\text{II})$$

حل معادله (I) به نوع سیستم وابسته (که به آن معادله مستقل از زمان شرودینگر گویند) است، چون در آن معادله، پتانسیل سیستم باید وارد شود. اما حل معادله (II) به نوع سیستم ربطی ندارد، چون در آن پتانسیل سیستم حضور ندارد.

$$Lnf = -\frac{iEt}{\hbar} + LnA \quad \Rightarrow \quad \frac{f}{A} = e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad \Rightarrow \quad f(t) = A e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (8)$$

از حل معادله (I)، ψ به دست می‌آید و از معادله (II)، f به دست می‌آید، پس:

$$\Psi = \psi f = \psi e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (9)$$

تابع Ψ کلیه اطلاعات فیزیکی سیستم را به ما می‌دهد، اما آنچه مهم است مجذور Ψ می‌باشد. به عبارت دیگر شرودینگر پس از معرفی معادله خود فقط یک کمیت ریاضی (Ψ) را معرفی نمود.

تابع حالت Ψ نباید به عنوان یک موج فیزیکی تصور شود. تابع Ψ یک وجود ریاضی مجرد است که درباره حالت سیستم اطلاعات می‌دهد. هر چیزی را که بتوان درباره سیستم در یک حالت به خصوص به دست آورد در تابع حالت Ψ نهفته است. به جای آن که گفته شود ((حالت توصیف شده به وسیله تابع Ψ)) تنها می‌توان گفت ((حالت Ψ)) . اطلاعات داده شده به وسیله Ψ ، احتمال‌هایی برای نتایج ممکن در اندازه گیری‌های خواص فیزیکی سیستم است.

توجه شود که مکانیک کلاسیکی یک نظریه قطعی است که به وسیله آن می‌توان مسیر دقیق ذرات سیستم و موقعیت آن‌ها را در هر زمانی از آینده پیش بینی کرد. بر عکس، مکانیک کوانتومی تنها احتمال یافتن ذرات را در یک سیستم مکانیک کوانتومی وابسته به زمان معرفی می‌کند که نایقین و دارای نایقینی است.

پیش از شرودینگر، ماکس بورن با معرفی $|\Psi|^2$ توانست کلیه اطلاعات فیزیکی در رابطه با یک سیستم را از معادله شرودینگر استخراج کند. از آنجایی که در معادله شرودینگر عامل موهومی i ظاهر شده است، بنابراین قبل از حل معادله شرودینگر در سیستم‌های مختلف و استخراج کمیت‌های فیزیکی وابسته به سیستم از $|\Psi|^2$ ابتدا باید اعداد مختلط را بررسی نماییم. از طرفی چون $|\Psi|^2$ تابع احتمال را برای یک سیستم نشان می‌دهد بنابراین محاسبه کمیت‌های فیزیکی در سیستم‌های میکروسکوپی مفهوم آماری دارد. بنابراین باید نحوه متوسط گیری در این سیستم‌ها و تعیین واریانس کمیت‌های فیزیکی نیز بررسی شود.

توابع مختلط

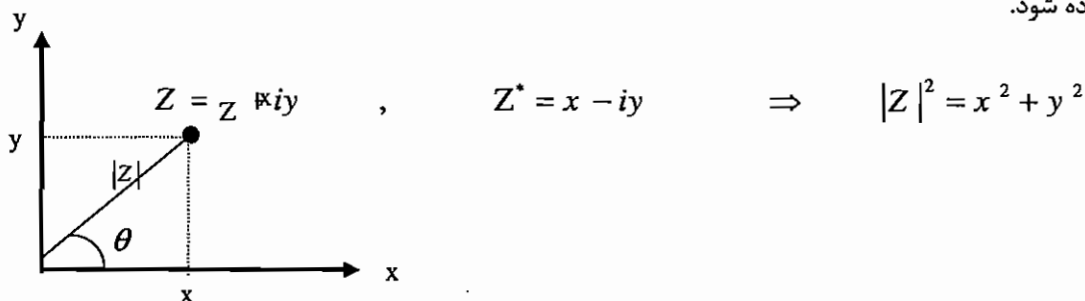
تابع حالت یک تابع مختلط است و $|\Psi|$ مقدار مطلق (و یا اندازه) Ψ است. اگر $\Psi = f + ig$ باشد، که در آن f و g توابع حقیقی و $i \equiv \sqrt{-1}$ است، آن‌گاه مقدار مطلق Ψ مطابق با $|\Psi| \equiv (f^2 + g^2)^{\frac{1}{2}}$ تعریف می‌شود. برای یک تابع حقیقی، g برابر صفر است، و مقدار مطلق برابر $(f^2)^{\frac{1}{2}}$ می‌شود، که همان معنی معمولی برای مقدار مطلق یک کمیت حقیقی را دارد. مزدوج مختلط، Ψ^* تابع Ψ مطابق زیر تعریف می‌شود.

$$\Psi^* \equiv f - ig, \quad \Psi \equiv f + ig \quad (10)$$

برای به دست آوردن Ψ^* در عبارت Ψ ، i به $-i$ تغییر می‌کند.

$$\Psi^* \Psi = (f - ig)(f + ig) = f^2 - i^2 g^2 = f^2 + g^2 = |\Psi|^2 \quad (11)$$

به همین ترتیب اعداد مختلط را می‌توان تعریف کرد به طوری که Z می‌تواند به صورت بالا تعریف و به صورت زیر در فضای x و y نمایش داده شود.



$$\cos \theta = \frac{x}{|Z|}, \quad \sin \theta = \frac{y}{|Z|}$$

$$ZZ^* = (x + iy)(x - iy) = x^2 + y^2$$

(12)

$$\boxed{|Z|^2 = ZZ^*}$$

$$\begin{cases} x = |Z| \cos \theta \\ y = |Z| \sin \theta \\ z = x + iy \end{cases} \Rightarrow Z = |Z| \cos \theta + i |Z| \sin \theta = |Z| (\cos \theta + i \sin \theta)$$

(13)

$$\boxed{e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta} \Rightarrow \boxed{Z = |Z| e^{i\theta} = re^{i\theta}}$$

تمام روابطی که برای اعداد مختلط نوشتیم را می‌توان برای توابع مختلط نیز نوشت.

$$|f(z)|^2 = f(z) f^*(z)$$

(14)

$$|\Psi|^2 = \Psi \Psi^*$$

تعیین متوسط کمیت‌های فیزیکی

هرگاه خاصیت فیزیکی مانند x را اندازه گیری کنیم، آن‌گاه با توجه به تعداد دفعات اندازه گیری (N) و مقدار به دست آمده خاصیت x در هر بار اندازه گیری متوسط خاصیت x مطابق زیر تعیین می‌گردد:

$$\langle x \rangle = \frac{N_1 x_1 + N_2 x_2 + \dots + N_i x_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_i} \quad N_1 + N_2 + \dots + N_i = N \quad (15)$$

$$\langle x \rangle = \underbrace{\frac{N_1}{N}}_{P_1} x_1 + \underbrace{\frac{N_2}{N}}_{P_2} x_2 + \dots + \underbrace{\frac{N_i}{N}}_{P_i} x_i$$

که N_i تعداد دفعاتی است که اندازه‌گیری مقدار x_i را می‌دهد.

اصل موضوعه: ماکس بورن برای یک سیستم یک ذره ای و یک بعدی کمیت $|\Psi(x, t)|^2 dx$ را به عنوان احتمال این که در زمان t ذره، بین موقعیت x و $x + dx$ باشد معرفی کرد و احتمال این که ذره در ناحیه بین a و b یافت شود، با جمع زدن احتمال‌های بسیار کوچک در فاصله a و b به دست می‌آید که منجر به انتگرال $\int_a^b |\Psi|^2 dx$ می‌شود. بنابراین:

$$\Pr(a \leq x \leq b) = \int_a^b |\Psi|^2 dx \quad (16) \quad \text{سیستم یک ذره ای و یک بعدی}$$

احتمال یافتن ذره روی محور x باید برابر ۱ باشد. بنابراین، $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx = 1$. هنگامی که Ψ از این شرط پیروی کند، گفته می‌شود که نرمال است. شرط نرمال بودن برای یک سیستم یک ذره ای و سه بعدی می‌شود:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (17)$$

بنابراین متوسط کمیت موقعیت، $\langle x \rangle$ به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\int |\Psi|^2 x dx = \int P_{(x)} x dx = \langle x \rangle \quad \text{اگر } x_i \text{ پیوسته باشد:} \quad (18)$$

$$\sum P_i x_i = \langle x \rangle \quad \text{و اگر ناپیوسته باشد:} \quad (19)$$

متوسط یک تابع $f(x)$

$$\langle f(x) \rangle = \sum_i P_{f(x)} f(x) \quad (20) \quad \text{اگر } f(x) \text{ ناپیوسته باشد:}$$

اگر Δx نایقینی در اندازه‌گیری موقعیت یا همان انحراف استاندارد باشد و $(\Delta x)^2$ مجذور آن و یا واریانس خاصیت x باشد می‌تواند به صورت زیر محاسبه شود:

$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle x \rangle^2 - 2\langle x \rangle^2$$

$$\boxed{(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad \text{واریانس خاصیت } x \quad (21)$$

$$\boxed{\Delta x = \left(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{انحراف استاندارد:} \quad (22)$$

حل معادله مستقل از زمان شرودینگر

معادله مستقل از زمان شرودینگر (۷) عبارت است از:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V \psi = E \psi \quad (23)$$

تابع موج ψ و E دو مجهول هستند. برای حل معادله مستقل از زمان شرودینگر باید نوع سیستم مشخص باشد، زیرا در این معادله انرژی پتانسیل سیستم ظاهر شده است. بنابراین حل این معادله به نوع سیستم بستگی دارد. در این معادله هم تابع ψ و هم انرژی کل سیستم مجهول است. برای تعیین دو مجهول حد اقل دو معادله نیاز است. بنابراین برای این که با استفاده از معادله مستقل از زمان شرودینگر هر دو مجهول را تعیین کنیم باید شرایطی (شرایط خوش رفتاری) را به معادله اعمال کنیم (تا بتوانیم هر دو تابع موج و انرژی سیستم را محاسبه کنیم). طبق تفسیر ماکس بورن، بعد از آن که تابع ψ به دست آمد مجذور آن تابع، توزیع احتمال سیستم (دانشیته احتمال) را خواهد داد.

بنابراین ψ هر تابعی نمی تواند باشد. با اعمال شرایط خوش رفتاری روی تابع ψ ، انرژی سیستم به شکل کوانتیزه به دست می آید. شرایط خوش رفتاری عبارتند از:

- ۱) از آنجایی که در معادله شرودینگر مشتق دوم ψ ظاهر شده است، بنابراین تابع ψ و مشتقات اول آن باید پیوسته باشند.
- ۲) از آنجایی که تابع ψ احتمال یافتن سیستم را در مختصات دکارتی نشان می دهد باید تک مقداری باشد.
- ۳) انتگرال حاصل ضرب $\psi \psi^*$ باید همگرا باشد یعنی ∞ نشود. برای سادگی محاسبات در مکانیک کوانتومی انتگرال این کمیت را در تمام فضا واحد می گیرند. به عبارت دیگر دانشیته احتمال در مکانیک کوانتوم نرمالیزه، واحد است. به این شرط، شرط انتگرال پذیر مجذوری نیز گفته می شود.

$$\int \psi \psi^* d\tau = 1 \quad (24)$$

با حل معادله مستقل از زمان شرودینگر پس از اعمال شرایط خوش رفتاری انرژی سیستم کوانتیزه می شود. به عبارت دیگر یک عدد کوانتومی که به نوع سیستم بستگی دارد در انرژی ظاهر می شود. از آنجایی که تابع ψ به انرژی بستگی دارد، بنابراین این عدد کوانتومی در تابع موج نیز ظاهر می شود و در نتیجه با حل معادله شرودینگر برای هر سیستم یک تابع موج و یک طیف انرژی به دست می آید. پس خواهیم داشت:

تابع موج مستقل از زمان:

$$\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\}$$

↓

$$\{E_1, E_2, \dots, E_n\}$$

انرژی های سیستم:

و تابع موج وابسته به زمان سیستم:

$$\Psi_1 = \psi_1 e^{\frac{iE_1 t}{\hbar}}, \quad \Psi_2 = \psi_2 e^{\frac{iE_2 t}{\hbar}}$$

دژنرسی

هرگاه در سیستمی به ازای هر انرژی یک تابع موج داشته باشیم یعنی تطابق یک به یک باشد، آن گاه سیستم فاقد دژنرسی یا چند حالتی است. اگر در سیستمی به ازای هر انرژی چند حالت مختلف داشته باشیم، آن گاه آن چند حالت، دژنرسی سیستم را نشان می دهد.

هرچه تقارن سیستم بیشتر باشد دژنرسی آن بیشتر خواهد بود. اتم ها چون کروی هستند دژنرسی بیشتری دارند.

بنابراین هر خاصیت فیزیکی را می‌توان از داخل تابع Ψ استخراج کرد.

جواب‌های Ψ برای معادله مستقل از زمان شرودینگر (Ψ) توابع موج (مستقل از زمان) هستند. حالت‌هایی که Ψ آن‌ها مطابق با رابطه زیر باشد، حالت‌های ایستاده نامیده می‌شوند.

$$\Psi = e^{iEt/\hbar} \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \quad (26)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi = \psi e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \\ |\Psi|^2 = \Psi\Psi^* = \psi e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \psi^* e^{\frac{+iEt}{\hbar}} = \psi\psi^* e^0 = \psi\psi^* \\ |\Psi|^2 = |\psi|^2 \end{array} \right. \quad (27)$$

Ψ را حالت ایستا یا حالت مانا گویند، چون تابع توزیع آن ($|\Psi|^2$) مستقل از زمان است. برای یک حالت ایستا، دانسیته احتمال و انرژی با زمان ثابت است.

توجه: به هر حال، این موضوع بدان معنی نیست که ذرات سیستم در یک حالت ایستاده در سکون هستند.

متوسط یک کمیت فیزیکی

طبق مفاهیم آماری برای آنکه متوسط هر کمیت فیزیکی را حساب کنیم باید تابع توزیع آن کمیت را در مقدار عددی کمیت ضرب کرده، در کل فضا جمع بندی کنیم. از آنجایی که تابع حالت Ψ ، تابعی از مکان سیستم می‌باشد، بنابراین می‌توانیم با تعریف بالا متوسط موقعیت ذره در فضا را تعیین کنیم.

$|\Psi|^2$ تابع توزیع x, y, z است و تابع مکان است. پس برای تعیین $\langle P_x \rangle$ ، $\langle T_x \rangle$ و $\langle V_x \rangle$ باید برای آن‌ها تابع توزیع (تابع حالت Ψ) را پیدا کنیم.

$$\langle x \rangle = \int |\Psi|^2 x d\tau \quad \rightarrow \quad \langle x \rangle = \int \Psi \Psi^* x d\tau \quad (28)$$

می‌توان جای x را تغییر داد.

$$\langle x \rangle = \int \Psi x \Psi^* d\tau \quad \Rightarrow \quad \langle x \rangle = \int \Psi^* \hat{x} \Psi d\tau \quad (29)$$

$$\langle y \rangle = \int |\Psi|^2 y d\tau$$

$$\langle z \rangle = \int |\Psi|^2 z d\tau$$

از این رابطه استفاده کرده و برای هر کمیت دیگر میتوان متوسط آن را نوشت. لازمه این کار این است که برای آن کمیت اپراتور متناظر را تعریف کنیم.

$$\langle P_x \rangle = \int \Psi_{(x)}^* \hat{P}_{(x)} \Psi_{(x)} d\tau$$

$$\langle T_x \rangle = \int \Psi_{(x)}^* \hat{T}_{(x)} \Psi_{(x)} d\tau$$

$$\langle V_x \rangle = \int \Psi_{(x)}^* \hat{V}_{(x)} \Psi_{(x)} d\tau$$

(30)

اپراتور یا عملگر

مناسبترین روش برای فرمول‌بندی مکانیک کوانتومی، استفاده از اپراتورهاست. یک اپراتور یک قاعده برای تبدیل یک تابع به تابع دیگر است. به عنوان مثال، اپراتور d/dx یک تابع را به مشتق آن تبدیل می‌کند: $(d/dx)f(x) = f'(x)$. اپراتور وقتی روی تابعی اثر کند آن را به تابع دیگری تبدیل می‌کند، یعنی:

$$\hat{O}f = g$$

$$\hat{O} = \text{Sin}, \text{Cos}, (\)^2, \sqrt{\ }, \int, \dots$$

خواص اپراتورها

۱- جمع و تفریق اپراتورها

$$\boxed{(\hat{A} \pm \hat{B})f = \hat{A}f \pm \hat{B}f} \quad (31)$$

۲- حاصل ضرب اپراتورها

$$\boxed{\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f)} \quad (32)$$

در این حالت ابتدا اپراتور B روی f اثر می‌کند، سپس اپراتور A روی نتیجه اثر اپراتور B روی f اثر خواهد کرد. هرگاه حاصل ضرب دو اپراتور جابه‌جا پذیر باشند، آن‌گاه دو اپراتور با هم کامیوت می‌کنند (جابه‌جا پذیرند) در چنین صورتی خواهیم داشت:

$$(\hat{A}\hat{B})f = (\hat{B}\hat{A})f$$

$$(\hat{A}\hat{B})f - (\hat{B}\hat{A})f = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})f = 0$$

$$f \neq 0 \Rightarrow \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

(33)

خواص کموتاتورها

(۱) یک اپراتور با یک عدد ثابت، c ، همواره جابه‌جا می‌شوند.

$$[\hat{A}, c] = 0 \quad (34)$$

(۲) کموتاتور یک اپراتور، \hat{A} ، با حاصل جمع چند اپراتور $(\hat{D}, \hat{C}, \hat{B})$ برابر با حاصل جمع کموتاتور آن اپراتور، \hat{A} ، با هر یک از آن اپراتورها می‌باشد.

$$[\hat{A}, \hat{B} \pm \hat{C} + \hat{D}, \dots] = [\hat{A}, \hat{B}] \pm [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{D}] + \dots \quad (35)$$

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (36)$$

(۳) هر اپراتوری با خودش جابه‌جا می‌شود.

$$[\hat{A}, \hat{A}] = 0 \quad (37)$$

روش حل کموتاتورها

برای حل هر کموتاتور ابتدا آن را به صورت تفاضل حاصل ضرب اپراتورها نوشته، سپس آن را روی یک تابع دلخواه اثر می‌دهیم در انتها تابع را حذف کرده و نتیجه کموتاتور را به دست می‌آوریم.

$$\left[\hat{x}, \frac{d}{dx} \right] = \left(\hat{x} \frac{d}{dx} - \frac{d}{dx} \hat{x} \right) f = \hat{x} \frac{d}{dx} f - \frac{d}{dx} \hat{x} f$$

$$= \hat{x} f' - \frac{d}{dx} (x f) = \hat{x} f' - f - \hat{x} f' = -f \quad (38)$$

$$\left[x, \frac{d}{dx} \right] = -1$$

اگر در یک کموتاتور جای دو اپراتور را عوض کنیم، حاصل کموتاتور در یک منفی ضرب می‌شود:

$$\left[\frac{d}{dx}, x^2 \right] = +1 \quad (39)$$

معرفی اپراتور متناظر با یک کمیت فیزیکی

همان‌طور که گفته شد در مکانیک کوانتومی هر خاصیت فیزیکی سیستم دارای اپراتور متناظری است. برای آن که متوسط هر کمیت فیزیکی را حساب کنیم، ابتدا باید برای آن کمیت اپراتور متناظر را بنویسیم، برای این منظور ابتدا عبارت مکانیک کلاسیکی آن کمیت را بر حسب مؤلفه‌های موقعیت و اندازه حرکت خطی نوشته، سپس به جای مختصات و اندازه حرکت خطی، اپراتور متناظر را به صورت زیر می‌نویسیم.

اصل موضوعه

$$1) \quad X, Y, Z \rightarrow \hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$$

$$2) \quad \hat{P}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad \hat{P}_y = -i\hbar \frac{d}{dy} \quad \hat{P}_z = -i\hbar \frac{d}{dz} \quad (40)$$

مثال: اپراتور انرژی جنبشی را بنویسید.

ابتدا این کمیت فیزیکی "انرژی جنبشی" را بر حسب مؤلفه‌های اندازه حرکت خطی نوشته

$$T_x = \frac{1}{2} m V_x^2 = \frac{1}{2} \frac{(m v_x)^2}{m} = \frac{P_x^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad (41)$$

$$\boxed{\hat{T}_x = \frac{\hat{P}_x^2}{2m}}, \quad \boxed{\hat{T}_y = \frac{\hat{P}_y^2}{2m}}, \quad \boxed{\hat{T}_z = \frac{\hat{P}_z^2}{2m}}$$

سپس با استفاده از روابط ۴۰ آن‌ها را جایگزین می‌کنیم.

$$\hat{T}_x = \frac{\hat{P}_x^2}{2m}, \quad \hat{P}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\hat{T}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}} \quad (42)$$

و به همین صورت برای مولفه‌های دیگر:

$$\hat{T}_y = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2}$$

$$\hat{T}_z = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2}$$

تفاوت بین اپراتور و تابع را می‌توان به شکل زیر نمایش داد:

$$|\psi|^2 = \psi\psi^* \quad P^2 = (P)^2 \quad (43)$$

پس اپراتور انرژی جنبشی عبارتست از:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (44)$$

\hat{H} اپراتور هامیلتونی می‌باشد که بیانگر اپراتور انرژی کل سیستم یعنی مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل سیستم است.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (45)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V} \quad (46)$$

با تعریف اپراتور هامیلتونی سیستم می‌توان معادله وابسته به زمان و مستقل از زمان شرودینگر را به شکل اپراتوری بنویسیم:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V} \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V} \right] \psi = E\psi \quad (47)$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

هرگاه اپراتوری بر روی تابعی اثر کرده، همان تابع ضرب در مقدار ثابتی را بدهد به مقدار ثابت، مقدار ویژه آن‌ها و به تابع، تابع ویژه و به معادله آن معادله مقدار ویژه گویند.

$$\hat{O}f = af \quad \leftarrow \quad f: \text{تابع ویژه} \quad a: \text{مقدار ویژه} \quad (48)$$

قضیه: هرگاه دو اپراتور با هم کامیوت کنند، آن‌گاه توابع ویژه آن‌ها مشترک بوده و مقدار ویژه به طور هم‌زمان قابل اندازه‌گیری است.

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{A}f = af, \quad \hat{B}f = bf \quad (49)$$

دو اپراتور \hat{A} و \hat{B} کامیوت کرده، بنابراین f تابع ویژه مشترک آن‌ها بوده و مقادیر ویژه آن‌ها (a, b) به طور هم‌زمان قابل اندازه‌گیری است.

قضیه: حاصل ضرب انحراف معیار دو کمیت، در یک سیستم کوانتوم مکانیکی که تابع حالت آن ψ است، عبارت است از:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \psi d\tau \right| \quad (50)$$

مثال: اگر \hat{A} اپراتور موقعیت x و \hat{B} اپراتور مولفه x اندازه حرکت خطی باشد، اصل عدم قطعیت را استخراج کنید.

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \left[\hat{x}, -i\hbar \frac{d}{dx} \right] = -i\hbar \left[\hat{x}, \frac{d}{dx} \right] = i\hbar$$

$$\Delta x \Delta P_x \geq \frac{1}{2} \left| \int \psi^* [\hat{x}, \hat{P}_x] \psi d\tau \right|$$

$$\frac{1}{2} \left| \int \psi^* [\hat{x}, \hat{P}_x] \psi d\tau \right| = \frac{1}{2} \left| \int \psi^* i \hbar \psi d\tau \right| = \frac{1}{2} \hbar |i| \left| \int \psi^* \psi d\tau \right| = \frac{1}{2} \hbar$$

$$\Delta x \Delta P_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

این همان عبارت اصل عدم قطعیت هایزنبرگ است .
و به همین ترتیب برای دیگر مولفه‌ها می‌توان نوشت:

$$[\hat{y}, \hat{P}_y] = i \hbar \quad [\hat{z}, \hat{P}_z] = i \hbar$$

$$[\hat{P}_x, \hat{x}] = -i \hbar$$

یعنی \hat{x} , \hat{P} به‌طور همزمان باهم قابل اندازه‌گیری نیستند. به مجموعه $[\hat{x}, \hat{P}_x]$, $[\hat{y}, \hat{P}_y]$, و $[\hat{z}, \hat{P}_z]$ جفت‌های مزدوج گویند، یعنی مختصات موقعیت با اندازه حرکت در یک راستا جفت مزدوج هستند. جفت‌های مزدوج همیشه کموتاتورهای مخالف صفر دارند اگرچه کموتورها و $[\hat{x}, \hat{p}_y] = 0$ در غیر آن راستا (دو راستای متفاوت) همیشه برابر صفر خواهند بود .
هرگاه یک معادله مقدار ویژه را حل کنیم آن‌گاه مقدار ویژه به شکل پارامتری در تابع ویژه ظاهر می‌شود. برای مثال E در ψ ظاهر می‌شود. $\psi_{E_n} = \psi_n$ و شرایط خوش رفتاری برای تابع ψ ، ایجاب می‌کند. که E کوانتیزه شود و به همین دلیل به جای یک جواب یک طیف جواب دارد.

مشق کموتاتور

$$[\hat{x}, \hat{P}_x] = i \hbar$$

$$[\hat{P}_x, \hat{x}] = -i \hbar$$

حال می‌توان کموتاتور \hat{x} و تابعی از مولفه اندازه حرکت خطی را به صورت زیر نوشت:

$$[x, f(P_x)] = i \hbar \frac{df(P_x)}{dP_x}$$

(۵۲)

$$[f_x, \hat{P}_x] = i \hbar f_x = i \hbar \frac{df(P_x)}{dP_x}$$

مثال :

$$[x^2, \hat{P}_x] = 2x i \hbar$$

$$[\hat{x}, \hat{P}_x^3] = 3P_x^2 i \hbar$$

$$[\hat{x}, (\hat{P}_x^4 + 3\hat{P}_x)] = i \hbar (4\hat{P}_x^3 + 3)$$

اپراتورهایی که در مکانیک کوانتومی مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای دو خاصیت زیر هستند:

- ۱- خطی بودن اپراتور
 - ۲- هرمیتی بودن اپراتور
- اپراتوری خطی است که دارای دوشروط زیر باشد .

$$\begin{cases} \text{I)} & \hat{A}(f \pm g) = \hat{A}f \pm \hat{A}g \\ \text{II)} & \hat{A}Cf = C\hat{A}f \end{cases} \quad (53)$$

که در آن C یک ثابت است .

با توجه به این شرایط رادیکال و لگاریتم اپراتورهای خطی نیستند . دو شرط بالا می‌تواند به صورت زیر با هم ادغام شود:

$$\hat{A}(Cf \pm Bg) = C\hat{A}f \pm B\hat{A}g \quad (54)$$

قضیه: تمام اپراتورهای متعلق به سیستم‌های فیزیکی، خطی هستند .

قضیه: تمام اپراتورهای متعلق به سیستم‌های فیزیکی، هرمیتی هستند . یک اپراتور هرمیتی به اپراتوری گویند که خاصیت زیر را داشته باشد .

$$\int \psi_n A \psi_m^* d\tau = \int (\hat{A}\psi_n)^* \psi_m d\tau \quad (55)$$

چون اپراتورهای هرمیتی روی هر دو تابع سمت راست و چپ خود اثر می‌کنند و نتیجه انتگرال تفاوتی نمی‌کند، اپراتورهای شرقی-غربی نیز نامیده می‌شوند.

قضیه: اگر اپراتوری هرمیتی بود، آن‌گاه مقدار ویژه آن اپراتور حقیقی و قابل اندازه‌گیری می‌باشد . بنابراین هر اپراتوری که یک خاصیت فیزیکی را نشان می‌دهد، هرمیتی خواهد بود . اپراتور موقعیت ، هامیلتونی ، اندازه حرکت خطی ، اندازه حرکت زاویه ای و ... ، هرمیتی هستند (عکس این قضیه نیز درست است) .

قضیه: تابع ویژه اپراتورهای هرمیتی اورتو نرمال می‌باشند . یک تابع اورتو نرمال تابعی است که دارای شرط زیر باشد :

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = \delta_{mn} \quad \delta_{mn} : (\text{Croni ker Delta}) \begin{cases} \text{if } m=n \Rightarrow \delta_{mn} = 1 \\ \text{if } m \neq n \Rightarrow \delta_{mn} = 0 \end{cases} \quad (56)$$

حدود انتگرال توسط نوع سیستم تعیین می‌شود .

$$m = n \quad \rightarrow \quad \int |\psi_m|^2 d\tau = 1 \quad (57) \quad \text{شرط نرمال بودن} :$$

$$m \neq n \quad \rightarrow \quad \int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0 \quad (58) \quad \text{شرط اورتو گونال بودن (عمود بودن):}$$

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0 \quad \psi \text{ تابع اپراتور هرمیتی } H \text{ است، پس حاصل انتگرال روبرو صفر می‌شود} :$$

اصول موضوعه مکانیک کوانتومی

اصل موضوعه ۱ : حالت یک سیستم بوسیله تابع Ψ که تابعی از موقعیت و زمان است توصیف می‌شود . این تابع ، تابع حالت یا تابع موج نامیده می‌شود و شامل تمامی اطلاعاتی است که می‌توان درباره سیستم به دست آورد . به عنوان یک اصل موضوعه قبول می‌کنیم Ψ باید تک مقدار ، پیوسته و انتگرال پذیر مجذوری باشد (خوش رفتاری) .

توجه: برای حالت های پیوسته شرط انتگرال پذیری مجذوری حذف می‌شود .

اصل موضوعه ۲ : برای هر مشاهده پذیر فیزیکی، یک اپراتور خطی هرمیتی وجود دارد . برای معرفی این اپراتور غبارت مکانیک

کلاسیکی مشاهده پذیر را بر حسب مختصات کارتزین و مؤلفه‌های اندازه حرکت خطی نوشته و x را به \hat{x} و P_x را به $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ (و)

به همین صورت برای مؤلفه‌های دیگر) تبدیل می‌کنیم .

اصل موضوع ۳: تنها مقادیر ممکنه که می‌تواند از اندازه گیری‌های یک مشاهده پذیر فیزیکی B به دست آورد مقادیر ویژه b_i در معادله $\hat{B}g_i = b_i g_i$ است که \hat{B} اپراتور متناظر با خاصیت فیزیکی B است. توابع g_i لازم است خوش رفتار باشند.

اصل موضوع ۴: اگر \hat{B} هر اپراتور خطی هرمیتی معرف یک کمیت مشاهده پذیر فیزیکی باشد، توابع ویژه g_i مربوط به اپراتور کمیت B تشکیل یک مجموعه کامل را می‌دهند به طوری که هر تابع را می‌توان بر حسب آن‌ها بسط داد.

$$\psi = \sum_i C_i g_i, \quad C_i = \int g_i^* \psi d\tau \quad (59)$$

اصل موضوع ۵: اگر $\Psi(x,t)$ تابع حالت نرمال شده یک سیستم در زمان t باشد، مقدار متوسط هر خاصیت B در یک حالت ایستاده عبارت است از:

$$\langle B \rangle = \int \psi^* \hat{B} \psi d\tau \quad (60)$$

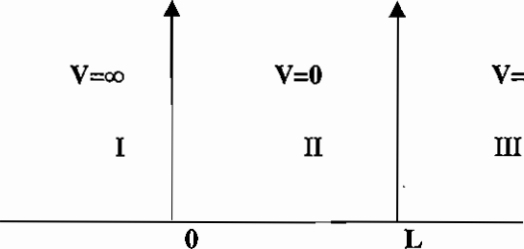
اصل موضوع ۶: تحول زمانی حالت یک سیستم مکانیک کوانتومی مختل نشده به وسیله معادله وابسته به زمان شرودینگر داده می‌شود.

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (61)$$

که در آن \hat{H} اپراتور هامیلتونی سیستم (یا اپراتور انرژی سیستم) است.

سیستم ذره در جعبه یک بعدی

جعبه یک بعدی جعبه‌ای است با دیواره‌ای به طول ∞ که ذره نمی‌تواند از آن خارج شود. در این جعبه ذره فقط می‌تواند در یک بعد حرکت کند، پتانسیل این چنین ذره‌ای را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\begin{aligned} 0 \leq x \leq l & \rightarrow V=0 \\ \left. \begin{array}{l} x < 0 \\ x > l \end{array} \right\} & \rightarrow V=\infty \end{aligned}$$


۱۳-۲. تابع انرژی پتانسیل برای ذره در یک جعبه یک بعدی

چون تابع پتانسیل مستقل از زمان است می‌توان Ψ را به صورت مقابل نوشت:
در خارج جعبه $V = \infty$ است یا به عبارت دیگر ذره نمی‌تواند از جعبه خارج شود، پس احتمال حضور ذره در خارج جعبه صفر است.
یعنی در داخل جعبه $V = 0$ است، پس معادله شرودینگر عبارت است از:

$$\begin{aligned} |\psi|^2 = 0 & \Rightarrow \psi(x) = 0 \quad x < 0, \quad x > l \\ \hat{H}\psi = E\psi & \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + 0\psi & = E\psi \end{aligned} \quad (62)$$

پس از اعمال شرایط مرزی :

$$\psi_{(x)} = A \sin \frac{n\pi x}{l} \quad , \quad 0 < x < l \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (63)$$

A : ضریب نرمالیزاسیون است.

چون ψ تابع ویژه \hat{H} است از شرط نرمال بودن آن استفاده کرده و A را به دست می آوریم .

$$\int_0^l \psi_n^* \psi_n dx = 1$$

$$\int_0^l |A|^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx = 1$$

$$\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos 2x)$$

$$\frac{|A|^2}{2} \int_0^l \left(1 - \cos 2 \frac{n\pi x}{l}\right) dx = 1 \quad \rightarrow \quad \frac{|A|^2}{2} \left[\int_0^l dx - \int_0^l \cos 2 \frac{n\pi x}{l} dx \right] = 1 \quad (64)$$

$$\frac{|A|^2}{2} [l - 0] = 1$$

$$|A|^2 = \frac{2}{l} \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

پس می توان گفت تابع موج ذره در جعبه یک بعدی به صورت زیر می باشد .

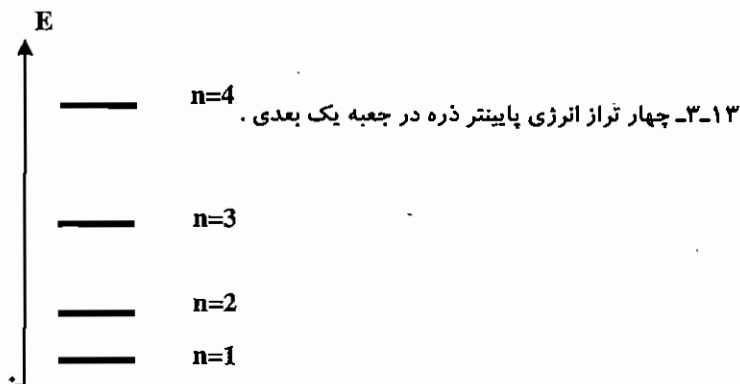
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (65)$$

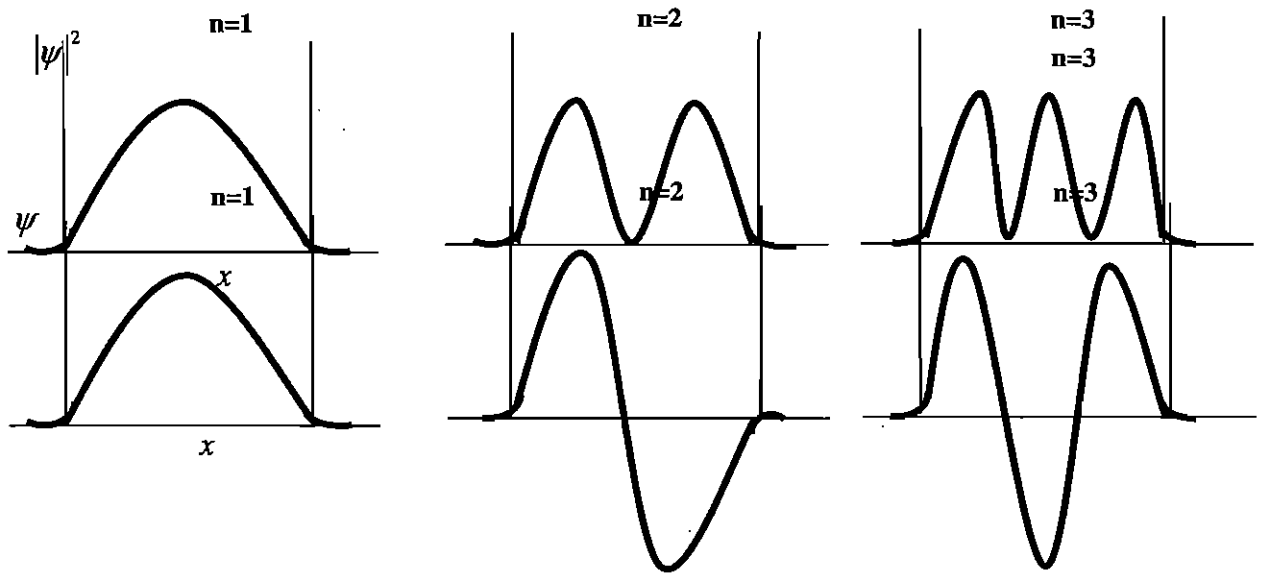
انرژی ذره در جعبه یک بعدی :

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (66)$$

محدود شدن ذره بین صفر و l ایجاب می کند که ψ در $x=0$ و $x=l$ صفر باشد ، و این موضوع انرژی را کوانتیده می کند . وضعیت مشابه مربوط به کوانتیده شدن شیوه های ارتعاشی یک تار سیم است که با ثابت کردن دو انتهای آن رخ می دهد . ترازهای

انرژی متناسب با n^2 است و فاصله بین ترازهای مجاور با افزایش n زیاد می شود. (شکل ۳-۱۳)





۴-۱۳ توابع موج و دانسیته‌های احتمال برای سه حالت ایستاده پایتر ذره در جعبه یک بعدی

هر سیستمی در مجموعه ای از حالت‌ها است، ولی وقتی در شرایط خاصی (حالت ویژه) قرار گیرد یک حالت خاص از خود بروز می‌دهد.

حال تصویرهای مکانیک کوانتومی و کلاسیکی مقایسه می‌شوند. از نظر کلاسیکی، ذره می‌تواند در جعبه با انرژی غیر منفی حرکت کند؛ $E_{Classical}$ می‌تواند هر عدد از صفر به بالا باشد. انرژی در مکانیک کوانتومی کوانتیده است، در صورتی که در مکانیک کلاسیکی پیوسته است.

از نظر کلاسیکی، می‌نیمم انرژی صفر است. از نظر مکانیک کوانتومی، ذره در یک جعبه دارای می‌نیمم انرژی بزرگ‌تر از صفر است. این انرژی، $h^2/8ma^2$ ، انرژی نقطه صفر است. وجود این انرژی نتیجه ای از اصل عدم قطعیت است. تصور کنید که ذره بتواند دارای انرژی صفر باشد. سرعت آن v_x و اندازه حرکت آن $p_x = mv_x$ صفر می‌شود. با معلوم بودن p_x برابر صفر عدم قطعیت p_x صفر می‌شود، و اصل عدم قطعیت $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$ نتیجه می‌دهد $\Delta x = \infty$. به هر حال، وجود ذره در محدوده $x=0$ و $x=l$ قطعی است، بنابراین، Δx نمی‌تواند از l تجاوز کند. بنابراین، انرژی صفر برای یک ذره در جعبه غیر ممکن است.

تمرین احتمال این که ذره در ربع اول جعبه قرار داشته باشد چقدر است؟

$$P_n = \int_0^l \psi_n^* \psi_n dx$$

$$P_n = \int_0^l \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x \right)^2 dx = \frac{2}{l} \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi}{l} x dx$$

(۶۷)

$$P_n = \frac{1}{l} \int_0^l \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{l} \right) dx = \frac{1}{l} \left(\int_0^l dx - \int_0^l \cos \frac{2n\pi x}{l} dx \right)$$

$$P_n = \frac{1}{l} \left(\frac{l}{4} - \frac{l}{2\pi n} \sin \frac{2n\pi}{l} \right) \Big|_0^l$$

$$P_n = \frac{1}{4} - \frac{l}{2\pi n} \sin \frac{n\pi}{2} \quad (I)$$

طبق رابطه I در مکانیک کوانتومی احتمال وابسته به n می‌باشد، اما در مکانیک کلاسیک احتمال به طور یکنواخت تغییر می‌کند، یعنی در مکانیک کلاسیک احتمال یافتن ذره در یک چهارم جعبه یک چهارم می‌باشد.

اصل تطابق

طبق رابطه به دست آمده در مکانیک کوانتومی احتمال به عدد n بستگی دارد، اما در اعداد کوانتومی بزرگ ($n \rightarrow \infty$) نتایج مکانیک کوانتومی و مکانیک کلاسیک بر هم منطبق می‌شوند. به این اصل، اصل تطابق گویند. همین‌طور با افزایش n ، انرژی نیز افزایش می‌یابد.

تمرین: برای ذره در جعبه متوسط موقعیت ذره را محاسبه کنید.

$$\langle x \rangle_t = \int_0^l \Psi_n^* \hat{x} \Psi_n dx \quad (68)$$

$$\langle x \rangle_t = \int_0^l \psi_n^* e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \hat{x} \psi_n e^{\frac{iEt}{\hbar}} dx = \int_0^l \psi_n^* \hat{x} \psi_n dx$$

اگر چه در ظاهر زمان (t) حذف شده است اما در ذات و ماهیت آن وجود دارد و این‌جا فقط به علت جمع توان‌ها حذف شده است. بنابراین متوسط موقعیت ذره می‌تواند با استفاده از تابع موج مستقل از زمان محاسبه شود:

$$\langle x \rangle_t = \int_0^l \hat{x} |\psi_n|^2 dx$$

$$\langle x \rangle_t = \frac{2}{l} \int_0^l x \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx = \frac{2}{l} \times \frac{1}{2} \int_0^l x \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{l} \right) dx \quad (69)$$

$$\langle x \rangle_t = \frac{1}{l} \left[\int_0^l x dx - \int_0^l \cos \frac{2n\pi x}{l} dx \right]$$

$$\langle x \rangle_t = \frac{1}{l} \times \frac{1}{2} l^2 = \frac{l}{2}$$

با انتگرال‌گیری از این عبارت انتگرال جمله دوم برابر صفر و انتگرال جمله اول برابر $\frac{x^2}{2}$ است.

همان‌طور که می‌بینید متوسط موقعیت به n بستگی ندارد و در همه ترازها متوسط x نصف طول جعبه است.

تست: اگر دیواره‌های یک جعبه یک بعدی محدود شود (مقدار محدود V) احتمال یافتن ذره در خارج از جعبه:

الف) کاهش می‌یابد. ب) افزایش می‌یابد. ج) تغییر نمی‌کند. د) بستگی به مقدار V دارد.

حل: (ب) از مقدار صفر، احتمال بیشتر می‌شود.

مطالعه ذره در جعبه دو بعدی و سه بعدی

$$\left. \begin{array}{l} 0 \leq x \leq a \\ 0 \leq y \leq b \end{array} \right\} \rightarrow V=0$$

$$\left. \begin{array}{l} x < 0, x > a \\ y < 0, y > b \end{array} \right\} \rightarrow V=\infty$$

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (70)$$

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y$$

ذرات بدون برهم کنش

عبارت‌اند از ذراتی که روی یکدیگر نیرو اعمال نمی‌کنند. برای چنین سیستمی انرژی مکانیک کلاسیکی H و اپراتور هامیلتونی کوانتومی دارای شکل $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots$ است.

هرگاه در یک سیستم چند بعدی بتوانیم هامیلتونی را به صورت جمع چند هامیلتونی بنویسیم، آن‌گاه تابع موج این سیستم چند بعدی حاصل ضرب چند تابع موج یک بعدی و انرژی سیستم برابر حاصل جمع انرژی‌های مربوط به هر یک از آن ابعاد خواهد بود، یعنی:

$$\psi_{n_x n_y}(x, y) = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \quad (71)$$

$$E_{n_x n_y} = E_{n_x} + E_{n_y} \quad (72)$$

بنابراین تابع موج مستقل از زمان و انرژی سیستم عبارت است از:

$$\psi_{n_x n_y} = \left(\frac{4}{ab}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \sin \frac{n_y \pi}{b} y \quad (73)$$

$$E_{n_x n_y} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) \quad (74)$$

سیستم سه بعدی

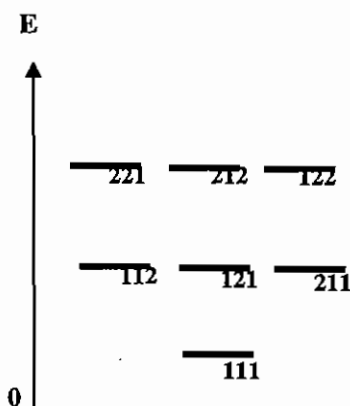
$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

$$\psi_{n_x n_y n_z} = \left(\frac{8}{abc}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \sin \frac{n_y \pi}{b} y \sin \frac{n_z \pi}{c} z \quad (75)$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

برای سیستم یک بعدی دژنرسی معنی ندارد. در سیستم‌های چند بعدی به شرط وجود تقارن در سیستم دژنرسی خواهیم داشت. هر قدر تقارن در سیستم بیشتر باشد دژنرسی بیشتر خواهد بود. بنابراین سیستم ذره در جعبه یک بعدی فاقد دژنرسی است. در یک سیستم ذره در جعبه دوبعدی و سه بعدی نیز اگر ابعاد جعبه‌ها یکسان نباشند، دژنرسی وجود ندارد، چون سیستم تقارن ندارد. در مکانیک کوانتومی عناوین «حالت» و «تراز انرژی» دارای معانی متفاوتی هستند. یک حالت ایستاده با تابع موج آن مشخص می‌شود. هر ψ یک حالت متفاوت است. یک تراز انرژی با مقدار انرژی آن مشخص می‌شود. هر مقدار E یک تراز انرژی متفاوت است. سه حالت متفاوت ذره در جعبه، ψ_{112} ، ψ_{121} ، ψ_{211} به تراز انرژی یکسانی با انرژی، $6h^2/8ma^2$ ، تعلق دارند. شکل (۵) چند حالت ایستاده و ترازهای انرژی پایینتر یک ذره در یک جعبه مکعبی را نشان می‌دهد.

اگر یک تراز انرژی با بیش از یک حالت مطابقت کند، گفته می‌شود آن تراز چند حالتی است. تعداد حالت‌های متفاوتی که به یک تراز تعلق دارند درجه چند حالتی آن تراز است. چند حالتی بودن برای ذره در جعبه هنگامی رخ می‌دهد که ابعاد جعبه یکسان شود. چند حالتی معمولاً از تقارن سیستم ناشی می‌شود.



۱۳-۵. چند حالت ایستاده پایینتر برای ذره در یک جعبه مکعبی

نوسانگر هماهنگ یک بعدی

نوسانگر هماهنگ یک بعدی مدل مفیدی برای ارتعاش یک مولکول دو اتمی است و به ارتعاشات مولکول چند اتمی و بلور ها نیز مربوط می شود. ذره ای با جرم m را در نظر بگیرید که در یک بعد حرکت می کند و به وسیله نیرویی که متناسب با میزان جابه جایی آن از مبدا است، $F = -kx$ ، به طرف مبدا مختصات جذب می شود.

بررسی مکانیک کوانتومی: با قرار دادن $V = \frac{1}{2}kx^2$ معادله مستقل از زمان شرودینگر به صورت زیر می تواند معرفی شود.

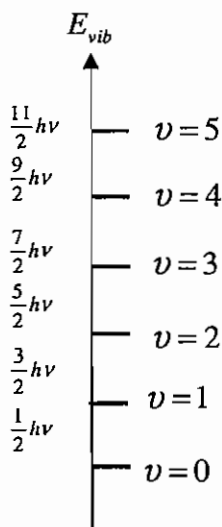
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$$

که با حل آن تابع موج، ψ و مقادیر ویژه انرژی E_v به دست می آید:

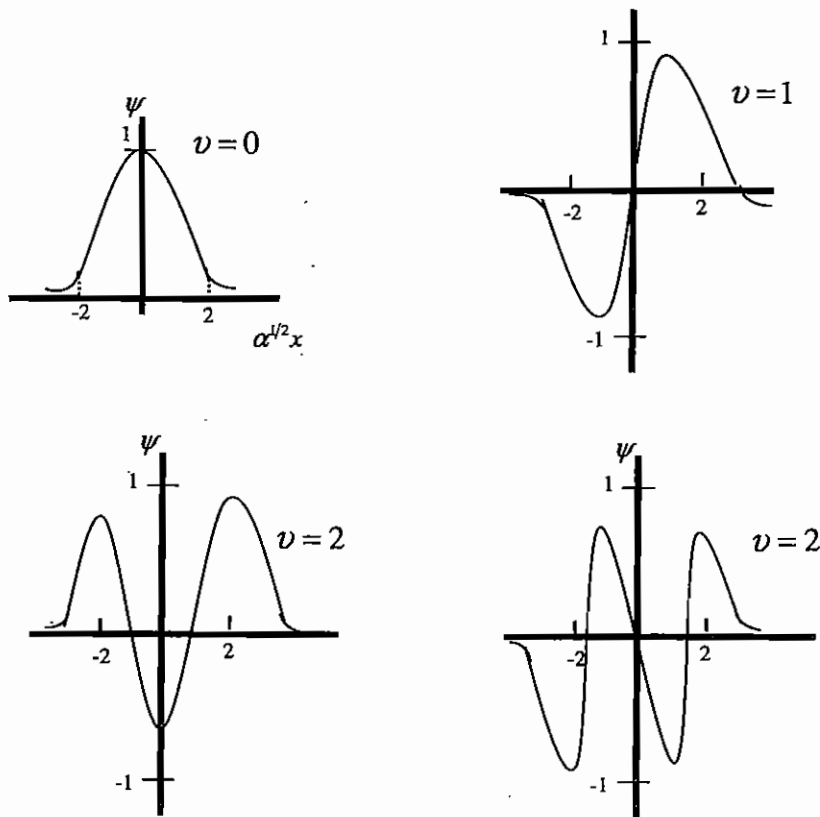
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad v=0,1,2,\dots \quad (76)$$

می توان نشان داد که جوابهای خوش رفتار برای معادله مستقل از زمان شرودینگر به شکل حاصل ضرب $\exp(-ax^2/2)$ در یک چند جمله ای از درجه v از x است، که در آن $a \equiv 2\pi\nu m/\hbar$. شکل های صریح چند مقدار ویژه انرژی و چند تابع موج پایینتر $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \psi_3$ (که زیر وند مقدار عدد کوانتومی v است) در شکل های (۶) و (۷) ملاحظه می شوند. همانند ذره در جعبه یک بعدی، گره ها برای هر واحد افزایش در عدد کوانتومی، زیاد می شوند.

تابع موج نوسانگر هماهنگ با $x \rightarrow \pm\infty$ به طور نمایی به صفر نزول می کنند. به هر حال توجه کنید که حتی برای مقادیر بسیار بزرگ x ، تابع موج و دانسیته احتمال $|\psi|^2$ صفر نمی شوند؛ احتمال یافتن ذره در مقادیر بسیار بالای x ، اگرچه کوچک، ولی وجود دارد.



۱۳-۶. ترازهای انرژی یک نوسانگر هماهنگ یک بعدی



۷-۱۳- توابع موج چهار حالت ایستاده پایینتر برای نوسانگر همانگ

روش‌های تقریبی

برای یک اتم یا مولکول چند الکترونی، وجود جمله‌های دافعه بین الکترونی در انرژی پتانسیل، حل دقیق معادله شرودینگر را غیرممکن می‌کنند و می‌بایست از روش‌های تقریبی کمک گرفت.

روش تغییر متداولترین روش تقریبی روش تغییر است. از اصول مکانیک کوانتومی، می‌توان قضیه زیر را استنتاج کرد. فرض کنید \hat{H} اپراتور هامیلتونی مستقل از زمان برای یک سیستم مکانیک کوانتومی باشد. اگر ϕ هر تابع نرمال و خوش رفتاری از مختصات ذرات سیستم باشد که شرایط مرزی مسئله را ارضاء نماید، آن گاه:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_{gs} \quad \text{برای } \phi \text{ نرمال} \quad (77)$$

که در آن E_{gs} انرژی واقعی حالت پایه سیستم است و انتگرال در تمام فضاست.

در روش تغییر، تعداد زیادی توابع نرمال و خوش رفتار متفاوت، اختیار می‌شوند و برای هر یک از آن‌ها انتگرال تغییر $\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$ محاسبه می‌شود. به موجب قضیه تغییر، تابعی که پایین‌ترین مقدار را برای $\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$ حاصل کند نزدیک‌ترین تقریب به تابع موج و انرژی حالت پایه را نتیجه می‌دهد. این تابع را می‌توان به عنوان یک تقریب برای تابع موج حالت پایه به کار برد و می‌توان از آن برای محاسبه تقریب‌هایی برای خواص مولکولی حالت پایه، علاوه بر انرژی، استفاده کرد. اگر تابع تغییر ϕ نرمال نباشد، می‌بایست آن را در یک ثابت نرمال کننده N ضرب کرد.

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_{gs} \quad (78)$$

که دیگر لزومی برای نرمال بودن ϕ نیست، اما باید خوشرفتار باشد و در شرایط مرزی مساله صدق نماید.

معمولاً، تابع تغییراتی که دارای یک یا چند پارامتر نامعین باشد، اختیار می‌شود و این پارامترها تغییر می‌کنند تا انتگرال تغییر می‌نیمم شود.

یک شکل معمول برای توابع تغییر در مکانیک کوانتومی تابع تغییر خطی، $\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n$ است، که در آن f_1, \dots, f_n توابع و c_1, \dots, c_n پارامترهای تغییر هستند که مقادیر آنها از طریق می‌نیمم کردن انتگرال تغییر تعیین می‌شود. شرایط برای می‌نیمم شدن W عبارت است از:

$$\partial W / \partial c_1 = 0, \quad \partial W / \partial c_2 = 0, \quad \dots, \quad \partial W / \partial c_n = 0$$

بنا بر این منجر به تعداد n تابع تغیی

بر متفاوت ϕ_1, \dots, ϕ_n و تعداد n مقدار متفاوت برای انتگرال تغییر W_1, \dots, W_n می‌شود. اگر این W ها به ترتیب افزایش انرژی مرتب شوند، آن‌گاه می‌تون نشان داد که $W_2 \geq E_{gs+1}$ ، $W_1 \geq E_{gs}$ و غیره است. به عبارت دیگر W_1 از انرژی حالت پایه بزرگ‌تر است و W_2 از انرژی اولین حالت برانگیخته بزرگ‌تر است.

نظریه اختلال:

در سال‌های اخیر، روش تقریبی نظریه اختلال در محاسبات ساختار الکترونی مولکولی حایز اهمیت شده است. فرض کنید که \hat{H} اپراتور هامیلتونی مستقل از زمان برای سیستمی باشد که حل معادله شرودینگر $\hat{H} \psi_n = E \psi_n$ برای آن مورد نظر است. در تقریب نظریه اختلال \hat{H} به دو قسمت تقسیم می‌شود.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (79)$$

که در آن \hat{H}^0 اپراتور هامیلتونی برای سیستمی است که معادله شرودینگر را برای آن می‌توان دقیقاً حل کرد و \hat{H}' جمله ایست که اثرات آن کوچک است. سیستمی با هامیلتونی \hat{H}^0 را سیستم مختل نشده و \hat{H}' را اختلال و سیستمی با هامیلتونی $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$ را سیستم مختل شده می‌نامند. می‌توان نشان داد که تابع موج ψ_n و انرژی E_n حالت n مختل شده را می‌توان مطابق زیر نوشت.

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (80)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots$$

نظریه اختلال نشان می‌دهد که تصحیح مرتبه اول $E_n^{(1)}$ در انرژی مطابق زیر است:

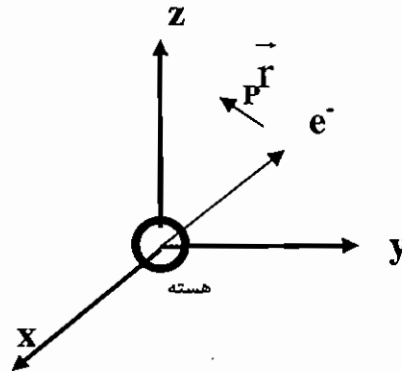
$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (81)$$

یعنی در تقریب مرتبه یک انرژی حالت n سیستم:

$$E_n = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{*(0)} \hat{H}' \psi_n^{(0)} dt$$

اندازه حرکت زاویه ای

اتم هیدروژن یک سیستم دو ذره‌ای است (الکترون و پروتون) که هامیلتونی آن عبارت است از:



$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{-ze^2}{r} \quad (۸۲)$$

از آن جایی که در سیستم‌های اتمی، الکترون اطراف هسته حرکت دورانی دارد، بنابراین در این نوع سیستم‌ها علاوه بر اندازه حرکت خطی، اندازه حرکت زاویه ای نیز وجود دارد که این اندازه حرکت با اندازه حرکت خطی مطابق زیر رابطه دارد:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P} = i\hat{L}_x + j\hat{L}_y + k\hat{L}_z \Rightarrow \vec{r} \times \vec{P} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ P_x & P_y & P_z \end{vmatrix} \quad (۸۳)$$

مطابق دترمینان علامت یک در میان عوض می‌شود.

$$\hat{L}_x = \hat{y}P_z - \hat{z}P_y$$

$$\hat{L}_y = \hat{z}P_x - \hat{x}P_z$$

$$\hat{L}_z = \hat{x}P_y - \hat{y}P_x$$

(۸۴)

با تبدیل مؤلفه‌های اندازه حرکت زاویه ای به اپراتور:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(\hat{y} \frac{\partial}{\partial z} - \hat{z} \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\hat{z} \frac{\partial}{\partial x} - \hat{x} \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(\hat{x} \frac{\partial}{\partial y} - \hat{y} \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

(۸۵)

چون در حرکت دورانی الکترون حول هسته در فضا یک تقارن کرووی وجود دارد، به همین دلیل معادله شرودینگر برای این سیستم‌ها باید در سیستم مختصات قطبی - کرووی نوشته شود. در نتیجه اپراتورهای اندازه حرکت زاویه ای نیز باید در سیستم مختصات کرووی نوشته شوند.

مطالعات انجام شده در این حرکت دورانی نشان می‌دهد مجذور اندازه حرکت زاویه ای با اپراتور مؤلفه‌های اندازه حرکت زاویه ای جابه‌جا می‌شوند ولی مؤلفه‌های اندازه حرکت با یکدیگر جابه‌جا نمی‌شوند. یعنی \hat{L}^2 و هر یک از مؤلفه‌های \hat{L} (... , \hat{L}_x) جابه‌جا

می‌شوند و بنابراین توابع ویژه مشترک داشته و اندازه‌گیری هم‌زمان آن‌ها امکان‌پذیر است، اما مولفه‌های \hat{L} با یکدیگر کامیوت نکرده، بنابراین نمی‌توان توابع ویژه مشترک برای آن‌ها نوشت و اندازه‌گیری هم‌زمان آن‌ها امکان‌پذیر نیست:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (۸۶)$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_x^2 \right] = 0 \quad \left[\hat{L}_x, \hat{L}_y \right] = i\hbar\hat{L}_z$$

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_y^2 \right] = 0 \quad \left[\hat{L}_y, \hat{L}_z \right] = i\hbar\hat{L}_x \quad (۸۷)$$

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_z^2 \right] = 0 \quad \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x \right] = i\hbar\hat{L}_y$$

اندازه حرکت زاویه‌ای در مختصات قطبی - کروی

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (۸۸)$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود \hat{L}_z در مختصات قطبی - کروی ساده است (عبارت‌های مربوط به \hat{L}_y و \hat{L}_x بسیار پیچیده‌تر هستند) آن‌را به‌عنوان یکی از مولفه‌های اندازه حرکت زاویه‌ای با \hat{L}^2 انتخاب می‌کنیم.

$$\left[\hat{L}_z, \hat{L}^2 \right] = 0$$

نکته: \hat{L}_z و \hat{L}^2 توابع ویژه مشترک داشته و مقادیر ویژه آن‌ها با یکدیگر به‌طور هم‌زمان قابل اندازه‌گیری است.

تابع ویژه مشترکشان را با $Y_{(\theta, \varphi)}$ نشان می‌دهیم.

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (۸۹)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (۹۰)$$

در \hat{L}^2 هر دو متغیر θ و φ را داریم، اما در \hat{L}_z فقط متغیر φ داریم. بنابراین تلاش می‌کنیم تا جداسازی متغیرها را انجام دهیم.

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = S_{\ell m}(\theta, \varphi) \Phi_m(\varphi)$$

$$\hat{L}_z Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hat{L}_z S_{\ell m} \Phi_m = m\hbar S_{\ell m} \Phi_m = m\hbar y_{\ell m} \quad (۹۱)$$

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hat{L}^2 S_{\ell m} \Phi_m = \hbar^2 \ell(\ell+1) S_{\ell m} \Phi_m = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}$$

چون این کمیت‌ها، کمیت‌های فیزیکی هستند، پس باید شرط اورتو نرمالیتی را برای توابع موج آن‌ها اعمال کنیم. عنصر حجم در دستگاه مختصات قطبی کروی را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$dx dy dz = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \quad \begin{aligned} -\infty \leq x \leq +\infty \\ -\infty \leq y \leq +\infty \\ -\infty \leq z \leq +\infty \end{aligned} \quad (۹۲)$$

شرط اورتو نرمالیتی برای تابع هارمونیک کروی $(Y_{\ell,m})$ به شکل زیر است :

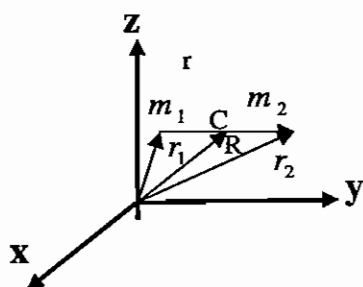
$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \quad (93)$$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$
 $\ell = 0, 1, 2, \dots, \infty$

برای حرکت دورانی ℓ تا ∞ پیش می‌رود اما برای سیستم‌های الکترونی تا حد مشخصی پیش می‌رود. بنابراین مقدار ویژه اپراتور \hat{L}^2 برابر $\ell(\ell+1)\hbar^2$ و مقدار ویژه اپراتور \hat{L}_z برابر $m\hbar$ بوده و تابع ویژه مشترک آن‌ها $Y_{\ell m}$ است.

مطالعه سیستم‌های الکترونی

بررسی سیستم‌های الکترونی در اتم هیدروژن و اتم‌های هیدروژن مانند :



$$\vec{R} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \quad (94)$$

r مختصه نسبی است

R مختصه مرکز جرم است که اغلب با R_{cm} نیز نشان داده می‌شود.

همیلتونی اتم هیدروژن برابر مجموع اپراتورهای انرژی جنبشی الکترون و هسته و انرژی پتانسیل بر هم کنش آن دو است.

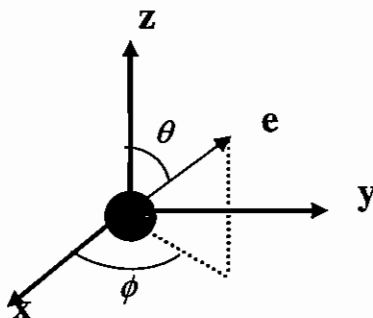
$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} \quad (95)$$

همیلتونی اتم هیدروژن را می‌توان به صورت مجموع همیلتونی حرکت انتقالی و حرکت نسبی نوشت.

$$\hat{H} = \hat{H}_{tran} + \hat{H}_{int}$$

$$\hat{H}_{int} \psi_{int} = E \psi_{int} \quad , \quad H_{tr} \psi_{tr} = E_{tr} \psi_{tr}$$

در این سیستم، همیلتونی سیستم با این فرض که هسته ساکن بوده و در مبدأ سیستم مختصات قرار دارد، به صورت زیر نوشته می‌شود:



همیلتونی حرکت نسبی عبارت است از:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN}$$

در این جا تنها برهم کنش، ناشی از هسته و الکترون e می‌باشد. همیلتونی همیشه شامل انرژی جنبشی (ناشی از حرکت ها) و انرژی پتانسیل (ناشی از بر هم کنش ها) می‌باشد.

$$V(\vec{r}) = -\frac{ze^2}{r} \quad \hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{-ze^2}{r} \quad (96)$$

در مختصات قطبی -کروی هرگاه سیستمی که در سه جهت حرکت می‌کند و دارای انرژی پتانسیلی که فقط به فاصله، یعنی r بستگی داشته باشد در این صورت انرژی پتانسیل این سیستم را پتانسیل مرکزی گویند. در چنین سیستم‌هایی اپراتور هامیلتونی با اپراتور \hat{L}^2 ، \hat{L}_z کامیوت می‌کند.

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{L}^2] &= 0 \\ [\hat{H}, \hat{L}_z] &= 0 \end{aligned} \quad (۹۷)$$

به طور کلی در مکانیک کوانتومی برای مطالعه سیستم‌های پیچیده از قضیه ای به نام مجموعه اپراتورهای کامیوت شونده استفاده می‌شود. به عبارت دیگر در این نوع سیستم‌ها به دلیل پیچیدگی قبل از آن‌که معادله شرودینگر حل شود اپراتورهایی که در سیستم 2 به 2 جابه‌جا می‌شوند، بررسی خواهند شد. از آنجایی که اپراتورهای جابه‌جا شونده تابع ویژه مشترک دارند، تابع ویژه این سیستم را به کمک اپراتورهای جابه‌جا شونده می‌یابند. چون هامیلتونی با دو اپراتور L^2 و L_z کامیوت می‌کند تابع موج باید به صورت حاصل ضرب توابع ویژه آن‌ها در عبارتی وابسته به r باشد.

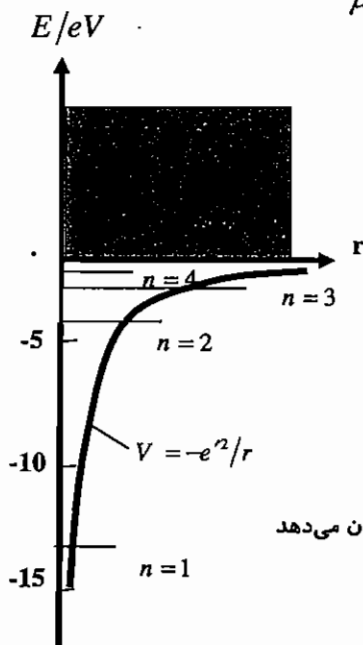
برای اتم هیدروژن پس از حل معادله شرودینگر با هامیلتونی (۹۶) و اعمال شرایط خوش رفتاری به نتایج زیر دست می‌یابیم:

$$\begin{aligned} \psi_{n\ell m}(r, \varphi, \theta) &= R_{n\ell}(r) S_{\ell m} \phi_m(\varphi) \\ \psi_{n\ell m} &= R_{n\ell} Y_{\ell m} \quad \text{or} \\ \hat{H} R(r) &= E_n R_{n\ell}(r) \\ \hat{L}_z \phi_m &= m \hbar \phi_m(\varphi) \\ L^2 S_{\ell m}(\theta, \varphi) &= \ell(\ell+1) S_{\ell m}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (۹۸)$$

و یا در سیستم‌های تک الکترونی مانند اتم هیدروژن می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{n\ell m} &= E_n \psi_{n\ell m} \\ \hat{L}_z \psi_{n\ell m} &= m \hbar \psi_{n\ell m} \\ \hat{L}^2 \psi_{n\ell m} &= \hbar^2 \ell(\ell+1) \psi_{n\ell m} \end{aligned} \quad (۱۰۰)$$

$$E_n = \frac{-z^2 e^2}{2an^2} \quad a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$



μ : جرم کاهش یافته، n عدد کوانتایی اصلی، e بار الکترون و z عدد اتمی است.

شکل (۸) ترازهای انرژی اتم هیدروژن را نشان می‌دهد. توجه شود که حالت‌های انرژی گسسته که به آن‌ها حالت‌های پیوندی نیز گفته می‌شود، دارای مقادیر انرژی منفی بوده. ولی حالت‌های انرژی پیوسته (سطح هاشور زده) دارای انرژی مثبت هستند، در این حالت‌های پیوسته دیگر الکترون در قید هسته نبوده و هر مقداری برای انرژی امکان‌پذیر است.

۱۳- ترازهای انرژی و تابع انرژی پتانسیل برای اتم هیدروژن بخش سایه دار نشان می‌دهد که تمام انرژی‌های مثبت مجاز هستند.

مثال : انرژی حالت پایه اتم هیدروژن E_{gs} را با به کار بردن واحدهای گوسی حساب کنید. آن گاه، محاسبه را در واحد SI تکرار کنید. هم چنین E_{gs} را بر حسب الکترون ولت بیان کنید.

با قرار دادن $n=1$ و $Z=1$ در رابطه $E = -\frac{Z^2 e'^2}{n^2 2a}$ به دست می آید $E_{gs} = -\frac{e'^2}{2a}$. با بکار بردن e' برابر با 4.803×10^{-10} stat C نتیجه می شود:

$$E_{gs} = -\frac{e'^2}{2a} = -\frac{(4.803 \times 10^{-10} \text{ statC})^2}{2(0.5295 \times 10^{-8} \text{ cm})} = -2.179 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

برای انجام محاسبات در واحد SI، از $e' = e / (4\pi\epsilon_0)^{1/2}$ به دست می آید:

$$e' = -\frac{e}{(4\pi\epsilon_0)^{1/2}} \Rightarrow -E_{gs} = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)2a} = \frac{(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi(8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1})2(0.5295 \times 10^{-10} \text{ m})}$$

$$= -2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$$

بایکار بردن یک ضریب تبدیل $\frac{1}{1.602 \times 10^{-19}}$ برای اتم H بر حسب eV حاصل می شود:

$$E_{gs} = -e'^2/2a = -13.60 \text{ eV}$$

$\Psi_{n\ell m}$ بخش مستقل از زمان است، پس برای تابع موج وابسته به زمان خواهیم داشت:

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi, t) = \psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (1.01)$$

البته هر ترکیب خطی $\Psi_{n\ell m}$ نیز جواب معادله شرودینگر خواهد بود، به عبارت بهتر این که مقدار مجاز n, ℓ, m چه مقادیری هستند، پس از اعمال شرایط خوش رفتاری روی توابع موج به دست می آیند.

$$\Psi(r, \theta, \varphi, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{n-1} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} a_{n\ell m} \Psi_{n\ell m}$$

$$n=1 \quad \ell=0 \quad m=0 \quad \rightarrow \quad \psi_{100} \equiv \psi_{1s}$$

$$n=2 \quad \ell=0 \quad m=0 \quad \rightarrow \quad \psi_{200} \equiv \psi_{2s}$$

$$n=2 \quad \ell=1 \quad m=0 \quad \rightarrow \quad \psi_{210} \equiv \psi_{2p_0}$$

$$n=2 \quad \ell=1 \quad m=-1 \quad \rightarrow \quad \psi_{21-1} \equiv \psi_{2p_{-1}}$$

$$n=2 \quad \ell=1 \quad m=1 \quad \rightarrow \quad \psi_{211} \equiv \psi_{2p_1}$$

همه این حالتها دارای انرژی E_2 می باشند، یعنی برای تراز E_2 مقدار دژنرسی برابر ۴ است. در حالت کلی به ازای هر n ، $n-1$ حالت برای ℓ خواهیم داشت و برای هر ℓ ، $2\ell+1$ مقدار برای m خواهیم داشت. بنابراین دژنرسی ترازهای اتم هیدروژن عبارت است از:

دژنرسی صرف نظر از اسپین به صورت زیر است.

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2 \quad (1.02)$$

$$|\psi_{n\ell m}|^2 = \psi_{n\ell m}^* \psi_{n\ell m} \quad (1.03)$$

ψ^2 در سیستم‌های اتمی احتمال حضور الکترون e در اطراف هسته را نشان می‌دهند.

شرط اورتونرمالیتی توابع موج اتم هیدروژن

چون ψ وابسته به سه متغیر r و θ و ϕ و سه عدد کوانتومی است انتگرال سه گانه می‌گیریم یعنی:

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} \psi_{n\ell m}^* \psi_{n'\ell' m'} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (1.4)$$

توابع موج یک تراز انرژی چند حالتی

اگر داشته باشیم $\hat{H}\psi_1 = E\psi_1$ و $\hat{H}\psi_2 = E\psi_2$ ، آنگاه می‌توان نوشت $\hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = E(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)$. بنابراین ، ترکیب خطی $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ نیز یک تابع موج قابل قبول است و بدان معنی است که یک تابع ویژه اپراتور \hat{H} است و جوابی برای معادله شرودینگر است. (دلیل این موضوع مربوط به این واقعیت است که \hat{H} یک اپراتور خطی است).

قضیه: تابع موج یک تراز انرژی چند حالتی می‌تواند به صورت ترکیب خطی توابع موج آن حالت‌ها نوشته شود.

توابع موج حقیقی

در تابع موج اتم H ، i وجود دارد و بنابراین مختلط است . شیمیدان‌ها اغلب در می‌یابند که بهتر است توابع موج حقیقی را مورد استفاده قرار دهند . برای به دست آوردن توابع موج حقیقی ، از قضیه فوق استفاده می‌شود . بنابراین اگرچه توابع $2p_{-1}$ و $2p_{+1}$ مختلط هستند :

$$\begin{aligned} 2p_{+1} &= be^{-Zr/2a} r \sin \theta e^{i\phi} \\ 2p_{-1} &= be^{-Zr/2a} r \sin \theta e^{-i\phi} \\ 2p_0 &= ce^{-Zr/2a} r \cos \theta \end{aligned} \quad (1.5)$$

(تابع $2p_0$ حقیقی است)

$$2p_z = 2p_0 = cze^{-Zr/2a} \quad (1.6)$$

می‌توان هر یک از توابع $2p_{+1}$ و $2p_{-1}$ که توابع ویژه هامیلتونی با مقدار ویژه انرژی یکسان هستند را ترکیب خطی کرده و توابع موج حقیقی $2p_x$ و $2p_y$ را به دست آورد، چون به استناد قضیه بالا می‌توان هر ترکیب خطی از آن‌ها را اختیار کرد ، که خود یک تابع موج قابل قبول باشد . توجه کنید که :

$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi \quad (1.7)$$

ترکیب‌های خطی $2p_x$ ، $2p_y$ مطابق زیر تعریف می‌شوند :

$$2p_x \equiv (2p_1 + 2p_{-1})/\sqrt{2} \quad , \quad 2p_y \equiv (2p_1 - 2p_{-1})/i\sqrt{2}$$

ضریب $1/\sqrt{2}$ این توابع را نرمال می‌کند .

توابع $2p_x$ و $2p_y$ دارای مقادیر n و l توابع $2p_{+1}$ و $2p_{-1}$ هستند . اما دارای یک مقدار معین برای m نیستند .

تمرین: کدامیک از توابع زیر مربوط به $\Psi_{3d_{xz}}$ اتم هیدروژن مانند $B = \frac{1}{81\pi^2} \left(\frac{z}{a}\right)^7 e^{-\frac{2z}{3a}}$ است؟

$$\frac{1}{\sqrt{2}} r^2 \sin^2 \theta \sin 2\phi \quad (\text{ف}) \quad \frac{1}{\sqrt{2}} r^2 \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad (\text{ز}) \quad \sqrt{2} r^2 \sin \theta \cos \theta \sin \phi \quad (\text{ح}) \quad \frac{B}{\sqrt{6}} r^2 \sin \theta \cos \theta \cos \phi \quad (\text{ا})$$

جواب: گزینه الف

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

توجه شود در دستگاه قطبی کروی:

اصولاً اساس نامگذاری توابع حقیقی هیدروژن مانند فاکتور زاویه‌ای تابع موج است، چون در گزینه (الف) که مربوط به $\Psi_{3d_{xz}}$ است، قسمت زاویه‌ای دارای فاکتوری برابر حاصل ضرب xz می‌باشد، یعنی:

$$xz = r^2 \sin \theta \cos \phi \cos \theta$$

بنابراین تابع موج مذکور $\Psi_{3d_{xz}}$ نامگذاری می‌شود، به همین صورت می‌توان نشان داد گزینه (ب) تابع موج $\Psi_{3d_{yz}}$ و گزینه (ج) $\Psi_{3d_{x^2-y^2}}$ و گزینه (د) تابع موج $\Psi_{3d_{xy}}$ است.

اوربیتال ها

یک اوربیتال، تابع موج فضایی یک الکترون است، تمام توابع موج هیدروژن مانند، اوربیتال‌ها هستند. شکل یک اوربیتال به صورت سطح دانسیته احتمال ثابت که کسر بزرگی (مثلاً ۹۰ درصد) از احتمال یافتن الکترون را در بر می‌گیرد، تعریف می‌شود. دانسیته احتمال، $|\Psi|^2$ است. هنگامی که روی سطح $|\Psi|^2$ ثابت باشد، $|\Psi|$ نیز ثابت است بنابراین، روی سطح یک اوربیتال ثابت است.

مثال: با به کار بردن تعریف ۹۰ درصد احتمال، شعاع اوربیتال $1s$ در H را پیدا کنید.

احتمال یافتن ذره در یک ناحیه خاص از طریق انتگرال‌گیری دانسیته احتمال $|\Psi|^2$ است، در حجم آن ناحیه به دست می‌آید. در این جا ناحیه مورد نظر کره‌ای با شعاع r_{1s} است. برای این ناحیه θ و ϕ تمام مقادیر خود، یعنی به ترتیب 0 تا π و 0 تا 2π را

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad \Psi_{1s} = \pi^{-1/2} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

اختیار می‌کنند و بین 0 تا r_{1s} است همچنین $e^{-2Zr/a}$ است که با به کار بردن رابطه: $d\tau$ برای احتمال یافتن الکترون در کره ای با شعاع r_{1s} از هسته مطابق زیر می‌شود.

$$0.90 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{r_{1s}} \pi^{-1} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 e^{-2Zr/a} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$0.90 = \frac{Z^3}{\pi a^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{r_{1s}} e^{-2Zr/a} r^2 dr$$

دقت شود که انتگرال‌گیری روی تمام زوایا ولی انتگرال‌گیری روی فاصله از صفر تا r_{1s} انجام می‌شود.

مرحله بعدی، ارزیابی انتگرالها و بکار بردن روش آزمایش و خطا برای یافتن مقداری برای r_{1s} است که در این معادله با $Z=1$ صدق می‌کند. برای H ، $r_{1s} = 1.4 \text{ \AA}$ ، به دست می‌آید.

شکل اوربیتال‌های حقیقی $2p$ را در نظر بگیرید. اوربیتال $2p_z$ مطابق با $2p_z = cze^{-zr/2a}$ است، که c ثابت است. تابع $2p_z$ در دو طرف صفحه xy (که برای آن $z=0$) قرار گرفته است، که در بالای این صفحه گره ای، (که z مثبت است) اوربیتال

مثبت و در زیر این صفحه (Z های منفی) منفی است. شکل سه بعدی اوربیتال $2p_z$ از طریق چرخاندن سطح مقطع حول محور Z به دست می‌آید.

دانشیته (چگالی) احتمال

دانشیته احتمال الکترون برای حالت پایه اتم هیدروژن مانند مطابق $|\psi_{1s}|^2 = (Z^3/\pi a^3) e^{-2Zr/a}$ است. دانشیته احتمال $1s$ دارای یک ماکزیمم در هسته ($r=0$) است. از آنجا که $|\psi_{1s}|^2$ در هر موقعیت غیر صفر است، الکترون می‌تواند در هر جا در اتم (بر خلاف نظریه بوهر، که در فاصله ثابت، r الکترون وجود دارد) یافت شود.

تابع توزیع شعاعی

فرض کنید احتمال این که الکترون در فاصله r تا $r+dr$ از هسته قرار گیرد موردنظر باشد، یعنی $p_r(r \rightarrow r+dr)$. این احتمال، احتمال یافتن الکترون در یک قشر نازک کروی است که مرکز آن در هسته و شعاع‌های داخلی و خارجی آن r و $r+dr$ است. برای اوربیتال s و ψ مستقل از θ و ϕ است و بنابراین در این قشر نازک الزاماً تابع موج ثابت است. در نتیجه، احتمال مورد نظر از ضرب کردن کمیت $|\psi_s|^2$ (احتمال در واحد حجم) در حجم قشر نازک به دست می‌آید. این حجم برابر است با

$$\frac{4}{3}\pi(r+dr)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 = 4\pi r^2 dr$$

بنا بر این، برای حالت s ، $p_r(r \rightarrow r+dr) = 4\pi r^2 |\psi_s|^2 dr$. برای حالت غیر از s ، ψ به زوایا بستگی دارد و برای پیدا کردن $p_r(r \rightarrow r+dr)$ ، لازم است که این احتمال‌های بی‌نهایت کوچک در تمام قشر نازک جمع زده شوند. از آنجا که برای این قشر θ و ϕ تمام مقادیر را اختیار می‌کند، جمع زدن، به انتگرال معین روی زوایا تبدیل می‌شود، بنابراین:

$$p_r(r \rightarrow r+dr) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\psi|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \quad \text{و} \quad (\psi) = R(r) S_{lm}(\theta) \phi_m(\phi) \quad (10.8)$$

$$p_r(r \rightarrow r+dr) = |R|^2 r^2 dr \int_0^\pi |S_{lm}|^2 \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi_m|^2 d\phi \quad (10.9)$$

$$p_r(r \rightarrow r+dr) = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \quad (11.0)$$

تابع $[R(r)]^2 r^2$ را تابع توزیع شعاعی می‌نامند.

برای حالت پایه اتم هیدروژن، دانشیته احتمال $|\psi|^2$ در مبدا (روی هسته) ماکسیمم است، اما تابع توزیع شعاعی $R^2 r^2$ به علت ضریب r^2 صفر است؛ محتمل‌ترین مقدار تابع توزیع شعاعی (یعنی فاصله‌ای که در آن تابع توزیع شعاعی ماکزیمم مقدار خود را دارد) برابر $0.53A^0$ است. برای پیدا کردن محتمل‌ترین مقدار r باید از تابع شعاعی مشتق گرفته و برابر صفر قرار داد.

هم‌چنان که r زیاد می‌شود، حجم قشر نازک، $4\pi r^2 dr$ ، افزایش پیدا می‌کند. این افزایش، همراه با کاهشی که $|\psi|^2$ با افزایش r دارد منجر به یک ماکسیمم در $p_r(r \rightarrow r+dr)$ برای مقداری از r بین 0 و ∞ می‌شود. تابع توزیع شعاعی در هسته صفر است، زیرا حجم قشر نازک $4\pi r^2 dr$ در این جا صفر می‌شود.

توجه: در دو بخش قبلی تابع دانشیته احتمال و تابع توزیع شعاعی معرفی شدند. متوسط کمیت r ، هم‌چنان می‌تواند با استفاده از تابع موج به دست آید.

مثال : مقدار متوسط فاصله الکترون - هسته را در یک اتم هیدروژن مانند در حالت $2p_z$ پیدا کنید.

$$\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi d\tau \quad , \quad \psi_{2p_z} = \frac{1}{4(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{zr}{2a}} \cos \theta$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{16(2\pi)} \left(\frac{Z}{a} \right)^5 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty r^2 e^{-Zr/a} \cos^2 \theta (r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a} \right)^5 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^5 e^{-Zr/a} dr$$

توجه شود انتگرال گیری برای r و θ و ϕ در محدوده زیر انجام می شود.

$$0 < r < \infty$$

$$0 < \theta < \pi$$

$$0 < \phi < 2\pi$$

قضیه ویریاال برای سیستم های اتمی

اگر تابع انرژی پتانسیل یک تابع همگن از مرتبه n باشد (برای مثال در اتم هیدروژن تابع پتانسیل برهم کنش بین هسته و الکترون یک تابع همگن از مرتبه $(n = -1)$ است و تابع انرژی پتانسیل نوسانگر هماهنگ تابع همگن از مرتبه ۲ است) یعنی:

$$V(\lambda r) = \lambda^n V(r) \quad (111)$$

$$2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle$$

طبق قضیه ویریاال سیستم های اتمی:

عدد کوانتومی حتماً در متوسط گیری ظاهر می شود. بنابراین برای اتم هیدروژن با $n = -1$ می توان نوشت:

$$E = T + V$$

$$\langle E \rangle_{n\ell m} = \langle T + V \rangle_{n\ell m}$$

$$\langle E \rangle_{n\ell m} = \langle T \rangle_{n\ell m} + \langle V \rangle_{n\ell m} \quad , \quad 2 \langle T \rangle = -1 \langle V \rangle \quad , \quad \langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \quad (112)$$

$$\langle E \rangle_{n\ell m} = \frac{-\langle V \rangle}{2} + \langle V \rangle$$

$$\langle E \rangle_{n\ell m} = \frac{1}{2} \langle V \rangle_{n\ell m}$$

$$\langle E \rangle_{n\ell m} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \psi_{n\ell m}^* \hat{H} \psi_{n\ell m} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr \quad (113)$$

$$\hat{H} \psi_{n\ell m} = E_n \psi_{n\ell m} \Rightarrow \quad (114)$$

$$\boxed{\langle E \rangle_{n\ell m} = E_n \Rightarrow \langle V \rangle_{n\ell m} = 2 E_n} \quad (115) \text{ برای اتم هیدروژن}$$

در اتم های تک الکترونی با توجه به این که سیستم در چه حالت کوانتومی قرار دارد، می توانیم متوسط فاصله الکترون، e تا هسته را تعیین نماییم.

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{n\ell m} &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \psi_{n\ell m}^* \hat{r} \psi_{n\ell m} r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dr \\ \langle r \rangle_{n\ell m} &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty R_n^* Y_{\ell m}^* \hat{r} R_n Y_{\ell m} r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dr \\ \langle r \rangle_{n\ell m} &= \int_0^\infty R_n^*(r) R_n(r) r^3 dr \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell m}^* Y_{\ell m} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi}_{=1} \end{aligned} \quad (116)$$

برای هارمونیک‌های کروی $Y_{\ell m}$ که تابع به r بستگی ندارد می‌توانیم تمام قسمت‌های شامل r را جداگانه بنویسیم.

$$\langle r \rangle_{n\ell m} = \int_0^\infty |R_n(r)|^2 r^3 dr$$

روابط تعامد بین توابع زاویه‌ای (هارمونیک‌های کروی) و توابع شعاعی به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell' m'}^* Y_{\ell m} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi &= \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \\ \int_0^\infty R_n^*(r) R_n r^2 dr &= \delta_{nn'} \end{aligned} \quad (117)$$

اندازه حرکت اسپینی

اسپین معادل کلاسیکی ندارد و از طریق نسبیت وارد مکانیک کوانتومی می‌شود. چون از جنس اندازه حرکت است، پس آن را با اندازه حرکت زاویه ای ارتباط می‌دهیم و خواص آن را مشابه اندازه حرکت زاویه‌ای شبیه‌سازی می‌کنیم یعنی:

$$\begin{aligned} \bar{L} &= L_x \bar{i} + L_y \bar{j} + L_z \bar{k} \\ \bar{S} &= S_x \bar{i} + S_y \bar{j} + S_z \bar{k} \end{aligned} \quad (118)$$

برای حرکت الکترون‌ها درون اتم‌ها، علاوه بر اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی، اندازه حرکت زاویه اسپینی را نیز تعریف می‌کنیم. همان‌طور که گفته شد این اندازه حرکت معادل کلاسیکی ندارد و تنها یک مفهوم نسبیتی می‌باشد.

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (119)$$

روابط کموتاتوری میان مولفه‌های اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین از قرار زیر است:

$$\begin{aligned} [\hat{S}^2, \hat{S}_x] &= 0 & [\hat{S}^2, \hat{S}_y] &= 0 & [\hat{S}^2, \hat{S}_z] &= 0 \\ [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar S_z & [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= i\hbar S_x & [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= i\hbar S_y \end{aligned} \quad (120)$$

توابع ویژه اپراتور اندازه حرکت زاویه ای اسپینی را به صورت زیر نمایش می‌دهیم:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 S_{s, m_s} &= \hbar^2 s(s+1) S_{s, m_s} & m_s &= -s, -s+1, \dots, s-1, s \\ \hat{S}_z S_{s, m_s} &= m_s \hbar S_{s, m_s} \end{aligned} \quad (121)$$

که در آن s عدد کوانتومی اسپین است (که برای الکترون $S = \frac{1}{2}$ است) و m_s عدد کوانتومی مربوط به مولفه z اندازه حرکت اسپینی اسپین است که در محدوده مذکور می‌تواند تغییر کند. (برای الکترون m_s برابر $\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ است).

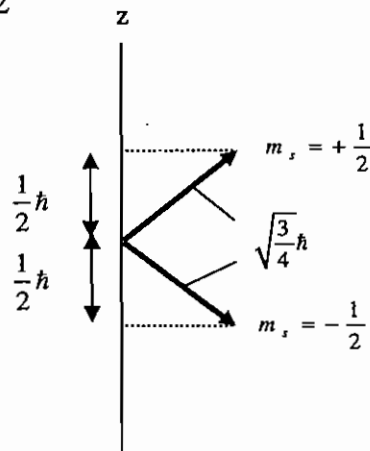
اغلب تابع موج اسپینی را با توابع α یا β نمایش می‌دهند.

بنابراین معادلات مقدار ویژه و توابع ویژه به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$S_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \alpha = \alpha, \quad S_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \beta = \beta, \quad S^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha, \quad S^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \quad (122)$$

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha, \quad \hat{S}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta \quad (123)$$

$$S = \frac{1}{2}, \quad m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$



۱۳-۹. جهت گیری‌های بردار اسپین الکترون S نسبت به محور Z برای $m_s = +\frac{1}{2}$ ، بردار S باید روی سطح

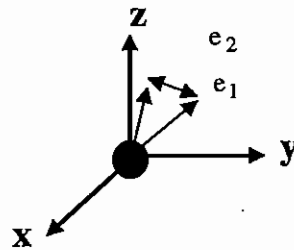
مخروطی حول محور Z قرار گیرد ؛ همینطور برای $m_s = -\frac{1}{2}$.

انرژی الکترون در توابع موج α و β با هم مساوی است، یعنی با اثر دادن H روی ψ_α ، فقط روی ψ_{nlm} اثر می‌گذارد و همان مقادیر ویژه را می‌دهد پس با در نظر گرفتن اسپین انرژی تغییر نمی‌کند، یعنی با در نظر گرفتن اسپین چون دو حالت برای اسپین الکترون وجود دارد، مقدار دژنرسی از n^2 به $2n^2$ افزایش می‌یابد.

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} \psi_{nlm} \alpha &= E_n \psi_{nlm} \alpha \\ \hat{H} \psi_{nlm} \beta &= E_n \psi_{nlm} \beta \end{aligned} \right\} \quad (124)$$

سیستم‌های چند الکترونی

باز هم هسته را در مرکز مختصات ثابت فرض می‌کنیم. اگر سیستم موردنظر دارای 2 الکترون باشد.



$$\hat{H} = \hat{T}_c + \hat{V}_{eN} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_{1N} + \hat{V}_{2N} + V_{ee} \quad (125)$$

$$\hat{H}_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + \frac{-Ze^2}{r_1} + \frac{-Ze^2}{r_2}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e^2}{r_{12}} \quad H\psi = E\psi \quad (126)$$

برای حل معادله شرودینگر در اتمهای چند الکترونی، وجود دافعه بین الکترون‌ها، $V_{ee} = \frac{e^2}{r_{12}}$ مانع حل معادله شرودینگر با روش‌های ساده قبلی می‌گردد. به عبارت دیگر وجود دافعه بین الکترون‌ها مانع شکستن هامیلتونی به صورت جمع هامیلتونی سیستم‌های تک الکترونی می‌شود و در این نوع سیستم‌ها برای حل معادله شرودینگر از روش‌های تقریبی استفاده می‌کنیم.

اصل طرد پائولی

تابع موج یک سیستم متشکل از الکترون‌ها شامل مختصه فضایی و اسپینی می‌باشد، این در حالی است که هامیلتونی این سیستم فقط شامل مختصه فضایی و مشتقات آن می‌باشد، بنابراین می‌توان قسمت فضایی و اسپینی تابع موج را از هم جدا کرد. یعنی:

$$\psi(x, y, z) g(m_s)$$

در مکانیک کوانتومی اپراتوری به نام اپراتور مبادله کننده ذرات تعریف می‌شود. این اپراتور وقتی بر روی تابع موج یک سیستم چند الکترونی اثر کند، مختصات الکترون‌ها را جابه‌جا می‌کند. یعنی الکترون شماره i را به موقعیت الکترون j برده و برعکس الکترون j را به موقعیت الکترون i می‌برد.

$$\hat{P}_{ij} \psi(q_i, q_j, \dots) = \psi(q_j, q_i, \dots) \quad (127)$$

البته هرگاه در اپراتور هامیلتونی یک سیستم چند الکترونی جای مختصات الکترون‌ها را تعویض کنیم، شکل اپراتور تغییر نمی‌کند. زیرا الکترون‌ها ذرات تمیز ناپذیر هستند. بنابراین اپراتور H با اپراتور مبادله کننده ذرات (\hat{P}_{ij}) جابجا می‌شود.

$$[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0 \quad (128)$$

چون کموتاتور این دو اپراتور صفر است، بنابراین باید این دو اپراتور توابع ویژه مشترک داشته باشند، یا به عبارت دیگر:

$$\hat{H} \psi(q_i, q_j, \dots) = E_n \psi(q_i, q_j, \dots)$$

$$\hat{P}_{ij}\psi(q_i, q_j, \dots) = C\psi(q_i, q_j, \dots)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{P}_{ij}^2 \psi(q_i, q_j, \dots) &= \psi(q_i, q_j, \dots) \\ P_{ij}^2 \psi(q_i, q_j, \dots) &= C^2 \psi(q_i, q_j, \dots) \end{aligned} \right\} \Rightarrow C^2 = 1 \Rightarrow C = \pm 1$$

بوزون‌ها ذراتی هستند که علامت تابع موج آن‌ها با عوض کردن مختصات دو ذره تغییر نمی‌کند، به عبارت دیگر تابع موج آن‌ها نسبت به عملگر مبادله کننده ذرات متقارن و بنابراین $C = 1$ است.

$$\hat{P}_{ij} \psi(q_i, q_j, \dots) = 1 \times \psi(q_i, q_j, \dots) = \psi(q_j, q_i, \dots)$$

فرمیون‌ها ذرات کوانتومی هستند که وقتی جای مختصات دو ذره را عوض کنیم علامت تابع موج آنها تغییر می‌کند، به عبارت دیگر تابع موج فرمیون‌ها نسبت به عملگر جابه‌جاگر (*Permutation*) پاد متقارن است. در نتیجه در هر حالت کوانتومی دو فرمیون بیشتر جای نمی‌گیرند. به عبارت دیگر الکترون‌ها جزء فرمیون‌ها بوده و طبق اصل طرد پائولی هیچ دو الکترونی یافت نمی‌شوند که هر چهار عدد کوانتومی آن‌ها یکسان باشد.

در هر حالت کوانتومی دو الکترون با اسپین‌های مخالف می‌توانند قرار گیرد.

$$\hat{H}_{approx} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$E \approx E_1 + E_2, \quad \psi \approx \psi_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \psi_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$$

$$\psi \approx 1s(1)1s(2)$$

توابع اسپین سیستم دو الکترونی

برای آن که تابع موج کامل باشد لازم است که اسپین الکترون را نیز شامل شود. تابع اسپین مناسب برای سیستمی متشکل از دو الکترون (مثل هلیوم) مطابق زیر است:

$$\left\{ \begin{aligned} &\alpha(1)\alpha(2), \quad \beta(1)\beta(2), \quad 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ &2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned} \right.$$

سه تابع اسپین اول در معادله قبل با مبادله الکترون‌های ۱ و ۲ بدون تغییر می‌مانند. به عنوان مثال، مبادله الکترون‌ها در تابع سوم نتیجه می‌دهد: $2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$ ، که با تابع قبل از مبادله یکسان است. گفته می‌شود که این تابع اسپین نسبت به مبادله الکترون‌ها متقارن هستند. تابع اسپین چهارم با مبادله الکترون‌ها در منفی یک ضرب می‌شود. زیرا مبادله الکترون‌ها نتیجه زیر را می‌دهد:

$$2^{-1/2}[\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)] = -2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

تابع $2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ ، یک تابع پاد متقارن است.

تابع موج کامل (مشمول بر هر دو مختصات فضایی و اسپینی) سیستمی از فرمیون‌های یکسان باید نسبت به مبادله تمام مختصات (فضایی و اسپینی) هر دو ذره پاد متقارن باشد. برای سیستمی از بوزون‌های یکسان، تابع موج کامل باید نسبت به چنین مبادله‌ای متقارن باشد.

با شامل کردن اسپین، تابع موج تقریبی برای حالت پایه اتم هلیوم به صورت زیر می‌شود:

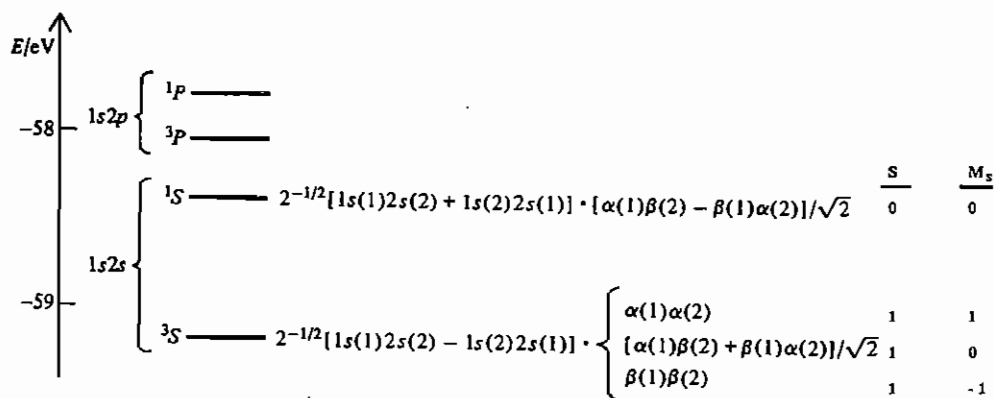
$$\psi = 1s(1)1s(2) \cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

تابع موج فوق را می‌توان به شکل یک دترمینان نوشت :

$$\psi \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (132)$$

حالت‌های برانگیخته هلیوم

با توجه به این که پایین‌ترین حالت برانگیخته دارای تابع موج فضایی مرتبه صفرم $[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$ می‌باشد برای پادمتقارن بودن تابع موج باید تابع اسپین متقارن باشد که سه حالت امکان‌پذیر است، پس ما یک تراز سه حالتی داریم. حالت برانگیخته بعدی باید یک تابع اسپینی پادمتقارن داشته باشد که بنابراین تراز یک حالتی است.



۱۳-۱۰ انرژی جمله‌های طیفی که از آرایش الکترونی $1s2p$ و $1s2s$ در اتم هلیوم حاصل می‌شوند.

اتم‌های چند الکترونی و جدول تناوبی

لیتیم و اصل طرد پائولی

همانند هلیوم می‌توان از جمله‌های دافعه بین الکترونی $e'^2/r_{12} + e'^2/r_{13} + e'^2/r_{23}$ در هامیلتونی اتم لیتیم چشم پوشی کرد تا یک هامیلتونی تقریبی که برابر مجموع سه هامیلتونی هیدروژن مانند است، به دست آید. آن‌گاه تابع موج تقریبی برابر حاصل ضرب توابع موج (یک الکترونی) هیدروژن مانند می‌شود که برای حالت پایه، انتظار می‌رود که تابع موج تقریبی به شکل $1s(1)1s(2)2s(3)$ باشد، باید در یک تابع اسپین الکترونی پادمتقارن ضرب شود.

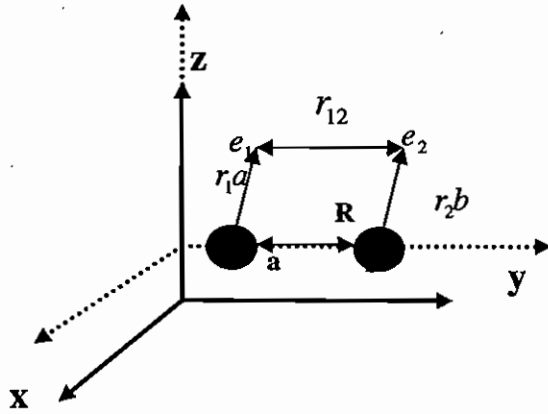
لازمه اصل پائولی این است که تابع موج الکترونی باید پادمتقارن باشد، منجر به این نتیجه می‌شود که بیش از یک الکترون نمی‌تواند یک حالت (تابع موج) اسپین-اوربیتال را اشغال کند.

با بازگشت به حالت پایه Li ، می‌توان دو الکترون با اسپین‌های مخالف را در اوربیتال $1s$ قرار داد ($g = 1s\beta$ ، $f = 1s\alpha$)، اما برای اجتناب از نقص اصل پائولی، الکترون سوم باید در اوربیتال $2s$ و ($h = 2s\alpha$ or $2s\beta$) قرار گیرد. بنابراین، تابع موج تقریبی حالت پایه لیتیم برابر است با:

$$\psi \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (136)$$

مطالعه سیستم‌های مولکولی

برای بررسی سیستم‌های مولکولی، ساده ترین سیستم، یعنی مولکول هیدروژن را در نظر می‌گیریم: هرگاه بخواهیم هامیلتونی این مولکول را بنویسیم در آن انرژی جنبشی الکترون ها ، هسته ها و انرژی پتانسیل ناشی از برهم کنش الکترون‌ها و هسته‌ها ظاهر می‌شود.



(برای آن‌که مشکل فاصله هسته‌ها تا مبدأ را نداشته باشیم هسته‌ها را روی محور y قرار می‌دهیم)

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}$$

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2}_{T_e} + \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2}_{T_N} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{V_{ee}} + \underbrace{\frac{Z_a Z_b e^2}{R}}_{V_{NN}} + \underbrace{\frac{-Ze^2}{r_{1a}} + \frac{-Ze^2}{r_{1b}} + \frac{-Ze^2}{r_{2a}} + \frac{-Ze^2}{r_{2b}}}_{V_{eN}} \quad (137)$$

برای ساده کردن حل معادله شرودینگر در سیستم‌های مولکولی می‌توان از تقریب بورن - اوپنهاইمر استفاده نمود. طبق این تقریب از آنجایی که حرکت الکترون‌ها در مقایسه با حرکت هسته‌ها خیلی سریع‌تر است، می‌توان حرکت هسته‌ها را از حرکت الکترونی جدا نمود و در نتیجه هامیلتونی را به صورت جمع دو هامیلتونی نوشت. یک هامیلتونی حرکت الکترون‌ها را توصیف می‌کند و یک هامیلتونی حرکت هسته‌ها را توصیف می‌کند.

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N$$

$$\psi_{mol} = \psi_e \psi_N \quad E_{mol} = E_e + E_N \quad (138)$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \hat{H}_N \psi_N = E_N \psi_N$$

وقتی با استفاده از تقریب بورن - اوپنهاইمر معادله شرودینگر در سیستم‌های مولکولی را به دو معادله که یکی حرکت الکترون‌ها ($\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$) را توصیف می‌کند و دیگری حرکت هسته‌ها ($\hat{H}_N \psi_N = E_N \psi_N$) را توصیف می‌کند، شکستیم، آن‌گاه برای تعیین تابع موج مولکول که به صورت حاصل ضرب $\psi_{mol} = \psi_e \psi_N$ است، باید هر یک از معادلات به طور جداگانه حل شود. برای حل معادله الکترونی از روش‌های تقریبی که قبلاً اشاره شد استفاده می‌کنند. در این روش‌ها باید تابع موج مربوط به حرکت الکترونی تعیین شود، یعنی ψ_{ele} ، برای تعیین تابع موج الکترونی از دو روش استفاده می‌شود.

۱- روش اوربیتال مولکولی

$$\psi_{ele} \equiv \psi_{mol} \quad (139)$$

در این روش هر مولکول به صورت یون مولکول در نظر گرفته می‌شود. به عبارت دیگر می‌توانیم مولکول هیدروژن را به صورت دو تا یون مولکول H_2^+ فرض کنیم. یعنی یک الکترون را به دو هسته نسبت دهیم. در نتیجه هامیلتونی مولکول هیدروژن به صورت زیر نوشته خواهد شد.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}$$

$$\hat{H}_{ele} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + \frac{-Ze^2}{r_{1a}} + \frac{-Ze^2}{r_{1b}} + \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{-Ze^2}{r_{2b}} + \frac{-Ze^2}{r_{2a}} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (140)$$

$$\hat{H}_{ele} = \hat{H}_{1,mol} + \hat{H}_{2,mol} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

با صرف نظر از جمله برهم کنش الکترونی $\left(\frac{e^2}{r_{12}}\right)$ تابع موج مولکولی تقریبی عبارت است از:

$$\begin{aligned} \psi_{mol} &= \psi[\phi_a(1) + \phi_b(1)][\phi_a(2) + \phi_b(2)] = \nabla_g(1s(1)) \cdot \nabla_g(1s(2)) \\ \psi_{mol} &= \phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2) \end{aligned} \quad (141)$$

در جمله اول الکترون ۱ و ۲ روی هسته a قرار گرفته و برعکس در جمله چهارم دو الکترون روی هسته b است. به این دو جمله سهم تابع موج یونی (ψ_{ion}) نیز می‌گویند. برعکس جملات دوم و سوم هر یک از الکترون‌ها روی یک هسته قرار داشته و تنها الکترون‌ها در دو جمله جای خود را عوض می‌کنند، بنابراین به این دو جمله سهم تابع موج کووالانس (ψ_{cov}) نیز گفته می‌شود.

$$\psi_{mol} = \psi_{ion} + \psi_{cov} \quad (142)$$

که در آن $\phi_a = C_a 1s_a + C_b 1s_b$ است.

۲- تئوری پیوند ظرفیت

در این تئوری هر مولکول به شکل دو اتم در نظر گرفته می‌شود. به عبارت دیگر هر e را به یک هسته اختصاص می‌دهند. در نتیجه هامیلتونی مولکول را به صورت دو هامیلتونی اتم یک الکترونی (هیدروژن مانند) بقیه جملات را در هامیلتونی به شکل اختلال در نظر می‌گیریم. یاد متقارن سازی تابع موج اوربیتالی خواهیم داشت:

$$\hat{H}_{ele} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + \frac{-Ze^2}{r_{1a}}\right) + \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + \frac{-Ze^2}{r_{2b}}\right) + \frac{-Ze^2}{r_{1b}} + \frac{-Ze^2}{r_{2a}} + \frac{e^2}{r_{12}} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \hat{H}'$$

$$\hat{H}' = \frac{-Ze^2}{r_{1b}} + \frac{-Ze^2}{r_{2a}} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$\psi_{mol} = N^{-1} [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) \quad (143)$$

سپس با استفاده از روش اختلال انرژی و تابع موج سیستم تصحیح می‌شود.

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

۱- برای دو اپراتور $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ و \hat{x} کدام گزینه صحیح است؟ (کنکور ۷۴)

(۱) $\hat{D}\hat{x} = (\hat{D} + \hat{x})$ (۲) $\hat{D}\hat{x} = \hat{I}$ (۳) $\hat{D}\hat{x} = \hat{x}\hat{D}$ (۴) $\hat{D}\hat{x} = \hat{I} + \hat{x}\hat{D}$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$[\hat{x}, \hat{D}]f(x) = \hat{x}\hat{D}f(x) - \hat{D}\hat{x}f(x) = \hat{x}f'(x) - f(x) - \hat{x}f'(x)$$

$$= -f(x) = -\hat{I}f(x)$$

$$[\hat{x}, \hat{D}] = -\hat{I} \quad \hat{x}\hat{D} - \hat{D}\hat{x} = -1 \quad \hat{x}\hat{D} + 1 = \hat{D}\hat{x}$$

۲- کدام تابع ویژه اپراتور هامیلتونی اتم هیدروژن است؟ (کنکور ۷۴)

(۱) $\psi_{2S} - \psi_{3S}$ (۲) $\psi_{2S} + \psi_{3S}$ (۳) $\psi_{2S} + \psi_{2p_x}$ (۴) $\psi_{2S} + \psi_{3p_x}$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\hat{H}(\psi_{2S} + \psi_{2p_x}) = \hat{H}\psi_{2S} + \hat{H}\psi_{2p_x} = -\frac{R_H}{4}\psi_{2S} - \frac{R_H}{4}\psi_{2p_x} = -\frac{R_H}{4}(\psi_{2S} + \psi_{2p_x})$$

۳- برای یک سیستم هیدروژن مانند در حالت Ψ_{nlm} انرژی کل سیستم برابر کدام است؟ (کنکور ۷۴)

(۱) $-\langle \hat{T} \rangle_{nlm}$ (۲) $-\langle \hat{V} \rangle_{nlm}$ (۳) $\langle T \rangle_{nlm}$ (۴) $\langle \bar{V} \rangle_{nlm}$

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

با توجه به قضیه ویریال:

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$$

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$$

برای هیدروژن توان انرژی پتانسیل برابر $n = -1$ است $\left(V = -\frac{Ze^2}{r} \right)$ بنابراین:

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle = \langle T \rangle - 2\langle T \rangle = -\langle T \rangle$$

۴- اگر تابع $N\psi$ یک تابع نرمال باشد (N مقدار ثابتی است)، در این صورت مقدار N^2 برابر است با: (کنکور ۷۵)

(۱) $\int \psi^* \psi d\tau$ (۲) $\frac{1}{\int \psi^* \psi d\tau}$ (۳) $\int \psi d\tau$ (۴) $\frac{1}{\int \psi d\tau}$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\int N^* \psi^* N \psi d\tau = 1 \Rightarrow |N|^2 \int \psi^* \psi d\tau = 1 \Rightarrow |N|^2 = \frac{1}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

۵- کدام یک تابع ویژه عملگر $\frac{d}{dx}$ است؟ (k ثابت است) (کنکور ۷۵)

(۱) $\cos(kx)$ (۲) kx (۳) $\exp(k^2 x)$ (۴) $\exp(-kx^2)$

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\frac{d}{dx} e^{-k^2 x} = -k^2 e^{-k^2 x}$$

(کنکور ۷۵)

۶- جابه جاگر $[\hat{x} \hat{y} \hat{z}, p^2_x]$ برابر است با:

(۱) $\hat{y} \hat{z} \frac{\partial}{\partial x}$ (۲) $\hat{y} \hat{z} \hbar^2 \frac{\partial}{\partial x}$ (۳) $2 \hat{y} \hat{z} \hbar^2 \frac{\partial}{\partial x}$ (۴) $2 \hat{y} \hat{z} \frac{\partial}{\partial x}$

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

با استفاده از مشتق کموتاتور

$$\begin{aligned} [xyz, \hat{P}_x^2] &= yz [X, p_x^2] = yz [x, P_x] (1) (2 \hat{P}_x) \\ &= 2 yz \hat{P}_x (i \hbar) = 2 i \hbar yz \hat{p}_x = 2 i \hbar yz \left(-i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) = 2 \hbar^2 yz \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

۷- برای یک ذره ای که در یک میدان پتانسیل مرکزی حرکت می کند، کدام جفت عملگرها جابه جا پذیر نیستند؟ (کنکور ۷۵)

(۱) \hat{L}^2, \hat{L}_y (۲) \hat{L}_x, \hat{L}_y (۳) \hat{H}, \hat{L}_x (۴) \hat{H}, \hat{L}_z

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

۸- اگر ψ یک تابع موج نرمال باشد، واحد آن در سیستم بین المللی برای ذره ای که در فضای سه بعدی حرکت می کند، کدام است؟

(کنکور ۷۷)

(۱) m^{-3} (۲) m^{-3} (۳) $m^{\frac{3}{2}}$ (۴) m^3

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

برای مثال در ذره در جعبه سه بعدی مکعبی

$$\psi = \left(\frac{1}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{a} \sin \frac{n_z \pi z}{a}$$

که با توجه به این که \sin بدون بعد است، پس واحد ψ برابر $\left(\frac{1}{m} \right)^{\frac{3}{2}}$ است.

(کنکور ۷۷)

۹- کدام عملگر خطی نیست؟

(۱) $\sum_i = 1$ (۲) $\int dx$ (۳) $\frac{d^2}{dx^2}$ (۴) \exp

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

عملگری خطی است که دارای خاصیت زیر باشد.

$$\hat{A}(af + h) = a \hat{A}f + \hat{A}h$$

(کنکور ۷۷)

۱۰- معادله شرودینگر برای کدام سیستم کاملاً قابل حل است؟

(۱) H_2 (۲) H_2^+ (۳) H^- (۴) He

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

برای سیستم تک الکترونی قابل حل است.

(کنکور ۸۳)

۱۱- جابه جاگر $\left[\frac{d^2}{dx^2}, x^2+x \right]$ برابر است با:

(۱) $(2\hat{x}+1)\frac{d}{dx}+2$ (۲) $2(2\hat{x}+1)\frac{d}{dx}$ (۳) $(2\hat{x}+1)\frac{d}{dx}+2$ (۴) $2(2\hat{x}+1)\frac{d}{dx}+1$

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\left[\frac{d^2}{dx^2}, x^2+x \right] = 2 + 2\hat{x}\hat{D} + \hat{D} = (2\hat{x}+1)\hat{D} + 2$$

(کنکور ۸۳)

۱۲- برای یک سیستم یک ذره ای و سه بعدی جابه جاگر $[\hat{P}_x, \hat{H}]$ در واحدهای $i\hbar$ برابر است با:

(۱) صفر (۲) $-\frac{\partial V}{\partial x}$ (۳) $\frac{\partial V}{\partial x}$ (۴) $\frac{2\partial V}{\partial x}$

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2) + \hat{V}(x, y, z)$$

$$[\hat{P}_x, \hat{H}] = \left[\hat{P}_x, \frac{1}{2m}(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2) \right] + [\hat{P}_x, \hat{V}(x, y, z)]$$

سه کموتار اول صفر است.

$$= \frac{1}{2m}[\hat{P}_x, \hat{P}_x^2] + \frac{1}{2m}[\hat{P}_x, \hat{P}_y^2] + \frac{1}{2m}[\hat{P}_x, \hat{P}_z^2] + [\hat{P}_x, \hat{V}(x, y, z)]$$

$$[\hat{P}_x, \hat{H}]f = [\hat{P}_x, \hat{V}(x, y, z)]f = \hat{P}_x \hat{V}f - \hat{V} \hat{P}_x f \Rightarrow P_x = \frac{\hbar}{i}(Vf' + V'f) - V \frac{\hbar}{i}f' = \frac{\hbar}{i}V'f$$

$$\Rightarrow [\hat{P}_x, \hat{H}] = -i\hbar V'$$

(کنکور ۶۹)

۱۳- کدام یک از عبارات های زیر در مورد اوربیتال های اتمی P_y, P_x صحت دارد؟

(۱) عدد کوانتومی m اوربیتال های P_y, P_x به ترتیب $+1, -1$ است.

(۲) عدد کوانتومی m هر دو اوربیتال P_y, P_x صفر است.

$$P_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_{+1} + P_{-1}) \quad (۳)$$

$$P_x = \frac{1}{\sqrt{3}}(P_{+1} + P_{-1} + P_0) \quad (۴)$$

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۴- حاصل انتگرال $\int_0^{\ell} \psi_n^*(x)\psi_m(x)dx$ که در آن $\psi_n(x)$ تابع موج ذره در جعبه یک بعدی می باشد، به ازای $m \neq n$ برابر

(کنکور ۶۹)

است با:

(۱) صفر (۲) یک (۳) $\frac{n}{a}$ (۴) $\frac{m}{a}$

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.
که شرط اورتو گونالیتهی توابع موج است.

۱۵- اگر دو اپراتور در عملگر $A=3x^2$, $B=\frac{d}{dx}$ باشند، آن گاه $AB-BA$ معادل است با: (کنکور ۶۹)

- (۱) $6x^2$ (۲) $3x^2$ (۳) $3x$ (۴) $-6x$

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.
از مشتق کموتاتور داریم

$$\left[3x^2, \frac{d}{dx} \right] = [\hat{x}, \hat{D}](6x)(1)$$

$$\left[x, \frac{d}{dx} \right] = -1 \Rightarrow \left[2x^2, \frac{d}{dx} \right] = (-1)(6x)(1) = -6x$$

۱۶- اگر انرژی هر یک از اوربیتال های $2P_x$ و $2P_y$ برابر E_2 باشد، آن گاه انرژی تابع $2P_x + 2P_y$ برابر است با: (کنکور ۶۹)

- (۱) E_2 (۲) $2E_2$ (۳) $3E_2$ (۴) $4E_2$

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\hat{H}(2P_x + 2P_y) = \hat{H}2P_x + \hat{H}2P_y = E_2 2P_x + E_2 2P_y = E_2 (2P_x + 2P_y)$$

۱۷- اگر عملگرهای \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z روی اسپین - اوربیتال $\psi_{nlm}(\alpha)$ عمل کنند به ترتیب مقادیر زیر ضرب در خود تابع به دست می آیند؟ (کنکور ۷۰)

- (۱) $\frac{\hbar}{2}$, $\frac{3}{4}\hbar^2$, $m\hbar$, $\sqrt{L(L+1)}\hbar$, E_n
 (۲) $\frac{\hbar}{2}$, $\frac{3}{4}\hbar^2$, $m\hbar$, $L(L+1)\hbar^2$, E_n
 (۳) $-\frac{\hbar}{2}$, $\frac{3}{4}\hbar^2$, $m\hbar$, $L(L+1)\hbar^2$, E_n
 (۴) $\frac{\hbar}{2}$, $\frac{3}{4}\hbar^2$, $m\hbar$, $L(L+1)\hbar^2$, E_n

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\hat{H}\psi_{nlm}(\alpha) = E_n \psi_{nlm}(\alpha)$$

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm}(\alpha) = L(L+1)\hbar^2 \psi_{nlm}(\alpha)$$

$$\hat{L}_z \psi_{nlm}(\alpha) = m\hbar \psi_{nlm}(\alpha)$$

$$\hat{S}^2 \psi_{nlm}(\alpha) = \frac{3}{4}\hbar^2 \psi_{nlm}(\alpha) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2 \psi_{nlm}(\alpha)$$

$$\hat{S}_z \psi_{nlm}(\alpha) = \frac{\hbar}{2} \psi_{nlm}(\alpha)$$

۱۸- شرط این که دو تابع ψ_m , ψ_n اورتونرمال باشد، این است که: (کنکور ۷۱)

- (۱) $\int \psi_n^* \psi_m = 1$ (۲) $\int \psi_n^* \psi_m d\tau = \delta_{mn}$ (۳) $\int \psi_m^* \psi_m d\tau = \delta_{mn}$ (۴) $\int \psi_m^* \psi_m d\tau = 0$

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

شرط اورتونرمال بودن تابع $\int \psi_n^* \psi_m d\tau = \delta_{mn}$ می باشد.

۱۹- برای ذره در جعبه یک بعدی حاصل $[\hat{x}, \hat{H}]$ برابر است با:

$$\frac{2i\hbar\hat{P}_x}{m} \quad (۱) \quad \frac{i\hbar\hat{P}_x}{2m} \quad (۲) \quad \frac{i\hbar\hat{P}_x}{m} \quad (۳) \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \quad (۴)$$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$[\hat{x}, \hat{H}] = \left[\hat{x}, \frac{\hat{P}_x^2}{2m} \right] = \frac{1}{2m} [\hat{x}, \hat{P}_x^2] = \frac{1}{2m} [\hat{x}, \hat{P}_x] \hat{P}_x + \frac{1}{2m} \hat{P}_x [\hat{x}, \hat{P}_x] = \frac{i\hbar}{m} \hat{P}_x$$

(کنکور ۷۲)

۲۰- می‌توان نشان داد که $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$ و بنابراین می‌توان گفت که:

- (۱) توابع ویژه \hat{L}_x توابع ویژه \hat{L}_y هم هستند.
- (۲) مقادیر مولفه‌های تکان زاویه‌ای در راستای x و y را می‌توان هم‌زمان با هم اندازه گرفت.
- (۳) هر دو پاسخ ۱ و ۲ درست است.
- (۴) هر دو پاسخ نادرست است.

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

تنها در صورتی که دو اپراتور کامیوت نمایند دو پاسخ ۱ و ۲ درست است.

(کنکور ۷۲)

۲۱- کدام یک از عبارات‌های زیر صحیح است؟

- (۱) فرمول‌های مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتومی در تمام حالات، با یکدیگر در تضادند.
- (۲) تمام اپراتورها خطی‌اند.
- (۳) دو اپراتور $\frac{d}{dx}$ و $\frac{d^3}{dx^3}$ تعویض پذیرند.
- (۴) هنگامی که دما به صفر مطلق برسد انرژی یک سیستم متشکل از مولکول‌ها هم صفر می‌شود.

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

(کنکور ۷۳)

۲۲- کدام اوربیتال تابع ویژه برای سه عملگر \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z است؟

$$3d_{xy} \quad (۱) \quad 3d_o \quad (۲) \quad 3P_x \quad (۳) \quad 3P_y \quad (۴)$$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تمام اوربیتال‌های ذکر شده تابع ویژه \hat{H} , \hat{L}^2 هستند، فقط اوربیتال $3d_o$ تابع ویژه \hat{L}_z می‌باشد.

۲۳- انرژی‌های مجاز یک ذره در یک جعبه مکعبی به طول ضلع a برابر $\frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2}$ است که در آن $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ مقادیر مجاز

(کنکور ۷۳)

بزرگی اندازه حرکت خطی ذره کدام است؟

$$\frac{-\hbar h}{2a} \quad (۱) \quad \text{صفر} \quad (۲) \quad \frac{\hbar h}{2a} \quad (۳) \quad \pm \frac{\hbar h}{2a} \quad (۴)$$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow \frac{P^2}{2m}\psi = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}\psi \Rightarrow \frac{P}{1}\psi = \frac{n^2 \hbar^2}{4a^2}\psi$$

$$P = \pm \frac{\hbar h}{2a}$$

فصل چهاردهم

طیف‌سنجی مولکولی

طیف‌سنجی مولکولی عبارت از مطالعه تأثیر متقابل امواج الکترومغناطیسی و ماده است.

ویژگی‌های تابش الکترومغناطیس

می‌توان تابش الکترومغناطیس را به صورت یک موج هماهنگ در نظر گرفت که میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی مربوط به آن عمود بر هم و عمود بر جهت انتشار موج قرار گرفته‌اند. اگر این تابش انعکاس و انکسار نیابد به خط مستقیم انتشار می‌یابد. این موج هماهنگ خواص موج سینوسی را که به صورت $y = \sin \theta$ تعریف می‌شود دارا می‌باشد.

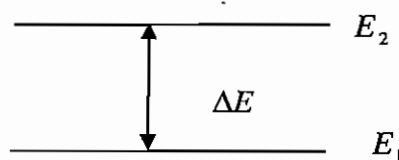
$$y = A \sin \omega t = A \sin 2\pi \nu t = A \sin \frac{2\pi \nu x}{C} \quad (1)$$

که $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ فرکانس می‌باشد.

فرکانس: تعداد دفعاتی است که موج خودش را در یک ثانیه تکرار می‌کند. طول موج (λ) با فرکانس و سرعت موج (C) به صورت زیر ارتباط دارد:

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad (2)$$

در سال ۱۹۰۰ ماکس پلانک انرژی هر نوسان کننده را ناپیوسته اعلام و گفت انرژی نوسان کننده تنها از طریق جهش بین دو حالت مجزای انرژی تغییر می‌کند.



شکل ۱-۱۴

برای رفتن از تراز مثلثاً E_1 به E_2 به انرژی ΔE نیاز داریم، که فرکانس متناظر با آن را هم می‌توان به دست آورد، یعنی اگر ΔE تأمین شود، سیستم از یک تراز به تراز دیگر می‌رود.

$$\Delta E = h\nu \quad \rightarrow \quad \nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (۳)$$

هر مولکول در فضا می‌تواند دارای انواع مختلفی از انرژی باشد. انرژی چرخشی ناشی از چرخش کل مولکول حول مرکز ثقل، انرژی ارتعاشی ناشی از جابجایی تناوبی اتم‌ها از مواضع تعادلی‌شان، انرژی الکترونی به علت آن که الکترون‌های هر اتم یا پیوند در حرکت وقفه‌ناپذیر هستند و انواع دیگر انرژی.

دسته بندی فرکانس امواج

ناحیه امواج رادیویی: کمترین فرکانس را دارد. تغییراتی که در این ناحیه اتفاق می‌افتند طیف سنجی مغناطیسی هسته، NMR و طیف‌سنجی مغناطیسی الکترونی ESR است.

هسته و الکترون ذرات باردار بسیار کوچکی هستند که به حرکت اسپینی آن‌ها یک دو قطبی مغناطیس بسیار کوچک تعلق می‌گیرد. وارونه شدن این دو قطبی در نتیجه وارونه شدن اسپین می‌تواند میدان مغناطیسی تابش که دارای فرکانس متناظر است را تحت تأثیر قرار دهد و طیف حاصل شود.

ناحیه ریز موج: این امواج حالت‌های چرخشی را تغییر می‌دهند. در این ناحیه حالت‌های چرخشی تغییر می‌یابند.

توجه: مولکولهایی که دارای ممان دو قطبی دائمی هستند گفته می‌شود در ناحیه امواج ریز موج فعال‌اند و بنابراین طیف چرخشی دارند (مثل HCl) و آنهایی که ممان دو قطبی آن‌ها صفر باشد (مثل H_2) غیر فعال هستند و طیف چرخشی ندارند.

ناحیه زیر قرمز (IR): بر تغییر انرژی حالت‌های ارتعاشی اثر دارد (مثل یک نوسانگر هماهنگ). در این ناحیه ارتعاش مولکول است که منجر به تغییر دو قطبی مولکول می‌شود نه چرخش.

ناحیه UV: تحریک الکترون ظرفیت مستلزم حرکت بارهای الکترونی در مولکول است که در نتیجه آن ممان دو قطبی الکتریکی مولکول تغییر کرده و می‌تواند با میدان الکتریکی تابش بر هم کنش نماید.

ناحیه اشعه X: انتقالات مربوط به تغییر حالت‌های الکترون‌های داخلی اتم یا مولکول است.

ناحیه اشعه γ : تغییر حالت ناشی از نوآرایی هسته‌ها را خواهیم داشت، یعنی شکل هسته‌ها تغییر می‌کند.



شکل ۲-۱۴

نتیجه: - شوط لازم برای تغییر در تمام این نواحی این است که ممان دو قطبی مولکول تغییر کند.

فاصله بار \times اندازه بار = ممان دو قطبی

مثلاً در $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ مقدار $|\delta|$ یا $|\delta|$ ضرب در فاصله آن‌ها ممان دو قطبی را می‌دهد. ممان دو قطبی بردار می‌باشد، که هم اندازه و هم جهت دارد. چه اندازه آن تغییر کند چه جهت آن، می‌گوییم ممان دو قطبی تغییر کرد. مثلاً HCl در اثر چرخش جهت

ممان دو قطبی آن عوض می‌شود، پس در ریز موج فعال می‌شود (مربوط به چرخش) ولی در مولکول H_2 ، $\mu = 0$ است. اگر مولکول بچرخد باز هم μ تغییری نکرده است، پس در ریز موج فعال نیست.

این توجیه از دید کلاسیک می‌باشد، اما اگر بخواهیم از دید کوانتومی تغییر دو قطبی را نشان دهیم می‌گوییم: انتقال از حالت ۱ با تابع موج ψ_1 به حالت ۲ با تابع موج ψ_2 امکان پذیر است اگر و تنها اگر:

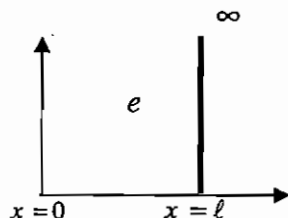
$$\int \psi_1^* \hat{\mu} \psi_2 d\tau \neq 0 \quad (4)$$

یعنی انتگرال ممان دو قطبی مولکول مخالف صفر باشد.

در هر انتقالی اگر این انتگرال صفر شود، آن انتقال مجاز نیست.

در H_2 ، $\mu = 0$ است، پس انتگرال بالا در مورد آن صفر است، پس در طیف سنجی ریز موج فعال نمی‌باشد. توجه شود انتگرال در دو حالت صفر می‌شود، یا $\mu = 0$ باشد یا انتگرال در مجموع صفر گردد، که در هر دو حالت مولکول طیف نداشته و فعال نیست. مثلاً برای ذره در جعبه درحالتی که یک هسته را در $x = 0$ و الکترون را در جعبه رها کرده باشیم، انرژی این الکترون مانند ذره در جعبه یک بعدی می‌باشد.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m\ell^2} \quad (5)$$



شکل ۳-۱۴

برای انتقال الکترون از حالت پایه (ψ_1) به تراز بالاتر با تابع موج (ψ_2) باید ببینیم $\int \psi_1^* \hat{\mu} \psi_2 d\tau$ چه مقدار است. ψ_1^* و ψ_2 را در انتگرال می‌گذاریم و انتگرال می‌گیریم، اگر انتگرال صفر نشد الکترون از حالت ۱ به ۲ منتقل می‌شود، این‌که تشخیص دهیم انتقال از چه حالتی به چه حالتی مجاز و یا غیر مجاز است را قاعده انتخاب گویند.

نمایش پیک ها

پیک ها را می‌توان در نمودار درصد جذب بر حسب فرکانس معرفی نمود. اما اغلب ارایه پیک ها بر حسب مشتق منحنی جذب (سرعت تغییر جذب) دارای مزایایی است. از آن جمله می‌توان به تعیین محل دقیق پیک نام برد. البته از لحاظ طیفی بهتر است مشتق منحنی طیفی اندازه گیری شود.

نسبت علامت به اغتشاش - قدرت تفکیک

اغلب در زمینه تمام طیف ها علامات ناهنجاری وجود دارد که به آن‌ها اغتشاش (noise) گویند. برای ابراز هویت یک پیک لازم است که پیک سه تا چهار برابر شدت بی نظمی ها باشد.

تعریف قدرت تفکیک نسبتاً دلخواه بوده و اغلب به صورت میزانی از قابلیت عملکرد طیف‌سنج تعریف می‌شود.

پهنای خطوط طیفی

یک جهش طیفی علاوه بر خاصیت مهم مکان خط طیفی دو خاصیت دیگر، یعنی پهنای و شدت خطوط طیفی را دارا می‌باشد.

عوامل مؤثر بر پهنای خطوط طیفی

پهن شدن خطوط طیفی از آن‌جا نتیجه می‌شود که انرژی ترازهای سیستم‌های اتمی و مولکولی کاملاً معین نیست و به واسطه عوامل زیر تا حدودی نامعین می‌شود.

۱- **رابطه عدم قطعیت ها یزنبرگ:** با توجه به این اصل حاصل ضرب نایقینی در انرژی یک حالت در طول عمر آن برابر \hbar است.

$$\Delta E \times \Delta t \approx \frac{\hbar}{2\pi} = \hbar \quad (6)$$

اگر یک تراز انرژی که عمر آن بسیار زیاد (یعنی $\Delta t \rightarrow \infty$) داشته باشیم، خواهیم دید که $\Delta E \rightarrow 0$ میل می‌کند (مثل حالت پایه). یعنی انرژی، E سیستم تقریباً ثابت و برابر مقدار واقعی آن است.

اما اگر $\Delta t \rightarrow 0$ ، $\Delta E \rightarrow \infty$ خواهد شد. یعنی انرژی با انرژی واقعی متفاوت شده و نایقینی در تعیین انرژی زیاد می‌شود، در این حالت طیف پهن می‌شود.

۲- **پهن شدن داپلری:** حرکات مداوم ذرات در گازها و مایعات باعث می‌شوند تا فرکانس‌های جذبی و نشری آن‌ها یک جابه‌جایی داپلری نشان دهند. وقتی نور به سمت مولکول حرکت می‌کند مولکول فرکانس بیشتری را حس می‌کند، ولی وقتی نور از مولکول دور می‌شود مولکول فرکانس متفاوت (کمتری) را حس می‌کند. این عامل، پهن شدن طیف را نتیجه می‌دهد که به نام پهن شدن داپلری معروف است.

اگر منبع از مشاهده کننده (مولکول) دور شود فرکانس کمتری حس می‌کند:

$$v' = \frac{v}{1 + \frac{v}{c}} \quad (7)$$

اگر منبع به سمت مشاهده کننده حرکت کند فرکانس بیشتری حس می‌کند:

$$v' = \frac{v}{1 - \frac{v}{c}} \quad (8)$$

که در آن v سرعت حرکت ذره، c سرعت نور، v و v' فرکانس می‌باشند.

۳- **پهن شدن در اثر برخورد:** اتم‌ها و مولکول‌ها دائماً به یکدیگر برخورد می‌نمایند که تا حدودی باعث تغییر هامیلتونی سیستم می‌شود و در نهایت سطوح انرژی ذرات تغییر می‌کنند و طیف‌های چرخشی و ارتعاشی پهن می‌شوند.

عوامل مؤثر بر شدت خطوط طیفی (ارتفاع پیک)

۱- **احتمال جهش:** که مجاز بودن یا نبودن انتقال را تعیین می‌کند. وقتی انتقال مجاز باشد پیک دارد و انتقال غیر مجاز پیک ندارد. هر چه احتمال جهش بیشتر باشد ارتفاع پیک نیز بیشتر خواهد بود. وقتی احتمال صفر شود انتقال مجاز نیست و پیک نخواهیم داشت، این عامل منجر به قواعد انتخاب می‌شود و به موجب آن می‌توان گفت کدام جهش منجر به خط طیفی می‌شود.

۲- جمعیت حالت‌ها: اگر احتمال جهش از دو تراز انرژی به تراز سومی یکسان باشد خطی پر شدت تر خواهد بود که جهش از تراز پر جمعیت‌تر انجام می‌شود. مثلاً تعداد زیادی اتم H داریم، هر اتم می‌تواند در اوربیتالهای $1s$ ، $2s$ ، ... باشد. هر چه جمعیت حالت‌ها (مثلاً اتم‌هایی که در $1s$ هستند) بیشتر باشد شدت خطوطی که انتقال آن‌ها از $1s$ شروع می‌شود بیشتر است. نسبت جمعیت حالت ۲ به حالت ۱ با استفاده از توزیع بولتزمن تعیین می‌شود.

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (9)$$

$\Delta E = E_2 - E_1$: اختلاف انرژی دو تراز، N_2 : جمعیت در تراز بالاتر، N_1 : جمعیت در تراز پایین‌تر، T : دما، k : ثابت بولتزمن

اگر چندگانگی نداشته باشیم فرمول بالا صادق است بنابراین تراز پایین همیشه جمعیت بیشتری از ترازهای بالاتر دارد. اما وقتی چندگانگی داشته باشیم، فرمول بالا به صورت زیر در می‌آید.

$$\frac{N_{up}}{N_{low}} = \frac{g_{up}}{g_{low}} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (10)$$

g : چندگانگی حالت یا درجه دژنرسی حالت است.

۳- طول مسیر تابش در نمونه: اثر این عامل را می‌توان با استفاده از قانون بیرلامبرت توضیح داد. که به موجب آن:

قانون بیر لامبرت:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\epsilon CL) \quad (11)$$

در این رابطه I_0 شدت تابش قبل از ورود به نمونه و I شدت آن بعد از ترک نمونه است.

ϵ : ضریب خاموشی، C : غلظت و L : طول سل. L در جذب اثر دارد و بر شدت پیک موثر است.

توجه: هر چه احتمال جهش بیشتر باشد مقدار ϵ نیز بیشتر است.

انواع نشر

اتم یا مولکول تحریک شده می‌توانند به طور خود بخود یا در نتیجه یک عمل تهییجی روی آن انرژی خود را نشر نماید، این که کدام یک از این دو احتمال بیشتری دارند. به فاصله بین ترازهای انرژی (فرکانس تابش نشر) بستگی دارد، بنابراین در جهش‌های با فرکانس زیاد نشر خود بخود محتمل‌تر است. در نشر تهییجی فوتونی با فرکانس تهییج ν با حالت برانگیخته برهم‌کنش داشته و تابشی با فرکانس ν_{emit} نشر می‌شود.

خصوصیات نشر تهییجی

۱- دارای فرکانس کاملاً معین است. چون عمر حالت برانگیخته در نشر تهییجی نسبتاً زیاد است و بر اساس اصل عدم قطعیت نایقینی انرژی کم است.

۲- تابش نشر شده با تابش تهییج‌کننده هم فاز است. بنابراین دامنه ماکزیمم موج نشر شده با دامنه ماکزیمم موج تهییج‌کننده منطبق می‌شود و چون فرکانس دو موج یکسان است موج ترک‌کننده با موج اولیه هم فاز می‌شود.

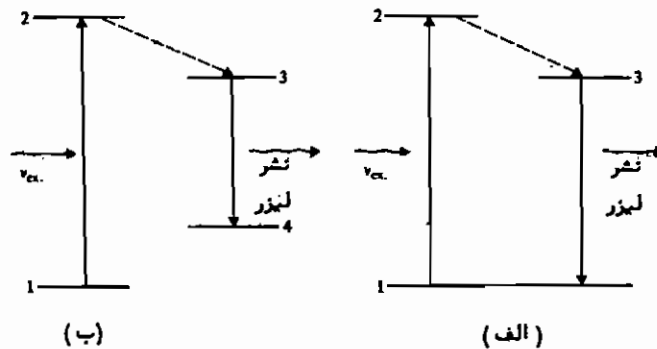
۳- تابش تهییجی و تابش نشر شده همدوس می‌باشند، به این معنی که آن‌ها دقیقاً در یک جهت حرکت می‌کنند.

انواع لیزر

۱- لیزرهای دو سطحی

۲- لیزرهای سه سطحی مثل لیزر یاقوت (که اساساً اکسید آلومینیوم است که دارای اندکی یونهای کروم می باشد) در این لیزر تحریک از حالت پایه (۱) به حالت برانگیخته (۲) صورت می گیرد، سپس تعدادی از مولکولها به تراز شبه پایدار (۳) رفته و نشر لیزر از این حالت (۳) به حالت (۱) صورت می گیرد.

۳- لیزرهای چهار سطحی مثل لیزر هلیوم - نئون: ابتدا اتمهای هلیوم تحریک می شوند (از تراز ۱ به ۲) آن گاه انرژی تحریک خود را طی برخورد به اتمهای نئون منتقل می کنند. در این نوع لیزر نشر لیزر از تراز (۳) که متعلق به نئون است به حالتی غیر از حالت پایه یعنی حالت (۴) صورت می گیرد.



۱۴-۴- نمایش ترازهای انرژی یک سیستم الف - سه تراز و ب - چهار تراز که به صورت لیزر عمل می کند.

طیف سنجی ریز موج

چرخش یک جسم سه بعد کاملاً پیچیده بوده و جهت سهولت آن را به سه مولفه چرخشی که هر مولفه با چرخش حول یکی از سه محور متعامد در مرکز جرم تطبیق دارد تجزیه می نماید. این سه محور به محورهای اصلی چرخش موسومند. این طیف سنجی به تغییر حالت های چرخش مولکول مربوط می باشد. در اتمها چرخش معنا ندارد، اما برای مولکول، چرخش مطرح می شود.

هرچه ممان اینرسی بیشتر باشد مولکول بیشتر تمایل به حفظ حالت اولیه دارد تا به انجام چرخش، مثل یک جسم سنگین که جرم بیشتری دارد و بنابراین تمایل بیشتری برای سکون دارد، پس نقش جرم در حرکت خطی را ممان اینرسی (I) در حرکت چرخشی دارد. نقش سرعت را در حرکت خطی، سرعت زاویه ای، ω ، در حرکت چرخشی ایفا می کند چون در چرخش، مولکول حول مرکز جرم می چرخد.

انرژی یک چرخنده صلب برابر $E = \frac{1}{2} I \omega^2$ است. توجه شود که این انرژی همانند انرژی انتقالی فقط شامل سیستم انرژی جنبشی می باشد.

I ممان اینرسی بوده که یک تانسور است، همان طور که می دانیم یک کمیت اسکالر فقط اندازه ولی یک بردار نه تنها دارای اندازه بلکه دارای جهت نیز می باشد.

در تانسورها مقادیر مختلف در جهات مختلف مشاهده می شوند.

اصولاً بردارها مثل بردار \vec{A} دارای ۳ مؤلفه می باشند، ولی تانسورها دارای ۹ مؤلفه هستند.

بردار $\vec{A} = A_x i + A_y j + A_z k$:

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix}$$

(۱۲) تانسور

برای مثال بعضی کریستال‌ها تحت تاثیر تابش نور از جهات مختلف ضریب شکست یکسان دارند (این خاصیت می‌تواند با یک بردار معرفی شود) و بعضی دیگر از کریستال‌ها ضریب شکست متفاوتی تحت تاثیر تابش نور در جهات مختلف دارند (این چنین خاصیتی با یک تانسور معرفی می‌شود).

نتیجه: یک کمیت اسکالر فقط مقدار دارد، بردارها اندازه و جهت دارند و یک تانسور در جهات مختلف اندازه‌های متفاوتی دارد. به همین صورت در یک مولکول، چرخش حول مرکز دو اتم با چرخش حول مرکز جرم تفاوت دارد و اساساً مقاومت در مقابل چرخش حول این دو مرکز متفاوت است.

همان طور که با تغییر محورهای مختصات می‌توان مؤلفه‌های یک بردار را تغییر داد، (در بردار با جابه‌جایی محورها می‌توان مختصه z را بر روی بردار منطبق کرد تا مولفه‌های y و x بردار حذف شوند و فقط یک مؤلفه (مولفه z) مقدار داشته باشد). می‌توانیم محورهای مختصات را طوری جابه‌جا کنیم که تانسور نه عضوی تنها سه عضو در قطر داشته باشد، این کار را قطری کردن ماتریس گویند.

محورها را طوری جابه‌جا می‌کنیم تا از ۹ مؤلفه ۳ تا باقی بماند. این مختصات (محورهای) جدید را محورهای اصلی گویند. همان طور که گفته شد این عملیات همان قطری کردن ماتریس است.

$$\begin{pmatrix} I_A & 0 & 0 \\ 0 & I_B & 0 \\ 0 & 0 & I_C \end{pmatrix}$$

I_A ، I_B و I_C را ممان‌های اینرسی در دستگاه مختصات اصلی گویند. اغلب یکی از محورهای اصلی، محور اصلی مولکول با بالاترین تقارن بوده و دو محور اصلی دیگر عمود برهم و عمود بر آن هستند. مولکول‌ها بر اساس مقادیر نسبی I_A ، I_B و I_C دسته‌بندی می‌شوند.

۱) مولکول‌های خطی: یکی از این I ها صفر است (در چرخش حول محور پیوند) و ۲ تای دیگر برابر و مخالف صفرند. (چرخش سر به سر در سطح کاغذ و عمود بر کاغذ)

چرخش حول مرکز ثقل مولکول و عمود بر محور اصلی مولکول در دو جهت عمود بر هم یکسان است (البته چرخش حول محور اصلی مولکول، ممان اینرسی برابر صفر دارد) توجه شود که ممان اینرسی در چرخش حول محور پیوند خیلی کوچک است و تنها با یک تقریب صفر فرض می‌شود.

۲) مولکول‌های فرفره ای متقارن که خود به خود دسته تقسیم می‌شوند :

الف) دوکی (ب) دیسکی

الف) در مولکول‌های فرفره‌ای متقارن دوکی، $I_B = I_C > I_A$ است مثل مولکول متیل‌فلورید که چرخش حول محور فرفره (پیوند C-F) راحت‌تر و دارای ممان اینرسی کوچک‌تر بوده، ولی در چرخش سربه‌سر در سطح کاغذ و عمود بر آن که البته یکسان است سخت‌تر و دارای ممان اینرسی بزرگ‌تر است.

ب) در مولکول‌های فرفره‌ای دیسکی، $I_B = I_C < I_A$ است، مثل مولکول‌های بور تری‌کلراید که مسطح و متقارن هستند و چرخش حول محور اصلی ممان اینرسی بزرگتری دارد.

یعنی در هر دو دسته، دو ممان اینرسی با هم برابرند، ولی مخالف ممان اینرسی سوم می‌باشند.

در دوکی I_A از دو ممان اینرسی دیگر، کوچک‌تر است و در دیسکی I_A از دو ممان اینرسی دیگر، بزرگ‌تر است.

وقتی I در یک جهت بزرگ است، در آن جهت مولکول سخت‌تر می‌چرخد. مثلاً در BCl_3 چرخش حول محور عمود بر صفحه مولکول با چرخش حول محور $\vec{B}-Cl$ تفاوت داشته و سخت‌تر است.

(۳) مولکول‌های فرفره‌ای کرووی: در این مولکول‌ها (مانند مولکول متان) سه ممان اینرسی برابر بوده $I_A = I_B = I_C$ و البته اغلب این مولکول‌ها فاقد ممان دو قطبی می‌باشند و بنابراین فاقد طیف چرخشی است.

(۴) مولکول‌های فرفره‌ای نامتقارن: مثل C_2H_2 و H_2O . در این مولکول‌ها سه ممان اینرسی متفاوت وجود دارد $I_A \neq I_B \neq I_C$.

سوال: چگونه مشخص کنیم مولکول جزء کدام یک از این دسته‌هاست؟

اگر مولکول یک عنصر تقارن C_n با $n \geq 3$ داشته باشد، این مولکول فرفره‌ای متقارن است.

اگر مولکول دو عنصر تقارن یا بیشتر C_n با $n \geq 3$ داشته باشد، این مولکول فرفره‌ای کرووی است.

اگر مولکول C_n با $n \geq 3$ نداشته باشد (C_2 یا مرتبه پایین‌تر داشته باشد) مولکول نامتقارن است.

به عنوان مثال PCl_5 یک C_3 دارد و بقیه C_2 هستند، پس فرفره‌ای متقارن است.

طیف‌های چرخشی مولکول‌های دو اتمی

اصولاً یک بررسی طیف سنجی شامل چهار مرحله می‌باشد:

۱- حل معادله شرودینگر $(\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n)$ برای تعیین حالت‌های انرژی مولکول.

۲- حل انتگرال ممان دو قطبی $(\mu_{nm} = \int \psi_n \hat{\mu} \psi_m d\tau)$ که در آن اپراتور ممان دو قطبی مولکول است) برای تعیین قاعده انتخاب و معرفی جهش‌های مجاز بین حالت‌های مختلف مولکول.

۳- تعیین تفاوت انرژی حالت‌هایی که جهش بین آنها مجاز بوده و معرفی مکان خطوط طیفی و بنابراین فرکانس‌های جذب.

۴- تعیین شدت نسبی خطوط طیفی مولکول‌های دو اتمی انعطاف‌ناپذیر.

اگر r_0 فاصله بین اتم‌ها در مولکول دو اتمی باشد (در مولکول انعطاف‌ناپذیر این فاصله ثابت است) ممان اینرسی حول مرکز ثقل مولکول عبارت است از:

$$I = \mu r_0^2 \quad (13)$$

که در آن μ جرم کاهش یافته است:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

مرحله ۱: برای چرخنده انعطاف‌ناپذیر معادله شرودینگر را حل کرده و مقادیر انرژی را به دست می‌آوریم.

$$\hat{H} \psi_J = E_J \psi_J \quad (14)$$

$$E_J = BJ(J+1) \text{ cm}^{-1} \quad (15)$$

$$J=0,1,2,\dots$$

$$\epsilon_J = \frac{E_J}{hc} \text{ ژول cm}^{-1} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_B c} \quad (16)$$

در این عبارت h ثابت پلانک، c سرعت نور، I ممان اینرسی است. کمیت J که مقادیر صحیح از صفر به بالا را اختیار می‌کند، عدد کوانتومی چرخشی نامیده می‌شود.

هم‌چنین B ثابت چرخشی است، در شکل زیر نمودارهای مجاز انرژی چرخشی توسط معادله (۱۵) ملاحظه می‌شوند.

$$J=3 \text{ ————— } E_3=12B$$

$$J=2 \text{ ————— } E_2=6B$$

$$J=1 \text{ ————— } E_1=2B$$

$$J=0 \text{ ————— } E_J=0$$

مرحله ۲: قاعده انتخاب برای تغییر حالت‌های چرخشی $\Delta J = \pm 1$ است. در حقیقت محاسبات نشان می‌دهند تنها جهش‌هایی انجام می‌پذیرند که J به اندازه یک واحد تغییر نماید و تمام انتقال‌های دیگر از نظر طیف‌سنجی قدغن می‌باشند.

مرحله ۳: با توجه به قاعده انتخاب، اختلاف انرژی بین ترازها محاسبه می‌شود.

جذب اول از تراز صفر ($J=0$) به تراز یک ($J=1$) بوده و به عبارت دیگر خط جذبی در $2B \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود.

جذب دوم از تراز یک ($J=1$) به تراز دو ($J=2$) بوده و به عبارت دیگر خط جذبی در $4B \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود.

جذب سوم از تراز دو ($J=2$) به تراز سه ($J=3$) بوده و به عبارت دیگر خط جذبی در $6B \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود.

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1) \text{ cm}^{-1} \quad \text{و به همین ترتیب ادامه می‌دهیم. بنابراین:}$$

مرحله ۴: تعیین شدت خطوط: شدت خطوط به احتمال جهش و عوامل دیگر بستگی دارد. یکی از عوامل مؤثر، جمعیت حالت و

دیگری وجود حالت‌های دژنره است. توجه شود که احتمال برای کلیه تغییرات $\Delta J = \pm 1$ تقریباً یکی بوده، یعنی با تقریب خوبی احتمال وقوع هر کدام یکسان است.

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (17)$$

همان‌طور که می‌دانیم دژنرسی (چندگانگی) ترازهای چرخشی برابر $2J+1$ است، بنابراین:

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{2J+1}{1} \exp\left(\frac{Bhc J(J+1)}{KT}\right) \quad (18)$$

در مورد چرخنده دو اتمی مسئله را می‌توان از دیدگاه اندازه حرکت زاویه‌ای در نظر گرفت.

گفتیم چندگانگی تراز چرخش از رابطه $2J+1$ محاسبه می‌شود. برای مثال برای حالت $J=1$ ، درجه هم‌ترازی ۳ است، یعنی سه

جهت هم انرژی برای بردار اندازه حرکت زاویه‌ای مولکول وجود دارد.

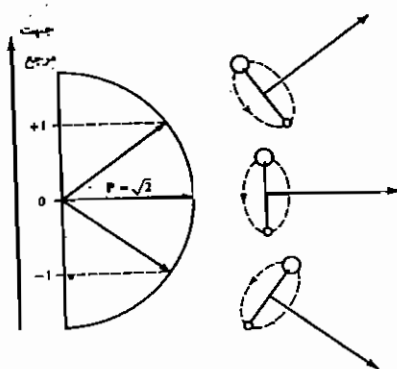
انرژی و اندازه حرکت زاویه‌ای چرخنده عبارت است از:

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad , \quad P = I \omega$$

از تلفیق این دو معادله و قرار دادن انرژی چرخنده بر اساس معادله (۱۵) داریم:

$$P = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$

بنابراین یک چرخنده دارای اندازه حرکتی زاویه‌ای بوده و چند حالتی آن‌ها می‌تواند به طور مشابه معرفی شود. برای مقادیر صحیح عدد کوانتومی چرخشی (J) بردار اندازه حرکت زاویه‌ای تنها جهاتی را اختیار می‌نماید که مولفه‌اش در یک راستای به‌خصوص برابر صفر و یا مضرب صحیحی از \hbar باشند. شکل (۵-۱۴) جهت‌های مجاز بردار اندازه حرکت زاویه‌ای را برای حالت $J=1$ نمایش می‌دهد.



۵-۱۴- سه جهت هم انرژی بردار اندازه حرکت زاویه‌ای چرخشی برای مولکولی در تراز $J=1$.

پس P مثل E کوانتایی است و درجه چندگانگی آن‌ها مشابه و برابر $2J + 1$ است.

برای محاسبه ترازهای که بیشترین جمعیت را دارد، باید از معادله 18 نسبت به J مشتق گرفته مساوی صفر قرار دهیم. J_{\max} تراز است که بیشترین جمعیت را دارد.

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2} \quad (19)$$

فرض کنیم تراز $J=6$ ، ماکزیمم جمعیت را دارد (جمعیت در ترازهای دیگر کمتر است)، پس می‌توان نتیجه گرفت ارتفاع پیک‌ها از تراز ۱ به تراز ۶ زیاد شده، در تراز ۶ ارتفاع پیک ماکزیمم شده بعد دوباره ارتفاع کم می‌شود (خطی که بیشترین شدت و ارتفاع را دارد بیشترین جمعیت را خواهد داشت).

با توجه به رابطه (۱۹) با بزرگ شدن B ، J_{\max} کم می‌شود.

اثر استخلاف ایزوتوپی

هنگامی که یک اتم در یک مولکول با ایزوتوپ خود (که فقط در جرم اتمی تفاوت دارد) تعویض شود جرم مولکول تغییر کرده، ولی فاصله بین هسته‌ای ثابت می‌ماند.

توجه: اصولاً در استخلاف ایزوتوپ، منحنی انرژی پتانسیل مولکول تغییر نمی‌کند، پس فاصله تعادلی، r_0 و ثابت نیرو، k ثابت می‌مانند، ولی جرم کاهش یافته و از آن‌جا ممان اینرسی مولکول تغییر می‌کند.

بنابراین با جایگزینی یک استخلاف سنگین تر μ افزایش و در نتیجه آن ممان اینرسی، I افزایش می‌یابد و B (ثابت چرخشی) کاهش یافته و فاصله ترازهای چرخشی مولکول کاهش می‌یابد. بنا براین جهش‌ها در فرکانس‌های کمتری حادث می‌شوند.

نکته: با جایگزینی استخلاف ایزوتوپی فاصله خطوط باز هم $2B$ است، اما B آن متفاوت می‌شود، چون I و μ تغییر می‌کنند. بنابراین خطوط طیفی به هم نزدیک‌تر می‌شود.

یعنی نسبت به $D-Cl$ ، $H-Cl$ ، I بیشتر و B کمتر دارد پس خطوط آن نسبت به $H-Cl$ کمی جابه‌جا شده و فاصله‌ها کمتر است.

نتیجه: با مطالعات ریز موج علاوه بر تعیین دقیق اوزان اتمی می‌توان فراوانی ایزوتوپ‌ها را از طریق مقایسه شدت‌های جذبی تخمین زد.

$$\frac{B}{B'} = \frac{I'}{I} = \frac{\mu'}{\mu}$$

چرخنده انعطاف پذیر

تأثیر ارتعاش (الاستیسیته) بر طیف چرخشی

وقتی پیوند الاستیک باشد (چرخنده انعطاف‌پذیر)

۱- مولکول می‌تواند دارای انرژی ارتعاشی شود و در نتیجه آن ثابت نیرو تغییر کرده و از آن‌جا که ثابت گریز از مرکز وابسته به ثابت نیرو است هرچه پیوند ضعیف‌تر باشد بیشتر تحت تأثیر نیروهای گریز از مرکز قرار می‌گیرد. پس مولکول در حین چرخش، ارتعاش خواهد داشت و مولکول با فرکانس اصلی معینی که بستگی به جرم‌ها و ثابت نیروی پیوند دارد کشیده و فشرده می‌شود.

۲- در نتیجه الاستیسیته کمیت‌های r و B در خلال ارتعاش تغییر می‌کنند و ممکن است در خلال یک چرخش چند صد ارتعاش صورت گیرد و فقط یک مقدار متوسط r در معادله تعریف کننده B ظاهر شود. (توجه شود که $B \propto \frac{1}{r^2}$ و بنابراین حتی اگر

حرکت مولکول‌ها هماهنگ ساده باشد متوسط $\frac{1}{r^2}$ با مقدار $\frac{1}{r_e^2}$ برابر نمی‌باشد. اغلب سه مقدار برای B و r تعریف می‌شود.

در فاصله تعادلی (r_e) ثابت چرخشی B_e ، در حالت ارتعاشی پایه با فاصله بین هسته‌ای r_0 ، ثابت چرخشی B_0 و اگر مولکول دارای انرژی ارتعاشی اضافه باشد (در حالت ارتعاشی بالاتر) کمیت‌های r_v و B_v تعریف می‌شود که v عدد کوانتوم ارتعاشی است.

طیف چرخنده‌های انعطاف‌پذیر

معادله شرودینگر، ترازهای انرژی چرخشی یک مولکول انعطاف‌پذیر را طبق رابطه زیر می‌دهد:

$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (\text{cm})^{-1} \quad (20)$$

در $J=0$ ترازهای انرژی چرخنده صلب و انعطاف‌پذیر هر دو یکسانند، اما در $J=1$ به بعد متفاوت می‌شوند، مثلاً اگر تراز انرژی چرخنده صلب در $2B$ بوده در چرخنده منعطف کمی کمتر می‌شود و در J بالاتر کاهش بیشتری مشاهده می‌شود، یعنی سطوح انرژی به هم نزدیک تر می‌شوند و فاصله خطوط طیفی کمتر می‌شود.

توجه شود که برای مولکول چرخنده منعطف قاعده انتخاب همان $\Delta J = \pm 1$ است

$$\varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad \text{cm}^{-1} \quad \text{چرخنده منعطف} \quad (21)$$

که در آن B ثابت چرخشی و ثابت D ، ثابت انحراف گریز از مرکز نامیده می‌شود. ارتباط D, B به صورت زیر است:

$$D = \frac{4B^3}{\bar{\omega}^2} \quad (22)$$

که در آن $\bar{\omega}$ فرکانس ارتعاشی پیوند است.

در چرخنده منعطف فاصله ترازها حتی ثابت چرخشی، B خطوط طیفی متفاوت با چرخنده صلب است. اگر فاصله خطوط طیفی در چرخنده صلب $2B$ بود، در چرخنده منعطف با زیاد شدن J این فاصله کمتر و کمتر می‌شود.

توجه: با داشتن مقدار D می‌توان مقدار J خطوط طیفی را تعیین کرد. به شرط آن‌که محل سه خط متوالی طیفی اندازه‌گیری شود مقادیر B و D و J را می‌توان محاسبه کرد.

با داشتن D می‌توان فرکانس ارتعاشی یک مولکول دو اتمی را به طور تقریبی به صورت مقابل به دست آورد.

با استفاده از فرکانس ارتعاشی فوق، ثابت نیرو می‌شود:

$$\bar{\omega}^2 = \frac{4B^3}{D}$$

$$K = 4\pi^2 C^2 \bar{\omega}^{-2} \mu$$

مولکول‌های چند اتمی خطی

همانند مولکول‌های دو اتمی $I_B = I_C$ و $I_A = 0$ است. معادله ترازهای انرژی نیز با آن‌ها یکسان است. در واقع بحث طیفی مولکول‌های دو اتمی در اینجا نیز به کار می‌رود، ولی اشاره به سه نکته زیر ضروری است:

- ۱- مقدار B برای مولکول چند اتمی کوچک‌تر و خطوط طیفی آن فشرده‌ترند.
- ۲- طبق معمول مولکول باید دارای ممان دو قطبی باشد تا بتواند طیف چرخشی داشته باشد. پس مولکول OCS فعال، ولی مولکول OCO در این ناحیه غیرفعال است. توجه شود که استخلاف ایزوتوپی منجر به وجود آمدن ممان دو قطبی در مولکول نمی‌شود.
- ۳- اغلب می‌توان با کمک گرفتن از استخلاف ایزوتوپی طول‌های پیوند مولکول‌ها را محاسبه کرد. مثلاً برای SCO :

$$I = m_O r_{CO}^2 + m_S r_{CS}^2 - \frac{(m_O r_{CO}^2 - m_S r_{CS}^2)^2}{M} \quad (23)$$

مولکول‌های خطی چه دو اتمی چه چند اتمی قاعده انتخاب E و یکسان دارند فقط ممان اینرسی، I ، آن‌ها متفاوت است. بنابراین با محاسبه فاصله خطوط در یک مولکول و ایزوتوپ آن می‌توان طول پیوندها را در دو مولکول محاسبه کرد.

مولکول‌های فرقره ای متقارن

دو عدد کوانتومی برای توصیف حرکت چرخشی مولکول لازم است. یکی عدد کوانتومی K مربوط به اندازه حرکت زاویه ای در حرکت حول محور فرقره (مثلاً حول پیوند $C-F$ در مولکول H_3CF) و دیگری J که معرف اندازه حرکت زاویه ای کل، برابر مجموع اندازه حرکت زاویه‌ای برای حرکت حول محور فرقره و حرکت حول محور و عمود بر آن است.

همان‌طور که گفتیم برای مولکول‌های فرقره ای متقارن ($I_B = I_C \neq I_A$) باید معادله شرودینگر را نوشته و ترازهای انرژی را برای آن‌ها تعیین کنیم.

البته برای حالت صلب مقادیر زیر به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{J,K} &= BJ(J+1) + (A-B)K^2 & \text{cm}^{-1} \\ J &= 0, 1, 2, \dots & K = -J, J+1, \dots, +J \end{aligned} \quad (24)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_B c} \quad A = \frac{h}{8\pi^2 I_A c} \quad (25)$$

با توجه به قاعده انتخاب $\Delta J = \pm 1$ و $\Delta K = 0$ ، فرکانس طیف به صورت رابطه زیر خواهد بود.

$$\nu_{J,K} = 2B(J+1) \quad \text{cm}^{-1} \quad (26)$$

یعنی اگر در انتقال چرخشی عدد کوانتومی J تغییر کند عدد کوانتومی K نباید تغییر کند، یعنی فاصله خطوط باز هم $2B$ است (اما مقدار B در مولکول‌های فرقره‌ای متقارن با B مولکول‌های خطی متفاوت است).

اما اگر مولکول چند اتمی فرقره ای متقارن انعطاف پذیر باشد معادله متفاوت می‌شود و به صورت زیر است:

$$\mathcal{E}_{J,K} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 - D_K K^4 \quad \text{cm}^{-1} \quad (27)$$

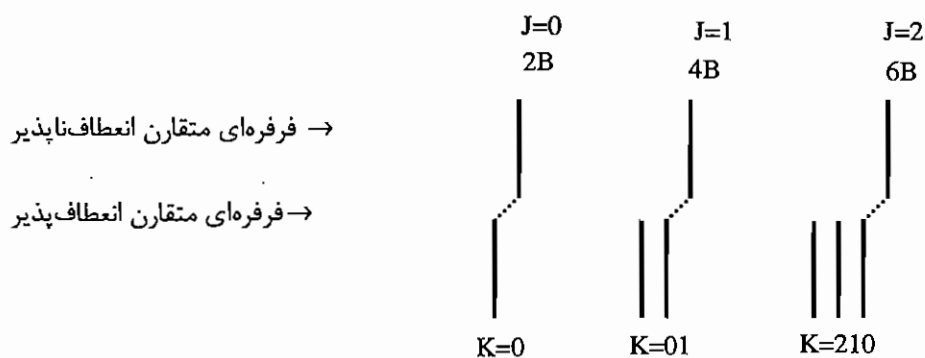
با توجه به معادله بالا اگر بخواهیم فاصله 2 تراز را به دست آوریم:

$$\mathcal{E}_{J+1,K} - \mathcal{E}_{J,K} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}K^2(J+1) \quad (28)$$

نتیجه: همان‌طور که مشاهده می‌شود فاصله ترازها، ΔE ، در مولکول‌های فرقره‌ای متقارن انعطاف‌پذیر به عدد کوانتومی K نیز وابسته شده و علاوه بر آن هر یک از خطوط طیفی به تعداد $K+1$ خط طیفی شکافته می‌شود.

در مولکول انعطاف‌ناپذیر عدد کوانتومی $J=0$ مقدار انرژی $2B$ را داده، ولی در مولکول انعطاف‌پذیر چون K مقدار صفر دارد. مقدار انرژی برابر $2B - 4DJ$ بوده و بنابراین در انرژی‌های کمتر ظاهر می‌شود.

مثال: اگر در یک مولکول فرفره‌ای متقارن انعطاف‌ناپذیر سه خط فرضی در مکان‌های $2B$, $4B$ و $6B$ ظاهر شود اگر همان مولکول انعطاف‌پذیر باشد خطوط طیفی چگونه ظاهر می‌شوند؟
برای خط $4B$ چرخنده صلب که از $J=1$ به دست آمده، در حالت انعطاف پذیر $K=0, 1, -1$ می‌شود، پس $K = \pm 1$ یک خط و $K=0$ یک خط و در مجموع دو خط طیفی می‌دهد. یعنی خط $4B$ به دو خط شکافته می‌شود. برای $J=2$ خط طیفی به سه خط شکسته می‌شود.



شکل ۶-۱۴

خلاصه: از آنجا که به ازای هر مقدار J مقدار $2J+1$ برای K وجود دارد ملاحظه می‌گردد که هر خط طیفی یا J معین، دارای $2J+1$ مولفه است. اما از آنجا که عدد کوانتومی چرخشی محوری به صورت K^2 در معادله انرژی ظاهر شده (معادله ۲۸) اگر $K=0$ باشد چندگانگی ترازها برابر یک و در صورتی که $K \neq 0$ باشد، چندگانگی برابر دو است.

مولکول‌های فرفره‌ای کرووی (CH_4)

در این مولکول‌ها $\mu=0$ است و درحین چرخش μ تغییر نمی‌کند. اگرچه حل معادله شرودینگر مقادیر ویژه انرژی را به صورت زیر می‌دهد:

$$\epsilon_J = BJ(J+1)$$

(۲۹)

نتیجه: بنابراین مولکول‌های فرفره‌ای کرووی طیف چرخشی خالص ندارند.

مولکول‌های نامتقارن

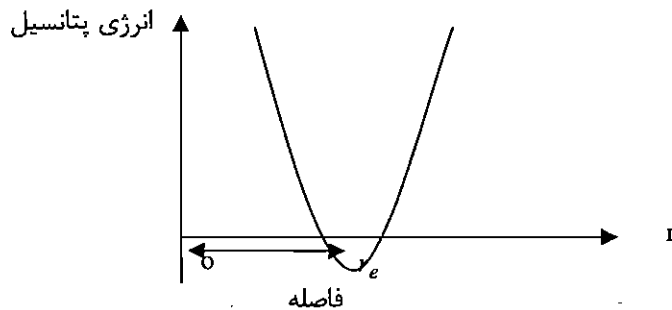
برای این مولکول‌ها با تعیین مقادیر نسبی ممان‌های اینرسی اصلی (همان‌طور که گفته شد هر سه ممان اینرسی متفاوت می‌باشند) مولکول به عنوان حد واسطی از دو مولکول فرفره‌ای متقارن دیسکی و دوکی در نظر گرفته و طیف مولکول استخراج می‌شود. با توجه به پیچیدگی‌های ترازهای انرژی چرخشی و طیف‌ها، در حقیقت هیچ‌گونه عبارت تحلیلی مشابه با معادلات قبل برای این مولکول‌ها به دست نیامده است.

طیف سنجی زیر قرمز (IR)

مولکول دواتمی مرتعش

حرکت کشیده و فشرده شدن پیوند را می‌توان به رفتار یک فنر تشبیه نمود و حتی همانند آن می‌توان فرض کرد که از قانون هوک $f = -k(r - r_{eq}) = -kx$ که در آن f نیروی بازگرداننده، k ثابت نیرو و r فاصله بین هسته ای می‌باشد بعیت می‌کند. این مدل ارتعاش برای مولکول دو اتمی مدل نوسانگر هماهنگ ساده است. البته این مدل واقعی نبوده و در یک مولکول واقعی زمانی که x از یک مقدار حدی بیشتر شود تفکیک صورت می‌گیرد.

اگر ابتدا فرض کنیم مولکول (مثل مولکول HCl) به صورت هماهنگ نوسان می‌کند که پتانسیل آن به صورت $V = \frac{1}{2}kx^2$ است بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در فاصله تعادلی حداقل انرژی را داریم، چون در وضعیت تعادل $x = 0$ و $V = 0$ است. در غیر آن حالت به ازای x های منفی یا مثبت انرژی پتانسیل بیشتر می‌شود.



۷-۱۴. منحنی تغییرات انرژی بر حسب کشیده و فشرده شدن فنری که از قانون هوک پیروی می‌کند.

نوسانگر هماهنگ ساده

انرژی ارتعاشی نیز همانند سایر انرژی‌های مولکولی کوانتایی بوده و انرژی‌های ارتعاشی مجاز یک نوسانگر هماهنگ از حل معادله شرودینگر (با پتانسیل $V = \frac{1}{2}kx^2$) به دست می‌آید که مطابق زیر است.

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (30)$$

$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\omega}_{osc} \text{ cm}^{-1}$$

که در آن V عدد کوانتومی ارتعاشی است.

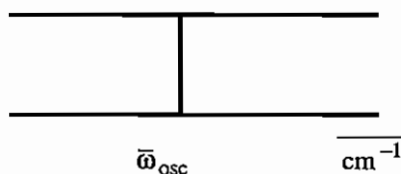
توجه: نوسانگر هماهنگ یک مدل واقعی نیست اگرچه قاعده انتخاب در نوسانگر هماهنگ ساده به صورت $\Delta v = \pm 1$ است.

$$E_{v+1} - E_v = h\nu \quad (31)$$

$$\epsilon_{v+1} - \epsilon_v = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\nu}{c} = \bar{\omega}_{osc} \quad (32)$$

$$\bar{\omega}_{osc} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{cm}^{-1} \quad (33)$$

پس در نوسانگر هماهنگ ساده فاصله ترازها ثابت و برابر $h\nu$ است. بنابراین انتقالات انرژی تمام خطوط در $h\nu$ و به عبارت دیگر در فرکانس $\bar{\omega}_{osc}$ ظاهر می‌شود.



نوسانگر ناهماهنگ

مولکول‌های واقعی کاملاً از قوانین حرکت هماهنگ ساده پیروی نمی‌کنند. برای مثال اگر پیوند بین اتم‌ها زیاد کشیده شود سرانجام شکسته و تفکیک می‌شود. یک رابطه کاملاً تجربی که با تقریب خوبی نمایشگر منحنی انرژی مولکول دو اتمی ناهماهنگ است توسط مورس به صورت زیر معرفی شده است.

$$E = D_{eq} \left[1 - \exp\left\{a(r_{eq} - r)\right\}\right]^2 \quad (34)$$

که در آن a برای هر نوع مولکول مقداری ثابت و D_{eq} انرژی تفکیک مولکول است. در این حالت حل معادله شرودینگر نتیجه می‌دهد:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - v_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (35)$$

اگر \mathcal{E} (بر حسب cm^{-1}) را به دست آوریم، یعنی طرفین رابطه به دست آمده را بر hc تقسیم کنیم خواهیم داشت:

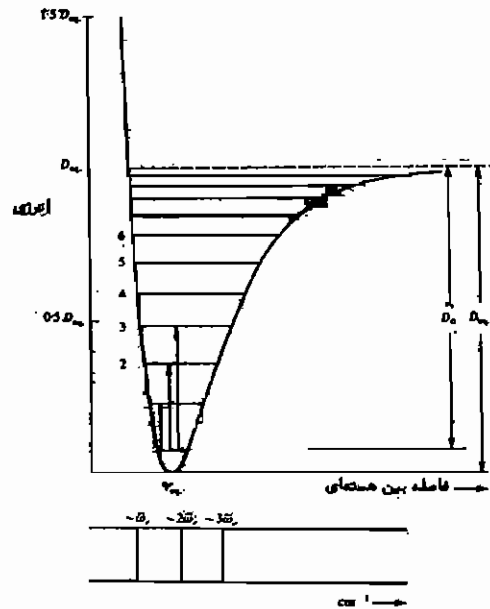
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e - \bar{\omega}_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 = \bar{\omega}_e \left(V + \frac{1}{2}\right) \left\{ 1 - \chi_e \left(V + \frac{1}{2}\right) \right\} \quad (36)$$

یعنی فاصله ترازهای نوسانگر ناهماهنگ نسبت به نوسانگر هماهنگ کوچک‌تر است. هر چه V بیشتر باشد افت بیشتر است، یعنی هر چه به تراز بالاتر (V بزرگ‌تر) می‌رویم، ترازها به هم نزدیک‌تر می‌شوند. اگر \mathcal{E}_v را با ترازهای انرژی نوسانگر هماهنگ مقایسه کنیم می‌توان گفت نوسانگر ناهماهنگ مانند یک نوسانگر هماهنگ عمل می‌کند جز آن‌که فرکانس نوسانش تدریجاً به صورت زیر با افزایش V کاهش می‌یابد.

$$\bar{\omega}_{osc} = \bar{\omega}_e \left\{ 1 - \chi_e \left(V + \frac{1}{2}\right) \right\}$$

محاسبه نشان می‌دهد که در نوسانگر ناهماهنگ قاعده انتخاب به شکل $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ است.

$\Delta v = 0$ به چرخش خالص مربوط است، یعنی در یک تراز ارتعاشی انتقال بین ترازهای چرخشی انجام می‌شود.



۱۴- ترازهای مجاز ارتعاشی و بعضی جهش‌های بین آن‌ها برای یک مولکول دو اتمی که نوساناتش ناهماهنگ است.

ΔE برای انتقال از تراز 0 به ترازهای 1 و 2 و 3 در نوسانگر ناهماهنگ به صورت زیر است. جهش از تراز صفر به تراز یک را جهش اصلی گویند.

$$\Delta E = \varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} = \bar{\omega}_e (1 - 2\chi_e)$$

جهش از تراز صفر به تراز 2 را اولین اورتون گویند.

$$\Delta E = \varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=0} = 2\bar{\omega}_e (1 - 3\chi_e) \quad (37)$$

جهش از تراز صفر به تراز 3 را دومین اورتون گویند.

$$\Delta E = \varepsilon_{v=3} - \varepsilon_{v=0} = 3\bar{\omega}_e (1 - 4\chi_e)$$

جهش از تراز 1 به تراز 2 را نوار داغ (Hot band) گویند.

$$\Delta E_{Hot} = \varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=1} = \bar{\omega}_e (1 - 4\chi_e) \quad (38)$$

طبق قاعده انتخاب همه این انتقال‌ها مجاز است. جمعیت تراز صفر نسبت به یک خیلی زیاد است، یعنی بیشتر مولکول‌ها در حالت پایه ارتعاشی هستند، پس جهش‌هایی که از صفر شروع می‌شوند شدت بیشتری دارند. یعنی شدت جهش اصلی و اورتون از نوار داغ (Hot band) بیشتر است و شدت جهش اصلی از جهش اورتون بیشتر است چون هرچه ΔE بیشتر شود احتمال جهش کمتر است. در دماهای معمولی جمعیت تراز یک خیلی کم و شدت Hot band کم است، مگر این‌که دما بالا باشد. در آن صورت با افزایش جمعیت تراز 1 شدت نوار داغ افزایش می‌یابد. در درجه حرارت اتاق از روی توزیع بولتزمن جمعیت تراز $v=1$ تقریباً 0.01 جمعیت تراز پایه است.

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp \left\{ \frac{-(E_{v=1} - E_{v=0})}{kT} \right\} = 0.008 \Rightarrow \%0.8 \quad (39)$$

مولکول دو اتمی مرتعش چرخنده

تقریب بورن - اوپنهايمر

با توجه به اختلاف زیاد بين فاصله ترازهای انرژی ارتعاشی (از مرتبه 1000 cm^{-1}) و فاصله ترازهای انرژی چرخشی (از مرتبه 1)، در این تقریب انرژی چرخشی و انرژی ارتعاشی سیستم به صورت کاملاً مستقل و برابر حاصل جمع انرژی ارتعاشی و انرژی چرخش نوشته می‌شود. این روش جدا کردن حرکات مولکولی (که حرکت الکترونی را نیز شامل می‌شود) تقریب بورن اوپنهايمر نامیده می‌شود.

$$E_{tot} = E_{rot} + E_{vib} \quad (40)$$

برطبق این تقریب می‌توان جمع پذیری انرژی ارتعاشی و انرژی چرخشی را داشت.

اگر چرخنده صلب باشد و نوسانگر ناهماهنگ باشد:

$$E_{tot} = BJ(J+1) + (v + \frac{1}{2})\bar{\omega}_e - \bar{\omega}_e x_e (v + \frac{1}{2})^2 \quad (41)$$

قاعده انتخاب

در چرخش خالص $\Delta J = -1$ نثر است، $\Delta J = +1$ جذب است، ولی در چرخش به همراه تغییر حالت ارتعاشی هر دو قاعده $\Delta J = \pm 1$ می‌توانند معرف جذب باشند، بنابراین قاعده انتخاب عبارت است از:

$$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \dots \quad \Delta J = \pm 1$$

یعنی قاعده انتخاب برای حرکات جمعی ارتعاشی و چرخشی برابر و همانند قواعد انتخاب برای حرکات جداگانه است.

انتقالات ارتعاش به تنهایی امکان پذیر نیست، یعنی درحین جهش ارتعاشی انتقالات چرخشی هم اتفاق می‌افتد. دقت شود که به جز در موارد خیلی نادر نمی‌توان $\Delta J = 0$ را داشت. بنابراین مکان خطوط طیفی با در نظر گرفتن تقریب بورن - اوپنهايمر عبارت است از:

$$\Delta E_{J,v} = E_{J',v=1} - E_{J'',v=0} = \bar{\omega}_0 + B(J' - J'')(J' + J'' + 1) \quad (42)$$

$$\bar{\omega}_0 = \bar{\omega}_e (1 - 2x_e) \quad (43)$$

این رابطه با فرض مشابه بودن B در دو حالت ارتعاشی (حالت صلب و نوسانگر ناهماهنگ) است. این همان تقریب بورن - اوپنهايمر است که اجازه می‌دهد B در دو حالت ارتعاشی، یکسان فرض شود. توجه شود که همیشه تراز پایین را با J'' و تراز بالایی را با J' مشخص می‌کنیم.

حال می‌توان نوشت:

$$\Delta E_{J,v} = \bar{\omega}_0 + 2Bm \text{ cm}^{-1} \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots$$

مقادیر مثبت m با $\Delta J = +1$ مطابقت دارد و مقادیر منفی m با $\Delta J = -1$ تطبیق می‌نماید. دقت شود m نمی‌تواند صفر باشد. فرکانس $\bar{\omega}_0$ را معمولاً مبدا نوار یا مرکز نوار می‌نامند.

پس طیف شامل یک سری خطوط متساوی الفاصله در دو طرف مبدا نوار ($\bar{\omega}_0$) می‌باشد. خطوطی که فرکانس آن‌ها کمتر از $\bar{\omega}_0$ باشد ($\Delta J = -1$) به شاخه p موسوم‌اند. همین‌طور خطوطی که فرکانس آن‌ها بزرگ‌تر از $\bar{\omega}_0$ است ($\Delta J = +1$) به شاخه R موسوم‌اند. به طور کلی نام‌گذاری خطوط برای مقادیر مختلف ΔJ به شکل زیر است.

$$\Delta J = \begin{matrix} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ O & P & Q & R & S \end{matrix}$$

طیف چرخشی ارتعاش مولکول CO در شکل (۹-۱۴) نشان می‌دهد که برای مولکول‌های دو اتمی، طیف شامل خطوط P و R بوده و هیچ خط طیفی در مرکز نوار مشاهده نمی‌شود.

نقض تقریب بورن - اوپنهاইمر

وقتی از یک v'' به v' بالاتر می‌رویم نوسانات پر دامنه می‌شوند، یعنی نمودار سهمی انرژی پتانسیل باز می‌شود و B متفاوت می‌شود چون فاصله بین اتمی، r و در نتیجه ممان اینرسی تغییر می‌کند.

در شکل (۹-۱۴) اگر $B_1 < B_0$ ، در سمت راست مرکز نوار، $\bar{\omega}_0$ ، خطوط ریز چرخشی با افزایش J به هم نزدیک‌تر می‌شوند و در سمت چپ آن از هم دورتر می‌شوند.

ماکزیمم، در سمت راست و سمت چپ مرکز نوار، $\bar{\omega}_0$ ، مربوط است به جهشی که از J_{\max} ، یعنی ترازوی که ماکزیمم جمعیت را دارد، انجام می‌شود.

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (44) \quad B \text{ برای هر حالت نوسانی:}$$

می‌بینیم که با تغییر v ، ثابت B تغییر می‌کند این تغییر به نوعی نقض تقریب بورن-اوپنهاইمر است.

طبق این تقریب:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad \Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{rot}} \quad (45)$$

حرکت هسته‌ها نسبت به الکترون‌ها آنقدر کند است که می‌توان توابع موج آن‌ها را از یکدیگر تفکیک و به صورت حاصل ضرب تابع موج هر یک از آن‌ها نوشت، این مفهوم تقریب بورن-اوپنهاইمر است. اما می‌بینیم B با تغییر v ، تغییر می‌کند یعنی ارتعاش و چرخش روی هم اثر گذاشته‌اند و این تقریب کمی نقض شده است.

متوسط r_{eq} با متوسط r_{eq}^2 یکسان نیست. چون فاصله تعادلی در دو تراز $v=0$ و $v=1$ متفاوت است، پس $\langle r_{eq}^2 \rangle$ برای $v=1$ و $v=0$ متفاوت است.

اما در واقعیت B برای دو تراز $v=0$ و $v=1$ متفاوت است و اگر تفاوت‌ها را وارد کنیم نتیجه متفاوت خواهیم داشت.

$$\Delta E = \bar{\omega}_0 + B_1 J'(J'+1) - B_0 J''(J''+1) \quad \text{و} \quad \Delta J = \pm 1 \quad \text{قاعده انتخاب:} \quad (46)$$

B_0 مربوط به ثابت چرخشی در تراز $v=0$ و B_1 مربوط به ثابت چرخشی در تراز $v=1$ است.

به طور فرض برای $\Delta J = +1$ داریم $J' = J'' + 1$ ، اگر این را در معادله جایگزین کنیم خواهیم داشت:

$$\Delta E = \bar{v}_R = \bar{\omega}_0 + (B_1 + B_0)(J''+1) + (B_1 - B_0)(J''+1)^2 \quad J''=0,1,2,\dots \quad (46)$$

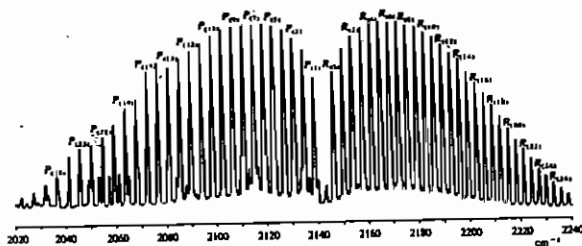
برای $\Delta J = -1$ ، $J' = J'' - 1$ و $J'' = J' + 1$ به دست می‌آید.

$$\Delta E = \bar{v}_R = \bar{\omega}_0 - (B_1 + B_0)(J'+1) + (B_1 - B_0)(J'+1)^2 \quad J'=0,1,2,\dots \quad (47)$$

در حالت طیف ارتعاشی خالص، یک پیک در محل $\bar{\omega}_0$ به ازای $\Delta v = \pm 1$ داشتیم، ولی حالا یک سری خطوط در سمت راست $\bar{\omega}_0$ و در انرژی بالاتر ظاهر می‌شود (چون جمله‌های بعدی به رابطه اضافه می‌شوند) و به علت ΔE دوم، یک سری خطوط در سمت چپ $\bar{\omega}_0$ ظاهر می‌شود (چون جمله‌های بعدی از رابطه کم می‌شوند) و کم کم خطوط به هم نزدیک می‌شوند، چون اهمیت جمله سوم بیشتر می‌شود.

پس تنها جایی که در طیف ارتعاشی چرخشی پیک نداریم، در انرژی $\bar{\omega}_0$ است.

از آنجا که $B_1 < B_0$ است، جمله آخر در معادلات (۴۶) و (۴۷) همیشه منفی بوده و اثرش روی طیف مولکول دو اتمی این است که با افزایش عدد کوانتومی ترازوی که انتقال صورت می‌گیرد در شاخه R خطوط متراکم‌تر و در شاخه P خطوط بازتر می‌شوند.



۱۴-۹ IR (نوسان و چرخش باهم) به صورت شکل کلی فوق در می‌آیند.

دو رابطه (۴۷) و (۴۸) را می‌توان با تعریف m به یک شکل واحد معرفی کرد.

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\omega} + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2 \quad \text{cm}^{-1} \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (49)$$

که در آن مقادیر منفی m مربوط به شاخه P و مقادیر مثبت مربوط به R می‌شود.

ارتعاشات مولکول‌های چند اتمی

در یک مولکول خطی دو اتمی شش درجه آزادی داریم، سه تا انتقالی، دو تا چرخشی و یک درجه آزادی باقی می‌ماند که مربوط به ارتعاش است، پس در مولکول‌های خطی دو اتمی یک درجه آزادی ارتعاشی، یعنی یک فرکانس $\bar{\omega}_0$ وجود دارد. مولکول دو اتمی یک نوار اصلی (با شدت زیاد)، یک نوار ضعیف، که همان اورتون اول است و یک نوار دیگر با شدت ضعیف‌تر که همان اورتون دوم است از خود نشان می‌دهد و در صورتی که دما بالا نباشد یک نوار خیلی ضعیف به نام نوار داغ خواهد داشت.

اما در مولکول‌های چند اتمی مساله پیچیده‌تر بوده و لازم است به نکات زیر توجه شود.

۱- تعداد ارتعاشات اصلی و تقارن آن‌ها

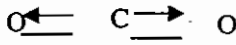
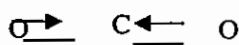
۲- امکان وجود نوارهای فرعی و ترکیبی

۳- و در انتها اثر چرخش بر روی طیف ارتعاشی

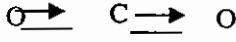
حال مولکول H_2O و CO_2 را در نظر می‌گیریم. این دو مولکول دارای ۹ درجه آزادی می‌باشند.

برای CO_2 ، چهار حالت ارتعاشی اصلی ($3N - 5 = 9 - 5 = 4$) و برای H_2O ، سه مد ارتعاشی اصلی ($3N - 6 = 9 - 6 = 3$) وجود دارد.

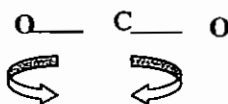
مدهای نرمال ارتعاشی CO_2



(۱) مد کششی متقارن:



(۲) مد کششی نامتقارن:



(۳) مد خمشی خارج از صفحه و داخل صفحه که دژنره هستند:

در حالت کششی متقارن، ممان دوقطبی μ تغییر نمی‌کند، پس در طیف IR فعال نیست. اما در ارتعاشات دیگر μ تغییر کرده و در طیف IR فعال می‌باشد. توجه شود که در کشش نامتقارن، ممان دوقطبی در راستای محور اصلی مولکول تغییر می‌کند (با علامت \parallel) و در دو خمش دژنره، ممان دوقطبی در راستای عمود بر محور اصلی مولکول تغییر می‌کند و با علامت \perp معرفی می‌کنیم.

پس، از چهار ارتعاش اصلی مولکول CO_2 دو تا دژنره است و یک مد ارتعاشی متقارن بوده و بنابراین فعال نمی‌باشند. پس دو فرکانس ارتعاشی یا دو $\bar{\omega}_0$ برای CO_2 در طیف IR داریم.

برای H_2O که سه فرکانس ارتعاشی اصلی دارد، هر سه در طیف IR فعال است (کشش متقارن، کشش نامتقارن و خمش). اگر محدودیت هماهنگ ساده از حرکت ارتعاشی برداشته شود، همانند حالت‌های دو اتمی امکان این که اولین و دومین و فرکانس فرعی در فرکانس‌های $3\nu_1$ $2\nu_1$ و ظاهر شوند وجود خواهد داشت. شدت با بالا رفتن مرتبه فرعی سریعاً کاهش می‌یابد به علاوه در غیاب این محدودیت‌ها قواعد انتخاب وجود نوارهای ترکیبی $(\nu_1 + \nu_2)$ و تفاضلی $(\nu_1 - \nu_2)$ را مجاز می‌سازد.

رزونانس فرمی

فرکانس ارتعاشات خمشی معمولاً زیر 1000 cm^{-1} هستند مثلاً فرکانس خمشی CO_2 در 667 cm^{-1} می‌باشد و ارتعاش کششی در بالای 1000 و در فرکانس 1330 cm^{-1} است. پیک ترکیبی $2\nu_1$ خمشی CO_2 در 1334 می‌افتد. انتظار داشتیم در 1330 پیک شدید ناشی از ارتعاش نامتقارن و پیک ضعیف ترکیبی خمشی را داشته باشیم. اما می‌بینیم ارتعاش ترکیبی از ارتعاش کششی شدت گرفته و ارتعاش نامتقارن ضعیف شده و کمی انرژی آن‌ها جابه‌جا می‌شود یعنی به جای این که یک پیک در 1330 بگیریم در انرژی‌های کمتر و بیشتر از 1330 (1285 و 1385) دو پیک با شدت برابر می‌گیریم. این فرآیند مولکولی را رزونانس فرمی می‌گویند.

تأثیر چرخش بر طیف‌های ارتعاشی مولکولهای چند اتمی

رابطه ای که در بالا ذکر شد برای طیف ارتعاشی است از طرفی انتقالات چرخشی هم می‌توانند به طور هم‌زمان در جهش ارتعاشی اتفاق بیفتند، پس جمله $BJ(J+1)$ در مورد مولکول‌های چند اتمی خطی به این انرژی اضافه می‌شود و رابطه تبدیل می‌شود به:

$$E = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}_i + B_0 J(J+1) \quad (50)$$

$$\Delta E = \bar{\omega}_i + B_1 J'(J'+1) - B_0 J''(J''+1) \quad (51)$$

برای جهش‌های ارتعاشی - چرخشی مولکول‌های چند اتمی، قواعد انتخاب به طور تعجب آوری به نوع ارتعاش، یعنی ارتعاشات موازی و عمودی بستگی دارند. همین‌طور این قواعد به شکل مولکول نیز بستگی دارند.

در مولکولی مانند NH_3 یک کشش متقارن خواهیم داشت که در آن H ها با هم دور و یا نزدیک می‌شوند که μ در جهت محور C_3 مولکول تغییر میکند (ارتعاش موازی). همان‌طور که گفتیم:

ارتعاشات موازی: ارتعاشاتی که در آن‌ها ممان دوقطبی مولکول μ ، در جهت محور مولکول تغییر می‌کند.

ارتعاشات عمودی: ارتعاشاتی که در آن‌ها ممان دوقطبی مولکول، μ ، در جهت عمود بر محور مولکول تغییر می‌کند.

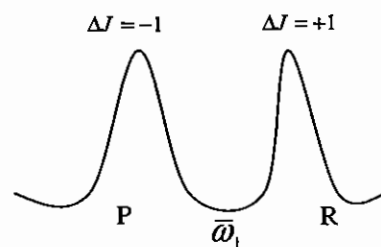
طیف مولکولهای چند اتمی خطی

مولکول‌های چند اتمی خطی دارای دو دسته ارتعاش می‌باشند:

- ۱- ارتعاشات موازی: همانند مولکول‌های دو اتمی می‌باشند یعنی $\Delta J = \pm 1$ و الگوی طیف، PR است. شکل (۱۴-۱۰)
- ۲- ارتعاشات عمودی: به غیر از قواعد انتخاب مولکول‌های دو اتمی ($\Delta J = \pm 1$) قاعده $\Delta J = 0$ هم مجاز می‌باشد. پس الگوی نوارها PQR است. به علت $\Delta J = 0$ ، یک پیک هم روی $\bar{\omega}_0$ می‌گیریم:



شکل ۱۱-۱۴



شکل ۱۰-۱۴

در نتیجه خواهیم دید که فقط در مولکول‌های چند اتمی خطی است که الگوی PR مشاهده می‌شود و در دیگر مولکول‌های چند اتمی این الگوریتم را نخواهیم داشت.

اثر اسپین هسته، برای مولکول‌های دارای مرکز تقارن مثل CO_2 و C_2H_2 توضیح داده می‌شود. به علت اثر اسپین هسته خطوط یکی درمیان تحت تاثیر قرار می‌گیرند و شدت آن‌ها تغییر می‌کند یعنی شدت خطوط موجود در P و R به صورت یک در میان، کم و زیاد می‌شود. حتی گاهی یک خط یک در میان حذف می‌شوند. برای اثبات حذف این خطوط، می‌توان در مولکول دو ایزوتوپ مختلف به کار برد، در این حالت اثر اسپین از بین می‌رود و خطوط مانند قبل می‌شوند این اثر را اثر اسپین هسته گویند. خلاصه: تاثیر اسپین هسته بر روی طیف، کم شدن متناوب شدت برخی خطوط طیفی است.

مولکول‌های فرفره ای متقارن

به پیروی از تقریب بورن - اوپنهاইمر ترازهای انرژی چرخشی - ارتعاشی این نوع مولکول‌ها برابر مجموع انرژی ارتعاشی و چرخشی است.

$$\epsilon_{J,v} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi_e \bar{\omega}_e + B J(J+1) + (A-B) K^2 \quad \text{cm}^{-1}$$

۱- ارتعاشات موازی: برای این ارتعاشات قاعده انتخاب:

$$\Delta v = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta K = 0$$

یعنی الگوی PQR در طیف مشاهده می‌شود.

۲- ارتعاشات عمودی: برای این ارتعاشات قاعده انتخاب:

$$\Delta v = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad \Delta K = \pm 1$$

به صورت پیچیده می‌دهد (به ازای Kهای مختلف) شاخه Q نیز پیچیده خواهد شد.

طیف سنجی رامان

در یک برخورد الاستیک، انرژی و اندازه حرکت فوتون بدون این که صرف افزایش و یا کاهش حالت‌های درونی هر یک از مولکول‌ها شود بدون تغییر انرژی منحرف می‌شود و برعکس در برخورد غیر الاستیک انرژی فوتون صرف تغییر حالت‌های درونی مولکول می‌شود.

پراکندگی ریلی: اگر فرکانس ν_1 به سیستم مولکولی تابانده شود و در نشر تابش انرژی پراکنده شده عمدتاً همان فرکانس ν_1 باشد، این پدیده را پراکندگی ریلی گویند (مانند حالت الاستیک).

پراکندگی رامان: اما در پراکندگی رامان علاوه بر فرکانس تابش اولیه، فرکانس‌های مجزا و معین که دارای فرکانس بالاتر و پایین‌تر از فرکانس تابش اولیه می‌باشد نیز دیده می‌شود همین فرکانس‌ها است که به آن پراکندگی رامان می‌گویند. اگر مولکول با جذب انرژی از تابش باعث کوچک‌تر شدن فرکانس نور نشر شده شود به آن تابش استوکس و برعکس، اگر مولکول با افزایش انرژی نور نشر شده به حالت‌های پایین‌تر برود به آن تابش آنتی استوکس گویند.

خلاصه: اگر فرکانس منتشر شده با ν تابانده شده اولیه متفاوت باشد، این را پراکندگی رامان گویند و در این‌جا حالت‌های درونی مولکول تغییر میکنند.

اساس فعالیت یک مولکول در طیف سنجی رامان تغییر قطبش پذیری مولکول است، یعنی مولکولی در رامان فعال است که قطبش پذیری آن در برهم‌کنش با میدان الکتریکی نور تابیده شده، تغییر کند.

فرض کنیم مولکول H_2 را داریم، (ممان دو قطبی آن صفر ($\mu = 0$) و در ریز موج و IR فعال نیست).

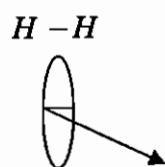
قطبش پذیری، یعنی این که مولکول H_2 تحت اثر میدان الکتریکی قطبی شود و قسمتی از مولکول دارای بار جزئی منفی و قسمتی دیگر دارای بار جزئی مثبت شود. در اثر تابش نوری با فرکانس ν یک میدان الکتریکی ایجاد می‌شود (یعنی تابشی با فرکانس ν یک

میدان ایجاد می‌کند). این میدان می‌تواند مولکول را قطبی کند و مولکول H_2 به صورت $\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{H}$ قطبی شود.

جدا شدن مراکز بار باعث القاء یک ممان دو قطبی الکتریکی در مولکول شده و مولکول را اصطلاحاً قطبی شده (یا قطبیده) می‌نامند. اندازه دوقطبی القایی (μ) بستگی به بزرگی میدان به کار رفته، E ، و میزان تغییر شکل پذیری مولکول دارد.

توجه شود در این مولکول در راستای محور پیوند، قطبش پذیری ساده‌تر است. اگرچه در جهت عمودی نیز قطبش پذیری وجود دارد اما در جهت عمودی قطبش پذیری سخت‌تر است، به اصطلاح این مولکول غیر ایزوتروپیک است.

اغلب قطبش پذیری را با بیضی قطبش پذیری نشان می‌دهند. جهتی که قطر بزرگ بیضی است، قطبش پذیری سخت‌تر و برعکس جهتی که قطر کوچک بیضی قرار دارد، قطبش پذیری راحت‌تر است.



۱۴-۱۲. در جهت قطر کمتر قطبش پذیری راحت‌تر است.

در رامان در صورت تغییر قطبش پذیری، طیف رامان مشاهده می‌شود.

بنابراین با چرخش H_2 جهت بیضی عوض می‌شود، پس با چرخش H_2 جهت بیضی قطبش پذیری تغییر می‌کند و در رامان فعال است. برای این که یک ارتعاش در رامان فعال باشد باید سبب تغییر در یکی از مولفه‌های قطبش پذیری مولکول شود، به طوری که تغییر در اندازه یا جهت بیضی قطبش پذیری صورت گیرد.

طیف چرخشی محض رامان

مولکول‌های خطی

قبلاً ترازهای انرژی چرخشی معرفی شد، توجه شود که قاعده انتخاب برای طیف‌سنجی رامان متفاوت است. جهش میان این ترازها از قاعده انتخاب $\Delta J=0, \pm 2$ پیروی می‌کند که $\Delta J=0$ مربوط به پراکندگی ریلی است، پس:

$$\varepsilon_r = BJ(J+1) \quad \Delta J = \pm 2 \quad (53)$$

$$\Delta \varepsilon = B(4J+6)cm^{-1} \quad J=0,1,2,\dots \quad (54)$$

بنابراین در رامان اولین خط طیفی در $6B$ و بقیه خطوط $4B$ با هم فاصله دارند.

توجه شود که قاعده انتخاب $\Delta J=0$ مربوط به پراکندگی ریلی است، که در رامان بی‌اهمیت است.

اغلب نوری که به مولکول می‌خورد به همان صورت پراکنده می‌شود، یعنی عمده پراکندگی ریلی است. درصد بسیار کمی از مولکول‌ها در پراکندگی رامان شرکت می‌کنند و تشخیص این طیف دقت زیادی می‌خواهد.

اگر نوری با فرکانس تحریک ν_{ext} تابانیده شود برحسب انرژی جذب یا نشر شده توسط مولکول، فرکانس تحریک کم یا زیاد می‌شود با توجه به این که شدت نشر ν_{ex} بیشتر از شدت نشر مربوط به پراکندگی رامان است می‌توان گفت که بیشتر مولکول‌ها همان ν_{ex} را نشر می‌کنند (یعنی بیشتر مولکول‌ها پراکندگی ریلی دارند) و شدت ν_{ex} زیاد است و درصد کمی پراکندگی رامان دارند که فرکانس تابش آن به صورت زیر خواهد بود:

$$\nu_s = \bar{\nu}_{ex} \pm B(4J+6) \quad (55)$$

که علامت مثبت به خطوط آنتی استوکس و منفی به خطوط استوکس اشاره می‌کند. اگرچه به علت پراکندگی جمعیت در تمامی خطوط چرخشی، احتمال جهش استوکس و آنتی استوکس یکسان است، ولی اغلب چون مولکول‌ها تمایل به جذب انرژی از تابش دارند خطوط استوکس کمی قوی‌تر است.

در رابطه (55) علامت (+) مربوط به خطوط آنتی استوکس و علامت (-) مربوط به خطوط استوکس است.

مولکول‌های فرفره‌ای متقارن

در این مولکول‌ها نیز در صورت تغییر قطبش‌پذیری مولکول، طیف چرخشی مشاهده می‌شود. مولکولی نظیر $CHCl_3$ فقط در چرخش سر به سر، قطبش‌پذیری آن تغییر می‌کند، ولی چرخش حول محور فرفره قطبش‌پذیری مولکول را تغییر نمی‌دهد. در این مولکول‌ها طیف رامان به همان شکل مولکول‌های دو اتمی بوده، ولی با توجه به این که قاعده انتخاب $\Delta J=0$ و $\Delta J=\pm 1, \pm 2$ می‌باشد علاوه بر خطوط شاخه S خطوط شاخه R نیز مشاهده می‌شوند که این موضوع عامل پیچیده تر شدن طیف می‌باشد.

مولکول‌های فرفره‌ای کروی و نامتقارن

مولکولی نظیر متان یا سیلان که تقارن چهار وجهی دارد فرفره‌ای کروی است. آشکار است که چرخش مولکول، بیضوی قطبش‌پذیری را که عملاً یک کره است، را تغییر نمی‌دهد. پس این مولکول‌ها طیف چرخش محض رامان ندارند. از طرف دیگر کلیه چرخش‌های مولکول‌های فرفره‌ای متقارن در رامان فعال هستند، ولی به علت پیچیدگی مطالعات وارد جزئیات نمی‌شویم.

طیف‌های ارتعاشی رامان

همانند طیف IR می‌توان برای هر یک از شیوه‌های ارتعاشی رابطه انرژی نوسانگر ناهماهنگ را نوشت و با توجه به قاعده انتخاب قبلی که برای طیف‌سنجی رامان نیز صادق است، یعنی $\Delta V = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ رابطه تغییرات انرژی را به دست آورد.

$$\Delta E_{\text{اصلی}} (V=0 \rightarrow V=1) = \bar{\omega}_e (1 - 2\chi_e) \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{فرعی}} (V=0 \rightarrow V=2) = 2\bar{\omega}_e (1 - 3\chi_e) \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{hot}} (V=1 \rightarrow V=2) = \bar{\omega}_e (1 - 4\chi_e) \text{ cm}^{-1}$$

و الی آخر. خطوط رامان در فواصلی از خط تحریک‌کننده که بستگی به هر ارتعاش اصلی فعال دارد، ظاهر می‌شود به عبارت دیگر می‌توان نوشت:

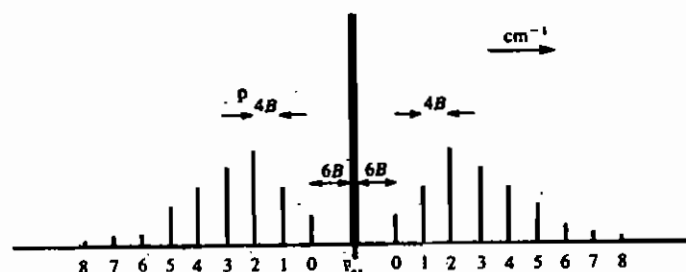
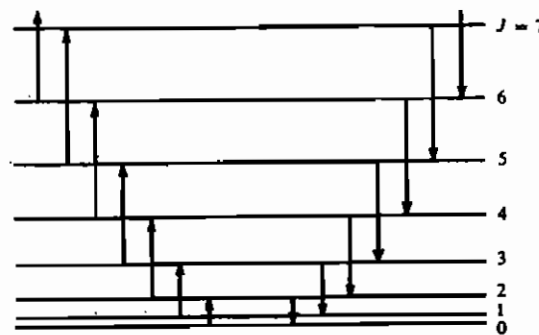
$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{ex}} \pm \Delta E$$

که علامت‌های منفی و مثبت به خطوط استوکس و آنتی‌استوکس اشاره دارند.

توجه ۱: عملاً خطوط آنتی‌استوکس به قدری ضعیفند که دیده نمی‌شوند و به همین علت طیف رامان ارتعاشی اصولاً ساده است.

توجه ۲: نظر به این که ساختار ظریف چرخشی در طیف‌های رامان به ندرت تفکیک می‌شود، جز در مورد مولکول‌های دو اتمی بررسی دقیق آن‌ها ضرورتی ندارد و بر خلاف طیف زیر قرمز که ساختار مشخص PR یا PQR دارند، طیف رامان اغلب فقط شامل شاخه‌های قوی Q (پراکندگی ریلی) است.

اگر مولکول فاقد تقارن باشد و یا تقارن کمی داشته باشد عمده شیوه‌های ارتعاشی آن در رامان فعال است، ولی اگر مولکول به میزان قابل توجهی متقارن باشد تصمیم‌گیری در این مورد آسان نبوده و باید مشخص شود که در ضمن ارتعاش قطبش‌پذیری مولکول تغییر می‌کند یا خیر.



خطوط استوکس

خطوط آنتی‌استوکس

۱۴-۱۳. خط آنتی‌استوکس $\bar{\nu}_{\text{ex}}$ و خطوط استوکس

قاعده: عمدتاً ارتعاشاتی که متقارن هستند در رامان خطوط قوی ایجاد می‌کنند و ارتعاشات نامتقارن معمولاً ضعیف هستند و گاهی در رامان مشاهده نمی‌شوند به ویژه خطوط مربوط به ارتعاشات خمشی در رامان معمولاً بسیار ضعیف هستند.

قاعده طرد متقابل: اگر مولکولی دارای مرکز تقارن باشد، در این صورت ارتعاشاتی که در رامان فعال هستند در زیر قرمز غیرفعالند و برعکس. چنانچه مولکول مرکز تقارن نداشته باشد آن‌گاه برخی از ارتعاشات آن (ولی نه لزوماً همه آن‌ها) ممکن است در رامان و زیر قرمز، هر دو فعال باشند. عکس این قاعده نیز صادق است.

ارتعاشات فرعی و ترکیبی

توجه: اصولاً نمی‌توان صرفاً از روی تغییرات قطبش‌پذیری یا تغییرات دوقطبی مولکول به فعالیت ارتعاشات فرعی در ترکیبی در رامان پی برد. برای مثال از روی فعالیت ν_1 در مولکول دی‌اکسید کربن در رامان و عدم فعالیت ν_2 نمی‌توان در مورد فعالیت $\nu_1 + \nu_2$ اظهارنظر کرد. برای مثال رزونانس فرمی ν_1 و $2\nu_2$ در رامان فعال است ولی ارتعاش اصلی یعنی ν_2 در رامان فعال نمی‌باشد.

قطبش نور و اثر رامان

وقتی پرتوی از نور از میان یک منشور نیکول یا پلاروید عبور کند، بردار الکتریکی (یا مغناطیسی) نور عبور کرده منحصرأ در یک صفحه خاص قرار دارد. این نور، نور قطبی شده مسطح نامیده می‌شود.

اینک می‌توان میزان قطبش را بر حسب شدت نوری که موازی این صفحه و عمود بر آن عبور کرده تعیین کرد، ولی اندازه‌گیری میزان واقطبش یا قطبی نبودن نور، (ρ) که به صورت زیر تعریف می‌شود اغلب راحت‌تر است.

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

که I_{\parallel} حداکثر و I_{\perp} حداقل شدت نوری است که از آنالیزور می‌گذرد. پس برای نوری که کاملاً قطبی شده مسطح است، $I_{\perp} = 0$ و میزان ρ (میزان واقطبش) صفر است و در مورد نور کاملاً قطبی نشده (نور معمولی) $I_{\perp} = I_{\parallel}$ و $\rho = 1$ است. اگر تقارن مولکول زیاد باشد (مثل مولکول متان) شیوه ارتعاشی کشش متقارن مولکول می‌تواند سبب قطبی شدن نور شود. به‌طور کلی می‌توان گفت:

ارتعاشات متقارن، خطوط رامان قطبی شده یا نسبتاً قطبی شده ایجاد می‌کنند، ولی ارتعاشات بی‌تقارن، منتهی به خطوط قطبی نشده می‌گردند.

از نظر تئوری اگر میزان واقطبش، ρ ، مساوی و یا کمتر از $\frac{6}{7}$ باشد. در این صورت ارتعاش موردبخت، متقارن و خط رامان را قطبی شده می‌نامند، ولی اگر $\rho > \frac{6}{7}$ باشد، آن خط، قطبی نشده و ارتعاش بی‌تقارن است.

پس می‌توان شکل مولکول را با توجه به این مطالب حدس زد. طیف رامان و IR مولکول A_2B در جدول زیر داده شده است.

2224	1285	589	
PR بسیار قوی	PR بسیار قوی	QQR قوی	IR
بسیار قوی	بسیار قوی	-	رامان

الگوی PR را فقط در مولکول‌های خطی می‌توان دید پس A_2B خطی است. چون برخی از خطوط هم در IR و هم در رامان فعال هستند و اصل طرد متقابل رعایت نشده است، پس مولکول مرکز تقارن ندارد. بنابراین شکل مولکول به‌صورت زیر است: A-A-B

تعیین ساختار به وسیله طیف سنجی رامان و IR

مولکول AB_3 می‌تواند دوکی یا دیسکی باشد. اگر AB_3 مسطح باشد شش درجه آزادی نوسانی دارد که دو تا از آن‌ها دژنره هستند پس در مجموع چهار مد نوسانی دارد.

اگر AB_3 مسطح باشد

- یک ارتعاش در رامان فعال می‌باشد.
- یک ارتعاش در IR فعال می‌باشد.
- دو ارتعاش هم در IR و هم در رامان فعال می‌باشند.

در صورتی که AB_3 به شکل هرمی باشد، چهار ارتعاش دارد که تمامی آن‌ها هم در رامان و هم در IR فعال هستند. در AB_3 در حالت عدم تقارن احتمالاً بیش از چهار فرکانس مشاهده می‌شود. هر چه تقارن بیشتر، چندگانگی بیشتر و هر چه تقارن کمتر، چندگانگی کمتر خواهد بود.

طیف‌سنجی الکترونی اتم‌ها

توابع موج الکترونی

نظریه شرودینگر را می‌توان در مورد پیش‌بینی احتمال یافتن الکترونی با انرژی معین در نقطه به‌خصوصی از فضا به‌کار برد. این احتمال بر حسب تابع موجی الکترون بیان می‌شود.

$$|\psi|^2 = \text{دانشیته احتمال نسبی}$$

ψ_n^2 معرف احتمال پیدا کردن الکترون در فاصله r از هسته است. وقتی که حالت الکترون با مقدار n معین، مشخص می‌شود برای اتم‌ها و مولکول‌ها حالت‌های الکترونی و ترازهای الکترونی را با حل معادله شرودینگر تعیین می‌کنند. اصطلاح اوربیتال برای نشان دادن فضایی به‌کار می‌رود که الکترون بنا بر معادله شرودینگر می‌تواند در آن حرکت کند.

توجه: انرژی و اندازه اوربیتال از این جهت به هم مربوطاند که هر چه اوربیتال کوچک‌تر باشد الکترون به هسته نزدیک‌تر بوده و لذا الکترون محکم‌تر نگه داشته می‌شود و برعکس.

انرژی اوربیتال‌های اتمی (طیف اتم هیدروژن)

انرژی هر اوربیتال از اتمی به اتم دیگر تفاوت فاحشی می‌کند در این انرژی دو عامل سهمیم هستند. ۱- جاذبه میان الکترون‌ها و هسته ۲- دافعه میان الکترون‌ها و همان هسته.

در هیدروژن به واسطه عدم وجود اثرات بر هم کنش بین الکترونی تمام اوربیتال‌های با مقدار n مساوی، انرژی یکسانی دارند. ($2p, 2s$ هم انرژی هستند) معادله شرودینگر نشان می‌دهد که انرژی اتم هیدروژن برابر است با: برای اتم‌ها، به طور مثال اتم H را در نظر بگیرید:

$$E = -\frac{R_H}{n^2} = -\frac{me^4}{8h^3 C \epsilon_0^2 n^2} cm^{-1}$$

برای توصیف طیف اتم H قاعده انتخاب در طیف بینی اتم هیدروژن یا همان قواعد حاکم بر جهش‌ها نیاز است که به صورت زیر

$$\begin{cases} \Delta n = \text{هر مقداری} \\ \Delta \ell = \pm 1 \end{cases} \text{ می‌باشد.}$$

$\Delta \ell = \pm 1$ یعنی جهش از حالت S به P امکان پذیر، ولی از حالت S به d غیر مجاز است.

$$1S \rightarrow nP \quad (n \geq 2)$$

ولی جهش الکترون از $2P$ به حالت S یا حالت d امکان پذیر است.

$$2S \rightarrow nS \text{ or } nd$$

به‌طور کلی الکترونی که در حالت پایین‌تر n' است می‌تواند با جذب مقدار انرژی برابر

$$v = \left(-\frac{R}{n'^2}\right) - \left(-\frac{R}{n^2}\right) = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad \text{فرکانس جذب:} \quad (56)$$

به حالت بالاتر n' جهش یابد. اگر الکترون در حالت پایه ($n'=1$) باشد حالات بالا می‌توانند ۲ و ۳ و ... باشند که اولی درمکان

طیفی $\frac{3}{4}R_H$ ، دومی در $\frac{8}{9}R_H$ ، سومی در $\frac{15}{16}R_H$ و ... حادث می‌شود.

یعنی با زیاد شدن n'_2 ، خط طیفی به R_H نزدیک می‌شود، یعنی از $\frac{3}{4}R_H$ خط طیفی داریم تا به R_H نزدیک شویم. این سری از خطوط طیفی را سری لیمان گویند.

انتقالات از $n''=2$ به حالت‌های بالاتر نیز وجود دارد: اولی در $\frac{5}{36}R$ است و با زیاد شدن n'_2 به سمت $\frac{1}{4}R$ می‌رود. این سری طیفی سری بالمر است. سری‌های بعدی پاشن، براکت و پفوند می‌باشند.

در دیگر اتم‌ها با زیاد شدن تعداد الکترون، به علت برهم کنش موجود بین الکترون‌ها انرژی ترازها مانند هیدروژن نبوده و جابه‌جایی در ترازهای انرژی اتفاق افتاده و دژنرسی حالت‌ها از بین می‌رود.

باید خاطر نشان کرد که هر یک از این سری خطوط، جذب یا نشر پیوسته‌ای را تا اعداد موجی مربوط به حد تقارب نشان می‌دهند.

حد تقارب مصرف وضعیتی است که الکترون در اتم حداقل انرژی لازم را از تابش جذب کرده تا خارج از میدان هسته فرار گیرد.

اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون

هر الکترونی که در اوربیتال خود در حول هسته در گردش باشد دارای اندازه حرکتی است که مقدار آن با مقدار ℓ مربوط به آن اوربیتال داده می‌شود. این اندازه حرکت کوانتیده بوده و بر حسب \hbar بیان می‌شود.

بنابراین یکی از سهم‌های اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون، اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی بوده که همان‌طور که گفته شد یک عدد

کوانتومی ℓ مربوط به اپراتور \hat{L}^2 می‌تواند معرف آن باشد. وقتی الکترون در یک اوربیتال قرار می‌گیرد تمام خصوصیات آن اوربیتال مانند انرژی تراز و اندازه حرکت اوربیتالی آن اوربیتال را خواهد داشت.

$$\text{اندازه حرکت زاویه‌ای} = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$$

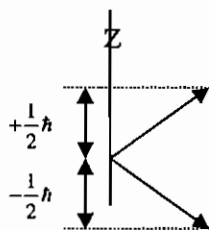
در نظر اول ممکن است تصور شود که بردار اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون می‌تواند متوجه هر جهتی در فضا باشد، اما بردار اندازه حرکت زاویه‌ای تنها در جهتی از فضا می‌تواند متوجه باشد که مولفه‌های آن در امتداد جهت مرجع تنها مضرب صحیح از \hbar شوند.

معمولاً انرژی اوربیتالی الکترون در اتم فقط به بزرگی اندازه حرکت زاویه‌ای بستگی دارد و نه به جهت آن، از این‌رو تمامی $2\ell+1$

مقدار $\ell_z = \ell, \ell-1, \ell-2, \dots, 0, \dots, -(\ell-1), \ell$ هم انرژی هستند.

البته باید توجه داشت که امکان دارد، این هم انرژی بودن را به نحوی از بین برد که ترازهای با l_z مختلف، انرژی متفاوتی داشته باشند.

اما سهم دیگر اندازه حرکت اسپینی است که برای یک الکترون، عدد کوانتومی اسپینی، s همیشه $\frac{1}{2}$ و عدد کوانتومی، m_s می‌تواند $\pm \frac{1}{2}$ باشد. بنابراین بردار اندازه حرکت زاویه‌ای اسپینی الکترون هم تنها در جهتی از فضا می‌تواند متوجه باشد که مولفه‌های آن در امتداد جهت مرجع تنها مضرب m_s (نیمه صحیحی) از \hbar باشند.



شکل ۱۴-۱۴

جمع اندازه حرکت‌های زاویه‌ای اوربیتالی و اسپینی، جملات طیفی را می‌دهد که به دو صورت می‌تواند به دست آید.

- ۱- جمع اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی L ، برای تمام الکترون‌ها را محاسبه کرده و به طور جداگانه اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین تمامی الکترون‌ها محاسبه و سپس با جمع آن‌ها اندازه حرکت زاویه‌ای کل به دست می‌آید. این روش را جفت شدن $L-S$ یا جملات راسل ساندرز گویند.
- ۲- در روش دوم برای هر الکترون اندازه حرکت زاویه‌ای کل (اسپینی و اوربیتالی) محاسبه شده، سپس مجموع اندازه حرکت زاویه‌ای برای تمام الکترون‌ها جمع می‌شود. این عملیات را جفت شدن $J-J$ گویند.

برای سیستم‌های سبک، روش اول و برای سیستم‌های سنگین، روش دوم بهتر جواب می‌دهد.

روش‌های جمع بردارهای اندازه حرکت زاویه‌ای

سه قاعده بنیادی بنام قواعد ساخت وجود دارد که معین می‌کند در اتم‌های بزرگ الکترون‌ها چگونه اوربیتال‌ها را اشغال می‌کنند.

- ۱- اصل پاولی: هیچ دو الکترونی در یک اتم نمی‌توانند مجموعه یکسانی از مقادیر n, l, m, s را داشته باشند.
- ۲- اصل هوند: الکترون‌ها تمایل دارند اوربیتال‌های هم انرژی را به صورت منفرد و با اسپین‌های موازی پر کنند.
- ۳- الکترون‌ها تمایل دارند اوربیتال‌هایی با کمترین انرژی ممکن را اشغال نمایند. بعد از قرار گرفتن الکترون‌ها در اوربیتال‌ها به صورت زیر می‌توان اندازه حرکت زاویه آن‌ها را محاسبه کرد:
 - ۱- روش برداری ۲- روش جمع با استفاده از مؤلفه‌ها ۳- روش جمع اندازه حرکت زاویه‌ای با استفاده از اعداد کوانتومی مربوطه.
 اغلب روش سوم ساده تر است و در زیر معرفی می‌شود.

به الکترون‌هایی که n و l یکسان دارند یعنی در یک اوربیتال خاص قرار گرفته‌اند، الکترون‌های معادل گویند و به هر کدام که n و l متفاوت داشته باشند الکترون‌های غیرمعادل گویند.

برای الکترون‌های غیر معادل اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی، اسپینی و کل (J, S, L) می‌توانند مقادیرهای زیر باشند:

$$\begin{aligned}
 L &: \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + (\ell_2 - 1), \dots, |\ell_1 - \ell_2| \\
 S &: s_1 + s_2, s_1 + (s_2 - 1), \dots, |s_1 - s_2| \\
 J &: L + S, L + (S - 1), \dots, |L - S|
 \end{aligned}
 \tag{۵۷}$$

که در آن ℓ اعداد کوانتومی اندازه حرکت زاویه ای اوربیتالی و s اعداد کوانتومی اندازه حرکت زاویه ای اسپینی هستند. با توجه به مقادیر L و S و J می‌توان نماد طیفی سیستم موردنظر را تعیین کرد.

3	2	1	0	L مقدار
F	D	P	S	جملات

سپس می‌توان نماد ترم طیفی را با استفاده از الگوی زیر نوشت:

$$2S+1 L_J
 \tag{۵۸}$$

توجه: برای محاسبه جملات طیفی الکترون‌های معادل همانند الکترون‌های غیرمعادل عمل کرده فقط باید حالت‌هایی را قبول کرد که $L+S$ آن‌ها زوج باشد.

به عنوان مثال برای اتم $^3S, He$ قابل قبول نمی‌باشد، چون $L+S=0+1=1$ و فرد می‌باشد. اما حالت پایه He جمله طیفی 1S_0 است که در آن $L+S$ زوج می‌باشد.

مثال ۱: اگر دو الکترون در اوربیتال p باشد جملات طیفی آن‌ها را محاسبه کنید.

$$\begin{aligned}
 \ell_1 = 1 \quad \ell_2 = 1 \quad s_1 = \frac{1}{2} \quad s_2 = \frac{1}{2} \\
 L = 2, 1, 0 \quad S = 1, 0
 \end{aligned}
 \left\{ \begin{array}{l}
 ^1D_2 \\
 ^3P_{2,1,0} \\
 ^1S_0
 \end{array} \right.$$

برای این مورد نیز می‌توان $L+S$ های زوج را در نظر گرفت.

هرچه چندگانگی بیشتر، حالت پایدارتر است و تراز مربوط به آن انرژی کمتری دارد، همین‌طور اگر چندگانگی یکسان باشد هر چه L بزرگ‌تر و یا J کوچک‌تر باشد طیف پایدارتر می‌باشد.

مثال ۲: برای دو الکترون در یک اوربیتال d (e ها معادل هستند)

$$\begin{aligned}
 \ell_1 = 2 \quad \ell_2 = 2 &\rightarrow L = 4, 3, 2, 1, 0 \\
 s_1 = \frac{1}{2} \quad s_2 = \frac{1}{2} &\rightarrow S = 1, 0 \\
 J = L+S \dots L-S
 \end{aligned}$$

باید $L+S$ زوج باشد، پس $(L=0, S=0)$ ، $(L=1, S=1)$ ، $(L=2, S=0)$ ، $(L=3, S=1)$ و $(L=4, S=0)$ را در نظر می‌گیریم. در ضمن دو الکترون در یک اوربیتال نمی‌توانند همسو باشند، به همین علت محدودیت $L+S$ زوج باید رعایت شود. کمیت $2S+1$ را که در طیف‌سنجی جایگاه خاصی دارد چندگانگی سیستم می‌نامند.

$$\begin{cases} L=4 \\ S=0 \\ J=4 \end{cases} \Rightarrow {}^1G_4 \qquad \begin{cases} L=1 \\ S=1 \\ J=2,1,0 \end{cases} \Rightarrow {}^3P_{2,1,0}$$

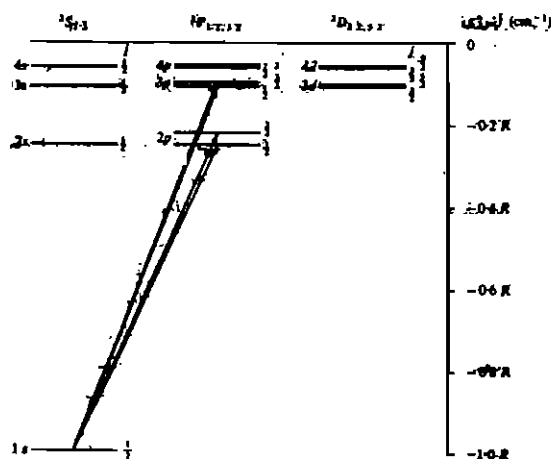
$$\begin{cases} L=3 \\ S=1 \\ J=4,3,2 \end{cases} \Rightarrow {}^3F_{4,3,2} \qquad \begin{cases} L=0 \\ S=0 \\ J=0 \end{cases} \Rightarrow {}^1S_0$$

$$\begin{cases} L=2 \\ S=0 \\ J=2 \end{cases} \Rightarrow {}^1D_2$$

حالتی با چندگانگی بیشتر، کمترین انرژی را داشته و در صورتی که چندحالت، چندگانگی مشابه داشته باشند حالتی با L بزرگ‌تر، کمترین مقدار انرژی را خواهد داشت. پس 3F_2 چندگانگی بیشتر و L بیشتر دارد و ترم حالت پایه می‌باشد. توجه شود که در تمام این حالت‌ها $L+S$ زوج است.

ساختار طیف اتم هیدروژن

اتم هیدروژن فقط شامل یک الکترون است بنابراین ترکیب اندازه حرکت‌های اوربیتالی و اسپینی و در نتیجه شکافته شدن ترازهای انرژی آن دقیقاً به همان نحوی است که توضیح داده شد.



۱۴-۱۵- برخی از ترازهای انرژی پایین‌تر اتم هیدروژن که چند شاخه شدن λ در آن‌ها منظور شده است. این چند شاخه شدن به خاطر واضح شدن بسیار مبالغه‌آمیز است.

ملاحظه می‌شود که برای الکترون هیدروژن در اوربیتال P:

$$L=1 \qquad S=\frac{1}{2} \Rightarrow J=\frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

یعنی عملاً الکترون در یک اوربیتال P دو حالتی است و چون انتقال از حالت پایه (اوربیتال S) به حالت برانگیخته P دو حالت را پیش رو دارد این جهش به دو خط نزدیک به هم شکافته می‌شود.

توجه ۱: فاصله میان ترازهایی که فقط J آن‌ها متفاوت باشد چندین هزار برابر کوچک‌تر از فاصله میان ترازهایی با n متفاوت است. قواعد انتخاب برای n و l همانند قبل است، اما در این جا برای J نیز قاعده انتخاب وجود دارد.

$$\Delta n = \text{هر مقداری} \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

پس این قواعد نشان می‌دهند جهش میان ترازهای S و هر یک از ترازهای P مجاز و فقط تنها تفاوت آن با سری لیمان این است که هر خط، یک دوتایی می‌شود.

جهش میان حالت‌های 2P و 2D نیز طبق این قواعد مجاز، ولی طیف به جای یک خط شامل سه خط خواهد بود و اغلب به طیف حاصل، دوتایی مرکب گویند.

توجه: این ساختارهای ریز اغلب برای اتم‌های سبک قابل مشاهده نیستند و پیچیدگی مذکور فقط در طیف اتم‌های سنگین‌تر مشاهده می‌شود، چون برای آن‌ها مقدار شکافتگی J بیشتر است تا برای هیدروژن.

طیف‌سنجی فتو الکترون

با این طیف‌سنجی، انرژی یونیزاسیون الکترون‌های داخلی و خارجی را اندازه گیری می‌کنند.

الکترون‌های درونی محکم‌تر به هسته چسبیده اند، با انتقال انرژی به اتم، ابتدا الکترون‌های خارجی کنده می‌شوند و بعد الکترون‌های داخلی، پس میتوان انرژی نسبی ترازها را با این روش تعیین نمود.

در این جا یک فوتون پر انرژی به مولکول و یا اتم تابانده می‌شود. در صورت تأمین انرژی مورد نیاز، الکترون از قید هسته آزاد و یونیزه می‌شود. اگر انرژی مساوی انرژی مورد نیاز باشد الکترون کنده شده و انرژی جنبشی تغییر چندانی نمی‌کند و اگر انرژی بیشتر از انرژی مورد نیاز باشد افزایش انرژی جنبشی الکترون را در پی خواهد داشت. حال اگر یک دتکتور گذاشته و یک میدان مغناطیسی ایجاد شود الکترون‌ها بر حسب سرعت شان منحرف می‌شوند. الکترون‌هایی که سرعت بیشتر دارند، کمتر منحرف شده و الکترون‌هایی که سرعت کمتر دارند بیشتر منحرف می‌گردند.

$$K = h\nu - I \quad \text{انرژی اتصال - انرژی فوتون = انرژی جنبشی الکترون هنگام خروج} \quad (59)$$

پس اگر اتصال الکترون به هسته کمتر وضعیف تر باشد (الکترون در اوربیتال $2s$ نسبت به $1s$ ضعیف تر است) انرژی جنبشی الکترون آن بیشتر خواهد بود. به طور مثال در He که در حالت برانگیخته $1s, 2s$ می‌باشد سرعت کم مربوط به الکترون $1s$ و سرعت زیاد مربوط به $2s$ است در این حالت شدت هر دو پیک یکسان می‌شود، چون یک الکترون در $1s$ و یک الکترون در $2s$ وجود دارد. یعنی می‌توان نسبت جمعیت سطوح را نیز به دست آورد. وقتی شدت یک خط بیشتر باشد جمعیت الکترون‌ها در آن تراز بیشتر بوده است.

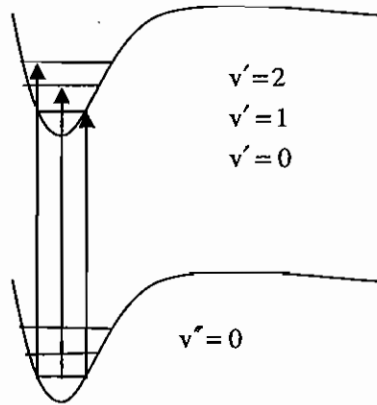
بنابراین با طیف‌سنجی فوتوالکترون هم می‌توان انرژی نسبی تراز را پیدا کرد (از روی تفاوت انرژی‌های جنبشی) و هم می‌توان تعداد نسبی (نه مطلق) الکترون‌ها در هر تراز را پیدا کرد (از روی شدت خطوط) وقتی شدت خطی دو برابر دیگری بود، یعنی آن تراز دو برابر دیگری الکترون دارد.

در طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه X مستقیماً الکترون‌های درونی اتم جدا شده و به همان صورت، انرژی نسبی ترازهای درونی و تعداد الکترون‌های موجود در آن مشخص می‌شوند.

طیف سنجی الکترونی مولکول‌ها

در بحث‌های گذشته، فقط انتقالات ارتعاشی و چرخشی مولکول را داشتیم و با استفاده از تقریب بورن - اوپنهایمر انرژی کل به صورت جمع انرژی ارتعاشی و چرخشی نوشته شد، حال اگر انرژی فوتون زیاد باشد انتقالات الکترونی هم می‌تواند انجام شوند، تقریب بورن - اوپنهایمر در این حالت که انتقال الکترونی نیز وجود دارد، به صورت زیر در می‌آید.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{tot} &= \mathcal{E}_{elec} + \mathcal{E}_{vib} + \mathcal{E}_{rot} \\ \Delta \mathcal{E}_{tot} &= \Delta \mathcal{E}_{elec} + \Delta \mathcal{E}_{vib} + \Delta \mathcal{E}_{rot} \\ \Delta \mathcal{E}_{elec} &\approx 1000 \Delta \mathcal{E}_{vib} \approx 10^6 \Delta \mathcal{E}_{rot} \end{aligned}$$



شکل ۱۴-۱۶

برخلاف طیف‌های ارتعاشی و چرخشی که فعالیت طیف منوط به تغییر ممان دو قطبی مولکول در ضمن حرکت ارتعاشی و چرخشی است، اما کلیه مولکول‌ها طیف الکترونی دارند. زیرا تغییر توزیع الکترونی در مولکول همیشه تماماً با تغییر ممان دو قطبی همراه است. طیف‌های الکترونی یک ساختار درشت و یک ساختار ریز دارد. ساختار درشت مربوط به انتقال الکترونی - ارتعاشی است و ساختار ریز مربوط به انتقالات چرخشی است، پس ساختار درشت که مربوط به انتقالات الکترونی و ارتعاشی است به صورت زیر در می‌آید.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{tot} &= \mathcal{E}_{elec} + \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \chi_e \bar{\omega}_e \\ \Delta \mathcal{E}_{tot} &= \Delta \mathcal{E}_{elec} + \Delta \mathcal{E}_{vib} \end{aligned} \quad (60)$$

بیشتر انتقالات از حالت $v''=0$ تراز الکترونی پایین به ترازهای الکترونی بالاتر هستند، چون جمعیت بیشتری دارند به عبارت دیگر الکترون تراز $v''=0$ ، حالت الکترونی پایین به حالت ارتعاشی با $v'=0$ ، $v'=1$ و..... در تراز الکترونی بالا می‌تواند انتقال یابد، اما خطوط شدت متفاوتی دارند. شدت این خطوط را با اصل فرانک کوندون می‌توان به دست آورد. مجموعه این قبیل جهش‌ها را یک نوار گویند و به‌طور خاص تسلسل v' گویند.

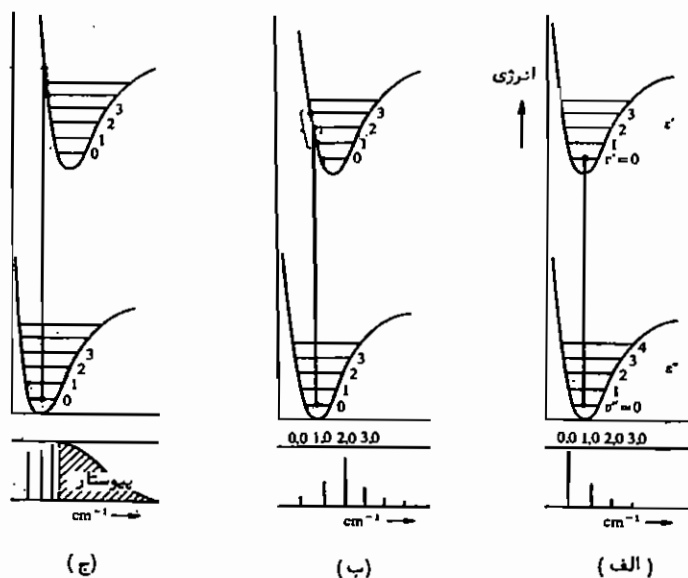
اصل فرانک کاندون: جهش الکترونی آن قدر سریع اتفاق می‌افتد که طی آن، فاصله بین دو هسته مولکول مرتعش کننده تغییر محسوسی نمی‌کند.

حال اگر ساختار ریز طیف را هم بررسی کنیم:

$$\Delta \mathcal{E}_{tot} = \Delta \mathcal{E}_{elec} + \Delta \mathcal{E}_{vib} + \Delta(BJ(J+1)) \quad (61)$$

عملکرد اصل فرانک کاندون در شکل (۱۷) نشان داده شده است.

اگر مولکول دو اتمی به حالت الکترونی بالاتری جهش کند و مولکول برانگیخته تفکیک نشود، می‌توان حالت بالاتر را منحنی پتانسیل موری مشابه حالت الکترونی پایه نمایش داد البته در این دو حالت پارامترهایی مانند فرکانس ارتعاش، فاصله تعادلی بین دو هسته و انرژی تفکیک متفاوت هستند. شکل (۱۷) سه امکان را نشان می‌دهد.



۱۴-۱۷. عملکرد اصل فرانک - کاندون در موردی که الف - فواصل بین هسته‌ای در حالت بالاتر و پایین‌تر یکسان است ب - فاصله بین هسته‌ای حالت بالاتر قدری بزرگتر از حالت پایین‌تر و ج - فاصله بین هسته‌ای حالت بالاتر به مراتب بزرگتر از حالت پایین‌تر است.

در شکل (الف) با توجه به اینکه فاصله بین اتمی مولکول در حالت پایه و برانگیخته یکسان است، در این‌جا بنابراین فرانک - کاندون جهش در این نمودار به‌طور عمودی صورت می‌گیرد و چون فاصله دو هسته تغییر نمی‌کند جهش $(\epsilon_0 \rightarrow 0)$ پر شدت‌ترین است و با افزایش v' به اعداد بالاتر شدت کاهش می‌یابد.

در شکل (ب) موردی نشان داده شده که فاصله بین دو هسته در حالت الکترونی برانگیخته بیشتر است. در این‌جا محتمل‌ترین جهش از حالت $v''=0$ به حالت $v'=3$ خواهد بود و دیگر جهش‌ها شدت کمتری خواهند داشت.

در شکل (ج) حالت الکترونی بالاتر به مراتب فاصله تعادل بزرگ‌تری دارد. در چنین مواردی با توجه به این‌که جهش عمودی است محتمل‌ترین جهش از حالت $v''=0$ به حالت‌های برانگیخته با v' بزرگ خواهد بود و در این شرایط مولکول بدون هیچ ارتعاشی تفکیک می‌شود. بنابراین این جهش‌ها بعد از فرکانس خاصی کوانتیده نبوده و پیوستار خواهند بود.

انرژی تفکیک

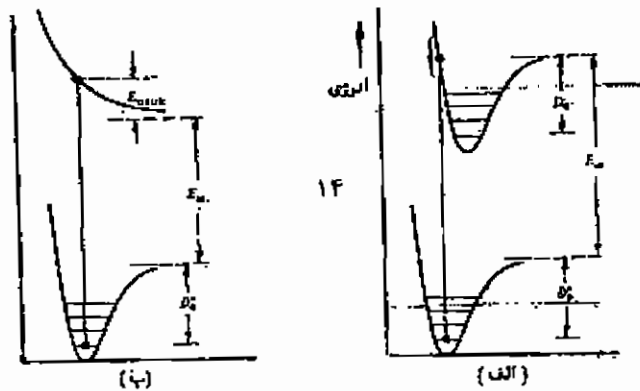
۱- ممکن است در حالت برانگیخته فاصله بین اتمی بزرگ و همان‌طور که گفته شد مولکول با جهش به آن حالت تفکیک شود.

(شکل ۱۸ - الف)

۲- ممکن است حالت برانگیخته یک حالت ناپایدار باشد که جهش به آن حالت مستقیماً مولکول را تفکیک نماید. شکل (۱۸ - ب)

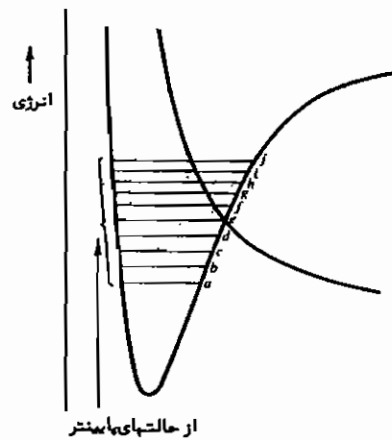
$$\bar{v} = D_0'' + E_{ex} \quad (۶۴)$$

(حد پیوستار)



۱۸- نمایش تفکیک در نتیجه تحریک الف - حالت بالاتر پایدار و ب - حالت بالاتر پیوسته

۳- تفکیک نابهنگام: زمانی اتفاق می‌افتد که منحنی‌های مورس یک مولکول به‌خصوص در دو حالت برانگیخته متفاوت یکدیگر را قطع کنند. مولکول‌ها در انرژی‌های کاملاً پایینتر از حد تفکیک حقیقی، تفکیک می‌شوند.



۱۹-۱۴- وقتی تفکیک نابهنگام ضمن جهش‌هایی به یک حالت بالاتر پایدار، توسط حالت پیوسته‌ای قطع شده است.

اگر انتقال به قسمت افقی نمودار بالا برسد مولکول تفکیک می‌شود. D_0'' انرژی تفکیک حالت پایه است. از طرفی حد پیوستاری می‌تواند به صورت زیر نوشته شود.

$$D_0'' = \epsilon_{0 \rightarrow 0} + D_0' - E_{ex} \text{ cm}^{-1} \quad (65)$$

D_0'' انرژی تفکیک، است وقتی دو اتم در حالت پایه تفکیک می‌شوند.

D_0' انرژی تفکیک است، وقتی دو اتم در حالت برانگیخته تفکیک می‌شوند.

بین دو حالت پایه و برانگیخته الکترونی، فرکانس ارتعاش، فاصله تعادلی دو هسته و انرژی تفکیک، تفاوت‌هایی وجود دارند.

$\epsilon_{0 \rightarrow 0}$ از داده‌های طیف سنجی مولکولی می‌تواند به‌دست می‌آید. هم‌چنین اگر D'' از داده‌های کالریتری به‌دست آید و از روی آن می‌توان انرژی تفکیک حالت برانگیخته را مشخص کرد.

قاعده انتخاب

قاعده انتخاب بستگی به نوع جهش الکترونی در مولکول دارد اگر هر دو حالت الکترونی بالا و پایین حالت $^1\Sigma$ باشند قاعده انتخاب متفاوت با دیگر جهش‌ها خواهد داشت:

$$\begin{cases} \Delta J = \pm 1 & ^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma & \text{برای جهش} \\ \Delta J = 0, \pm 1 & & \text{سایر جهش‌ها} \end{cases}$$

پس در اولی فقط شاخه‌های P و R دیده می‌شوند، ولی در دومی شاخه Q هم نمایان می‌شود.

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\nu}_{v',v''} + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \quad \text{cm}^{-1} \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (62)$$

اگر $B'' > B'$ باشد خطوط با توجه به فرمول بالا به هم نزدیک شده تا این‌که به حد تقارب برسند. تقارب سریع فقط به خاطر بزرگی $B' - B''$ است. راس نوار به نقطه‌ای که در آن فاصله خطوط شانه R به صفر تقلیل می‌یابد گویند.

$$\bar{\nu}_Q = \bar{\nu}_{v',v''} + (B' - B'')J'' + (B' - B'')J'' \quad \text{cm}^{-1} \quad J'' = 1, 2, \dots \quad (63)$$

در حالتی که $B'' < B'$ باشد، راس نوار در شاخه P و در سمت چپ (فرکانس‌های پایین‌تر) مبدا نوار ظاهر می‌شود و گفته می‌شود نوار به سمت قرمز انحطاط پیدا کرده است. شاخه Q نیز به سمت اعداد موجی بالا گسترش می‌یابد. شاخه R که آن‌هم در دو سمت اعداد موجی بالاست شامل خطوطی است که فاصله آن‌ها مرتباً زیادتر می‌شود. اغلب گفته می‌شود سایه نوار به سمت بنفش است.

نمودار فورترت

روابط مربوط به خطوط P و R یعنی معادله (۶۲) را می‌توان به صورت زیر با پارامتر P بازنویسی کرد که با رسم آن نمودار سهمی شکل حاصل می‌شود که یکی از موارد استفاده آن است که راس نوار که در راس سهمی P و R واقع است می‌تواند با مشتق گرفتن از معادله حاصل به دست آید.

$$\frac{d\bar{\nu}_{P,R}}{dP} = B' + B'' + 2(B' - B'')P = 0$$

$$P = -\frac{B' + B''}{2(B' - B'')} \quad (64)$$

اگر $B'' < B'$ باشد راس نوار در شاخه R و در سمت اعداد موجی بالاتر از مبدا ظاهر می‌شود.

پس انتقال از $v=0$ به $v'=0$ در حالت الکترونی بالا بیشترین شدت را دارد و بعد از آن $v''=0$ به $v'=1$ و... تا این‌که شدت صفر گردد.

علامت نماد طیفی

قاعده انتخاب جمله طیفی مولکولها شبیه جمله طیفی اتم‌هاست، اما از نظر نماد متفاوت می‌باشد.

L_z در راستای محور اصلی مولکول و در دو جهت معرفی می‌شود. اگر $L = 1$ باشد، $L_z = \pm 1$ خواهد بود و در حالت $L=2$ فقط $L_z = \pm 2$ می‌باشد. اگر از λ به عنوان عدد کوانتومی مربوط به مولفه محوری اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی استفاده شود، الکترون‌های موجود در هر یک از اوربیتال‌های مولکولی بر اساس جدول زیر می‌توانند اعداد کوانتومی λ داشته باشند. از آن‌جا که λ فقط مقادیر مثبت را قبول می‌کند هر یک از حالت‌هایی که دارای $\lambda > 0$ می‌باشد دوگانه خواهد بود.

$$\lambda = |L_z| \quad \rightarrow \quad \lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (65)$$

$\lambda = 0$	←	σ	الکترون در اوربیتال
$\lambda = 1$	←	π	الکترون در اوربیتال
$\lambda = 2$	←	δ	الکترون در اوربیتال
$\lambda = 3$	←	ϕ	الکترون در اوربیتال

به جای L ، در مولکول، Λ برای اندازه حرکت اوربیتالی کل بکار می‌رود. حالت‌ها با حروف یونانی بزرگ Σ, Π, Δ و به جای $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ مشخص می‌شوند. محاسبه اندازه حرکت اسپینی الکترون‌ها همانند سیستم‌های اتمی بوده و چندگانگی آن نیز $2S + 1$ خواهد بود. و بالاخره مولفه محوری اندازه حرکت زاویه‌ای الکترونی کل، یعنی جمع مولفه‌های محوری حرکت اسپینی و اوربیتالی را در نظر بگیرید. توجه کنید که این مولفه از خود اندازه حرکت با اهمیت‌تر است. اگر مولفه محوری با Ω نمایش داده شود:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

که Λ و Σ مولفه‌های محوری اندازه حرکت اوربیتالی و اسپینی هستند.

$$\Lambda = \left| \sum \lambda_i \right|$$

(۶۶)

$$2S + 1 \Lambda$$

علامت نماد طیفی

به طور مثال دو الکترون به صورت $(2p \pi)(1s \sigma)$ داریم:

$$\left. \begin{array}{l} \lambda_1 = 0 \quad \lambda_2 = 1 \\ S_1 = \frac{1}{2} \quad S_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow S = 0, 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \Lambda = 1 \quad \Rightarrow \quad {}^3\Pi \quad {}^1\Pi$$

مثال : دو الکترون در اوربیتال‌های δ, π ($3d \delta$) ($2P \pi$)

$$\lambda_1 = 1 \quad \lambda_2 = 2$$

$$\Lambda = 1 + 2 = 3 \quad , \quad \Lambda = |1 - 2| = 1$$

$$S_1 = \frac{1}{2} \quad S_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow S = 1, 0 \quad \quad \quad {}^3\phi, {}^3\pi \quad \quad \quad {}^1\phi, {}^1\pi \quad \quad \quad \text{حالت‌ها}$$

دقت شود، چون Λ مولفه محوری اندازه حرکت زاویه‌ای است از حاصل جمع و حاصل تفاضل λ_1 و λ_2 به دست می‌آید و Λ هیچ‌گاه نمی‌تواند مقدار 2 را به خود اختصاص دهد.

قواعد انتخاب برای طیف الکترونی مولکول‌ها به صورت مقابل است.

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad , \quad \Delta S = 0$$

یعنی جهش‌های مجاز عبارت‌اند از $\Sigma \leftrightarrow \Sigma, \Sigma \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Pi, \Pi \leftrightarrow \Delta$ و الی آخر و جهش $\Sigma \leftrightarrow \Delta$ مجاز نمی‌باشد. در این چارچوب فقط حالت‌های با چندگانگی مشابه به یکدیگر جهش می‌کنند و یکتایی به سه تایی و برعکس مجاز نمی‌باشد.

اگر تقارن تابع موج الکترونی را نسبت به صفحه تقارن σ_v که از محور اصلی مولکول می‌گذرد، بررسی کنیم در صورتی که تابع موج الکترونی متقارن باشد علامت (Σ^+) و در صورتی که ضد متقارن باشد علامت (Σ^-) را در نماد طیفی قرار دهیم.

و در حالتی که تابع موج الکترونی نسبت به اپراتور وارونگی متقارن باشد، علامت g (grade) و در صورتی که ضد متقارن باشد علامت U ($u \bar{g}$) در نماد طیفی قرار داده می‌شود.

محدودیت‌هایی نیز در مورد تغییرات تقارن وجود دارد.

جهش از حالت‌های Σ^+ فقط می‌تواند به سایر حالت‌های Σ^+ (و البته حالت‌های Π) انجام شود و جهش از حالت‌های Σ^- تنها به حالت‌های Σ^- (یا Π) مجاز می‌باشد. ولی جهش $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ مجاز نمی‌باشد، هم‌چنین:

$$g \leftrightarrow u \quad , \quad g \not\leftrightarrow g \quad \quad u \not\leftrightarrow u$$

تست‌های چهارگزینه‌ای آزمون‌های کارشناسی ارشد

۱- برای ذره‌ای با عدد کوانتومی اسپین یک بردار اسپین چه زوایایی با محور Z می‌سازد؟ (کنکور ۷۴)

$$(۱) \frac{5\pi}{4}, 0, \frac{3\pi}{4} \quad (۲) \frac{\pi}{2}, \pm \frac{\pi}{4} \quad (۳) \frac{5\pi}{4}, 0, \frac{\pi}{4} \quad (۴) \frac{3\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}$$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$S=1 \quad m_s = -1, 0, +1 \quad \cos \alpha = \frac{\sqrt{S(S+1)}}{m_s} = -\sqrt{2}, 0, \sqrt{2} \Rightarrow \alpha = \frac{3\pi}{4}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{4}$$

۲- برای یک نوسانگر هماهنگ ساده با فرکانس ν ، فرکانس تابش جذب شده چقدر است؟ (کنکور ۷۴)

$$(۱) \frac{\nu}{2} \quad (۲) 2\nu \quad (۳) \nu \quad (۴) 3\nu$$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

برای نوسانگر هماهنگ $\Delta E = h\nu$ فرکانس تابش جذب باید ضریب صحیحی از ν باشد و چون قاعد گزینش $\Delta V = \pm 1$ است، پس گزینه ν درست است.

۳- شدت یک خط (جذبی) طیفی به کدام عامل بستگی دارد؟ (کنکور ۷۴)

- (۱) جمعیت حالت برانگیخته
(۲) جمعیت حالت پایه
(۳) جمعیت حالت اولیه جهش
(۴) جمعیت حالت نهایی جهش
- حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۴- چنانچه برای حرکتی از مولکول جهش از هر تراز به ترازهای مجاور، دارای احتمال یکسان باشد، در این صورت توزیع شدت طیفی به کدام عامل بستگی دارد؟ (کنکور ۷۵)

- (۱) تجمع بر روی ترازها
(۲) غلظت نمونه
(۳) ناهماهنگی الکتریکی
(۴) ناهماهنگی مکانیکی
- حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

شدت طیفی به عوامل احتمال جهش، جمعیت حالت‌ها و غلظت بستگی دارد.

۵- در طیف سنجش ریز موج (مایکروویو) یک مولکول دو اتمی انعطاف‌پذیر فاصله خطوط طیفی: (کنکور ۷۵)

- (۱) با افزایش عدد موجی افزایش پیدا می‌کند.
(۲) با افزایش عدد موجی کاهش پیدا می‌کند.
(۳) ثابت و برابر B است.
(۴) ثابت و برابر $2B$ است.
- حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad \text{cm}^{-1}$$

$$\nu_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad \Delta \nu = 2B - 4D(3J^2 + 4J + 7)$$

با افزایش J، فاصله تراز، کاهش می‌یابد. گزینه ۴ برای مولکول دو اتمی انعطاف‌ناپذیر صادق است.

۶- در انواع طیف سنجی قاعده گزینش چگونه حاصل می‌شود؟ (کنکور ۷۶)

- (۱) از رابطه $R_{nm} = \langle \psi_n | H' | \psi_m \rangle$
(۲) از نتایج تجربی
(۳) از جدول خصوصیت
(۴) از تلفیق نتایج تجربی با جدول خصوصیت
- حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۷- اگر جهش چرخشی $J=1$ به $J=2$ در یک مولکول دو اتمی صلب در $\lambda=1.00\text{cm}$ رخ دهد، جهش $J=3$ به $J=4$ آن در کدام رخ می‌دهد؟ (کنکور ۸۳)

- (۱) $\lambda=2.00\text{cm}$ (۲) $\lambda=1.00\text{cm}$ (۳) $\lambda=1.50\text{cm}$ (۴) $\lambda=0.50\text{cm}$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

طول موج جهش تغییر نمی‌کند. همان‌طور که در تست‌ها گفته شد فاصله خطوط طیفی ثابت و برابر $2B$ است و خط ۳ به ۴ در $8B$ حادث می‌شود.

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\lambda_1} &= 2B(1+1) \Rightarrow \lambda_1 = \frac{1}{4B} = 1\text{cm} \Rightarrow B = \frac{1}{4}\text{cm}^{-1} \\ \frac{1}{\lambda_2} &= 2B(3+1) = 6B = 6 \times \frac{1}{4} = \frac{3}{2} = 1.5 \Rightarrow \lambda_2 = \frac{2}{3} \end{aligned} \right.$$

۸- مولکول x_2y دارای دو نوار اصلی جذبی زیر قرمز در 400cm^{-1} و 1500cm^{-1} و یک نوار اصلی رامان در 650cm^{-1} است. کدام یک از ساختمان‌های زیر برای این مولکول محتمل است؟ (کنکور ۶۹)

- (۱) خطی xyx (۲) خطی xyy (۳) خمیده xyx (۴) خمیده xyx

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

اگر مولکول دارای مرکز تقارن باشد ارتعاشاتی که در رامان فعال‌اند در زیر قرمز غیرفعال‌اند و ارتعاشاتی که در زیر قرمز فعال‌اند در رامان غیرفعال می‌باشند.

اگر مولکول فاقد مرکز تقارن باشد، بعضی از ارتعاشات آن ممکن است هم در رامان هم در زیر قرمز فعال باشند.

۹- مولکول سه اتمی به فرمول A_2B مفروض است. طیف ریز موج آن متشکل از یک سری خطوط با فاصله مساوی است. کدام یک از ساختارهای زیر با این طیف سازگار است؟ (کنکور ۷۰)

- (۱) خطی AAB (۲) خطی ABA (۳) خمیده ABA (۴) خمیده AAB

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

چون طیف ساده‌ای است پس مولکول خطی است. توجه شود گزینه ۲ به علت این که دارای ممان دوقطبی صفر است، طیف ریز موج ندارد.

۱۰- اگر مولکول H_2 به HD تبدیل شود (D دو تریوم است) آن‌گاه: (کنکور ۷۰)

(۱) ممان اینرسی مولکول بدون تغییر می‌ماند، ولی قطبش‌پذیری آن تغییر می‌کند.

(۲) ممان اینرسی مولکول تغییر می‌کند، ولی قطبش‌پذیری آن بدون تغییر می‌ماند.

(۳) هر دو ممان اینرسی و قطبش‌پذیری مولکول تغییر می‌کنند.

(۴) هر دو ممان اینرسی و قطبش‌پذیری مولکول بدون تغییر می‌مانند.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

چون جرم تغییر می‌کند، ممان اینرسی تغییر می‌کند. ولی ساختار الکترونی آن تغییر نکرده و قطبش‌پذیری بدون تغییر می‌ماند.

۱۱- جذب اشعه گاما باعث کدام یک از تغییرات زیر در مولکول می‌شود؟ (کنکور ۷۱)

- (۱) افزایش انرژی الکترونی (۲) افزایش انرژی هسته‌ای (۳) افزایش انرژی ارتعاشی (۴) افزایش انرژی چرخشی

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۱۲- مولکول‌های H_2S ، بنزن و CO_2 از جهت چرخش به ترتیب چگونه‌اند؟ (کنکور ۷۳)

(۱) متقارن، متقارن کروی (۲) متقارن، کروی و کروی (۳) نامتقارن، کروی و متقارن (۴) نامتقارن، متقارن و متقارن
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

با توجه به محورهای تقارن، اگر مولکول دارای یک محور C_n با $n \geq 3$ باشد، متقارن، در صورتی که بیشتر از یک محور C_n با $n \geq 3$ داشته باشد، کروی و اگر C_n با $n \geq 3$ نداشته باشد نامتقارن است.

۱۳- اگر فرکانس‌های اصلی ارتعاش در مولکول $SO_2(g)$ برابر ν_1 و ν_2 و ν_3 باشند، آن‌گاه جهش $(0,0,1)$ به $(1,1,0)$ در تقریب نوسانگر هماهنگ ساده در کجا رخ می‌دهد؟ (کنکور ۷۲)

(۱) $-\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ (۲) $\nu_1 - \nu_2 - \nu_3$ (۳) $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ (۴) $\nu_1 + \nu_2 - \nu_3$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{h} [E(1,1,0) - E(0,0,1)] = \nu_1 + \nu_2 - \nu_3$$

۱۴- اگر عدد موجی دو خط متوالی در طیف چرخشی یک مولکول به ترتیب برابر با 63.4 cm^{-1} و 84.6 cm^{-1} باشد، عدد موجی خط طیفی بعدی به کدام یک از ارقام زیر نزدیک‌تر است؟

(۱) 105.8 cm^{-1} (۲) 95.2 cm^{-1} (۳) 76.4 cm^{-1} (۴) 127.0 cm^{-1}

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$J \rightarrow J+1 \text{ اولین خط طیفی}$$

$$J+1 \rightarrow J+2 \text{ دومین خط طیفی}$$

$$\begin{cases} \epsilon = BJ(J+1) \\ \Delta E = 2B(J+1) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 63.4 = 2B(J+1) \\ 84.6 = 2B(J+2) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} J=2 \\ B=10.5 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

$$\Delta \epsilon = 2 \times 10.56(2+3) = 105.8 \text{ cm}^{-1} \text{ سومین خط طیفی}$$

۱۵- مولکول‌های $^{13}C^{16}O$ و $^{12}C^{16}O$ در کدام خاصیت تفاوت دارند؟ (کنکور ۸۳)

(۱) ضمن انرژی پتانسیل (۲) فرکانس ارتعاش (۳) انرژی تفکیک تعادلی (۴) طول تعادلی پیوند

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

با توجه به تغییر در میزان جرم دو مولکول فرکانس ارتعاش تغییر خواهد کرد.

۱۶- اگر $\bar{\nu}_1$ ، $\bar{\nu}_2$ ، $\bar{\nu}_3$ اعداد موجی ارتعاشی یک مولکول سه اتمی خمیده باشند، عدد موجی جهش ارتعاشی $(2,0,1) \rightarrow (0,0,0)$ آن به کدام نزدیک‌تر است؟

(۱) $2\nu_1 + \bar{\nu}_2$ (۲) $2\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3$ (۳) $2\nu_1 + \bar{\nu}_3$ (۴) $2\bar{\nu}_3 + \nu_2$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$E = \sum_i h \nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

$$E_{000} = \frac{1}{2} h (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$$

$$E_{201} = h \left(\frac{5}{2} \nu_1 + \frac{1}{2} \nu_2 + \frac{3}{2} \nu_3 \right)$$

$$E_{201} - E_{000} = h (2\nu_1 + \nu_3) = hc (2\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_3)$$

