



مدرس‌ان شریف

فصل اول

«گازها»

درسنامه (۱): گاز ایده‌آل



تعریف گاز ایده‌آل

این فصل به مطالعه گازها و روابطی که آنها را توصیف می‌کنند، می‌پردازد. حالت یک گاز خالص توسط حجم گاز (V)، تعداد مولها (n)، فشار (P) و دما (T) تعیین می‌شود. به رابطه‌ای که این کمیت‌ها را به هم مرتبط می‌سازد، معادله حالت گویند. ساده‌ترین معادله حالت که معادله حالت گاز ایده‌آل نامیده می‌شود، به صورت مقابل است:

$$PV = nRT$$

که در آن R یک ضریب ثابت به نام ثابت گازهاست و برای همه گازها مقدار آن یکسان است.

مقدار عددی R، برحسب واحدهای مختلف انرژی، به صورت زیر می‌باشد:

R	۰/۰۸۲۰۵	۸/۳۱۴	۰/۰۸۳۱۴	۸/۳۱۴	۶۲/۳۶۴	۱/۹۸۷۲
واحد	L.atm K ⁻¹ mol ⁻¹	JK ⁻¹ mol ⁻¹	L bar K ⁻¹ mol ⁻¹	pa m ^۳ K ⁻¹ mol ⁻¹	L Torr K ⁻¹ mol ⁻¹	cal K ⁻¹ mol ⁻¹

گاز ایده‌آل گازی است که در آن از نیروهای جاذبه و دافعه بین مولکول‌ها صرف نظر شده و حجم مولکول‌ها صفر در نظر گرفته می‌شود. به عبارتی هر گازی که از معادله حالت $PV = nRT$ پیروی کند، گاز ایده‌آل است. تصویر مولکولی گاز ایده‌آل آن است که نیروهای بین مولکولی وجود نداشته باشند. اگر در دمای ثابت حجم یک گاز ایده‌آل را تغییر دهیم، فاصله متوسط بین مولکول‌ها تغییر می‌کند، اما چون نیروهای بین مولکولی صفر هستند، این تغییر فاصله اثری روی انرژی داخلی U ندارد. همچنین متوسط انرژی جنبشی انتقالی مولکول‌های گاز فقط تابع دماست و با حجم تغییر نخواهد کرد (انرژی داخلی در فصل دوم (ترمودینامیک) توضیح داده شده است). بنابراین برای گاز ایده‌آل انتظار می‌رود که در دمای ثابت، انرژی داخلی با حجم تغییر نکند

یعنی $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ صفر باشد. گاز کامل را به عنوان گازی تعریف می‌کنیم که هم از معادله $PV = nRT$ و هم از معادله $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ پیروی کند. بنابراین

یک گاز ایده‌آل از معادله حالت $PV = nRT$ پیروی می‌کند، در حالی که گاز کامل از دو معادله $PV = nRT$ و $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ پیروی می‌کند. برای گاز

ایده‌آل توجیه کردیم که $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$ می‌باشد. در واقع، هیچ تفاوتی بین گاز ایده‌آل و گاز کامل وجود ندارد و تمام گازهای ایده‌آل، کامل هستند.

برای تعیین رابطه بین جرم مولکولی یک گاز و دانسیته آن، با استفاده از قانون گازهای ایده‌آل، داریم:

$$PV = nRT \quad , \quad n = \frac{m}{M} \quad \text{m: یک مقدار معین از یک گاز ایده‌آل}$$

$$PV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow PM = \frac{m}{V}RT \Rightarrow PM = dRT \Rightarrow M = d \frac{RT}{P} \Rightarrow d = \frac{PM}{RT} \quad \text{d: چگالی گاز}$$

(سراسری ۸۴)

مثال ۱: اگر T دما و P فشار گاز باشد، تحت کدام شرایط به معادله حالت $P\bar{V} = RT$ نزدیک می‌شویم؟

- (۱) افزایش T و افزایش P (۲) افزایش T و کاهش P (۳) کاهش T و کاهش P (۴) کاهش T و افزایش P

پاسخ: گزینه «۲» معادله حالت $P\bar{V} = RT$ معادله گاز ایده‌آل است. شرط این که یک گاز از معادله حالت گاز ایده‌آل پیروی کند، این است که تأثیر نیروهای جاذبه و دافعه بین مولکولی کاهش یافته و حجم مولکول‌ها صفر در نظر گرفته شود. کاهش فشار باعث دور شدن ذرات گاز از یکدیگر و کاهش اثرات ذرات گاز بر یکدیگر می‌شود و افزایش دما باعث افزایش سرعت ذرات و در نتیجه کاهش تأثیر نیروی ذرات بر یکدیگر می‌شود. بنابراین در شرایط افزایش دما T و کاهش فشار P گاز رفتار ایده‌آل پیدا می‌کند.



کلمه مثال ۲: دو ظرف مجزا به ترتیب با گازهای ایده‌آل X و Y پر شده‌اند. جرم مولی گاز X دو برابر گاز Y و چگالی گاز X سه برابر گاز Y می‌باشد. در دمای یکسان نسبت فشار گاز X به Y چقدر است؟ (سراسری ۸۴)

$$\frac{1}{6} \quad (۱) \qquad \frac{2}{3} \quad (۲) \qquad \frac{3}{2} \quad (۳) \qquad \frac{6}{1} \quad (۴)$$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به رابطه $PV = nRT$ برای گازهای ایده‌آل و با توجه به رابطه $\rho = \frac{nM}{V}$ در نتیجه $PM = \rho RT$ خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} P_x V_x = n_x RT &\Rightarrow P_x M_x = \rho_x RT \\ P_y V_y = n_y RT &\Rightarrow P_y M_y = \rho_y RT \end{aligned} \Rightarrow \frac{P_x}{P_y} = \frac{\rho_x M_y}{\rho_y M_x} = \frac{3}{1} \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

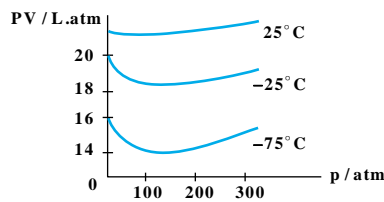
قوانین گازهای ایده‌آل

با توجه به معادله حالت گاز ایده‌آل، قوانین حاکم بر گازهای ایده‌آل به صورت زیر بیان می‌شوند:

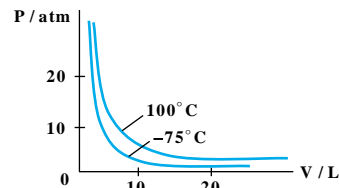
قانون بویل - ماریوت: هرگاه در یک گاز ایده‌آل، دما (T) و تعداد مول‌های سازنده گاز (n) ثابت باشد، حاصلضرب فشار در حجم مقدار ثابتی است. به عبارتی در دمای ثابت، حجم مقدار معینی از گاز با فشار آن گاز رابطه معکوس دارد و یا فشار نیز با حجم رابطه معکوس دارد:

$$(PV)_{n,T} = \text{constant} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow V \propto \frac{1}{P}, P \propto \frac{1}{V}$$

تحقیقات دقیق‌تر نشان داده است که قانون بویل برای گازهای حقیقی به طور تقریبی برقرار است و هنگامی که فشار به سمت صفر می‌رود، میزان انحراف آن به سمت صفر میل می‌کند. به عبارتی، قانون بویل برای فشارهای خیلی کم معتبر است و گازهای حقیقی در فشار خیلی کم، وقتی فشار به صفر نزدیک می‌شود ($P \rightarrow 0$) از این قانون پیروی می‌کند. در شکل (۱) منحنی‌های P در مقابل V برای ۲۸ گرم از N_2 در دو دما نشان داده شده است و در شکل (۲) نمودارهای PV در مقابل P برای ۲۸ گرم از N_2 نشان داده شده است. توجه کنید که در فشارهای پایین (زیر ۱ atm) مقدار PV تقریباً ثابت است و در فشارهای بالا انحراف از قانون بویل قابل ملاحظه است. در واقع، در نمودار تغییرات فشار یک نمونه گاز در مقابل تغییرات حجم آن (شکل ۱)، هر منحنی در نمودار، منطبق بر یک دماست و از این رو منحنی همدمای نامیده می‌شود. بر طبق قانون بویل، منحنی‌های همدمای گازها به شکل هذلولی می‌باشد.



شکل ۲



شکل ۱

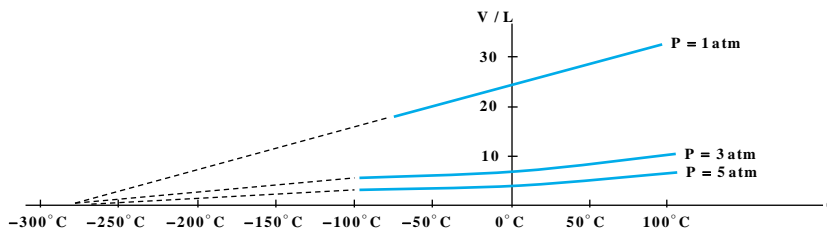
توضیح مولکولی قانون بویل بدین ترتیب است که اگر نمونه‌ای از گاز متراکم شود، به صورتی که حجم آن نصف شود، تعداد برخوردهای مولکولی به دیواره ظرف دوبرابر می‌شود، در نتیجه میانگین نیروی وارد شده به ظرف دوبرابر می‌شود. از این رو، وقتی حجم یک گاز نصف می‌گردد، فشار آن دوبرابر می‌شود و حاصلضرب PV همواره ثابت باقی می‌ماند. علت اینکه قانون بویل برای تمام گازهای دارای فشار کم صادق است، این است که در فشار کم، مولکول‌های گازی از یکدیگر فاصله دارند و میانگین ضربه‌هایی که به یکدیگر وارد می‌کنند به صفر می‌رسد، در نتیجه از یکدیگر مستقل هستند.

قانون شارل - گیلوساک: هرگاه در یک گاز ایده‌آل، فشار (P) و مقدار گاز (تعداد مول‌های سازنده گاز)، n ثابت باشد، نسبت حجم به دما مقدار ثابتی

$$\left(\frac{V}{T}\right)_{P,n} = \text{constant} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow V \propto T$$

است. به عبارتی در فشار ثابت، حجم مقدار معینی از گاز با دمای گاز رابطه مستقیم دارد:

نمودار حجم برحسب دمای سانتی‌گراد برای یک مول گاز N_2 در فشارهای مختلف، در شکل زیر آمده است:



شکل ۳

تفسیر مولکولی قانون شارل - گیلوساک بدین صورت است که افزایش دما به معنی آن است که مولکول‌ها سریع‌تر حرکت می‌کنند و سخت‌تر و بیشتر به دیواره‌ها ضربه می‌زنند. بدین ترتیب اگر فشار بخواهد ثابت بماند، باید حجم افزایش یابد.

$$PV = nRT \Rightarrow P \propto T \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

با توجه به این دو قانون، می‌توان تغییرات فشار نسبت به دما در حجم ثابت را بدست آورد:

این قانون بیان می‌کند که هنگامی که دما به صفر کاهش پیدا می‌کند، فشار یک گاز به صفر کاهش می‌یابد. توضیح مولکولی این قانون مبتنی بر این حقیقت است که بالا رفتن دمای یک گاز میانگین سرعت مولکولی را افزایش می‌دهد، مولکول‌ها به‌طور مکرر به دیواره ظرف برخورد می‌کنند و ضربه‌های شدیدتر و بیشتری وارد می‌کنند، بنابراین فشار زیادتری به دیواره ظرف وارد می‌شود.

قانون آووگادرو: در دما، فشار و حجم‌های مساوی از هر گازی، تعداد مول‌های گازهای مختلف یکسان است. به عبارتی حجم مولی یک گاز (حجمی که یک مول از گاز اشغال می‌کند) در دما و فشار یکسان برای تمام گازها یکسان است و مقدار آن در شرایط استاندارد 22.414 L/mol می‌باشد.

$$PV = nRT \Rightarrow V \propto n$$

قانون دالتون (مخلوط گازها)

فشار مخلوطی از گازهای ایده‌آل با مجموع فشارهای جزئی گازها برابر است. به عبارتی فشار ناشی از مخلوط گازهای ایده‌آل، مجموع فشارهایی است که هر یک از گازها وقتی که به تنهایی در آن حجم قرار بگیرد، از خود نشان می‌دهد:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum P_i$$

یعنی معادله حالت یک گاز ایده‌آل در مورد مخلوط گازها نیز صادق است. مثلاً در یک مخلوط گازی از گازهای ۱، ۲ و ۳ با توجه به اینکه در مخلوط حجم و دمای مطلق همه گازها یکسان است، داریم:

$$\begin{cases} P_1 V = n_1 RT \Rightarrow P_1 = n_1 \frac{RT}{V} \\ P_2 V = n_2 RT \Rightarrow P_2 = n_2 \frac{RT}{V} \\ P_3 V = n_3 RT \Rightarrow P_3 = n_3 \frac{RT}{V} \end{cases} \Rightarrow P_t = P_1 + P_2 + P_3 = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} \Rightarrow P_t V = n_t RT, (n_t = n_1 + n_2 + n_3)$$

به فشارهای جزئی P_1 ، P_2 و P_3 فشارهای جزئی دالتون گویند.

کسر مولی هر جزء به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$x_1 = \frac{P_1}{P_t} = \frac{n_1}{n_t} \quad x_2 = \frac{P_2}{P_t} = \frac{n_2}{n_t} \quad x_3 = \frac{P_3}{P_t} = \frac{n_3}{n_t}$$

بنابراین فشار کل (P_t) و فشار جزئی هر گاز (P_i) در مخلوط برابر است با:

$$P_i = x_i P_t \quad ; \quad x_i = \frac{P_i}{P_t} \quad ; \quad P_t = \sum P_i$$

(آزاد ۸۰)

مثال ۳: قانون دالتون وقتی صادق است که:

۱) هریک از اجزاء مخلوط و خود مخلوط از قوانین گاز ایده‌آل که به صورت $PV = nRT$ بیان می‌شود، تبعیت کند.

۲) هریک از اجزاء مخلوط از قوانین گاز ایده‌آل که به صورت $PV = nRT$ بیان می‌شود، تبعیت کند.

۳) فقط مخلوط گاز از قوانین گاز ایده‌آل که به صورت $PV = nRT$ بیان می‌شود، تبعیت کند.

۴) فقط مخلوط گاز از قوانین گاز ایده‌آل و در دمای ثابت که به صورت $PV = nRT$ بیان می‌شود، تبعیت کند.

پاسخ: گزینه «۱» براساس قانون دالتون، فشار مخلوطی از گازهای کامل با مجموع فشارهای جزئی گازها برابر است. هریک از اجزای مخلوط گازی و کل مخلوط از قانون گاز ایده‌آل $PV = nRT$ تبعیت می‌کنند.

قانون آمگات

قانون آمگات همانند قانون دالتون در مخلوط گازهاست. تفاوت این قانون با قانون دالتون در این است که در این قانون حجم‌های جزئی (V_i) مورد بحث است. براساس قانون آمگات، حجم یک مخلوط شامل چند گاز ایده‌آل، برابر با مجموع حجم‌هایی است که هریک از گازهای مخلوط وقتی که به تنهایی

فشاری برابر با فشار کل در دمای مخلوط گاز تحمل می‌کند، دارا می‌باشد:

$$V_t = \sum V_i \quad , \quad V_i = x_i V_t \Rightarrow x_i = \frac{V_i}{V_t}$$

نکته ۱: حجم جزئی قابل تصور نیست و صرفاً یک کمیت ریاضی است و نه یک کمیت فیزیکی. فشار جزئی یک کمیت فیزیکی است.

نکته ۲: برای مخلوط گازها، جرم مولکولی متوسط مخلوط گازی نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + \dots = \sum x_i M_i$$

واحدهای فشار، حجم و دما

در سیستم SI، واحد فشار نیوتن بر متر مربع ($\frac{N}{m^2}$) است که آن را پاسکال (Pa) نیز می‌نامند. چون 1 m^2 سطح بزرگی است، یک پاسکال واحد کوچک نامناسبی برای فشار خواهد بود و اغلب کیلوپاسکال (kPa) و مگاپاسکال (MPa) به کار می‌رود. شیمیدان‌ها معمولاً واحدهای دیگری را نیز به کار می‌برند. یک torr (یا 1 mmHg) فشار اعمال شده در 0°C توسط ستونی از جیوه به ارتفاع یک میلی‌متر است، وقتی که شتاب گرانش مقدار

$$1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa} \quad \text{استاندارد } g = 980.665 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2} \text{ را داشته باشد.}$$

از واحدهای دیگر مورد استفاده، یک اتمسفر (atm) است که برابر 760 torr تعریف می‌شود:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

واحد دیگر فشار که خیلی استفاده می‌شود، بار (bar) است:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.986923 \text{ atm} = 750.062 \text{ torr}$$

یک بار (bar) اندکی کمتر از 1 atm است. به طور تقریبی:

$$1 \text{ bar} \approx 750 \text{ torr}$$

واحدهای متعارف حجم سانتی‌متر مکعب (cm^3)، دسی‌متر مکعب (dm^3)، مترمکعب (m^3) و لیتر (L) است.

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

مقیاس سلسیوس (سانتی‌گراد) دما (t) برحسب مقیاس دمای مطلق T گاز ایده‌آل به صورت مقابل است:

$$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15^{\circ}$$



مدرس‌ان شریف

فصل دوم

«ترمودینامیک»

درسنامه (۱): سیستم‌های ترمودینامیکی



مفاهیم اساسی سیستم‌های ترمودینامیکی

ترمودینامیک علم ماکروسکوپی است که ارتباط‌های خواص تعادلی یک سیستم و تغییرات آن را در خلال فرآیندها مطالعه می‌کند. ترمودینامیک برای سیستم‌هایی با ابعاد مولکولی به کار نمی‌رود؛ یک سیستم باید شامل تعداد زیادی مولکول باشد تا رفتار ترمودینامیکی داشته باشد. در این کتاب ترمودینامیک به معنی ترمودینامیک تعادلی است. ترمودینامیک تعادلی با سیستم‌های در حال تعادل مرتبط است.

در این فصل مفاهیم و کاربردهای قوانین ترمودینامیک بیان می‌شوند. قوانین ترمودینامیک بخش عمده‌ای از شیمی فیزیک را تشکیل می‌دهند. ترمودینامیک به بررسی تبادل انرژی و چگونگی انجام آن در سیستم‌های مختلف می‌پردازد. به منظور اهداف شیمی فیزیک، جهان به دو بخش تقسیم می‌شود، سیستم و محیط اطراف آن. سیستم بخشی از جهان است که به آن توجه ویژه‌ای داریم. به قسمتی از جهان که سیستم را در بر گرفته است محیط گویند. محیط جایی است که اندازه‌گیری‌هایمان را انجام می‌دهیم. به مجموع سیستم و محیط، جهان گفته می‌شود. نوع سیستم بستگی به خصوصیات مرزی دارد که آن را از محیط اطراف جدا می‌سازد.

سیستم با دیواره‌های مختلفی از محیطش جدا می‌شود. یک دیواره می‌تواند صلب یا غیرصلب (متحرک) باشد. دیواره می‌تواند تراوا یا ناتراوا باشد که ناتراوا بودن به معنی آن است که ماده اجازه عبور از آن را ندارد. دیواره می‌تواند بی‌دررو یا بادررو باشد. دیواره بی‌دررو آن است که رسانای گرما نباشد در حالی که یک دیواره بادررو رسانای گرماست.

انواع سیستم‌ها عبارتند از:

- ۱- سیستم باز (open system): سیستم‌هایی هستند که با محیط اطراف تبادل انرژی و ماده دارند.
- ۲- سیستم بسته (closed system): سیستم‌هایی هستند که با محیط تبادل انرژی دارند اما تبادل ماده ندارند.
- ۳- سیستم منزوی یا ایزوله (isolated system): سیستم‌هایی هستند که با محیط اطراف تبادل ماده و انرژی ندارند.
- ۴- سیستم آدیاباتیک یا بی‌دررو (adiabatic system): سیستم‌هایی هستند که با محیط تبادل ماده دارند اما تبادل انرژی ندارند.

انواع توابع ترمودینامیکی

الف - توابع مسیر (path function): به توابعی که به مسیری که سیستم از حالت ابتدایی تا انتهای طی می‌کند بستگی دارند، گفته می‌شود. در این

حالت توابع دیفرانسیل کامل ندارند. از دید ریاضی توابعی که دیفرانسیل کامل ندارند را به شکل روبه‌رو نمایش می‌دهند:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_{y,x} \neq \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)_{x,y}$$

نکته ۱: توابعی که تابع مسیر هستند و دیفرانسیل کامل ندارند و انتگرال نامعین دارند، به صورت $df = \int_1^f df$ نوشته می‌شوند و نمی‌توان آنها را به

صورت $\Delta f = f_f - f_i$ نوشت و انتگرال چرخه‌ای تابع مسیر صفر نیست، یعنی:

$$\oint df \neq 0$$

نکته ۲: کار w و گرما q توابع مسیر هستند. در نتیجه به صورت dw و dq نوشته می‌شوند. dw یک دیفرانسیل غیرکامل و dq نیز یک دیفرانسیل غیرکامل است.

ب. توابع حالت (state function): به توابعی گفته می‌شود که فقط به حالت ابتدایی و نهایی سیستم بستگی دارند و مستقل از مسیر می‌باشند. چنین

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_{y,x} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)_{x,y}$$

توابعی دیفرانسیل کامل و انتگرال معین دارند. یعنی:

$$\Delta f = \int_i^f df = f_f - f_i$$

مسیر بستگی ندارد، آن را دیفرانسیل کامل گویند و به صورت کلی مقابل نشان می‌دهند:

$$\oint df = 0$$

و انتگرال چرخه‌ای تابع حالت برابر با صفر است یعنی:

نکته ۴: انرژی درونی U (انرژی داخلی)، همین‌طور توابع S, V, P, T, A, G, H توابع حالت هستند.

مثال ۱: اگر فقط حالت‌های اولیه و نهایی یک سیستم ترمودینامیکی مشخص باشد و در آن فقط امکان انجام کار انبساطی باشد، تغییرات کدام یک از

(دکتری ۹۲)

کمیت‌های زیر را می‌توان تعیین کرد؟

(۲) هر سه کمیت

(۱) انرژی درونی

(۴) کار مکانیکی انجام شده بر روی سیستم در شرایط آدیاباتیک

(۳) گرمای مبادله شده در فشار ثابت

پاسخ: گزینه «۲» اگر فقط حالت‌های اولیه و نهایی یک سیستم ترمودینامیکی مشخص باشد و در آن کار غیر انبساطی وجود نداشته باشد، تغییرات توابع حالت

یعنی، توابعی که به مسیر بستگی ندارد و فقط به حالت اولیه و نهایی سیستم بستگی دارد، انجام‌پذیر است. تغییرات انرژی درونی (ΔU)، گرمای مبادله شده در فشار ثابت

که همان تغییر آنتالپی می‌باشد (ΔH)، کار مکانیکی انجام شده بر روی سیستم در شرایط آدیاباتیک که برابر تغییرات انرژی درونی می‌شود

($\Delta U = q + w = 0 + w = w$) توابعی هستند که مستقل از مسیر می‌باشند و با دانستن حالت‌های اولیه و نهایی سیستم می‌توان آنها را تعیین کرد.

بنابراین گزینه ۲ صحیح است.

(سراسری ۹۰)

مثال ۲: یک سیستم ترمودینامیکی که با محیط برهمکنش نداشته باشد، به سیستم موسوم است.

(۴) منزوی

(۳) تعادلی

(۲) بسته

(۱) آدیاباتیک

پاسخ: گزینه «۴» سیستم‌های منزوی سیستم‌هایی هستند که با محیط تبادل ماده و انرژی ندارند. بنابراین سیستم‌های منزوی با محیط برهمکنش ندارند.

تعادل

ترمودینامیک تعادلی با سیستم‌های در حال تعادل سروکار دارد. وقتی خواص ماکروسکوپی یک سیستم منزوی نسبت به زمان ثابت بماند، آن سیستم در

تعادل است. یک سیستم غیر منزوی دو شرط زیر را در تعادل داراست:

(۱) خواص ماکروسکوپی آن سیستم نسبت به زمان ثابت باشد؛ (۲) با قطع ارتباط سیستم با محیطش تغییری در خواص سیستم ایجاد نشود.

اگر شرط ۱، تأمین باشد، اما شرط ۲ تأمین نشود، سیستم در حالت ایستاست.

مفهوم تعادل به سه نوع تعادل تقسیم می‌شود:

تعادل مکانیکی: هیچ گونه نیروی موازنه نشده‌ای روی سیستم یا از میان آن عمل نمی‌کند. در این صورت سیستم هیچ شتابی ندارد و هیچ آشفتگی درون

سیستم نیست.

تعادل مادی: نه واکنش در سیستم رخ می‌دهد و نه انتقال جرم از قسمتی به قسمت دیگر آن صورت می‌گیرد؛ به طوری که غلظت اجزای شیمیایی در

قسمت‌های مختلف سیستم نسبت به زمان ثابت می‌ماند.

تعادل حرارتی: بین سیستم و محیطش وقتی آن‌ها با دیواره‌ای که رسانای گرماساز از یکدیگر جدا شده باشند، نباید هیچ تغییری در خواص سیستم یا

محیط آن رخ دهد.

تعادل ترمودینامیکی: هر سه نوع تعادل فوق باید وجود داشته باشد.

خواص مقداری و شدتی

در شیمی بین خواص مقداری و خواص شدتی تمایز وجود دارد:

الف - خاصیت مقداری: خاصیتی است که به مقدار جسم موجود در نمونه بستگی دارد. مانند: جرم، حجم، ظرفیت گرمایی، انرژی داخلی، آنتالپی.

در واقع یک خاصیت ترمودینامیکی مقداری، عبارت از خاصیتی است که مقدار آن معادل جمع مقادیر مربوط به قسمت‌های مختلف سیستم باشد. لذا، اگر

سیستمی به دو قسمت تقسیم شود، جرم سیستم مجموع جرم‌های آن دو قسمت است. بنابراین جرم یک خاصیت مقداری است. حجم نیز همین‌طور است.



ب - **خاصیت شدتی:** خاصیتی است که مستقل از مقدار جسم موجود در نمونه است. مانند: دما، فشار، دانسیته جرمی و تمام کمیت‌های مولی. مثلاً چگالی و فشار کمیت‌های شدتی هستند چرا که اگر یک سیستمی با فشار (P) را به دو قسمت تقسیم کنیم، فشار در هر قسمت با مقدار اولی برابر خواهد بود و یا اگر قطعه فلز با چگالی d را به دو قطعه تقسیم کنیم، چگالی در هر قسمت با مقدار اولی برابر خواهد بود و یا یک قطره آب با یک استخر شنای پر از آب، چگالی یکسانی دارند.

نکته ۵: خاصیت مولی (X_m) مقدار خاصیت مقداری نمونه (X) تقسیم بر مقدار جسم موجود در نمونه می‌باشد. خاصیت مولی، یک خاصیت شدتی است. مثلاً حجم (V) یک خاصیت مقداری است و حجم مولی (V_m) یعنی حجم نمونه تقسیم بر مقدار جسم موجود در نمونه یک خاصیت شدتی است.

نکته ۶: نسبت دو کمیت شدتی یا دو کمیت مقداری به هم، کمیتی شدتی است. مثل دانسیته که برابر است با جرم (خاصیت مقداری) تقسیم بر حجم (خاصیت مقداری):

$$d = \frac{\text{مقداری } m}{\text{مقداری } V}$$

نکته ۷: اگر خواص ماکروسکوپی شدتی در تمام سیستم ثابت باشد، سیستم همگن است. اگر سیستمی همگن نباشد، آن سیستم شامل قسمت‌های همگن خواهد بود. هر قسمت همگن سیستم را یک فاز گویند. یک سیستم متشکل از دو یا چند فاز ناهمگن است.

کلمه مثال ۳: کدام یک از کمیت‌های زیر از نوع شدتی است؟ (سراسری ۸۶)

- (۱) توان (۲) جریان (۳) مقاومت (۴) هدایت ویژه

پاسخ: گزینه «۴» خاصیت مقداری، خاصیتی است که به مقدار جسم موجود در نمونه بستگی دارد و خاصیت شدتی، خاصیتی است که مستقل از مقدار جسم موجود در نمونه است و اصولاً از تقسیم دو کمیت مقداری بر یکدیگر بدست می‌آید. جریان و مقاومت به مقدار الکترون‌ها و ضخامت بستگی دارند و کمیت مقداری هستند. توان نیز کمیت مقداری است. هدایت ویژه کمیت شدتی است. رابطه هدایت (L) (هدایت معکوس مقاومت می‌باشد و واحد آن زیمنس Ω^{-1} است) با هدایت ویژه (k) و ثابت سل (K) (با واحد cm) به صورت زیر می‌باشد:

$$L = k.K \Rightarrow k = \frac{L}{K} \quad k \text{ واحد} = \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

هدایت ویژه، هدایت واحد حجم محلول الکترولیت می‌باشد که بین دو الکترود به فاصله واحد قرار گرفته باشد.

کلمه مثال ۴: کدام گزینه درباره خواص ترمودینامیکی شدتی صحیح نیست؟ (سراسری ۸۹)

- (۱) خواص شدتی به مقدار وابسته نیستند.
 (۲) خواص شدتی را می‌توان به عنوان مشخصه سیستم در نظر گرفت.
 (۳) خواص شدتی به صورت نقطه به نقطه برای سیستم قابل اندازه‌گیری اما یکسان نیستند.
 (۴) خواص شدتی به صورت نقطه به نقطه برای سیستم قابل اندازه‌گیری و یکسان هستند.

پاسخ: گزینه «۳» خواص شدتی، خواصی هستند که بر خلاف خواص مقداری، به مقدار ماده وابسته نیستند. خواص شدتی را در یک سیستم می‌توان به صورت نقطه به نقطه اندازه‌گیری کرد که در تمام سیستم یکسان هستند و می‌توان آنها را به عنوان خواص مشخصه سیستم در نظر گرفت. دما، فشار و چگالی از جمله خواص شدتی می‌باشند.

کلمه مثال ۵: تعادل در سیستم‌های منزوی به چه معناست؟

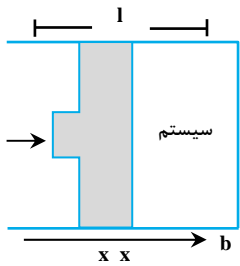
- (۱) وقتی خواص ماکروسکوپی یک سیستم منزوی نسبت به زمان ثابت بماند.
 (۲) وقتی خواص میکروسکوپی یک سیستم منزوی نسبت به زمان ثابت بماند.
 (۳) وقتی خواص ماکروسکوپی یک سیستم منزوی نسبت به تغییر دما، ثابت بماند.
 (۴) هیچ‌کدام

پاسخ: گزینه «۱» تعادل در سیستم منزوی به مفهوم ثابت ماندن خواص ماکروسکوپی نسبت به زمان می‌باشد.

درسنامه (۲): کار، گرما و انرژی



کار: در ترمودینامیک، کار شبیه مکانیک کلاسیک تعریف می‌شود. هنگامی که بخشی از محیط نیروی ماکروسکوپی قابل اندازه‌گیری F را روی ماده‌ای در سیستم وارد کند و موجب شود که ماده در نقطه‌ای که نیروی F به کار رفته است، به اندازه dx حرکت کند، آن گاه محیط به اندازه $dw = F_x dx$ کار بر روی سیستم انجام داده است، که F_x مؤلفه F در راستای جابجایی است. وقتی F_x و جابجایی dx در یک جهت باشند، کار انجام یافته روی سیستم مثبت است: $dw > 0$. هنگامی که F_x و dx در جهت مخالف یکدیگر باشند، dw منفی است. متعارف‌ترین کاری که روی یک سیستم ترمودینامیکی انجام می‌شود، تغییر در حجم سیستم است. به عبارتی در ترمودینامیک و خصوصاً در سیستم‌های گازی با مفهوم کار فشار - حجم سروکار داریم. سیستمی مطابق شکل (۱) در نظر بگیریم که متشکل از ماده‌ای است که درون سیلندری با یک پیستون محصور شده و فشار P دارد.



شکل ۱ - سیستم توسط پیستونی محصور شده است.

پیستون که قسمتی از محیط است، در مرز سیستم نیروی F_x را روی ماده داخل سیستم اعمال می‌کند و ماده به مقدار dx حرکت می‌کند. بنابراین محیط به اندازه $dw = F_x dx$ بر روی سیستم کار انجام می‌دهد. با توجه به تعریف فشار سیستم $P = \frac{F}{A}$ (که A سطح مقطع پیستون است)، داریم: $F_x = PA$. لذا کار انجام شده روی سیستم عبارت است از: $dw = PAdx$. سیستم سطح مقطع A و طول $l = b - x$ دارد. حجم این سیستم استوانه‌ای $V = Al = Ab - Ax$ است. وقتی پیستون به اندازه dx حرکت کند، تغییر حجم سیستم برابر است با: $dV = d(Ab - Ax) = -Adx$. بنابراین کار انجام شده روی سیستم به صورت $dw = -PdV$ در می‌آید. بر اثر انبساط چون dV مثبت می‌باشد، کار انجام شده روی سیستم منفی است ($dw < 0$) و کار انجام شده روی محیط مثبت است. بر اثر انقباض (تراکم) چون dV منفی می‌باشد، کار انجام شده روی سیستم مثبت است ($dw > 0$) و کار انجام شده روی محیط منفی است.

حال اگر تعداد بسیار زیادی از تغییرات بسیار کوچک در فشار خارجی ثابت داشته باشیم، در هر تغییری، حجم سیستم به اندازه dV تغییر می‌کند و کار انجام شده روی سیستم $-PdV$ است، که P مقدار فشار سیستم است. کل کار انجام شده روی سیستم w ، مجموع مقادیر بسیار کوچک کار است. و به عبارتی برای به دست آوردن کل کار انجام شده در هنگام تغییرات حجم از V_1 به V_2 ، از این عبارت بین حجم‌های اولیه و نهایی انتگرال‌گیری می‌کنیم.

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$$

نکته ۸: بر اثر انبساط، چون dV مثبت می‌باشد، w منفی می‌شود و بدین معنی است که کار به وسیله سیستم بر روی محیط انجام می‌شود و بر اثر انقباض، چون تغییرات حجم dV منفی است، w مثبت می‌شود یعنی کار بر روی سیستم انجام می‌شود.

انرژی: انرژی یک سیستم عبارت است از توانایی آن سیستم برای انجام کار. هرگاه سیستم کار انجام دهد، انرژی آن کاهش می‌یابد، زیرا در این صورت می‌تواند کار کمتری را نسبت به قبل انجام دهد. کاهش کیفیت انرژی به مفهوم پایین آمدن میزان توانایی آن برای انجام کار است.

گرما: انرژی یک سیستم ممکن است به طریق دیگری غیر از انجام کار نیز تغییر کند. هرگاه انرژی یک سیستم بر اثر اختلاف دمای بین آن سیستم و محیط اطرافش تغییر کند، گفته می‌شود که انرژی به صورت گرما انتقال یافته است. در واقع گرما یکی از صورت‌های انتقال انرژی است. در واقع کار و گرما به عنوان اشکال انتقال انرژی منظور می‌شوند. کار عبارت از انتقال انرژی حاصل از اعمال نیروهای قابل مشاهده ماکروسکوپی است و گرما عبارت از انتقال انرژی به علت اعمال نیروهایی در سطح میکروسکوپی است. در واقع گرما عبارت از کار انجام شده در سطح مولکولی است. گرما و کار اندازه‌های انتقال انرژی هستند و هر دو واحد انرژی دارند.

نکته ۹: اگر حرارت به وسیله سیستم جذب شود، علامت گرما q مثبت است و اگر سیستم به محیط خارج گرما منتقل کند، q منفی است.
نکته ۱۰: نباید تصور شود که تمام مرزهای بین سیستم و محیط اطراف آن اجازه انتقال انرژی را نمی‌دهند، حتی اگر بین سیستم و محیط اطراف آن اختلاف دما وجود داشته باشد. مرزی که اجازه می‌دهد انرژی به صورت گرما انتقال یابد، هادی نامیده می‌شود و مرزی که اجازه انتقال انرژی به صورت گرما را نمی‌دهد، آدیباتیک نام دارد.

فرآیندهای گرمازا: فرآیندهایی که انرژی را به صورت گرما آزاد می‌کنند، نام دارند. واکنش‌های احتراقی گرمازا هستند.

فرآیندهای گرماگیر: فرآیندهایی که انرژی را به صورت گرما جذب می‌کنند، گرماگیر نام دارند. مثلاً تبخیر آب فرآیندی گرماگیر است.

نکته ۱۱: انجام فرآیند گرماگیر در یک ظرف هادی منجر به جاری شدن انرژی به صورت گرما در داخل سیستم می‌شود. اما انجام فرآیند گرمازا در داخل ظرف هادی مشابه، باعث آزاد شدن انرژی به صورت گرما در داخل محیط اطراف می‌گردد. اما هنگامی که فرآیند گرماگیر در داخل ظرف آدیباتیک انجام گیرد، منجر به کاهش دمای سیستم شده، در حالی که انجام یک فرآیند گرمازا در داخل ظرف آدیباتیک، باعث افزایش دمای سیستم می‌گردد.

مثال ۶: اگر منحنی تغییر فشار بر حسب حجم به صورت $P = \frac{2}{\sqrt{V}} + V$ باشد، مقدار کار انجام شده بر حسب لیتر اتمسفر در اثر تغییر حجم از ۱ تا ۲

(سراسری ۹۵)

لیتر، کدام است؟

۲/۵ (۴)

۱/۵ (۳)

-۱/۵ (۲)

-۲/۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» کار از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$W = -\int pdV = -\int_1^2 \left(\frac{2}{\sqrt{V}} + V \right) dV = -\int_1^2 \frac{2}{\sqrt{V}} dV - \int_1^2 V dV = -2 \left(\frac{V^{-1/2}}{-1/2} \right) \Big|_1^2 - \left[\frac{V^2}{2} \right]_1^2 = \frac{2}{\sqrt{V}} \Big|_1^2 - \frac{V^2}{2} \Big|_1^2$$

$$= \left(\frac{2}{\sqrt{2}} - \frac{2}{\sqrt{1}} \right) - \left(\frac{4}{2} - \frac{1}{2} \right) = (-1) - \left(\frac{3}{2} \right) = -1 - 1/2 = -3/2 = -1.5$$



مدرس‌ان شریف

فصل سوم

« محلول‌ها »

درسنامه (۱): تعریف محلول و کمیت‌های مولی جزئی



محلول

محلول یک مخلوط همگن می‌باشد که بیشتر از یک جزء دارد. به عبارتی یک سیستم یک فازی است با بیش از یک جزء. یک فاز می‌تواند جامد، مایع یا گاز باشد. در این فصل عمدتاً محلول‌های مایع مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای بررسی ترمودینامیک محلول‌ها باید به این نکته توجه داشت که اجزاء تشکیل‌دهنده محلول‌ها با یکدیگر واکنش انجام نمی‌دهند و به تعریف خواص مولی جزئی نیاز است.

ترکیب محلول را می‌توان به چند طریق مشخص کرد. کسر مولی گونه‌ی i ، x_i ، به صورت $x_i \equiv \frac{n_i}{n_{tot}}$ تعریف می‌شود که n_i تعداد مول‌های گونه‌ی i و

n_{tot} تعداد مول‌های گونه‌های موجود در محلول است. غلظت (مولار) گونه‌ی i ، c_i ، به صورت $c_i \equiv \frac{n_i}{V}$ که V حجم محلول است، تعریف می‌شود. در

محلول‌های مایع، غلظت مولار یک گونه، یعنی تعداد مول‌های آن گونه در یک لیتر به مولاریته موسوم است. غلظت جرمی گونه‌ی i ، ρ_i ، در محلولی با حجم

V به صورت $\rho_i \equiv \frac{m_i}{V}$ تعریف می‌شود که m_i جرم گونه‌ی i است.

در محلول‌های مایع و جامد، می‌توان غالباً یک جزء (موسوم به حلال) را از سایر اجزاء (موسوم به حل‌شونده‌ها) متمایز ساخت. معمولاً کسر مولی حلال بیشتر از کسر مولی هر یک از حل‌شونده‌هاست.

مولالیته‌ی جزء i و m_i ، به صورت تعداد مول‌های گونه‌ی i تقسیم بر جرم حلال تعریف می‌شود. اگر به‌طور مثال n_B مول حل‌شونده‌ی B و n_A مول

حلال A در محلول وجود داشته باشد و M_A جرم مولی حلال باشد، مولالیته‌ی حل‌شونده‌ی m_B برابر است با:

که M_A جرم مولی حلال (نه وزن مولکولی) است که باید برحسب واحد مناسب استفاده شود. وزن مولکولی بدون بعد است، در حالی که M_A واحد جرم به‌ازای یک مول را دارد که عموماً گرم بر مول یا کیلوگرم بر مول است.

درصد وزنی گونه‌ی B در محلول به صورت $\left(\frac{w_B}{w}\right) \times 100\%$ تعریف می‌شود که w_B جرم B و w جرم محلول را نشان می‌دهد. کسر وزنی B به صورت $\frac{w_B}{w}$

تعریف می‌شود. چون حجم محلول به T و P بستگی دارد، غلظت c_i با تغییر دما و فشار تغییر می‌کند. کسرهای مولی و مولالیته‌ها به T و P بستگی ندارند.

کمیت‌های مولی جزئی

خصوصیات مقداری یک سیستم یک جزئی در دما و فشار ثابت تنها به مقدار جسم موجود در سیستم بستگی دارد. مثلاً حجم آب بستگی به مقدار آب موجود دارد. اگر حجم آب بر حسب مول جزئی بیان شود، خصوصیت آن تغییر کرده و شدتی می‌شود. یک محلول حداقل از دو جزء تشکیل می‌شود و از آنجایی که خصوصیات مقداری محلول‌ها در دما و فشار ثابت، تابع ترکیب محلول می‌باشد، پس در بررسی محلول‌ها نمی‌توان از مقادیر مولی استفاده کرد و باید از مقادیر مولی جزئی استفاده کرد. مقادیر مولی جزئی خواص شدتی هستند چون از نسبت تغییرات بسیار کوچک دو کمیت مقداری بدست می‌آیند.

حجم مولی جزئی

ساده‌ترین خاصیت مولی جزئی، حجم مولی جزئی است که آن سهم مربوط به یک جزء در حجم کل نمونه می‌باشد. کمیت مولی جزئی در یک محلول همان مفهوم کمیت مولی را برای یک ماده خالص دارد.

مثلاً، حجم مولی آب یعنی تغییر حجمی که در اثر افزایش ۱ مول آب به مقدار زیادی آب حاصل می‌شود، برابر 18 cm^3 می‌باشد. اما حجم مولی جزئی آب در حلال اتانول یعنی تغییر حجمی که در اثر افزایش ۱ مول آب به مقدار زیادی اتانول حاصل می‌گردد، 14 cm^3 می‌باشد. دلیل افزایش متفاوت حجم در این دو مورد آن است که حجم اشغال شده به وسیله تعداد معینی از مولکول‌های آب، بستگی به مولکول‌هایی دارد که آنها را احاطه کرده است. بطور کلی حجم مولی جزئی ماده A در یک مخلوط عبارت از تغییر حجم به ازای هر مول A اضافه شده به حجم بزرگی از مخلوط می‌باشد. حجم مولی جزئی اجزاء یک مخلوط با ترکیب آن مخلوط تغییر می‌یابد، زیرا همان‌طور که ترکیب از ماده خالص A به ماده خالص B تغییر می‌یابد، محیط برای هر نوع مولکول نیز تغییر کرده و این تغییر مولکولی و تغییر حاصله در نیروهای بین مولکولی است که منجر به تغییر خواص ترمودینامیکی مخلوط برحسب تغییر ترکیب آن می‌گردد.

حجم مولی جزئی (\bar{V}_i) ماده i در هر ترکیب کلی به صورت مقابل تعریف می‌شود:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

حجم مولی جزئی، شیب منحنی حجم کل برحسب تغییر مقدار ماده i است، در هنگامی که فشار، دما و مقدار ترکیبات دیگر مخلوط ثابت نگاه داشته شود. اگر n_1 مول از ماده ۱ با حجم مولی \bar{V}_1^* ، n_2 مول از ماده ۲ با حجم مولی \bar{V}_2^* و ... را در نظر بگیرید، در ابتدا که این مواد با هم مخلوط نیستند، حجم کل برابر است با:

$$V^* = n_1 \bar{V}_1^* + n_2 \bar{V}_2^* + \dots = \sum_i n_i \bar{V}_i^*$$

وقتی این مواد در دما و فشار ثابت با هم مخلوط شوند، حجم کل V^* نمی‌باشد. به عنوان مثال وقتی 50 ml آب را با 50 ml الکل مخلوط کنید، حجم کل 100 ml نیست بلکه $96/5 \text{ ml}$ است. این تفاوت حجم به دو عامل بستگی دارد: الف) اختلاف در نیروهای بین مولکولی محلول و اجزاء خالص ب) اختلاف در انباشتگی مولکول‌های محلول و اجزاء خالص که به شکل و اندازه مولکول‌های مخلوط بستگی دارد.

حجم کل را در این حالت با V نشان می‌دهیم نه V^* . که به دما، فشار و تعداد مول‌های اجزاء تشکیل‌دهنده بستگی دارد و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$V = V(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

دیفرانسیل کل V بدین صورت می‌باشد:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{i \neq 1}} dn_1 + \dots$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

با توجه به تعریف حجم مولی جزئی در دما و فشار ثابت که $dT = 0$ و $dP = 0$ می‌باشد، داریم:

$$dV = \sum_i \bar{V}_i dn_i$$

در واقع معادله فوق بدین معنی است که «اگر تعداد مول‌های گونه i در محلول به اندازه dn_i تغییر کند، تغییر در حجم محلول dV است.»

با توجه به تعریف کسر مولی $x_i = \frac{n_i}{n}$ داریم: $dn_i = x_i dn + n dx_i$ که برای x_i ثابت $dx_i = 0$ می‌باشد. بنابراین $dn_i = x_i dn$ که با جایگزینی در

$$dV = \sum_i x_i \bar{V}_i dn$$

رابطه بالا خواهیم داشت:

اگر T ، P و x_i ثابت باشند، حجم کل محلول تنها به تعداد کل مول‌ها بستگی دارد یعنی اگر تعداد کل مول‌ها دو برابر شود، حجم هم دو برابر می‌شود پس $V \propto n \Rightarrow V = Kn \Rightarrow dV = Kdn$ (K ثابت تناسب)

$$K = \sum_i x_i \bar{V}_i \Rightarrow V = \sum_i x_i \bar{V}_i n \xrightarrow{n_i = x_i n} V = \sum_i n_i \bar{V}_i$$

از مقایسه معادلات فوق خواهیم داشت:

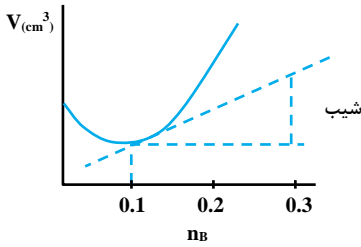
که V حجم کل محلول در اثر اختلاط، n_i تعداد مول‌های هریک از اجزاء و \bar{V}_i حجم مولی جزئی هر یک از اجزاء می‌باشد. بنابراین تغییر حجم در اثر مخلوط کردن اجزاء خالص در T و P ثابت برابر است با:

$$\Delta V_{\text{mix}} = V - V^* = \sum_i n_i \bar{V}_i - \sum_i n_i \bar{V}_i^* = \sum_i n_i (\bar{V}_i - \bar{V}_i^*)$$

که \bar{V}_i حجم مولی جزئی گونه i و \bar{V}_i^* حجم مولی گونه i در حالت خالص می‌باشد. لازم به یادآوری است که حجم مولی جزئی برای یک ماده خالص با حجم مولی برابر است.

اندازه‌گیری حجم‌های مولی جزئی

یکی از روش‌های تعیین حجم مولی جزئی، استفاده از نمودار حجم برحسب تعداد مول می‌باشد. اگر در هر نقطه شیب منحنی محاسبه شود، حجم مولی جزئی به دست می‌آید که با داشتن حجم مولی یکی از اجزاء مثلاً (\bar{V}_B) و با استفاده از رابطه $V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$ برای سیستم دو جزئی، حجم مولی جزئی جزء دیگر (\bar{V}_A) بدست می‌آید.



شکل ۱. نمودار V برحسب مول‌های یکی از اجزاء سازنده یک سیستم دو جزئی برای تعیین حجم مولی جزئی

📌 **مثال ۱:** در دمای 20°C حجم کل محلولی که از MgSO_4 و یک کیلوگرم آب تشکیل شده از معادله زیر به دست می‌آید. حجم مولی جزئی

(برحسب $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$) نمک در مولالیتته $0.05 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ چقدر است؟ $v_{(\text{cm}^3)} = 1001 + 35(m - 0.05)^2$ (۱) صفر (۲) 1001 (۳) $-3/5$ (۴) $3/5$ (سراسری ۹۶)

☑️ **پاسخ:** گزینه «۱» حجم مولی جزئی برابر است با $\frac{\partial V}{\partial n}$ که براساس این معادله حجم مولی جزئی برابر است با صفر است.

📌 **مثال ۲:** برای یک مخلوط گازی دو جزئی رابطه $P(V - n_1 b_1 - n_2 b_2) = (n_1 + n_2)RT$ صادق است. حجم مولی جزئی \bar{V}_1 کدام است؟ (برحسب $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$) n_1 و n_2 تعداد مول‌های دو جزء بوده و b_1 و b_2 مقادیر ثابت فرض شده‌اند). (سراسری ۸۳)

(۱) $\frac{RT}{P}$ (۲) $\frac{RT + b_1}{P}$ (۳) $\frac{RT}{P} + b_1$ (۴) $\frac{(n_1 + n_2)RT}{P}$

☑️ **پاسخ:** گزینه «۳» برای بدست آوردن حجم مولی جزئی \bar{V}_1 که برابر است با $(\frac{\partial V}{\partial n_1})_{P, T, n_2}$ ، ابتدا از معادله حالت داده شده حجم را برحسب دما و فشار بدست می‌آوریم:

$$PV - Pn_1 b_1 - Pn_2 b_2 = (n_1 + n_2)RT \Rightarrow$$

$$PV = (n_1 + n_2)RT + P(n_1 b_1 + n_2 b_2) \Rightarrow V = \frac{(n_1 + n_2)RT}{P} + n_1 b_1 + n_2 b_2$$

$$\bar{V}_1 = (\frac{\partial V}{\partial n_1})_{T, P, n_2} \Rightarrow \bar{V}_1 = \frac{RT}{P} + b_1$$

سپس از حجم نسبت به n_1 مشتق می‌گیریم:

📌 **مثال ۳:** در یک محلول متشکل از اجزای A و B، اگر حجم مولی جزئی A افزایش یابد:

(۱) حجم مولی جزئی B، کاهش می‌یابد.

(۲) حجم مولی جزئی B، نیز افزایش می‌یابد.

(۳) حجم مولی جزئی B، بدون تغییر می‌ماند.

(۴) تغییر حجم مولی جزئی B، براساس k_T ، ضریب تراکم همدم، پیش‌بینی می‌شود.

☑️ **پاسخ:** گزینه «۱» رابطه گیبس-دوهم بصورت $\sum n_i d\mu_i = 0$ می‌باشد. برای هر کمیت مولی جزئی دیگری نیز چنین رابطه‌ای وجود دارد. از این معادله استنباط می‌شود که افزایش یک کمیت متناسب با کاهش کمیت دیگری است. مثلاً اگر حجم مولی جزئی A در محلول متشکل از اجزای B, A افزایش یابد، حجم مولی جزئی B کاهش می‌یابد.

افزایش یابد، حجم مولی جزئی B کاهش می‌یابد.

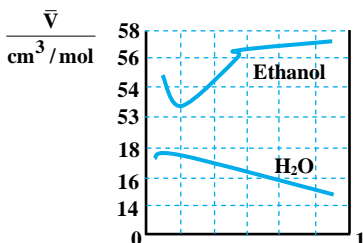
$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0 \Rightarrow -\frac{n_B}{n_A} dV_B = dV_A$$

باتوجه به رابطه، وقتی که حجم مولی یک جزء افزایش می‌یابد ($dV_A > 0$)، حجم مولی جزء دیگر کاهش می‌یابد ($dV_B < 0$).

📌 **مثال ۴:** با استفاده از نمودار زیر $\frac{\Delta V_{\text{mix}}}{\text{cm}^3}$ محلولی شامل 54g آب و 92g اتانل تقریباً چقدر است؟ (حجم مولی اتانل خالص $58 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ و حجم مولی

(سراسری ۸۱)

آب خالص $18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ است).



(۱) -۱

(۲) -۵

(۳) ۱

(۴) ۵

پاسخ: گزینه «۲» تعداد مول‌های آب و اتانول و از آنجا کسر مولی آب و اتانول را محاسبه می‌کنیم.

$$n_{\text{آب}} = \frac{54}{18} = 3 \quad n_{\text{اتانول}} = \frac{92}{46} = 2 \quad x_{\text{آب}} = \frac{n_{\text{آب}}}{n_{\text{آب}} + n_{\text{اتانول}}} = \frac{3}{5} = 0.6$$

$$x_{\text{اتانول}} = \frac{n_{\text{اتانول}}}{n_{\text{آب}} + n_{\text{اتانول}}} = \frac{2}{5} = 0.4$$

در کسر مولی اتانول ۰/۴ از روی نمودار حجم مولی جزئی اتانول تقریباً $57 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ و حجم مولی جزئی آب تقریباً $17 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ است. بنابراین حجم محلول

$$V = n_{\text{اتانول}} \bar{V}_{\text{اتانول}} + n_{\text{آب}} \bar{V}_{\text{آب}} = 2 \times 57 + 3 \times 17 = 165 \text{ cm}^3$$

از رابطه مقابل محاسبه می‌شود:

از طرفی حجم محلول ایده‌آل برابر است با: (با توجه به حجم مولی اتانول خالص و آب خالص)

$$\Delta V_{\text{min}} = V - V_{\text{ایده‌آل}} = 165 - 170 = -5 \text{ cm}^3$$

$$\bar{V}_{\text{آب}}^* = 2 \times 58 + 3 \times 18 = 170 \text{ cm}^3 \quad V = n_{\text{اتانول}} \bar{V}_{\text{اتانول}}^* + n_{\text{آب}} \bar{V}_{\text{آب}}^*$$

مثال ۵: در یک محلول دو جزئی در دما و فشار ثابت، حجم مولی حل شونده c از رابطه‌ی $\bar{V}_C = b + ax_C$ پیروی می‌کند که در آن a و b ثابت

(سراسری ۹۰)

هستند. حجم مولی حلال A (\bar{V}_A) عبارت است از:

$$\bar{V}_A + a \ln x_A + ax_C \quad (2) \quad \bar{V}_A + ax_C \bar{V}_D^* + ax_C \quad (1)$$

$$\bar{V}_A + ax_C \ln x_A + ax_A x_C \quad (4) \quad \bar{V}_A + b \ln x_A + ax_A x_C \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به توضیحات سؤال، $\bar{V}_A = \bar{V}_A^*$ ، حجم مولی حلال در حالت خالص و محلول برابر است.

از رابطه‌ی $dG = VdP - SdT$ داریم: $\bar{V}_C = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_{T,n}$ و یا به عبارتی:

و چون گفته شده است در دما و فشار ثابت، پس $\bar{V}_C = 0$ خواهد شد، یعنی:

حال اگر این عبارت را در گزینه‌ها قرار دهیم، تنها در گزینه ۲، $\bar{V}_A = \bar{V}_A^*$ به دست می‌آید:

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^* + ax_C (\bar{V}_D^* + 1) = \bar{V}_A^* - b (\bar{V}_D^* + 1) \Rightarrow \bar{V}_A = \bar{V}_A^* - b \quad *$$

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^* + a \ln x_A + ax_C = \bar{V}_A^* - \frac{b}{x_C} \ln x_A - b = \bar{V}_A^* - b (\underbrace{\ln x_A}_{-1} - \underbrace{\ln x_C}_{1}) - b = \bar{V}_A^* \quad \checkmark$$

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^* + b \ln x_A + ax_A x_C = \bar{V}_A^* - ax_C \ln x_A - ax_A x_C = \bar{V}_A^* - ax_C (\underbrace{\ln x_A}_{-1} + x_A) \quad *$$

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^* - ax_A x_C$$

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^* + ax_C (\ln x_A + x_A) = \bar{V}_A^* + ax_C x_A \quad *$$

مثال ۶: مقادیر تجربی حجم مولی جزئی $K_2SO_4(aq)$ در دمای ۲۹۸K از عبارت $\frac{1}{2} (22/280 + 18/216b^2)$ تعیین می‌شوند، که b مقدار عددی مولالیته K_2SO_4 است. کدام یک از روابط زیر حجم مولی جزئی آب در محلول را به دست می‌دهد؟

(سراسری ۸۹)

$$(1) \quad \frac{1}{2} (18/0.79 - 0/10.94b^2) \quad (2) \quad \frac{1}{2} (18/0.79 + 0/10.94b^2) \quad (3) \quad \frac{1}{2} (18/0.79 - 2/146b^2) \quad (4) \quad \frac{1}{2} (18/0.79 + 2/146b^2)$$

پاسخ: گزینه «۱» اگر A نشان‌دهنده K_2SO_4 و B نشان‌دهنده حلال H_2O باشد، معادله گیبس - دوهم به صورت زیر ساده می‌شود:

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0 \Rightarrow dV_B = -\frac{n_A}{n_B} dV_A \Rightarrow V_B = V_B^* - \int \frac{n_A}{n_B} dV_A$$

باید متغیر V_A را به مولالیته b تغییر داده و سپس از عبارت سمت راست در انتگرال فوق بین $b=0$ (B خالص) و مولالیته موردنظر انتگرال گیری کنیم. از

$$\frac{dV_A}{db} = 9/10.8b^{-2}$$

اطلاعات موجود در معادله‌ی فوق برای $A = K_2SO_4$ ، داریم:



مدرس‌ان شریف

فصل چهارم

«سیستم‌های فازی»

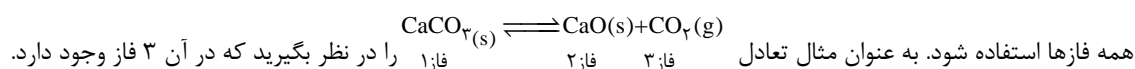
درسنامه (I): فازها، اجزاء و درجات آزادی (قانون فازها)

فاز (P)

فاز حالتی از ماده است که ترکیب شیمیایی و حالت فیزیکی در سرتاسر آن یکنواخت باشد (این تعریف گیبس است). این حالات شامل مایع، جامد و گاز هستند. آلوتروپ‌های مختلف یک جامد مثلاً آلوتروپ سفید و سیاه فسفر، فازهای مختلف آن می‌باشند. تعداد فازهای یک سیستم را با P نشان می‌دهند. یک گاز و یا یک مخلوط گازی مانند هوا، یک کریستال مانند نمک طعام، دو مایع امتزاج‌پذیر مانند آب و اتانول و آلیاژی از دو فلز امتزاج‌پذیر تشکیل یک تک فاز را می‌دهند: ($P = 1$). یخ یک تک‌فاز است، اگرچه به قطعات کوچک‌تر خرد شده باشد. دو مایع امتزاج‌ناپذیر در یکدیگر، مثل آب و بنزن و آلیاژی از دو فلز غیرقابل امتزاج در یکدیگر یک سیستم دوفازی را تشکیل می‌دهند ($P = 2$). مخلوط آب و یخ یک سیستم دوفازی است، اگرچه تشخیص مرز بین دو فاز مشکل است. سیستمی که در آن کربنات کلسیم دچار تجزیه حرارتی می‌شود، شامل دو فاز جامد (یکی شامل کربنات کلسیم و دیگری اکسید کلسیم) و یک فاز گازی (شامل دی‌اکسید کربن) می‌باشد.

تعداد اجزاء (C)

تعریف تعداد اجزاء یک سیستم با تعداد مواد سازنده (تشکیل دهنده) سیستم متفاوت می‌باشد. تعداد مواد موجود در مخلوط واکنش را تعداد مواد سازنده می‌گویند. اما تعداد اجزاء یک سیستم در حال تعادل، کمترین تعداد گونه‌های مستقلی است که برای مشخص نمودن ترکیب تمام فازها در سیستم لازم است و با (C) نشان می‌دهند. مثلاً مخلوطی از اتانول و آب دارای دو سازنده است. وقتی واکنشی انجام نگیرد، تعداد اجزاء برابر با تعداد سازنده‌ها می‌باشد. لذا، آب خالص یک سیستم یک جزئی ($C = 1$) می‌باشد، چون فقط جزء آب لازم است تا ترکیب مشخص شود. به طور مشابه، مخلوطی از اتانول و آب، یک سیستم دوجزئی ($C = 2$) است. لازم است ترکیب اجزاء آب و اتانول مشخص شود. وقتی تحت شرایط حاکم بر سیستم، یک واکنش بتواند اتفاق افتد، لازم است تعداد حداقل اجزائی که بعد از انجام واکنش‌هایی که در آن یک جزء از دیگر اجزاء ساخته می‌شود، تعیین کنیم تا بتواند برای تشخیص ترکیب



برای مشخص کردن ترکیب فاز گازی، جزء CO_2 و برای مشخص کردن ترکیب فاز ۲، جزء CaO لازم است. لکن، یک جزء اضافی لازم نیست تا ترکیب فاز ۳ مشخص شود. زیرا یکسان بودن آن (CaCO_3) می‌تواند بر حسب دو سازنده دیگر با استفاده از استوکیومتری واکنش بیان شود. از این‌رو، سیستم سه سازنده، اما فقط دو جزء ($C = 2$) دارد.

تعداد اجزاء مستقل موجود در سیستم (C) از رابطه زیر به دست می‌آید که در آن (c) تعداد مواد سازنده سیستم، (r) تعداد معادلات شیمیایی بین آن‌ها و (a) هر محدودیت دیگری است (مانند محدودیت حرارتی) که باعث کاهش تعداد اجزاء مستقل سیستم (C_{ind}) خواهد شد:

$$C_{\text{ind}} = c - r - a$$

تعداد درجات آزادی (F)

حداقل متغیرهای شدتی و مستقل لازم برای توصیف حالت تعادل و رفتار ترمودینامیکی یک سیستم را درجه آزادی یا واریانس آن سیستم می‌گویند. قاعده فاز که یک رابطه عمومی بین درجات آزادی (F)، تعداد اجزاء (C) و تعداد فازهای در حال تعادل (P) برای سیستمی با هر ترکیب می‌باشد. به صورت زیر است:

$$F = C - P + 2$$

در رابطه بالا، ۲ نشان‌دهنده دو متغیر شدتی T و P می‌باشد. مثلاً در یک سیستم یک جزئی و تک فاز ($C = 1$ و $P = 1$) دما و فشار می‌تواند مستقلاً تغییر داده شود بدون آن که تعداد فازها تغییر کند پس $F = 2$ می‌باشد ($F = 1 - 1 + 2 = 2$).

اما اگر دو فاز در سیستم یک جزئی در تعادل باشند ($C = 1$ و $P = 2$)، دما (یا فشار) می‌تواند تغییر داده شود، اما تغییر دما (یا فشار) همراه با تغییر در فشار (یا دما) خواهد بود، به طوری که تعداد فازهای در حال تعادل ثابت بماند یعنی درجه آزادی سیستم به یک کاهش یافته است:

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$



نکته ۱: اگر دما یا فشار ثابت باشد، آنگاه به ازای هر کدام یک درجه آزادی کم می‌شود و قانون فاز به صورت مقابل در می‌آید: $F = C - P + 1$

و اگر P, T هر دو ثابت باشند، قانون فاز به صورت مقابل خواهد شد: $F = C - P$

نکته ۲: حداقل متغیرهای شدتی لازم برای توصیف سیستمی که از C سازنده و P فاز تشکیل شده و هیچ تعادلی بین فازها وجود ندارد و غلظت‌های هر فاز برحسب کسر ذکر شود برابر است با: $P(C-1) + 2$

در حالت تعادل، پتانسیل شیمیایی یک جزء J در هر فاز یکسان است: $\mu_{J,\alpha} = \mu_{J,\beta}$

چون $P-1$ معادله از این نوع برای هر جزء J وجود دارد، برای C جزء تعداد کل معادلات $C(P-1)$ خواهد شد.

هر معادله یکی از درجات آزادی شامل $P(C-1) + 2$ متغیر شدتی را کاهش می‌دهد، در نتیجه تعداد کل درجات آزادی (که همان قاعده فاز می‌باشد) برابر است با: $F = P(C-1) + 2 - C(P-1) = C - P + 2$

نکته ۳: حداکثر تعداد فازهایی که می‌توانند در یک سیستم در حال تعادل باشند وقتی است که تعداد درجات آزادی صفر ($F=0$) باشد.

مثال ۱: در واکنش $\text{MgCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{MgO}(s) + \text{CO}_2(g)$ ، تعداد فاز، تعداد اجزاء مستقل و درجه آزادی (به ترتیب) کدام است؟

(سراسری ۹۷)

۲، ۲، ۲ (۴)

۳، ۳، ۱ (۳)

۳، ۲، ۲ (۲)

۳، ۲، ۱ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» در واکنش $\text{MgCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{MgO}(s) + \text{CO}_2(g)$ تعداد اجزاء سیستم ۲ می‌باشد. تعداد فازها ۳ فاز (۲ فاز جامد و ۱ فاز گاز) و درجه آزادی برابر ۱ است. $F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$

مثال ۲: تعداد اجزاء سازنده مستقل (C)، تعداد فازهای موجود (P) و درجه آزادی سیستم (F) تعادلی زیر، تحت فشار یک اتمسفر برابر کدام است؟ $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{جامد}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{گاز}) + \text{HCl}(\text{گاز})$

(سراسری ۹۴)

$F=1, P=3, C=2$ (۴)

$F=1, P=3, C=3$ (۳)

$F=2, P=3, C=3$ (۲)

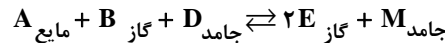
$F=0, P=2, C=1$ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» تعداد اجزاء سازنده مستقل $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ برابر است با $C=1$. ابتدا سه سازنده وجود دارد، با توجه به معادله بین مواد سازنده و محدودیت حرارتی، تعداد اجزاء مستقل برابر است با: $C = c - r - o = 3 - 1 - 1 = 1$

سیستم دارای دو فاز جامد و گاز می‌باشد $P=2$. بنابراین تعداد درجات آزادی در فشار ثابت برابر است با: $F = C - P + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$

مثال ۳: در دمای ثابت برای واکنش تعادلی زیر تعداد اجزاء تشکیل دهنده (C)، تعداد فاز موجود (P) و درجه آزادی (F) به ترتیب برابرند با:

(سراسری ۹۳)



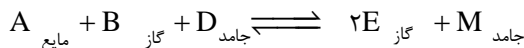
$F=0, P=4, C=3$ (۴)

$F=1, P=4, C=5$ (۳)

$F=2, P=3, C=4$ (۲)

$F=1, P=3, C=3$ (۱)

پاسخ: گزینه «۳» تعداد اجزای تشکیل دهنده از تفاوت تعداد گونه‌ها و محدودیت حاکم بر معادله شیمیایی به دست می‌آید:



$$C_{\text{ind}} = C - \text{تعداد رابطه شیمیایی} - \text{محدودیت} = 5 - 2 = 3$$

(دو فاز جامد، مایع، گاز) $P=4$ تعداد فاز

$$F = C - P + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$$

درجه آزادی در دمای ثابت از رابطه مقابل به دست می‌آید:

مثال ۴: برای واکنش تعادلی $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ در فشار ثابت P تعداد اجزاء تشکیل دهنده و درجه آزادی به ترتیب برابر هستند با:

(سراسری ۸۵)

۱ و ۳ (۴)

۱ و ۲ (۳)

۰ و ۳ (۲)

۰ و ۲ (۱)

پاسخ: گزینه «۱» سیستمی که در آن کربنات کلسیم دچار تجزیه حرارتی می‌شود، شامل دو فاز جامد (یکی کربنات کلسیم و دیگری اکسید کلسیم) و یک فاز گازی (شامل دی‌اکسید کربن) می‌باشد، پس $P=3$ می‌باشد. تعداد اجزاء سیستم (C) برابر است با تعداد گونه‌های موجود در واکنش منهای تعداد روابط تعادلی پس: $C = 3 - 1 = 2$

چون واکنش در فشار ثابت انجام می‌شود، درجه آزادی از رابطه مقابل بدست می‌آید: $F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = -1 + 1 = 0$

مثال ۵: بیشینه تعداد فازهایی که می‌توانند در یک سیستم با c تا سازنده مستقل در دما و فشار ثابت با هم در تعادل باشند، مطابق با کدام گزینه است؟ (p^* بیانگر بیشینه تعداد فازهای در حال تعادل است).

(آزاد ۹۰)

$p^* = c$ (۴)

$p^* = c - 1$ (۳)

$p^* = c - 2$ (۲)

$p^* = c + 2$ (۱)

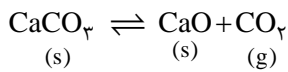
$$F = C - P^* = 0 \rightarrow P^* = C$$

پاسخ: گزینه «۴» حداکثر تعداد فازها زمانی است که درجه آزادی سیستم صفر باشد، در دما و فشار ثابت:

مثال ۶: برای تبدیل CaCO_3 به صورت تعادلی $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$ در دمای ثابت T تعداد درجات آزادی سیستم برابر است با:

(سراسری ۹۰)

صفر (۱) یک (۲) دو (۳) سه (۴)



پاسخ: گزینه «۱» در واکنش مقابل، تعداد اجزاء سیستم برابر است با:

تعداد روابط تعادلی - تعداد گونه‌های موجود در واکنش = تعداد اجزاء

$$C = 3 - 1 = 2$$

به علت وجود دو جامد با دو شبکه بلوری مختلف (کربنات کلسیم جامد و اکسید جامد) و یک گاز (دی‌اکسیدکربن گازی) ۳ فاز وجود دارد. یعنی $P = 3$.

$$F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

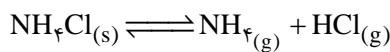
بنابراین تعداد درجات آزادی F در دمای ثابت از رابطه مقابل به دست می‌آید:

(سراسری ۸۸)



مثال ۷: تعادل روبه‌رو را در نظر بگیرید:

صفر (۱) یک (۲) دو (۳) سه (۴)



پاسخ: گزینه «۳»

در این سیستم که آمونیوم کلرید دچار تجزیه حرارتی می‌شود، سه سازنده و دو فاز (جامد و گاز) وجود دارد. لیکن، NH_3 و HCl با نسبت‌های استوکیومتری یکسانی از طریق واکنش تشکیل می‌شوند. بنابراین، ترکیبات هر دو فاز می‌تواند برحسب تک جزء NH_4Cl بیان شود.

در نتیجه فقط یک جزء ($C = 1$) در سیستم وجود دارد. براساس رابطه $C = c - r - a$ که ($r = 1$) یک تعادل و ($a = 1$) یک محدودیت حرارتی است،

نیز داریم: $C = c - r - a = 3 - 1 - 1 = 1$. به طور کلی هرگاه در یک واکنش تعداد محصولات بیش از یکی است و آن محصولات در یک فاز

باشند از تعداد اجزاء یکی کم می‌شود. اما چنانچه یک مقدار اضافی آمونیاک (NH_3) به سیستم اضافه شود، تجزیه NH_4Cl ترکیب صحیح فاز گازی را

نمی‌دهد و NH_3 باید به عنوان یک جزء دوم منظور شود. بنابراین در صورت افزودن NH_3 سیستم دارای دو جزء ($C = 2$) می‌باشد. تعداد فاز سیستم

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

نیز ($P = 2$) می‌باشد. بنابراین طبق رابطه درجه آزادی، درجه آزادی برابر است با:

مثال ۸: برای سیستم محلول اشباع شده سدیم سولفات در آب که با بخار آب در حال تعادل است، درجه آزادی سیستم در شرایط فشار ثابت چقدر است؟

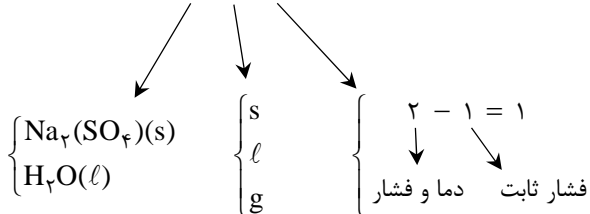
۰ (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴)

پاسخ: گزینه «۱» C: اجزاء (سازنده‌های مستقل)، P: تعداد فازها، ۲: دما و فشار. رابطه درجه آزادی با تعداد اجزاء و تعداد فازها به ترتیب زیر



می‌باشد و با جایگذاری مقادیر داده شده در صورت سؤال خواهیم داشت:

$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 1 = 0$$



مثال ۹: اگر دستگاهی ناهمگن که دیواره‌هایی رسانای گرما، غیرصلب و تراوا، فازهای آن را از هم جدا می‌کند در حضور میدان الکتریکی باشد،

(دکتری ۹۱)

حداکثر تعداد فازهایی که با هم به طور همزمان در تعادل خواهند بود، چقدر است؟

$C_{ind} + 2$ (۱) $C_{ind} + 1$ (۲) C_{ind} (۳) $C_{ind} + 3$ (۴)

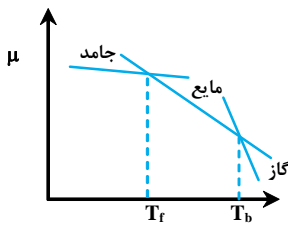
پاسخ: گزینه «۱» وقتی دیواره‌هایی که دو فاز را از هم جدا می‌کند رسانای گرم، غیرصلب و تراوا باشند، انتقال ماده و انرژی بین دو فاز رخ می‌دهد، یعنی دما

و سایر خواص دو سیستم تغییر می‌کند و دما و فشار ثابت نیست. بنابراین تعداد درجات آزادی از رابطه $F = C_{ind} - P + 2$ به دست می‌آید. حداکثر تعداد

$$P = C_{ind} + 2$$

فازهای در حال تعادل زمانی است که درجه آزادی صفر باشد، یعنی $C_{ind} - P + 2 = 0$. بنابراین خواهیم داشت:

درسنامه (μ): پایداری فازها و بستگی به شرایط



تبدیل فاز، تبدیل خود به خود یک فاز به فاز دیگری است که در یک دمای خاص برای یک فشار معین اتفاق می‌افتد. لذا، در ۱ atm فاز پایدار آب در پایین‌تر از 0°C به صورت یخ است. اما در بالای 0°C آب مایع پایدارتر می‌باشد. این اختلاف نشان‌دهنده این است که در دمای پایین‌تر از 0°C پتانسیل شیمیایی یخ کمتر از پتانسیل شیمیایی آب مایع است و در دمای بالاتر از 0°C عکس آن صادق می‌باشد. شکل (۱) نمودار وابستگی دمایی پتانسیل شیمیایی فازهای جامد، مایع و گاز یک ماده را نشان می‌دهد. در یک دمای خاص، فازی که کمترین پتانسیل شیمیایی را دارد، پایدارتر می‌باشد. دماهای تبدیل یعنی دماهای ذوب (T_f) و جوش (T_b) دماهایی هستند که پتانسیل شیمیایی دو فاز برابر می‌گردند.

شکل ۱. نمودار پتانسیل شیمیایی بر حسب دما

بستگی پایداری فاز به دما: چون پتانسیل شیمیایی یک ماده خالص با انرژی گیبس مولی آن ماده برابر است، در نتیجه خواهیم داشت: $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_P = -S_m$. رابطه فوق و همچنین نمودار شکل (۱) نشان می‌دهد که وقتی دما افزایش می‌یابد، پتانسیل شیمیایی ماده خالص کاهش می‌یابد. چون همیشه $S_m > 0$ می‌باشد، بنابراین شیب منحنی μ بر حسب T منفی است.

شیب منفی μ بر حسب T برای گازها نسبت به مایعات بیشتر است، زیرا $S_m(g) > S_m(l)$ می‌باشد و برای مایعات نسبت به جامدات بیشتر است زیرا تقریباً همیشه $S_m(l) > S_m(s)$ می‌باشد. بنابراین هرگاه دما به قدر کافی بالا باشد، شیب منفی زیاد $\mu(l)$ باعث می‌شود که زیر $\mu(s)$ قرار گیرد و در این صورت مایع فاز پایدار می‌باشد و جامد ذوب می‌گردد. با افزایش دما، پتانسیل شیمیایی فاز گازی با شیب تندتری کاهش می‌یابد (به دلیل آنتروپی مولی بسیار زیاد بخار) و سپس به دمایی می‌رسد که در آن پتانسیل شیمیایی گاز کمترین مقدار را دارد. در این صورت گاز فاز پایدار گردیده و مایع تبخیر می‌شود.

اثر فشار بر پتانسیل شیمیایی: تغییر پتانسیل شیمیایی با فشار به صورت مقابل بیان می‌شود:

$(\frac{\partial \mu}{\partial P})_T = V_m$

این معادله نشان می‌دهد که شیب پتانسیل شیمیایی بر حسب فشار برابر با حجم مولی ماده است. چون همیشه $V_m > 0$ است، افزایش فشار موجب افزایش پتانسیل شیمیایی هر ماده خالص می‌شود. چون در بیشتر موارد $V_m(g) > V_m(l)$ و $V_m(l) > V_m(s)$ می‌باشد، افزایش فشار، پتانسیل شیمیایی گازها را بیشتر از مایعات و پتانسیل شیمیایی مایعات را بیشتر از جامدات افزایش می‌دهد.

نکته ۴: در مورد آب، حجم مولی فاز جامد بیشتر از حجم مولی فاز مایع می‌باشد، $V_m(l) < V_m(s)$ ، بنابراین افزایش فشار باعث می‌شود که پتانسیل شیمیایی جامد بیشتر از پتانسیل شیمیایی مایع افزایش یابد. در این مورد دمای ذوب اندکی کاهش می‌یابد.

نکته ۵: دمای ذوب بیشتر مواد با افزایش فشار بر روی آن‌ها بالا می‌رود. می‌توان گفت که فشار از ایجاد فاز مایع که دارای تراکم کمتری است جلوگیری می‌کند. آب یکی از موارد استثناء در ارتباط با این رفتار است که در آن مایع متراکم‌تر از جامد است. اعمال فشار بر روی آب به تشکیل فاز مایع کمک می‌کند و به همین جهت هنگامی که آب تحت فشار قرار گیرد در دمای پایین‌تری منجمد می‌شود.

اثر فشار اعمال شده بر روی فشار بخار: هرگاه بر روی یک فاز متراکم شده فشار اعمال گردد، فشار بخار آن افزایش می‌یابد و در نتیجه نقطه جوش جسم بالا

می‌رود. رابطه روبه‌رو که در آن (P) فشار بخار، (P^*) فشار بخار مایع و (ΔP) فشار اعمال شده می‌باشد، این مفهوم را نشان می‌دهد:

$$P = P^* e^{\frac{V_m \Delta P}{RT}}$$

پس به طور کلی افزایش فشار، نقطه ذوب و جوش یک ماده را بالا می‌برد. افزایش فشار موجب افزایش نقطه جوش تمام مواد است اما در مورد نقطه ذوب استثناء وجود دارد و آن آب است که در آن افزایش فشار، نقطه ذوب را پایین می‌آورد.

مثال ۱۰: ازدیاد فشار خارجی بر روی مخلوطی از آب و یخ در حال تعادل چه تأثیری خواهد داشت؟

(۱) بدون تأثیر خواهد بود. (۲) پایداری فاز مایع بیشتر می‌شود. (۳) فاز جامد (یخ) پایدارتر است. (۴) فشار بخار فاز مایع کاهش می‌یابد.

پاسخ: گزینه «۲» برای بررسی تأثیر فشار بر روی دو فاز در حال تعادل، تغییر پتانسیل شیمیایی با فشار در دمای ثابت که برابر حجم مولی خواهد بود را برای دو فاز تعریف می‌کنیم. فاز با پتانسیل شیمیایی کمتر در شرایط داده شده، فاز پایدارتر می‌باشد. برای آب و یخ در حال تعادل داریم:

$$(\frac{\partial \mu_l}{\partial P})_T = V_{m,l} \quad \text{و} \quad (\frac{\partial \mu_s}{\partial P})_T = V_{m,s}$$

برای آب، حجم مولی آب جامد (یخ) بزرگتر از حجم مولی آب مایع است $V_{m,s} > V_{m,l}$ و افزایش فشار باعث می‌شود که پتانسیل شیمیایی یخ بیشتر از

پتانسیل شیمیایی آب مایع افزایش یابد و بنابراین فاز مایع پایدارتر می‌شود.

$$(\frac{\partial \mu_s}{\partial P})_T - (\frac{\partial \mu_l}{\partial P})_T = V_{m,s} - V_{m,l} > 0 \Rightarrow \frac{\partial \Delta \mu}{\partial P} = \Delta V > 0$$



مدرس‌ان شریف

فصل پنجم

«الکتروشیمی»

درسنامه (۱): الکترولیت



مفهوم الکترولیت

ماده‌ای که در محلول به صورت یونی تفکیک شده و باعث هدایت الکتریکی محلول می‌شود، الکترولیت نام دارد. از آنجا که اکثر سیستم‌های موجود در کره زمین حاوی مواد یونی، مثل اسیدها، بازها و نمک‌ها هستند و در آب تشکیل الکترولیت می‌دهند، بررسی خواص الکترولیت مهم می‌باشد. الکترولیت‌ها به دو نوع ضعیف و قوی تقسیم می‌شوند. اگر در یک حلال خاص، هدایت الکتریکی محلول در غلظت‌های معمولی کم باشد، الکترولیت ضعیف و اگر هدایت الکتریکی زیاد باشد، الکترولیت قوی گفته می‌شود. مثلاً در حلال آبی، NH_3 و CO_2 الکترولیت‌های ضعیف و HCl ، NaCl الکترولیت‌های قوی می‌باشند.

تقسیم‌بندی دیگری برای الکترولیت‌ها، بر مبنای ساختار مولکولی وجود دارد که الکترولیت‌ها را به الکترولیت‌های بالفعل و الکترولیت‌های بالقوه تقسیم‌بندی می‌کنند. الکترولیت بالفعل در حالت خالص متشکل از یونهاست. اکثر نمک‌ها، الکترولیت بالفعل هستند. بلور NaCl ، CuSO_4 از یون‌های مثبت و منفی تشکیل شده‌اند. در اثر انحلال یک بلور یونی در حلال، یون‌ها از بلور جدا و به صورت یون‌های سولواته شده، وارد محلول می‌شوند. الکترولیت بالقوه از مولکول‌های بدون بار در حالت خالص تشکیل می‌شود. اما موقعی که در حلال حل می‌شود تا حدی با حلال ترکیب می‌شود و تولید یون می‌کند. مثلاً اسید استیک به صورت $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ با آب ترکیب می‌شود و یون‌های هیدرونیوم و استات تولید می‌کند.

اسید کلریدریک به صورت $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ با آب ترکیب می‌شود. تعادل در الکترولیت قوی HCl شدیداً به سمت راست متمایل است. به جز در محلول‌های بسیار رقیق، تعادل در الکترولیت ضعیف اسید استیک شدیداً به سمت چپ متمایل است. الکترولیت بالفعل در حالت مایع خالص هدایت الکتریکی خوبی دارد. برعکس، الکترولیت بالقوه، در حالت مایع خالص هدایت ضعیفی دارد. به علت نیروهای قوی، برد بلندی که بین یون‌ها در محلول وجود دارد، در بررسی الکترولیت‌ها استفاده از ضرایب فعالیت حتی در محلول‌های کاملاً رقیق ضروری است.

از اولین نظریه‌ها در الکتروشیمی، نظریه آرنیوس است که بر مبنای آن، هرگاه ماده‌ای در حلال حل شود و بتواند ذرات باردار در محلول ایجاد کند به آن جسم الکترولیت و به محلول حاصل، محلول الکترولیت گویند. براساس این نظریه، همه الکترولیت‌ها که ساختار مولکولی دارند بعد از حل شدن در حلال می‌توانند تولید کاتیون و آنیون نمایند که تفکیک همه الکترولیت‌ها در محلول به صورت تعادلی است و همیشه مولکول‌های الکترولیت در کنار یون‌های حاصل در محلول وجود دارند. طبق این نظریه، برهمکنشی بین اجزاء الکترولیت در محلول وجود ندارد. اما اکنون نظریه‌هایی که در مورد الکترولیت‌ها وجود دارد بدین صورت است که:

- ۱- همه الکترولیت‌ها ساختار مولکولی ندارند بلکه بعضی از آن‌ها جامد یونی می‌باشند.
- ۲- بین اجزاء الکترولیت و حلال برهمکنش‌هایی از نوع یون - یون، حلال - حلال، یون - حلال وجود دارد.
- ۳- تفکیک همه الکترولیت‌ها تعادلی نیست و بعضی از آن‌ها تقریباً به طور کامل تفکیک می‌شوند.

هدایت الکتریکی در محلول‌ها

به دلیل وجود یون‌های مثبت و منفی در محلول‌های الکترولیت، محلول‌های الکترولیت رسانای جریان الکتریسیته هستند. رسانایی الکتریکی در محلول‌های الکترولیت همانند رسانایی در هادی‌های فلزی، از قانون اهم پیروی می‌کند و شدت جریان در محلول متناسب با اختلاف پتانسیل بین دو سر الکتروود می‌باشد. اندازه‌گیری میزان هدایت هر محلول الکترولیت توسط هدایت‌سنج انجام می‌پذیرد. هدایت‌سنج دستگاهی است که با جریان متناوب کار می‌کند تا مقاومت الکتریکی در مرز الکتروود با محلول به مقدار بسیار کمی برسد. چون جریان متناوب از انجام واکنش در سطح الکتروودها جلوگیری می‌کند. مقاومت یک محلول الکترولیت از رابطه مقابل به دست می‌آید:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

در رابطه فوق:

R : مقاومت الکتریکی (واحد اهم Ω)، ρ : مقاومت ویژه: مقاومت واحد حجم محلول الکترولیت (واحد $\Omega \cdot \text{cm}$)، l : فاصله دو الکتروود: (واحد cm)، A : مساحت سطح الکتروودها: سطحی که در الکتروود در مقابل همدیگر دارند (واحد cm^2).

بنابراین مقاومت هر الکتروودها نسبت مستقیم و با مساحت سطح الکتروودها نسبت معکوس دارد. هدایت، توانایی یون‌های موجود در محلول برای انتقال الکتریسیته بوده و به صورت عکس مقاومت تعریف می‌شود. بنابراین هدایت الکتریکی محلول الکترولیت برابر است با:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} = k \frac{A}{l}$$

L : هدایت محلول (واحد $S = \Omega^{-1}$: زیمنس)

k : هدایت ویژه: هدایت واحد حجم محلول الکترولیت بین دو الکتروود با سطح مقطع واحد به فاصله 1 cm از یکدیگر (واحد $S \cdot \text{cm}^{-1}$ یا $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
 $\frac{A}{l}$: ثابت سل (واحد cm)

با استفاده از رابطه فوق می‌توان ثابت سل را با اندازه‌گیری مقاومت و در نتیجه هدایت در غلظت و دمای خاص که هدایت ویژه در آن غلظت و دما مشخص است، به دست آورد. و یا با داشتن A و L ($= \frac{A}{l}$ ثابت سل) و با اندازه‌گیری مقاومت و در نتیجه هدایت می‌توان هدایت ویژه (k) را محاسبه کرد.

هدایت اکی‌والان (Λ_e): هدایت حجمی از محلول الکترولیت است که بین دو الکتروود به فاصله واحد واقع شده باشد و حاوی 1 اکی‌والان ماده حل شونده باشد.

$$\Lambda_e = \frac{1000k}{N}$$

k هدایت ویژه و N نرمالیه محلول (بر حسب $\frac{\text{eq}}{\text{lit}}$) می‌باشد.

هدایت الکتریکی مولی (Λ_m): مقدار هدایت یک سل است که فاصله الکتروودهای آن واحد و غلظت حل شونده در محلول $1 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$ باشد.
 Λ_m : هدایت مولی (واحد $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)، k : هدایت ویژه (واحد $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)، C : غلظت حل شونده (واحد $\text{mol} \cdot \text{lit}^{-1}$)

$$\Lambda_m = \frac{10^{-3} k}{C}$$

هدایت مولی را در واحد SI، به صورت مقابل نیز می‌توان نوشت:

Λ_m : هدایت مولی (واحد $\Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$)، k : هدایت ویژه (واحد $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)، C : غلظت حل شونده (واحد $\text{mol} \cdot \text{lit}^{-1}$)

نکته ۱: در تمامی روابط بالا، اگر cm به m تبدیل شود، روابط در سیستم SI به دست می‌آید.

نکته ۲: رابطه بین هدایت اکی‌والان با هدایت مولی یک محلول به صورت $\Lambda_m = \Lambda_e \cdot n$ می‌باشد که n ظرفیت الکترولیت می‌باشد.

(سراسری ۸۶)

مثال ۱: ضریب هدایت یک محلول الکترولیت k و هدایت مولاری آن Λ توسط کدام یک از روابط زیر مربوط می‌شود؟

$$\left[\frac{\text{مول}}{\text{لیتر}} \right] \quad [C = \text{غلظت محلول}]$$

$$\Lambda = \frac{k}{1000C} \quad (۴)$$

$$\Lambda = Ck \quad (۳)$$

$$\Lambda = \frac{1000k}{C} \quad (۲)$$

$$\Lambda = \frac{C}{k} \quad (۱)$$

$$\Lambda_m = \frac{1000k}{C}$$

پاسخ: گزینه «۲» هدایت مولاری یک محلول الکترولیت طبق تعریف برابر است با:

مثال ۲: هدایت مولی یک الکترولیت:

(سراسری ۹۲)

- (۱) با افزایش دما کم می‌شود و با افزایش غلظت زیاد می‌شود.
 (۲) با کاهش دما زیاد می‌شود و با افزایش غلظت زیاد می‌شود.
 (۳) با افزایش دما زیاد می‌شود و با افزایش غلظت زیاد می‌شود.
 (۴) با افزایش دما زیاد می‌شود و با افزایش غلظت کم می‌شود.
- پاسخ: گزینه «۴» هدایت مولی الکترولیت با افزایش دما زیاد و با افزایش غلظت به دو دلیل اثر الکتروفورتیک و اثر asymmetry کم می‌شود.

مثال ۳: یک محلول ۰/۰۱N در ۲۵°C دارای مقاومت ۴۰۰Ω می‌باشد. در صورتی که ثابت سل آن ۵cm⁻¹ باشد رسانایی هم ارز آن (برحسب

(سراسری ۸۴)

cm².Ω⁻¹.eq⁻¹ چه قدر خواهد بود؟

- (۱) ۲۵ (۲) ۴۰ (۳) ۱۲۵ (۴) ۲۵۰

پاسخ: گزینه «۳» هدایت (L) معکوس مقاومت (R) می‌باشد و واحد آن زیمنس (Ω⁻¹) است، یعنی $L = \frac{1}{R}$. رابطه بین هدایت (L)، هدایت ویژه (k) با واحد (Ω⁻¹cm⁻¹) و ثابت سل ($K = \frac{A}{l}$) با واحد (cm) بصورت مقابل می‌باشد:

$$L = k.K$$

$$\Lambda_e = \frac{1000k}{N}$$

و هدایت اکی‌والان (رسانایی هم‌ارز) نیز از رابطه مقابل محاسبه می‌شود:

$$\frac{1}{400} = k \times 0.05 \Rightarrow k = \frac{1}{800} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

بنابراین با جایگذاری اعداد در رابطه هدایت (L) خواهیم داشت:

$$\Lambda_e = \frac{1000 \times \frac{1}{800}}{0.01} = 125 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{eq}^{-1}$$

با جایگذاری مقدار هدایت ویژه k و نرمالیه محلول در رابطه رسانایی هم‌ارز خواهیم داشت:

(سراسری ۸۲)

مثال ۴: هدایت الکتریکی یک الکترولیت را با کدام وسیله اندازه می‌گیرند؟

- (۱) آمپر متر (۲) ولت متر (۳) گالوانومتر (۴) پتانسیومتر

پاسخ: گزینه «۳» چون هدایت عکس مقاومت می‌باشد برای اندازه‌گیری هدایت الکتریکی یک الکترولیت می‌توان مقاومت محلول را اندازه‌گیری کرد. با کمک پل وتسون می‌توان مقاومت محلول را اندازه‌گیری نمود که در پل وتسون برای مشاهده جریان الکتریکی از یک گالوانومتر استفاده می‌شود.

(سراسری ۸۰)

مثال ۵: هدایت الکتریکی الکترولیت‌ها را معمولاً با کدام وسیله اندازه می‌گیرند؟

- (۱) آمپر متر (۲) پل وتسون (۳) گالوانومتر (۴) ولت متر

پاسخ: گزینه «۲» هدایت الکتریکی عکس مقاومت می‌باشد. بنابراین برای اندازه‌گیری هدایت الکتریکی باید به دنبال وسیله‌ای باشیم که با آن مقاومت الکتریکی محلول را اندازه‌گیری می‌کنیم. به کمک پل وتسون می‌توان مقاومت محلول را اندازه‌گیری نمود.

قانون کلراوش

طبق قانون کلراوش، وابستگی هدایت اکی‌والان به نرمالیه (یا هدایت مولی به غلظت) توسط رابطه مقابل بیان می‌شود:

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{C}$$

که Λ_0 هدایت اکی‌والان محلول در رقت بی‌نهایت (غلظت صفر) می‌باشد.

با افزایش غلظت محلول، تعداد یون‌های موجود در محلول بیشتر می‌شود و لازم است هدایت افزایش یابد اما وجود برهمکنش بین یون‌ها سبب کاهش هدایت اکی‌والان می‌گردد. در واقع هر چه غلظت محلول الکترولیت بیشتر باشد، هدایت مولی به دو دلیل کم خواهد شد:

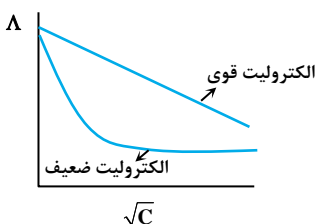
(۱) اثر الکتروفورتیک (electrophoretic): یون‌های مثبت و منفی که هر یک مقداری حلال با خود حمل می‌کنند، در جهت مخالف حرکت می‌کنند.

(۲) اثر (asymmetry): به دلیل جاذبه بین یون‌هایی با بار مخالف به وجود می‌آید.

با افزایش غلظت الکترولیت، این دو اثر افزایش یافته و هدایت اکی‌والان کاهش می‌یابد.

با کاهش غلظت، حجم محلول اضافه شده و تعداد یون‌ها ثابت می‌ماند اما چون تحرک یون‌ها در اثر رقیق شدن افزایش می‌یابد و درصد تفکیک الکترولیت‌های ضعیف نیز در اثر رقیق شدن زیاد می‌شود، هدایت اکی‌والان نیز افزایش می‌یابد.

نمودار Λ نسبت به \sqrt{C} برای الکترولیت‌های قوی و ضعیف در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. نمودار کلراوش

نمودار کلراوش برای الکترولیت قوی، خطی است. زیرا افزایش هدایت اکی‌والان فقط به افزایش تحرک بستگی دارد. اما این نمودار برای الکترولیت ضعیف به علت رفتار تعادلی در محلول منحنی است، چون با کاهش غلظت، علاوه بر افزایش تحرک، درصد تفکیک نیز افزایش می‌یابد و بنابراین هدایت اکی‌والان با شیب بیشتری افزایش می‌یابد.

بر اساس قانون کلراوش، هدایت کل محلول برابر مجموع هدایت هر یک از یون‌ها در محلول است. یعنی مهاجرت یون‌ها در محلول مستقل است که این قانون برای محلول‌های بسیار رقیق صادق می‌باشد. هدایت اکی‌والان الکترولیت‌های قوی و ضعیف در رقت بی‌نهایت (غلظت صفر)، به یک مقدار ماکزیمم میل می‌کند که هدایت اکی‌والان حد (Λ_0) نامیده می‌شود و عرض از مبدأ منحنی Λ بر حسب \sqrt{C} می‌باشد که برای الکترولیت‌های قوی و ضعیف به طریق زیر محاسبه می‌شود:

$$\Lambda_0 = a\lambda_0^+ + b\lambda_0^- \quad (1) \quad \Lambda_0 \text{ الکترولیت مانند } A_aB_b \text{ برابر است با:}$$

که a تعداد یون‌های با بار مثبت، b تعداد یون‌های با بار منفی، λ_0^+ هدایت حد یون مثبت (هدایت مولی یون مثبت در رقت بی‌نهایت)، و λ_0^- هدایت حد یون منفی (هدایت مولی یون منفی در رقت بی‌نهایت) می‌باشد.

(۲) برای الکترولیت‌های ضعیف می‌توان از رابطه استوالد برای محاسبه Λ_0 استفاده نمود: $C\Lambda = K\Lambda_0 \left(\frac{\Lambda_0}{\Lambda} - 1\right)$ و یا $C\Lambda = K\Lambda_0^2 \frac{1}{\Lambda} - K\Lambda_0$ که C غلظت الکترولیت ضعیف و K ثابت تعادل مربوط به تفکیک الکترولیت ضعیف در محلول می‌باشد. قانون کلراوش اجازه می‌دهد که مثلاً برای محاسبه هدایت مولی الکترولیت اسید استیک (HAC) در رقت بی‌نهایت (Λ_0) (HAC) از جمع یا تفریق هدایت مولی حدی الکترولیت‌های دیگر مثل NaAC، HCl و NaCl استفاده شود. چون هدایت یون‌ها در محلول مستقل از یکدیگر است، می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} \Lambda_0(\text{HAC}) &= \lambda_0^{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{AC}^-} = \Lambda_0(\text{NaAC}) + \Lambda_0(\text{HCl}) - \Lambda_0(\text{NaCl}) \\ &= \lambda_0^{\text{Na}^+} + \lambda_0^{\text{AC}^-} + \lambda_0^{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{Cl}^-} - \lambda_0^{\text{Na}^+} - \lambda_0^{\text{Cl}^-} = \lambda_0^{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{Ac}^-} \end{aligned}$$

مثال ۶: کدام رابطه، قانون مهاجرت مستقل کلراوش را بهتر بیان می‌کند؟ (Λ_m^0 رسانایی مولی حدی، v_{\pm} مقدار یون‌ها، λ_{\pm} رسانایی حدی یون‌ها، Λ_m رسانایی مولی، k ضریب رسانایی، c غلظت) (سراسری ۹۶)

$$\Lambda_m^0 = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (4) \quad \Lambda_m = \lambda_+ + \lambda_- \quad (3) \quad \Lambda_m = \Lambda_m^0 + k c^{\frac{1}{2}} \quad (2) \quad \Lambda_m = \Lambda_m^0 - k c^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۴» گزینه (۴) قانون مهاجرت کلراوش را درست بیان می‌کند. هدایت مولی حدی برابر است با مقدار یون v_+ ضربدر هدایت مولی یون مثبت به علاوه مقدار یون منفی ضربدر هدایت مولی یون منفی:

$$\Lambda_m^0 + v_+ = \lambda_+ + v_- \lambda_-$$

مثال ۷: جدول زیر هدایت محلولی در رقت بی‌نهایت در 25°C را نشان می‌دهد. هدایت بوتانوئیک اسید در رقت بی‌نهایت و در همین دما، برحسب

(سراسری ۹۵)

$\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ چقدر است؟

الکترولیت	$\Lambda_0 (\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$
Sodium butanoate	۸۲/۶
Hydrochloric acid	۴۲۶/۲
Sodium chloride	۱۲۶/۵

(۱) ۳۰۰/۶

(۲) ۳۸۲/۳

(۳) ۴۲۳/۲

(۴) ۵۵۵/۳

پاسخ: گزینه «۲» بر اساس قانون کلراوش می‌توان برای محاسبه هدایت مولی یک الکترولیت در رقت بی‌نهایت، از جمع یا تفریق هدایت مولی در رقت بی‌نهایت الکترولیت‌های دیگر استفاده کرد. چون هدایت یون‌ها در محلول مستقل از یکدیگر است، می‌توان نوشت:

$$\Lambda_0 (\text{بوتانوئیک اسید}) = \lambda_0^{\text{H}^+} + \lambda_0^{\text{بوتانات}}$$

$$\begin{aligned} &= \Lambda_0 (\text{سدیم بوتانات}) + \Lambda_0 (\text{HCl}) - \Lambda_0 (\text{NaCl}) = \cancel{\lambda_0^{\text{Na}^+}} + \lambda_0^{\text{بوتانات}} + \lambda_0^{\text{H}^+} + \cancel{\lambda_0^{\text{Cl}^-}} - \cancel{\lambda_0^{\text{Na}^+}} - \cancel{\lambda_0^{\text{Cl}^-}} \\ &= ۸۲/۶ + ۴۲۶/۲ - ۱۲۶/۵ = ۳۸۲/۳ \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol} \end{aligned}$$



مدرس‌ان شریف

فصل ششم

« سینتیک »

درسنامه (۱): تعریف سینتیک واکنش

سینتیک

سینتیک تکمیل‌کننده ترمودینامیک یک واکنش برای بررسی آن واکنش می‌باشد. بررسی یک واکنش معمولاً با مطالعات ترمودینامیکی آغاز می‌شود که می‌تواند انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش را پیش‌بینی کند. اگر واکنش از لحاظ ترمودینامیکی انجام‌پذیر باشد، از لحاظ سینتیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد. ترمودینامیک براساس منطق ریاضی است و نتیجه بررسی ترمودینامیکی به صورت یک جواب قطعی بیان می‌شود اما روش‌های سینتیکی تنها بر مبنای یک منطق ریاضی نیست و معمولاً براساس آزمون و خطاست. بنابراین ممکن است نتیجه به صورت یک جواب قطعی و آشکار ارائه نشود. مطالعه فرآیندهای سرعتی سینتیک نامیده می‌شود که دارای دو شاخه است:

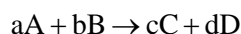
۱- سینتیک فیزیکی شاخه‌ای از سینتیک است که سرعت و مکانیزم فرآیندهای انتقالی را بررسی می‌کند.

۲- سینتیک شیمیایی به مطالعه سرعت و مکانیزم واکنش‌های شیمیایی می‌پردازد.

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، اما شاخه‌ای از سینتیک است. کاربردهای سینتیک واکنش بسیار زیاد است. در تولید صنعتی ترکیبات، سرعت واکنش‌ها به اندازه ثابت‌های تعادل اهمیت دارند. ثابت تعادل ترمودینامیکی اطلاعاتی را درباره بیشترین بازده ممکن قابل دستیابی برای تولید NH_3 را در هر دما و فشار معین از N_2 و H_2 می‌دهد. اما اگر سرعت واکنش بین N_2 و H_2 بسیار کم باشد، بهره‌برداری از واکنش به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست. به‌طور کلی، برای فهم و پیش‌بینی رفتار یک سیستم شیمیایی، باید به طور همزمان، ترمودینامیک و سینتیک در نظر گرفته شوند.

سرعت واکنش

در فیزیک، سرعت به صورت مسافت بر واحد زمان تعریف می‌شود اما در واکنش‌های شیمیایی، غلظت است که با گذشت زمان تغییر می‌کند. سرعت واکنش‌های شیمیایی به صورت تغییر غلظت بر واحد زمان تعریف می‌شود.



در واکنش فرضی مقابل:

سرعت‌های مصرف مواد A و B و نیز سرعت تولید مواد C و D در حالت کلی برابر نیست به دلیل اینکه مواد اولیه نسبت به ضرایب استوکیومتری مصرف و محصولات نیز نسبت به ضرایب استوکیومتری تولید می‌شوند. سرعت واکنش به صورت زیر بیان می‌شود:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

نکته: سرعت مصرف مواد اولیه منفی است اما سرعت تولید محصولات و سرعت واکنش مثبت می‌باشد.



(سراسری ۹۲)

مثال ۱: کدام گزینه صحیح است؟

(۱) سرعت واکنش‌ها با گذشت زمان کم می‌شود.

(۲) با افزایش دما سرعت تمام واکنش‌ها زیاد می‌شود.

(۳) با افزایش کاتالیزگر ثابت تعادل واکنش زیاد می‌شود.

(۴) $t_{\frac{1}{2}}$ (زمان نیمه عمر) تمام واکنش‌ها در دمای ثابت مقداری ثابت است.پاسخ: گزینه «۱» سرعت واکنش‌ها با افزایش زمان کاهش می‌یابد.

افزایش دما سرعت تمام واکنش‌ها را لزوماً افزایش نمی‌دهد. با افزایش کاتالیزگر سرعت واکنش با کاهش انرژی فعال‌سازی رفت و برگشت زیاد می‌شود. زمان نیمه عمر واکنش‌ها بستگی به مرتبه واکنش دارد.

مثال ۲: برای واکنش $A + 2B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$ ، اگر سرعت واکنش از رابطه $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B]$ به دست آید، سرعت واکنش برگشت یعنی $\frac{d[A]}{dt}$ ،

(سراسری ۹۵)

کدام است؟

$$\frac{k_1 [B]}{k_{-1} [C]} \quad (۴)$$

$$k_{-1} \frac{[B]}{[C]} \quad (۳)$$

$$k_{-1} \frac{[C]}{[B]} \quad (۲)$$

$$k_{-1} \frac{[C]}{[A]} \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۲» در واکنش داده شده، سرعت واکنش برگشت یعنی $\frac{d[A]}{dt} = k_{-1} \frac{[C]}{[B]}$ خواهد بود.

مرتبه واکنش

معمولاً سرعت واکنش با حاصل ضرب غلظت مواد اولیه آن متناسب است و هر چه احتمال برخورد مولکول‌های مواد اولیه بیشتر باشد، واکنش سریعتر انجام می‌شود. مثلاً برای واکنش فرضی بالا، سرعت واکنش از رابطه مقابل محاسبه می‌شود:

$$r = k[A]^m[B]^n$$

که در این رابطه k ثابت سرعت نامیده می‌شود و تابع دماست. واکنش نسبت به جزء A از مرتبه m و نسبت به جزء B از مرتبه n می‌باشد. مرتبه کلی واکنش برابر است با مجموع توان‌های جملات غلظتی: $(m+n)$.

نماهای m و n به مکانیزم واکنش بستگی دارد و به طور تجربی تعیین می‌گردد. با توجه به عبارت سرعت واکنش، واکنش‌ها به دو دسته بنیادی و غیر بنیادی تقسیم می‌شوند:

واکنش‌های بنیادی (تک مرحله‌ای): یک واکنش بنیادی، واکنشی است که طی یک مرحله (یک یا چند برخورد همزمان بین دو یا چند ذره) انجام می‌شود و عبارت سرعت در این واکنش با استفاده از معادله واکنش به دست می‌آید. یعنی براساس معادله واکنش، مواد اولیه با همان ضرایب استوکیومتری در معادله با هم برخورد کرده، محصولات را به وجود می‌آورند. بنابراین در این واکنش‌ها، نمای (توان) یک جزء با ضریب استوکیومتری آن جزء مساوی است. مثلاً اگر در واکنش فرضی فوق، $a = m$ و $b = n$ باشد، واکنش بنیادی است. به عبارتی در واکنش‌های بنیادی، مرتبه واکنش با مولکولاریته آن واکنش مساوی است.

نکته ۲: مولکولاریته واکنش که صرفاً برای واکنش‌های بنیادی تعریف می‌شود تعداد کل مولکول‌ها و اتم‌های شرکت‌کننده در واکنش را گویند که همیشه عددی مثبت و صحیح است. برای مثال در واکنش فرضی فوق، مولکولاریته برابر است با: « $a + b$ ».

واکنش‌های غیربنیادی (کلی یا چندمرحله‌ای): واکنشی است که طی یک مرحله انجام نمی‌شود. مکانیزم واکنش چند مرحله‌ای، شامل چند مرحله واکنش می‌باشد که برای واکنش کلی نوشته می‌شود و هر مرحله یک واکنش بنیادی فرض می‌شود. در این واکنش‌ها $a \neq m$ و $b \neq n$ می‌باشد. در واکنش‌های کلی، مرتبه واکنش می‌تواند عدد صحیح یا کسری، مثبت، منفی و یا صفر باشد.

نکته ۳: تفاوت اصلی میان مولکولاریته و مرتبه واکنش این است که در مولکولاریته تعداد مولکول‌های شرکت‌کننده در واکنش در نظر گرفته می‌شود، اما در مرتبه واکنش تعداد مولکول‌هایی را که غلظت آن‌ها به میزان قابل توجهی تغییر کرده، در نظر می‌گیرند. در واکنش‌های بنیادی، مولکولاریته برابر با مرتبه واکنش و همواره عددی صحیح و مثبت است اما در واکنش‌های کلی، مرتبه واکنش می‌تواند عددی صحیح، غیر صحیح مثبت، منفی و یا صفر نیز باشد.

(دکتری ۹۴)

مثال ۳: واکنش بنیادی $A + H_2O \rightarrow C + D$ در حضور مقدار زیادی آب چگونه است؟

- (۱) مولکولاریته برابر واحد و مرتبه واکنش برابر دو است.
 (۲) مولکولاریته برابر دو و مرتبه واکنش برابر واحد است.
 (۳) مولکولاریته واکنش هر دو برابر واحد است.
 (۴) مولکولاریته و مرتبه واکنش هر دو برابر دو است.

پاسخ: گزینه «۲» اصطلاح مولکولاریته که برای واکنش‌های بنیادی به کار می‌رود، تعداد مولکول‌هایی است که در یک واکنش بنیادی شرکت می‌کنند. توجه داشته باشید که واکنش بنیادی با مولکولاریته بالاتر از ۳ نداریم. با توجه به نوع مولکول‌های شرکت‌کننده در این واکنش بنیادی A و H_2O ، مولکولاریته این واکنش ۲ است. از آنجایی که غلظت آب زیاد می‌باشد پس حاصل ضرب ثابت سرعت واکنش K در غلظت آب ثابت سرعت جدیدی به نام K' را به ما می‌دهد که با توجه به رابطه سرعت این واکنش $R = \underbrace{K[H_2O][A]}_{K'} = K'[A]$ مرتبه واکنش ۱ می‌باشد.

(سراسری ۹۳)

مثال ۴: مرتبه و مولکولاریته یک واکنش چه رابطه‌ای با هم دارند؟

- (۱) یکسان هستند. (۲) همیشه متفاوتند. (۳) به غلظت بستگی دارند. (۴) به مکانیسم بستگی دارند.

پاسخ: گزینه «۴» مولکولاریته واکنش فقط برای واکنش‌های بنیادی تعریف می‌شود که تعداد کل اتم‌ها و مولکول‌های شرکت‌کننده در واکنش را می‌گویند که همیشه عددی صحیح و مثبت است. تفاوت اصلی میان مولکولاریته و مرتبه واکنش این است که در مولکولاریته تعداد مولکول‌های شرکت‌کننده در واکنش در نظر گرفته می‌شود، اما در مرتبه واکنش تعداد مولکول‌هایی را که غلظت آن‌ها به میزان قابل توجهی تغییر کرده در نظر می‌گیرند. در واکنش‌های بنیادی، مولکولاریته برابر با مرتبه واکنش است اما در واکنش‌های کلی این‌طور نیست و مرتبه واکنش می‌تواند عددی صحیح، غیرصحیح، مثبت، منفی و یا صفر باشد.

(سراسری ۹۰)

مثال ۵: کدام عبارت نادرست است؟

- (۱) مرتبه واکنش می‌تواند عدد منفی، مثبت، عدد صحیح یا کسری باشد.
 (۲) در بعضی از موارد، مولکولاریته و مرتبه واکنش با هم برابرند.
 (۳) احتمال وجود واکنش‌هایی با مولکولاریته بزرگ‌تر از ۳ بسیار کم است.
 (۴) مولکولاریته واکنش مانند مرتبه واکنش می‌تواند عدد منفی، مثبت، عدد صحیح یا کسری باشد.

پاسخ: گزینه «۴» مولکولاریته واکنش که برای واکنش‌های بنیادی تعریف می‌شود برابر با مرتبه واکنش بوده و همواره عددی صحیح و مثبت است. اما در واکنش‌های کلی، مرتبه واکنش می‌تواند عددی صحیح، غیرصحیح، مثبت و یا منفی باشد. احتمال وجود واکنش‌هایی با مولکولاریته بزرگ‌تر از ۳ بسیار کم است. با توجه به این توضیحات گزینه ۴ نادرست است که پاسخ صحیح این سؤال است.

(سراسری ۸۷)

مثال ۶: برای واکنش بنیادی $\sum_i a_i A_i \rightarrow \sum_i b_i B_i$ معادله سرعت عبارت است از:

$$r = k \frac{\prod_i [A_i]^{a_i}}{\prod_i [B_i]^{b_i}} \quad (۴) \quad r = k \prod_i [A_i]^{a_i} [B_i]^{b_i} \quad (۳) \quad r = k \prod_i [A_i]^{a_i} \quad (۲) \quad r = k \sum_i a_i [A_i] \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۲» در واکنش بنیادی، معادله سرعت برابر است با حاصل ضرب غلظت مواد اولیه به توان ضرایب استوکیومتری آن‌ها. بنابراین در واکنش بنیادی $\sum_i a_i A_i \rightarrow \sum_i b_i B_i$ معادله سرعت برابر است با:

$$r = K[A_1]^{a_1} [A_2]^{a_2} \dots \Rightarrow r = k \prod_i [A_i]^{a_i}$$

(سراسری ۸۴)

مثال ۷: برای واکنش بنیادی: $\sum_i a_i A_i \rightarrow \sum_i b_i B_i$ چیست؟ (حروف کوچک و بزرگ به ترتیب ضرایب استوکیومتری و واکنش‌گرها هستند).

$$r = \sum_i b_i [B_i] \quad (۴) \quad r = \prod_i [B_i]^{b_i} \quad (۳) \quad r = \prod_i [A_i]^{a_i} \quad (۲) \quad r = \sum_i a_i [A_i] \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۲» در واکنش‌های بنیادی، سرعت برابر حاصل ضرب غلظت‌های مواد اولیه به توان ضرایب استوکیومتری می‌باشد. بنابراین در واکنش بنیادی $\sum_i a_i A_i \rightarrow \sum_i b_i B_i$ معادله سرعت برابر است با:

$$r = \prod_i [A_i]^{a_i}$$



کج مثال ۸: کدام عبارت صحیح است؟

(سراسری ۸۱)

- ۱) مولکولاریته واکنش نمی‌تواند صفر باشد، اما مرتبه واکنش می‌تواند صفر باشد.
- ۲) مولکولاریته واکنش می‌تواند صفر باشد، اما مرتبه واکنش نمی‌تواند صفر باشد.
- ۳) مولکولاریته و مرتبه واکنش هر مقداری می‌توانند داشته باشند.
- ۴) مولکولاریته و مرتبه واکنش همواره یکسانند.

پاسخ: گزینه «۱» مولکولاریته واکنش عبارت است از تعداد ذراتی که در تشکیل کمپلکس فعال شرکت دارند و برای واکنش‌های تک مرحله‌ای (بنیادی) تعریف می‌شود که می‌تواند فقط مقداری مثبت و صحیح باشد و نمی‌تواند صفر باشد. اما مرتبه واکنش می‌تواند مقادیر مثبت، منفی یا صفر بوده و می‌تواند صحیح یا کسری باشد.

کج مثال ۹: در واکنش بین دو اتم، سرعت واکنش از تعداد برخوردهای دوتایی در واحد زمان در واحد حجم است. (سراسری ۸۳)

- ۱) کمتر (۲) برابر (۳) بیشتر (۴) برابر یا بیشتر

پاسخ: گزینه «۱» همه برخوردهای دوتایی منجر به محصول نمی‌شوند و انرژی و جهت برخورد نیز در تعیین محصول مؤثر است. سرعت یک واکنش برابر است با تعداد برخوردهای مؤثر در واحد زمان در واحد حجم. چون تعداد برخوردهای مؤثر همیشه کمتر از تعداد کل برخوردهاست بنابراین سرعت واکنش از تعداد برخوردهای دوتایی در واحد زمان در واحد حجم کمتر خواهد بود.

کج مثال ۱۰: در واکنش $A \rightarrow P$ معادله سرعت به صورت: $\text{rate} = k[A]^x[P]^y$ است، اگر $\alpha = \frac{[A]}{[P]}$ تعریف شود به‌ازای کدام مقدار α ، سرعت حداکثر می‌شود؟

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

پاسخ: گزینه «۴» در واکنش:



$$\text{rate} = K[A]^x[P]^y$$

که معادله سرعت به این صورت می‌باشد:

$$\text{rate} = K(\alpha[P])^x[P]^y = K\alpha^x[P]^{x+y}$$

اگر $\alpha = \frac{[A]}{[P]}$ باشد، خواهیم داشت $[A] = \alpha[P]$ و با جایگذاری $[A]$ در معادله سرعت داریم:

طبیعی است که هرچه مقدار α بیشتر باشد، سرعت واکنش بیشتر می‌شود.

کج مثال ۱۱: در واکنش بنیادی $2A(g) + 4B(g) + 2C(g) \rightarrow P$ ، چنانچه حجم سیستم از ۴lit به ۲lit کاهش یابد و دما ثابت بماند، سرعت واکنش

(سراسری ۸۸)

چند برابر می‌شود؟

- ۱) 2^{-11} (۲) 2^{-9} (۳) 2^9 (۴) 2^{11}

پاسخ: گزینه «۳» چون واکنش بنیادی است، معادله سرعت آن به صورت زیر است: (حاصل ضرب غلظت‌های مواد اولیه به توان ضرایب استوکیومتری آن‌ها)

$$R = K[A]_1^2[B]_1^4[C]_1^2$$

اگر حجم از ۴lit به ۲lit کاهش یابد (نصف شود)، غلظت گونه‌ها دو برابر خواهد شد. بنابراین خواهیم داشت:

$$R' = K[A]_2^2[B]_2^4[C]_2^2 = K(2[A]_1)^2(2[B]_1)^4(2[C]_1)^2$$

$$R' = K \times 2^2 \times [A]_1^2 \times 2^4 \times [B]_1^4 \times 2^2 \times [C]_1^2 = 2^9 K[A]_1^2[B]_1^4[C]_1^2 = 2^9 R \Rightarrow \frac{R'}{R} = 2^9$$



مدرس‌ان شریف

فصل هفتم

«کوانتوم و طیف‌سنجی»

درسنامه (۱): شیمی کوانتومی



شیمی کوانتومی، دانش کاربرد مکانیک کوانتومی در مسائل مربوط به شیمی است. مکانیک کلاسیک در مورد ذرات ماکروسکوپی به کار می‌آید اما برای ذرات میکروسکوپی، مکانیک کوانتومی لازم است. در شاخه شیمی فیزیک، مکانیک کوانتومی (به کمک مکانیک آماری) در محاسبات مربوط به خواص ترمودینامیکی (مانند آنتروپی، ظرفیت گرمایی) گازها، در تفسیر طیف‌های مولکولی برای تأیید تجربی خواص مولکولی (مانند طول‌ها و زوایای پیوندی، گشتاورهای دو قطبی و ...) در محاسبات نظری خواص مولکولی، برای محاسبه خواص حالات گذار در واکنش‌های شیمیایی به منظور برآورد ثابت‌های سرعت واکنش، برای فهم نیروهای بین مولکولی و ... به کار برده می‌شود. در این جا، هرگونه تابش الکترومغناطیسی با کلمه «نور» مشخص می‌شود. کلیه امواج الکترومغناطیسی با سرعتی برابر $C = 2/998 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$ ، در خلأ حرکت می‌کنند. بین فرکانس ν و طول موج λ ، رابطه مقابل برقرار است:

$$\lambda \nu = C$$

جسم سیاه به ماده‌ای گفته می‌شود که تمام نورهای تابیده بر آن را جذب کند. تقریب خوبی برای یک جسم سیاه عبارت از حفره‌ای با یک سوراخ خیلی ریز است. دانشمندان فیزیک با به کار بردن الگوی امواج الکترومغناطیس نور و مکانیک آماری، برای پیش‌بینی منحنی تغییرات فرکانس و شدت تابش گسیل شده از جسم سیاه به نتیجه‌ای مخالف با نتیجه تجربی رسیدند. در سال ۱۹۰۰ نظریه ماکس پلانک با منحنی‌های تجربی تابش جسم سیاه مطابقت داشت. فرض او بر این بود که اتم‌های جسم سیاه تنها قادرند نورهایی را گسیل سازند که مقادیر انرژی آنها $h\nu$ باشد که ν فرکانس تابش و h ثابت پلانک است ($h = 6/6 \times 10^{-27} \text{ erg.sec} = 6/6 \times 10^{-34} \text{ J.s}$). منحنی‌های به دست آمده با منحنی‌های تجربی جسم سیاه مطابقت داشت. در واقع سرآغاز مکانیک کوانتومی، کار پلانک بود. در واقع تنها به کمک فرضیه پلانک مبنی بر کوانتیده بودن گسیل نور (انرژی نورانی تنها می‌تواند به صورت مقادیر مشخص گسیل شود (کوانتیده شده)، که در تضاد مستقیم با همه تفکرات قبلی فیزیک بود، می‌توان منحنی‌های تابش جسم سیاه را به طور صحیح بدست آورد. کاربرد بعدی موضوع کوانتس انرژی، در اثر فوتوالکتریک مشخص می‌شود. در این اثر، نور تابیده بر روی یک فلز، موجب گسیل الکترون‌ها از فلز می‌شود. انرژی یک موج متناسب با شدت آن بوده و ربطی به فرکانس موج ندارد، به همین دلیل، با قبول نور به عنوان موج الکترومغناطیسی انتظار می‌رود که انرژی جنبشی فوتوالکترون گسیلی با شدت نور افزایش یافته اما با تغییرات فرکانس آن تغییر نیابد. اما در عمل مشاهده می‌شود که انرژی جنبشی الکترون گسیل شده مستقل از شدت نور است اما با افزایش فرکانس نور افزایش می‌یابد. انیشتین در سال ۱۹۰۵، مشاهدات بالا را بر اساس تشکیل نور از اجزائی ذره‌گونه (فوتون) که انرژی هر یک از آنها برابر است با $E_{\text{photon}} = h\nu$ تشریح کرد. وقتی یک الکترون موجود در درون فلز، فوتونی را جذب می‌کند، قسمتی از انرژی فوتون جذب شده، صرف مقابله با نیروهایی می‌شود که الکترون را در داخل فلز نگه می‌دارند و مابقی آن به هنگام ترک فلز به صورت انرژی جنبشی ظاهر می‌شود. با استفاده از قانون پایستگی انرژی داریم:

$$h\nu = w + \frac{1}{2}mv^2$$

که در آن w ، حداقل انرژی لازم برای خارج کردن یک الکترون از فلز بوده («تابع کار» فلز) و $(\frac{1}{2}mv^2)$ حداکثر انرژی جنبشی الکترون گسیلیده است. با افزایش فرکانس نور (ν)، انرژی فوتون افزایش یافته و در نتیجه موجب افزایش انرژی جنبشی الکترون گسیلیده می‌شود. با افزایش شدت نور، در یک فرکانس ثابت، آهنگ برخورد فوتون‌ها به فلز افزایش یافته، موجب افزایش در تعداد الکترون‌های گسیلیده می‌شود، ولی در مورد انرژی جنبشی هر یک از الکترون‌ها تغییری به وجود نمی‌آورد. در واقع اثر فوتوالکتریک نشان می‌دهد که نور، علاوه بر رفتار موجی، رفتار ذره‌ای نیز دارد. بر اساس الگوی سیاره‌ای رادرفورد در سال ۱۹۱۱، الکترون‌ها مانند دوران سیارات به دور خورشید، در مدارهای مختلف به دور هسته می‌چرخند. مشکل اساسی که در این مدل وجود دارد این است که طبق نظریه کلاسیکی الکترومغناطیسی، هر ذره باردار دارای شتاب، انرژی را به شکل امواج الکترومغناطیسی (نور) تابش می‌کند. الکترونی که با سرعت ثابت دور هسته حرکت می‌کند، دارای شتاب است، زیرا جهت بردار سرعت آن به صورت پیوسته در حال تغییر است. به همین دلیل در الگوی رادرفورد، الکترون‌ها انرژی خود را، الزاماً، به صورت تابش از دست می‌دهند. بنابراین طبق فیزیک کلاسیک، اتم رادرفورد ناپایدار بوده و سرانجام فرو می‌پاشد.

برای خروج از این بن‌بست، بوهر در سال ۱۹۱۳ مفهوم کوانتشی انرژی به اتم هیدروژن را پیشنهاد کرد. بر اساس فرضیه بوهر، انرژی الکترون در اتم هیدروژن کوانتیده است و الکترون تنها می‌تواند روی یکی از مدارهای مجاز در حرکت باشد. وقتی یک الکترون از یک مدار به یک مدار دیگر گذر می‌کند، یک کوانتوم از نور به فرکانس $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ جذب و یا گسیل می‌شود که ΔE تفاوت انرژی بین دو حالت است. مشکل اساسی الگوی اتمی بوهر ناشی از آن است که او برای توجیه حرکات الکترونی در اتم‌ها از مکانیک نیوتنی استفاده می‌کند. طیف‌های اتمی که گواه بر وجود فرکانس‌های گسسته‌اند، نشان می‌دهند که تنها انرژی‌های حرکتی مشخصی مجازند، یعنی انرژی الکترونی «کوانتیده» است. با این وصف، مکانیک نیوتنی، گستره پیوسته‌ای از انرژی را مجاز می‌داند.

دوبروی، در سال ۱۹۲۳، پیشنهاد کرد که ممکن است حرکت الکترون‌ها از یک طبیعت موجی برخوردار باشند یعنی الکترونی به جرم m و سرعت v می‌تواند یک طول موج λ داشته باشد که رابطه مقابل بین آنها برقرار است (p اندازه حرکت خطی است).

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

انرژی هر ذره (مثل فوتون) را مطابق نظریه نسبیت خاص انیشتین می‌توان به صورت مقابل نشان داد، که C سرعت نور است:

$$E = mc^2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

با استفاده از رابطه $E_{\text{photon}} = h\nu$ و تساوی آن با رابطه فوق، خواهیم داشت:

$$\lambda = \frac{h}{mC} = \frac{h}{p}$$

پس برای فوتونی با سرعت C ، رابطه مقابل برقرار است:

بنابراین رابطه فوق، رابطه متناظر برای یک الکترون است. اثرات موجی مختص الکترون‌ها نیست، بلکه ناشی از یک قانون عمومی حرکت در مورد ذرات میکروسکوپی است. بنابراین الکترون‌ها از بعضی جنبه‌ها مانند ذرات و از سایر جنبه‌ها مانند امواج رفتار می‌کنند. به طور کلی، وضعیت متناقض، «دوگانگی موج-ذره» در ماده و نور وجود دارد. اگرچه هم الکترون‌ها و هم فوتون‌ها یک «دوگانگی» ظاهری از خود نشان می‌دهند، اما ماهیت آنها یکی نیست. فوتون‌ها همیشه با سرعت C حرکت می‌کنند و جرم سکونی آنها صفر است، در حالی که در مورد الکترون‌ها همیشه $v < C$ بوده و جرم سکونی آنها غیر صفر است.

کج مثال ۱: اگر λ_0 طول موج آستانه نشر فوتوالکترونیکی، λ طول موج نور تابشی به سطح فلز و m جرم یک الکترون باشد، سرعت الکترون کنده شده برابر است با:

$$\left[\frac{2hc}{m} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (۴) \quad \left[\frac{2hc}{m} (\lambda_0 - \lambda) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (۳) \quad \left[\frac{2hc}{m} (\lambda_0 - \lambda) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (۲) \quad \left[\frac{2hc}{m} \left(\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0 \lambda} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۴» $E = mc^2$, $E = h\nu$, $v = \frac{c}{\lambda}$ $mc^2 = hc \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) \Rightarrow C^2 = \frac{hc}{m} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)$ $C = \left(\frac{2hc}{m} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right) \right)^{\frac{1}{2}}$

کج مثال ۲: کدام یک برای یک حالت ایستاده صحیح است؟

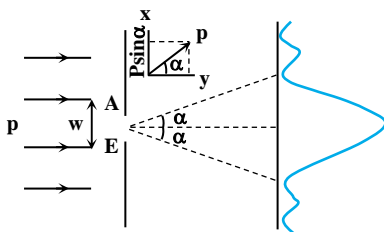
$$\langle T \rangle - \langle V \rangle = E \quad (۴) \quad \langle T \rangle + \langle V \rangle = E \quad (۳) \quad T + V = E \quad (۲) \quad T - V = E \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۳» طبق تعریف برای حالت ایستاده مجموع متوسط انرژی جنبشی و پتانسیل برابر با انرژی کل می‌باشد.

برای حالت ایستاده داریم:

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E$$

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ



شکل ۱. پراش الکترون‌ها توسط یک شکاف

چون ذرات میکروسکوپی دارای خواص موجی‌اند (نظیر باریکه نور)، لذا به وسیله شکاف دچار پراش می‌شوند. شکل (۱) پراش الکترون‌ها توسط یک شکاف را نشان می‌دهد، که روابط زیر برقرار است:

$$\Delta x \Delta p_x = pw \sin \alpha$$

$$w \sin \alpha = \lambda$$

$$\Delta x \Delta p_x = p\lambda \xrightarrow{\lambda = \frac{h}{p}} \Delta x \Delta p_x \approx h$$

مؤلفه X اندازه حرکت $p \sin \alpha$ خواهد بود.

در شکافی که اندازه‌گیری انجام می‌شود، داریم:

رابطه فوق نشان‌دهنده این است که حاصل ضرب عدم قطعیت در مقادیر X و p_x تقریباً برابر مقدار ثابت پلانک است. در واقع به دلیل طبیعت دوگانه ذرات میکروسکوپی، اندازه‌گیری همزمان موضع و اندازه حرکت (سرعت دقیق) چنین ذراتی محدود می‌شود. هر قدر که موضع ذره دقیق‌تر تعیین شود، تعیین اندازه حرکت مربوط به آن با دقت کمتری انجام خواهد شد. این اصل را اصل عدم قطعیت هایزنبرگ می‌گویند.

نکته ۱: طبق رابطه $\sin \alpha = \frac{\lambda}{w}$ ، هر چه شکاف باریکتر باشد، پاشیدگی نقش پراش افزایش خواهد یافت.

معادله شرودینگر، تابع موج

معادله شرودینگر: معادله مستقل از زمان شرودینگر برای یک تک ذره به جرم m و در حرکت یک بعدی به صورت زیر است:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

که برای حرکت ذره در سه بُعد به صورت زیر در می‌آید:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

در معادله شرودینگر تابع موج هر سیستمی قابل دستیابی است. معادله شرودینگر در حالت کلی به صورت $\hat{H}\psi = E\psi$ می‌باشد که \hat{H} اپراتور هامیلتونی سیستم، (ψ) تابع موج سیستم و (E) انرژی سیستم می‌باشد. بنابراین \hat{H} (اپراتور هامیلتونی) در یک بعد و در سه بعد به صورت‌های زیر تعریف می‌شود که برابر است با مجموع عملگر انرژی جنبشی و پتانسیل:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

تابع موج: هر حالت فیزیکی قابل مشاهده یک سیستم در مکانیک کوانتومی به وسیله یک تابع موج $\psi(x, t)$ بیان می‌شود که تمام اطلاعات فیزیکی درباره آن سیستم در آن تابع ذکر شده است. (ψ) را تابع حالت سیستم نیز می‌گویند.

نکته ۲: حرف Ψ بزرگ برای نمایش تابع موج وابسته به زمان و حرف ψ کوچک برای نمایش تابعی که تنها تابعی از x است، به کار برده می‌شود.

وقتی انرژی پتانسیل V تابعی از زمان نباشد و فقط تابعی از x باشد، به معادله مستقل از زمان شرودینگر می‌رسیم. در این موارد که انرژی پتانسیل

تنها تابعی از x است، توابع موج به شکل مقابل خواهند بود:

$$\Psi(x, t) = f(t)\psi(x) \quad \Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x)$$

که این توابع موج مربوط به حالاتی با انرژی ثابت E هستند.

نکته ۳: تابع موج می‌تواند حقیقی یا موهومی باشد و باید خوش‌رفتار باشد. یعنی باید تک مقدار، پیوسته و مربعی انتگرال‌پذیر باشد. تابع موج تک

مقدار باشد بدین معنی است که ψ دارای یک و تنها یک مقدار در هر نقطه از فضا است. شرط پیوسته بودن بدین معنی است که ψ جهش ناگهانی در مقدارش ندارد. شرط مربعی انتگرال‌پذیر بدین معنی است که انتگرال $\int |\psi|^2 dt$ در تمام فضا یک عدد معین باشد.

چگالی احتمال: تابع موج رابطه فوق یک تابع مختلط بوده و قابل مشاهده نیست. اما کمیتی که به طور تجربی قابل مشاهده باشد، چگالی احتمال است.

اگر یک سیستم کوانتومی بوسیله $\Psi(x, t)$ مشخص شود، بر اساس اصل بورن، $|\Psi(x, t)|^2 dx$ احتمال یافتن آن سیستم در زمان t در ناحیه‌ای از محور x ، بین x و $x+dx$ است. در واقع تابع $|\Psi(x, t)|^2$ چگالی احتمال است. در حالت کلی $|\Psi|^2 d\tau$ ، احتمال یافتن آن سیستم در فضای $d\tau$ در زمان t است و $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ را چگالی احتمال می‌گویند که مثبت، حقیقی و نرمال می‌باشد.

نکته ۴: در رابطه $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ ، مربع قدرمطلق یک کمیت مختلط به صورت حاصل‌ضرب کمیت مزبور در مزدوج مختلط آن داده می‌شود.

مزدوج از جایگزینی i با $-i$ بدست می‌آید. چون E یک عدد حقیقی می‌باشد یعنی $E = E^*$ ، برای حالاتی که انرژی پتانسیل تنها تابعی از x است، چگالی احتمال برابر است با $|\psi(x)|^2$ و با زمان تغییر نمی‌کند. چنین حالاتی به «حالت ایستا» مشهورند. در واقع غالباً از $\psi(x)$ به عنوان تابع موج نام می‌برند. در مورد حالات ایستا $|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$ برقرار است. در حالت ایستا، دانسیته احتمال و انرژی با زمان ثابت است.

مثال ۳: کدام گزینه صحیح است؟ (سراسری ۹۴)

- ۱) هر ترکیب خطی از جواب‌های معادله مستقل از زمان شرودینگر جوابی برای این معادله است.
- ۲) اگر دو عملگر هرمیتی جابجایی‌پذیر نباشند، آن‌گاه نمی‌توانند دارای هیچ‌گونه ویژه تابع مشترکی باشند.
- ۳) هر ترکیب خطی از جواب‌های معادله وابسته به زمان شرودینگر جوابی برای این معادله است.
- ۴) در مکانیک کوانتومی، دانشی از حالت کنونی یک سیستم منزوی اجازه می‌دهد تا بتوان حالت آینده آن را به طور دقیق تعیین کرد.

پاسخ: گزینه «۳» هر ترکیب خطی از جواب معادله وابسته به زمان شرودینگر جوابی برای این معادله می‌باشد.

(سراسری ۹۳)

مثال ۴: کدام یک از اوربیتال‌های P جواب معادله شرودینگر است؟

(۴) هیچکدام

P_y (۳)

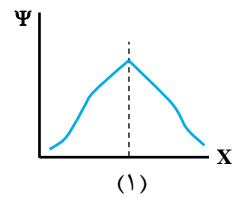
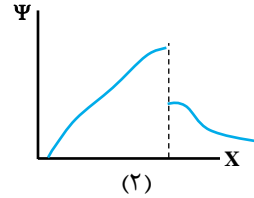
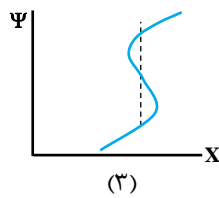
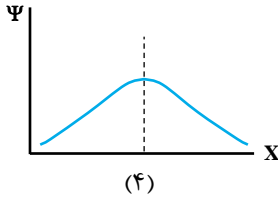
P_x (۲)

P_z (۱)

پاسخ: گزینه «۱» در حل معادله شرودینگر انرژی به دست می‌آید و اوربیتال‌ها ترکیب خطی از اوربیتال‌های P_x, P_y می‌باشند و اوربیتال P_z جواب معادله شرودینگر است.

(سراسری ۹۲)

مثال ۵: کدام گزینه شکل یک تابع موج قابل قبول را نشان می‌دهد؟



پاسخ: گزینه «۴» تابع موج باید خوش رفتار باشد یعنی تک مقدار، پیوسته و نرمال شدنی باشد. گزینه ۴ تابع موج ذره در جعبه برای $n=1$ را نشان می‌دهد.

(سراسری ۹۱)

مثال ۶: کدام جمله صحیح است؟

(۱) تابع حالت همیشه ویژه تابعی از هامیلتونی است.

(۲) هر ترکیب خطی از ویژه توابع هامیلتونی یک ویژه هامیلتونی است.

(۳) هر دو ویژه تابع به طور خطی مستقل یک عملگر هرمیتی همیشه متعامد به یکدیگرند.

(۴) هر ترکیب خطی از جواب‌های معادله‌ی وابسته به زمان شرودینگر، جوابی برای این معادله است.

پاسخ: گزینه «۴» ویژه مقدار اپراتور هامیلتونی، انرژی است که فقط به تراز انرژی، n وابسته است. یعنی هر دو تابعی که تراز انرژی یکسانی داشته باشند، ترکیب خطی آن‌ها نیز ویژه تابع اپراتور هامیلتونی است. بنابراین گزینه ۲ صحیح نیست. گزینه ۱ صحیح نیست، چون تابع حالت همیشه ویژه تابع هامیلتونی نمی‌باشد. گزینه ۳ صحیح نیست، چون هر دو ویژه تابع به طور خطی مستقل یک عملگر هرمیتی وقتی متعامد بر یکدیگرند که دو عملگر متناظر با دو ویژه مقدار مختلف باشند. بنابراین گزینه ۴ صحیح است.

(سراسری ۸۹)

مثال ۷: کدام یک از توابع زیر یک حالت ایستاست؟

(۴) $kte^{ikt} \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$

(۳) $e^{kt} \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$

(۲) $e^{kt} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$

(۱) $e^{ikt} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$

پاسخ: گزینه «۱» حالت‌های با انرژی ثابت را حالات ایستا گویند. تابع موج کامل یک حالت ایستا، از ضرب $\psi(x)$ در $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ حاصل می‌شود اما اغلب تنها از $\psi(x)$ به عنوان تابع موج نام می‌برند. تابع حالت یک ذره در یک حالت ایستا واقع در جعبه یک‌بعدی عبارت است از:

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \left(\frac{2}{l}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

نرمال کردن تابع: $\int |\psi(x)|^2 d\tau$ روی کل فضا باید برابر یک باشد. یعنی $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ باید نرمال باشد یا قابل نرمال کردن. اگر $\langle \psi | \psi \rangle \neq 1$ نرمال نباشد با وارد کردن ضریب نرمالیزاسیون، آن را نرمال می‌کنند. برای نرمال کردن یک تابع، تابع باید:

- ۱- پیوسته باشد.
- ۲- تک مقدار باشد.
- ۳- تابع $|\psi|^2$ قابل انتگرال‌گیری باشد.

۴- تابع در $-\infty$ و $+\infty$ به سمت صفر میل کند. به A ضریب نرمالیزاسیون تابع گویند و $d\tau = dx dy dz$ می‌باشد:

$$|A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi d\tau = 1 \Rightarrow |A|^2 = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi d\tau}$$

$$\int_a^b |\psi|^2 dx$$

نکته ۵: احتمال اینکه ذره در ناحیه معینی از فضا مثلاً $a \leq x \leq b$ قرار گرفته باشد به صورت مقابل تعریف می‌شود:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx = 1$$

احتمال برابر با ۱ بیانگر قطعیت است. یعنی با اطمینان می‌توان گفت ذره در جایی روی محور x قرار گرفته است:

وقتی تابعی از شرط فوق پیروی می‌کند، یعنی تابع بهنجاریده یا نرمالیزه است.