

شیمی فیزیک و کوانتوم

شیمی فیزیک و کوانتوم

فهرست مطالب

8	فصل اول: تعادل
8	ماده
8	انرژی
9	واحدهای انرژی
9	هم توزیعی
11	بخش دوم: خواص گازها
11	فشار
20	سؤالات مربوط به فصل اول
21	جواب سؤالات فصل اول
22	فصل دوم قانون اول مفاهیم
22	کار، گرما، انرژی
24	انبساط برگشت پذیر همدمما
24	گرمای انتقالی
28	سؤالات مربوط به فصل دوم: قانون اول مفاهیم
29	جواب سؤالات فصل دوم
30	فصل سوم: قانون اول ماشین
33	سؤالات مربوط به فصل سوم: قانون اول ماشینی
34	فصل چهارم: قانون دوم مفاهیم
35	سیکل کار نو
38	قانون سوم ترمودینامیک
39	نکات مهم انرژی هلمهولتز
40	سؤالات مربوط به فصل چهارم
41	جواب سؤالات مربوط به فصل چهارم
42	فصل پنجم
43	تغییر انرژی داخلی با حجم
43	خواص انرژی گیبس
44	تغییر انرژی گیبس با فشار
44	پتانسیل شیمیایی یک ماده خالص
46	سؤالات مربوط به فصل پنجم
47	جواب سؤالات فصل پنجم
48	فصل ششم: تبدیل فیزیکی مواد خالص

50	توضیح نقاط بحرانی وجوش
50	نقاط ذوب و نقاط سه گانه
51	نمودار فاز آب
52	نمودار فاز دی اکسید کربن
53	نمودار فاز هلیوم
54	تاثیر فشار روی دمای ذوب
55	اثر فشار اعمال شده روی فشار بخار
56	شیب‌های مرزهای فارنی
57	طبقه‌بندی اهرنفتست تبدیل‌های فاز
60	حباب‌ها و حفره‌ها
61	سؤالات مربوط به فصل ششم
62	جواب سوالات فصل ششم
63	فصل هفتم: مخلوط‌های ساده
65	سایر توابع ترمودینامیکی اختلاط
65	محلول‌های ایده‌آل
68	اسمز
69	سؤالات فصل هفتم
70	جواب سؤالات فصل هفتم
71	فصل هشتم: نمودارهای فاز
75	مایعات غیرقابل امتزاج
78	سؤالات فصل هشتم
79	جواب سؤالات فصل هشتم
80	فصل نهم: تعادل شیمیایی
82	سؤالات فصل نهم
84	جواب سؤالات فصل نهم
85	فصل دهم: الکتروشیمی تعادلی
85	ضرایب فعالیت متوسط
86	سؤالات مربوط به فصل دهم
88	جواب مربوط به سوالات فصل دهم
89	فصل یازدهم: معادله وانت هوف
90	قانون توزیع بولترمن
91	ارتباط ΔH و دما
92	سیکل بودن - هابر
92	پتانسیل شیمیایی یک گاز ایده‌آل خاص و در دمای T
93	محاسبه $g, w, \Delta U$
95	فصل دوازدهم: مبانی مکانیک کوانتومی

95	معادله شرودینگر
97	مدل ذره در جعبه
104	ذره در جعبه سه بعدی
109	فصل سیزدهم: مدل‌های مهم کوانتومی
109	نوسانگر هماهنگ ساده
117	روابط عدم قطعیت
119	اندازه حرکت زاویه‌ای
134	بازدهی (efficiency)
137	معادلات اساسی ترمودینامیک
139	سیستم‌های واقعی
139	اسپین و اصل طرد پائولی
142	روش وردشی
145	نظریه‌ی اختلال
146	نظریه آرنیوس
148	ترمودینامیک پیل گالوانی
150	آنتروپی فرآیند
150	سینتیک شیمیایی
156	کاتالیزورها
157	تئوری لانگمور
159	تئوری فروندلیش

فصل اول: تعادل

ماده

مدل سنتیکی گازها، این است که گاز به صورت حرکات تصادفی دائمی مجموعه‌ای از ذرات در نظر گرفته می‌شود. و گاز کامل، مدل ایده‌آلی از حالت گازی ماده است. یک جسم به شکل ذاتی و خالص یک ماده است و مقدار آن برحسب مول، گزارش می‌شود. یک مول برابر با تعداد اتم‌های موجود در 12 گرم کربن 12 می‌باشد. و از نظر تجربی، برابر با $6/02 \times 10^{23}$ است.

اگر نمونه‌ای دارای N ذره باشد، مقدار جسم آن شامل $n = \frac{N}{NA}$ می‌باشد که NA ثابت آواگادور است. خاصیت مقداری، خاصیتی است که به مقدار جسم موجود در نمونه بستگی دارد.

خاصیت شدتی، مستقل از مقدار جسم موجود در نمونه است. دو مثال از خواص مقداری، جرم و حجم است. و از خواص شدتی، دما، دانستیه جرمی و فشار را می‌توان نام برد.

خاصیت مولی، X_m ، مقدار خاصیت مقداری نمونه X ، تقسیم بر مقدار جسم موجود در نمونه می‌باشد. خاصیت مولی، یک خاصیت شدتی است زیرا مستقل از مقدار جسم موجود در نمونه می‌باشد.

حجم مولی (V_m)، یعنی حجم نمونه، تقسیم بر مقدار جسم موجود در نمونه است.

غلظت مولی (مولاریته) برابر با مقدار جسم حل شده تقسیم بر حجم محلول است.

غلظت مولی معمولاً برحسب مول بر لیتر بیان می‌شود. مولاریته برابر با مقدار جسم حل شونده تقسیم بر جرم حلال می‌باشد. و واحد آن برحسب تعداد مولهای حل شونده در هر کیلوگرم حلال می‌باشد.

محلول رقیق، محلولی است که غلظت مولی آن بزرگتر از $0/01 \text{ mol L}^{-1}$ نباشد.

انرژی

توان انجام کار را انرژی می‌گویند. انرژی را نمی‌توان بوجود آورد و نمی‌توان از بین برد (قانون بقای انرژی) انرژی سنتیک، E_k ، یک جسم، انرژی مربوط به حرکات آن است. برای جسمی به جرم m که با سرعت V حرکت می‌کند، انرژی سنتیک برابر با $\frac{1}{2}mV^2$ است. انرژی سنتیک یک جسم ساکن، صفر می‌باشد. انرژی پتانسیل V یک جسم، انرژی مربوط به موقعیت آن است. برای مثال، انرژی پتانسیل یک جسم در سطح زمین، صفر است و انرژی پتانسیل الکتریکی دو ذره ی باردار در فاصله بی‌نهایت از یکدیگر، صفر است. هرگاه جسمی به جرم m در ارتفاع h از سطح زمین باشد، انرژی پتانسیل آن برابر با (mgh) خواهد بود. که g شتاب سقوط آزاد نامیده می‌شود.

اگر ذره‌ای با بار q_1 ، در فاصله r در خلاء از ذره دیگری با بار q_2 قرار داشته باشد، در این صورت، انرژی پتانسیل آنها بوسیله‌ی رابطه‌ی زیر داده می‌شود:

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

با: ϵ_0 ثابت نفوذپذیری در خلاء می‌باشد که مقدار آن برابر است با:

$$8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{Jm}$$

واحدهای انرژی

واحد SI آن، ژول است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kgm}^2 \text{ s}^{-2}$$

انرژی مولی، برابر با انرژی یک نمونه تقسیم بر مقدار جسم است.

از واحدهای دیگر انرژی، الکترون ولت است که یک الکترون ولت را به صورت انرژی سنتیک بدست آمده در هنگامیکه یک الکترون از طریق اختلاف پتانسیل 1 V شتاب می‌گیرد، تعریف می‌کنند. رابطه‌ی بین الکترون ولت و ژول عبارتست از:

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

طبق تعریف، $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ است. انرژی معادل 1 cal کافی است تا دمای آب 1 gr را به اندازه 1° C افزایش دهد.

هم توزیعی

یک مولکول دارای تعداد مشخصی درجه‌ی آزادی، نظیر قابلیت انتقال، چرخش و ارتعاش است. فرضیه هم توزیعی دارای 2 بخش کمی و کیفی است. قسمت کیفی عبارتست از این که تمام درجات آزادی، انرژی متوسط یکسانی دارد. یعنی در یک نمونه، انرژی کل به طور یکسان به روی تمام شیوه‌های حرکتی قابل دسترس توزیع می‌شود. انرژی سنتیک جسمی به جرم m که آزادانه در 3 بعد حرکت می‌کند برابر با $\frac{1}{2}mV_x^2 + \frac{1}{2}mV_y^2 + \frac{1}{2}mV_z^2$ است. بنابراین سه جمله درجه دوم وجود دارد. و انرژی متوسط مربوط به هر جمله درجه دوم برابر با $\frac{1}{2}kT$ است که T درجه حرارت و k ثابت بولتزمن است که برابر با $1.38 \times 10^{-23} \text{ Jk}^{-1}$ است. ثابت بولتزمن با ثابت گازها، توسط رابطه $R = N_A \cdot k$ ارتباط دارد.

باید توجه کرد که بیش از یک حالت را می توان به یک تراز انرژی معین نسبت داد. تعداد حالات یکسانی که به یک تراز انرژی تعلق دارد، چندگانگی آن تراز گویند.

جدایی بین ترازها به همان اینرسی مولکول بستگی دارد. به طور کلی جدایی بین ترازها، به پیوند بین اتمها، جرم اتم ها و همان اینرسی مولکول بستگی دارد.

میدان الکترومغناطیسی که از مجموع 2 میدان الکتریکی و مغناطیسی عمود بر هم تشکیل شده است بوسیله ی طول موج λ ، فاصله بین 2 پیک مجاور در موج، فرکانس آن، ν و تعداد دفعات در هر ثانیه که با جابه جایی آن در یک نقطه ی ثابت، آن را به مقدار اولیه اش برمی گرداند، شناسایی می شود.

طول موج و فرکانس موج توسط رابطه ی زیر با هم ارتباط دارند. $\nu\lambda = C$

طبق رابطه دوبروی $\lambda = \frac{h}{p}$ است که p برابر با اندازه حرکت $(p=mV)$ و h ثابت پلانک است. انرژی برابر است با:

$$E = h.\nu$$

طبق رابطه ی فوق، انرژی هر فوتون که دارای فرکانس ν است بدست می آید.

جمعیت ترازهای انرژی طبق رابطه ی بولتزمن بدست می آید:

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

منحنی توزیع سرعت، بیانگر این نکات است که:

1. با افزایش دما، سرعت افزایش می یابد و منحنی به سمت سرعت های بیشتر میل می کند.
2. سطح منحنی بیانگر تعداد مولکول هاست و یک مقدار ثابت است. برای همین با افزایش سرعت، سطح منحنی وسیعتر خواهد شد.
3. ماکزیمم منحنی، بیانگر محتملترین و بیشترین سرعت است.
4. مولکول های سبکتر سریعتر از مولکول های سنگینتر، حرکت می کند.

فصل دوم: خواص گازها

حالت یک گاز توسط حجم گاز V ، مقدار ماده (تعداد مولها) n ، فشار P و دمای T ، تعیین می‌شود. با مشخص شدن سه متغیر، چهارمین متغیر معلوم می‌شود. شکل کلی معادله عبارتست از: $p=f(T,V,n)$. این معادله نشان می‌دهد که اگر مقدار V, T, n برای یک ماده بخصوص معلوم باشد، می‌توان فشار آن ماده را محاسبه کرد. معادله گاز کامل عبارتست از:

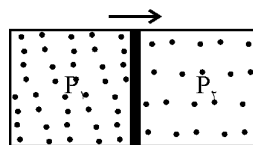
$$P = \frac{nRT}{V}$$

فشار

یعنی نیروی وارد بر سطح. هرچه نیروی وارد بر سطح بیشتر باشد، فشار افزایش می‌یابد. واحد SI فشار، پاسکال (P_a) است که یک نیوتن بر متر مربع تعریف می‌شود: $1P_a = 1Nm^{-2}$. فشار 10^5 پاسکال (معادل 1 بار)، فشار استاندارد محسوب می‌شود. هریک اتمسفر فشار برابر با 101325 پاسکال است. و هر تور فشار برابر با 133,32 پاسکال است. و هر تور فشار برابر با 1 میلی‌متر جیوه فشار است.

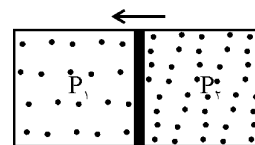
فشاری که یک جسم به جرم یک کیلوگرم از نقطه‌ای به سطح 10×10^2 میلی متر مربع وارد می‌کند طبق رابطه‌ی $P = \frac{F}{A}$ و $F = m \cdot g$ بدست می‌آید که برابر با 9.7×10^3 اتمسفر است.

اگر دو گاز موجود در یک ظرف، توسط دیواره متحرک از هم جدا شده باشند، گازی که فشار بیشتری دارد، گاز کم فشار را متراکم می‌کند (حجم آن را کاهش می‌دهد) در نتیجه فشار گاز اولی پایین می‌آید چون حجم آن زیاد شده و فشار گاز دیگر افزایش می‌یابد.



$$i_F P_1 > P_2$$

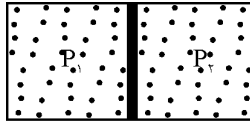
پیستون به سمت راست حرکت می‌کند



$$i_F P_1 < P_2$$

پیستون به سمت چپ حرکت می‌کند

درحالتی که فشار هر دو گاز باهم برابر باشد دیواره‌ی متحرک به هیچ سمتی پیشروی ندارد و درست در وسط ظرف قرار می‌گیرد. در این حالت بین دو گاز، تعادل مکانیکی برقرار می‌شود.



$$i_F P_1 = P_2$$

پیستون حرکت نمی‌کند
(تعادل مکانیکی)

بنابراین همیشه مولکول‌های گاز، از جائیکه فشار زیاد است به جائیکه فشار کم است، حرکت می‌کند. فشار توسط بارومتر اندازه‌گیری می‌شود. وقتیکه ستونی از جیوه با اتمسفر در حال تعادل دینامیکی است، فشار آن در حالت پایه با فشاری که از طرف اتمسفر وارد می‌شود برابر است.

اگر بخواهیم معادله‌ای برای فشار ستون مایعی که در حالت پایه دانستیه آن P و ارتفاع آن از سطح زمین h است بدست آوریم به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$V = A \times h \quad \text{و} \quad P = \frac{m}{V} \text{ دانستیه} \quad \text{و} \quad F = m \cdot g \text{ نیرو} \quad \text{و} \quad P = \frac{F}{A} \text{ فشار}$$

h ارتفاع، A قاعده ستون، V حجم، m جرم و ρ دانسیته است.

از آنجائیکه، $F = m \cdot g$ است در نتیجه:

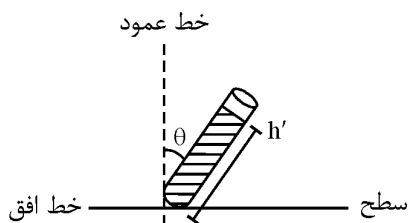
$$\begin{cases} F = mg \\ m = \rho \cdot V \Rightarrow F = \rho \times A \times h \times g \\ V = A \times h \end{cases}$$

$$\begin{cases} F = \rho \cdot A \cdot h \cdot g \\ P = \frac{F}{A} \Rightarrow P = \rho \cdot g \cdot h \end{cases}$$

پس فشار ستون مایع که ارتفاع h از سطح دارد و دانستیه آن ρ است از رابطه‌ی $P = \rho \cdot g \cdot h$ بدست می‌آید.

نکته: فشار به شکل و مساحت قاعده بستگی ندارد، بنابراین جرم مایع داخل ستون و تغییر در سطح تأثیری روی فشار ندارد. و فشار ستون مایع تنها به دانستیه مایع (کمیت ثابت برای هر مایع) و ارتفاع از سطح دارد.

حال اگر ستون مایع، با خط عمود زاویه θ بسازد آنگاه، فشار از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:



$$h = h' \cdot \cos \theta$$

h' طولی از ستون است که توسط مایع پر شده است و h فاصله از سطح است.

$$\begin{cases} h = h' \cdot \cos \theta \\ P = \rho \cdot g \cdot h \end{cases} \Rightarrow P = \rho \cdot g \cdot h' \cdot \cos \theta$$

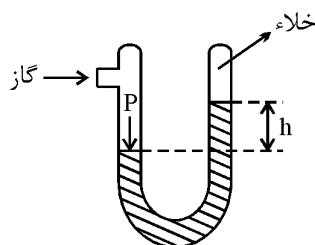
فشاری که یک گاز به دیواره‌ی ظرف وارد می‌کند توسط مانومتر اندازه‌گیری می‌شود. که یک دستگاه U شکل است. و

فشار در سطح آن برابر است با:

$$P = P_{ex} + \rho gh$$

اگر انتهای لوله مسدود باشد و با خلاء پر شود. آنگاه $P_{ex} = 0$ است. اما اگر باز باشد و با هوای خارج پر شود آنگاه P_{ex}

همان فشار اتمسفر خواهد بود.



- دما: خاصیتی است که جریان مستقیم انرژی را مشخص می‌کند. اگر انرژی از A به B منتقل شود می‌گوئیم A ، دمای

بیشتری نسبت به B دارد.

اگر دو جسم با دمای متفاوت در تماس با هم قرار گیرند و تغییر حالتی در آنها ایجاد شود، آن مرز را هادی

(diathermic) گویند. و اگر تغییر حالت ایجاد نشود یعنی دمای 2 جسم در تماس با یکدیگر ثابت بماند و تغییری

نکند به آن مرز (adiabatic) یا عایق گویند.

قانون صفرم ترمودینامیک: اگر **A** با **B** و **B** با **C** در تعامل گرمایی باشند آنگاه **C** با **A** در تعادل گرمایی می‌باشند. واحد دما کلوین است که طبق رابطه‌ی زیر با سیلسیوس مرتبط است.

$$T/k = \theta/^{\circ}C + 273.15$$

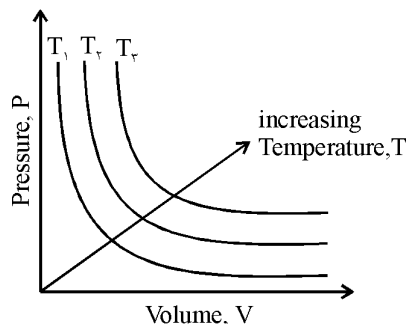
- قوانین گازها: برای گازها رابطه‌ی $PV=nRT$ برقرار است.

این معادله از مجموعه معادلات تجربی بدست آمده‌است. برای مثال، رابرت بویل بیان کرد که حاصلضرب فشار در حجم معینی گاز در دمای ثابت، همواره مقدار ثابتی است. این رابطه به قانون بویل معروف است و بیانگر این مطلب است که در

$$\left[V \propto \frac{1}{P}, \right] P \propto \frac{1}{V}$$

دمای ثابت، فشار یک گاز و حجم آن رابطه‌ی معکوس با یکدیگر دارند.

نمودار مربوط به تغییرات فشار یک گاز در مقابل تغییرات حجم در دمای ثابت به صورت زیر است.

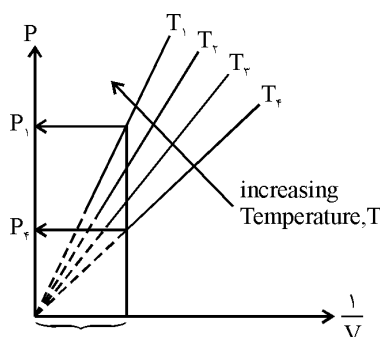


همانطور که مشاهده می‌کنید، این منحنی‌ها هرکدام یک همدما هستند یعنی در یک دما رسم شده و به صورت هزلولی هستند.

منحنی اول در دمای T_1 ، تغییرات فشار در برابر حجم را نشان می‌دهد. منحنی دوم، در دمای T_2 و منحنی سوم در دمای T_3 ، تغییرات فشار در برابر حجم را نشان می‌دهند. طبق منحنی‌های رسم شده، هرچه دما افزایش یابد، مقدار تغییرات فشار در برابر حجم نیز افزایش می‌یابد. نکته مهم درباره قانون بویل این است که این قانون برای گاز با فشارهای کم صادق است زیرا در این قانون، نیرویی که مولکول‌های گاز به یکدیگر وارد می‌کنند نادیده گرفته شده است. در واقع طبق قانون بویل، مولکول‌های گاز از یکدیگر مستقل هستند و لذا تنها برای گازهایی با فشار کم، این قانون رعایت می‌شود.

منحنی رسم شده در نمودار فوق، بعلت رابطه معکوس فشار و حجم است. و اگر فشار را برحسب معکوس حجم $\left(\frac{1}{V}\right)$

رسم کنیم، نمودار دیگری بدست می آید:

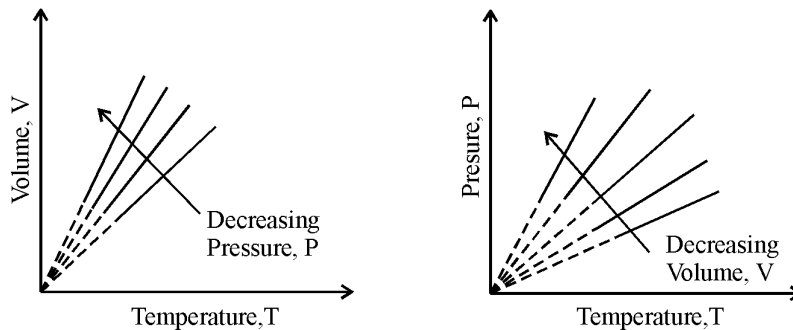


همانطور که در نمودار مشاهده می کنید، در دمای ثابت، فشار با معکوس حجم رابطه ی خطی دارد و هرچه دما زیاد شود، تغییرات فشار در برابر معکوس حجم، افزایش می یابد.

برای مثال، در نمودار T_1 ، به ازای $\left(\frac{1}{V_1}\right)$ ، فشار P_1 بر ظرف وارد می شود. اما در دمای کمتر T_4 ، به ازای $\left(\frac{1}{V_1}\right)$ ، فشار کمتر P_4 به ظرف وارد می شود. در نتیجه، هرچه دما بیشتر باشد، تغییرات فشار برحسب حجم و یا معکوس آن، بیشتر خواهد بود.

- چارلز، خاصیت دیگری از گازها را بیان کرد. و نشان داد افزایش دما بر روی حجم یک نمونه گاز که تحت فشار ثابت است، موجب افزایش خطی حجم می شود. نمودار رسم شده دارای خطوط هم فشار است. طبق قانون چارلز: $(V \propto T), (T \propto V)$

در قانون دیگر چارلز، در حجم ثابت، نشان داده شده که فشار متناسب با دماست، یعنی $P \propto T$. این قانون بیان می دارد که هنگامیکه دما به صفر کاهش می یابد، فشار گاز به صفر کاهش می یابد. در واقع طبق قانون چارلز، وقتی دمای یک گاز زیاد می شود، مولکول ها سریعتر حرکت می کنند و ضربه های بیشتر و شدیدتری به دیواره ظرف وارد می کنند بنابراین فشار زیادتری به دیواره ظرف وارد می شود. در نتیجه در حجم ثابت، فشار گاز متناسب با دمای گاز، تغییر می کند. در 2 نمودار زیر، رابطه ی V و T و همچنین رابطه ی P و T نشان داده شده است:



نتیجه کلی از اصل آواگادرو، این است که حجم یکسان از گازها، در فشار و دمای یکسان، شامل مولکول‌های یکسان

است. از ادغام قوانین فوق، معادله زیر بدست می‌آید که: $P.V = nR.T$

R ثابت گاز است که دارای واحدهای زیر است:

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

در صورتی از این واحد می‌توان استفاده کرد که حجم برحسب لیتر، فشار برحسب پاسکال و تعداد مولکول‌ها برحسب مول و دما برحسب کلوین باشد. در واحد دیگر ثابت گازها برابر است با $R = 8/20 \times 10^{-2}$ که در آن معادله، حجم برحسب **Lit**، فشار برحسب **atm**، دما برحسب **k** کلوین و تعداد مولکول‌ها برحسب مول است. تحت شرایط استاندارد (**STP**)

یعنی دمای $298/15 \text{ K}$ و فشار 1 bar یعنی 10^5 پاسکال، حجم مولی یک گاز طبق رابطه $\frac{V}{n} = V_m = \frac{RT}{P}$ دقیقاً برابر با 24.790 L/mol محاسبه می‌شود.

در گذشته، تعریف شرایط استاندارد (**STP**)، صفر درجه سلسیوس و فشار یک اتمسفر بود. که در این شرایط حجم مولی برابر با $22/414$ مول بر لیتر است.

در مورد گاز کامل (مولکول‌های آن یکدیگر مستقل هستند) شرایط نهایی و اولیه با یکدیگر قابل مقایسه است.

مثلاً اگر گازی در دمای T_1 ، فشار و حجم داشته باشد، با تغییر دمای آن از T_1 به T_2 ، دارای فشار P_2 و حجم V_2 خواهد بود که طبق رابطه‌ی زیر با شرایط اولیه گاز در ارتباط است:

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

طبق قانون دالتون، فشار مخلوطی از گازهای کامل با مجموع فشارهای جزئی گازها برابر است.

اگر در یک ظرف، چند نوع گاز مختلف داشته باشیم، آنگاه کسر مولی یک گاز (j) برابر است با تعداد مول‌های گاز (j)

$$x_j = \frac{n_j}{n_t}$$

تقسیم بر تعداد کل مول‌های گاز موجود در ظرف:

نکته مهم این است که مجموع کسرهای مولی برابر با عدد یک است.

$$n_t = n_j + n_i + n_k + \dots$$

فشار جزئی یک گاز در یک مخلوط یعنی مقدار فشاری که یک گاز در مخلوطی از گازها به ظرف وارد می‌کند. که طبق

$$P_j = X_j \cdot P$$

رابطه ی زیر بدست می‌آید: P_j فشار جزئی و P همان فشار کل وارد بر ظرف است.

طبق توزیع ماکسول، سرعت مولکول‌های گاز طبق رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\bar{C} = \left(\frac{8RT}{nM} \right)^{1/2}$$

و سرعت محتمل C^* از موقعیت پیک توزیع طبق رابطه زیر بدست می‌آید:

$$C^* = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2}$$

سرعت نسبی 2 مولکول غیرمشابه با جرم m_A و m_B به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\bar{C}_{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad \text{و} \quad m = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

M جرم کاهش یافته نام دارد.

فرکانس برخورد برای یک نمونه گاز در حجم ثابت با افزایش دما، افزایش می‌یابد. در نتیجه: $Z = \sigma \bar{C}_{rel} N$ که Z فرکانس

برخورد و N تعداد مولکول و σ سطح مقطع برخورد است. رابطه‌ی دیگری که برای این گفته می‌توان در نظر گرفت به

صورت روبرو است: $z = \frac{\sigma \bar{C}_{rel} P}{KT}$ که z طبق این معادله، در دمای ثابت، فرکانس برخورد متناسب با فشار است. در فشار

بالاتر، چگالی مولکول‌های بیشتر بوده، سرعت برخورد آنها با یکدیگر افزایش می‌یابد، حتی اگر میانگین نسبی ثابت

بماند.

با معلوم بودن فرکانس برخورد، میانگین پویش آزاد λ ، یعنی میانگین فاصله‌ای را که یک مولکول در برخوردهای

$$\lambda = \frac{K.T}{2^{1/2} \cdot \sigma \cdot P}$$

مولکولی طی می‌کند، را می‌توان محاسبه کرد:

در نتیجه با دو برابر کردن فشار، میانگین پویش آزاد نصف می‌شود.

λ مستقل از سرعت است. همچنین مستقل از دمای نمونه گاز در حجم ثابت است.

- گازهای حقیقی: گازهایی که از قانون گاز کامل تبعیت نمی‌کند. و انحراف از قانون گاز کامل در فشارهای بالا و دماهای پایین مشهود است.

$$Z = \frac{P \cdot V_m}{R \cdot T} \quad \text{- فاکتور تراکم پذیری: عبارتست از:}$$

برای گاز کامل $Z=1$ است. در فشارهای خیلی کم و پایین، همه گازها دارای $Z=1$ هستند. در فشارهای بالا، همه گازها $Z > 1$ دارند. تحت این شرایط، مولکول‌ها مشکل‌تر از گاز کامل، متراکم می‌شوند. در این شرایط، نیروی دافعه غالب است. در فشارهای معتدل و متوسط، بیشتر گازها $Z < 1$ دارند. در این حالت، نیروهای جاذبه برای ایجاد تراکم مطلوب، غالب هستند.

ضریب ویریال

معادله $PV_m = RT(1 + B'P + C'P^2 + \dots)$ نمونه‌ای از واکنش معمولی در شیمی است.

$$PV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \right) \quad \text{معادله دیگر عبارتست از:}$$

این 2 معادله، معادله حالت ویریال نام دارند. ضرایب B و C به دما بستگی دارد.

برای گاز کامل $Z=1$ و $\frac{dz}{dp} = 0$ است. ولی برای گاز حقیقی معادله به صورت زیر است:

$$P \rightarrow 0 \quad \frac{dz}{dP} = B' + 2PC' + \dots = B' \quad \text{در فشارهای بسیار پایین برای گاز کامل } B' \text{ است که لزوماً صفر نیست. دمایی}$$

را که در آن گاز حقیقی، رفتار گاز کامل از خود نشان می‌دهد، دمای بویل T_B گویند.

- ثابت‌های بحرانی: به دما، فشار و حجم مولی در نقطه‌ی بحرانی، دمای بحرانی، فشار بحرانی، حجم بحرانی می‌گویند و با

V_m, C, P_c, T_c نشان می‌دهند. در دمای بحرانی و بالاتر از آن، نمونه تک فازی خواهد بود. فاز تنهایی که تمام ظرف را در

دمای بالاتر از نقطه‌ی بحرانی، متراکم‌تر از گاز اشتغال می‌کند سیال فوق بحرانی نام دارد.

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad \text{- معادله واندروالس عبارتست از:}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{و اگر بر حسب } V_m \text{ باشد به صورت روبرو است:}$$

a و b ضرایب واندروالس نام دارند.

$$P = \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) \text{ نکات برجسته مربوط به معادله واندروالس:}$$

(1) همدمای مربوط به رفتار کامل در دمای بالا و حجم مولی زیاد بدست می‌آید. وقتی دما بالاست، آنگاه جمله RT

بزرگ خواهد شد به طوری که از جمله دوم صرف نظر $\left(\frac{a}{V_m^2} \right)$ می‌کنیم و اگر حجم مولی زیاد باشد از b در برابر V_m در مخرج

$$P = \frac{RT}{V_m} \text{ صرف نظر می‌کنیم در نتیجه معادله نهایی به معادله گاز کامل تبدیل می‌شود:}$$

(2) فاز مایع و گاز به صورت همزمان وجود دارد اگر نیروی چسبندگی و پاشندگی در تعادل باشد جمله اول ناشی از

انرژی جنبشی مولکول‌ها و تأثیر متقابل دافعه بین آنهاست، در حالیکه جمله دوم تأثیر متقابل جاذبه بین مولکول‌هاست.

(3) برای $T < T_c$ ، همدمایها از یک ماکزیمم و مینیمم عبور می‌کند. هنگامیکه $T \rightarrow T_c$ میل می‌کند این نقاط به هم

نزدیک می‌شوند تا در $T = T_c$ به یک نقطه تبدیل می‌شوند. در این نقطه ثابت‌های بحرانی بدست می‌آیند: $T_c = \frac{8a}{27Rb}$

$$V_c = 3b \quad \text{و} \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

فشار کاهش یافته P_r طبق رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 2} - \frac{3}{V_r^2}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}, T_r = \frac{T}{T_c}, V_r = \frac{V}{V_c}$$

همچنین داریم:

سؤالات مربوط به فصل اول

1) اگر T دما و P فشار گاز باشد، تحت کدام شرایط به معادله حالت $PV=RT$ نزدیک می‌شویم؟

(1) افزایش T و افزایش P

(2) افزایش T و کاهش P

(3) کاهش T و کاهش P

(4) کاهش T و افزایش P

2) 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؟

(1) $\frac{1}{6}$

(2) $\frac{2}{3}$

(3) $\frac{3}{2}$

(4) $\frac{6}{1}$

3) اگر معادله حالت گازی کامل به صورت $\left(b - \frac{a}{RT^{3/2}}\right)$ باشد، دمای بویل برای این گاز چقدر

است؟

(1) $\frac{ab}{R}$

(2) $\frac{a}{Rb}$

(3) $\frac{a^2}{Rb^3}$

(4) $\left(\frac{a}{Rb}\right)^{2/3}$

4) کدامیک از کمیت‌های زیر از نوع شدتی است؟

(1) توان

(2) جریان

(3) مقاومت

(4) هدایت ویژه

جواب سؤالات فصل اول

1. معادله حالت گازهای ایده آل $PV=nRT$ می باشد ولی گازهای حقیقی به طور کامل از این معادله پیروی نمی کنند. و در دماهای پایین و فشار بالا این عدم تبعیت شدت می یابد. در دمای بالا و فشار پایین اتمها و یا مولکولهای گازها مستقل تر از هم بوده و بر هم کنشهای بین مولکولی که باعث انحراف از قانون گازهای ایده آل می شود کمتر خواهد بود. در نتیجه جواب گزینه 2 است.

2. برطبق قانون فشارهای جزئی دالتون:

$$Pv = nRT = \frac{mRT}{M} = P \frac{RT}{M} \cdot \frac{m}{n} = M \frac{m}{V} = P$$

$$\Rightarrow P \frac{m}{P} = \frac{m}{M} R.T \Rightarrow P = \frac{P}{M} RT \Rightarrow \frac{P_x}{P_y} = \frac{P_x M_y}{P_y M_x} = \frac{3}{2}$$

جواب گزینه 3 است.

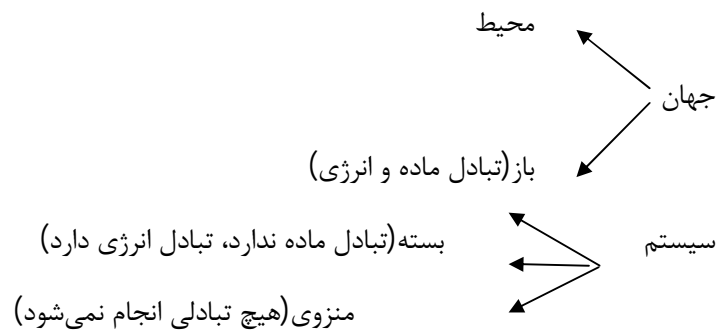
3. جواب گزینه 4 صحیح است زیرا:

$$\frac{dz}{dP} = 0 \Rightarrow \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT^{3/2}} \right) = 0 \Rightarrow b - \frac{a}{RT^{3/2}} = 0 \Rightarrow b = \frac{a}{RT^{3/2}} \Rightarrow Tb = \left[\frac{a}{Rb} \right]^{3/2}$$

4. جواب گزینه 4 است. کمیت شدتی مستقل از واحد بوده و هدایت ویژه از تقسیم هدایت به غلظت بدست می آید که هر دو مقداری هستند. کمیت مقداری وابسته به مقدار و کمیت شدتی مستقل از مقدار است.

فصل دوم: قانون اول مفاہیم

ترمودینامیک، مطالعه تبدیلات انرژی می‌باشد. جهان پیرامون ما به 2 بخش تقسیم می‌شود. سیستم و محیط اطراف آن. سیستم بخشی از جهان است که به آن توجه می‌کنیم. محیط جایی است که اندازه گیری‌ها را انجام می‌دهیم. نوع سیستم بستگی به خصوصیات مرزی دارند که آنرا از محیط اطراف جدا می‌کند. اگر ماده بتواند از طریق مرز بین سیستم و محیط اطرافش جابه جا شود، آن سیستم به صورت باز دسته بندی می‌شود. و اگر ماده نتواند از آن مرز عبور کند، به صورت بسته، دسته بندی می‌شود. هر دو سیستم باز و بسته می‌توانند با محیط اطرافشان انرژی مبادله کنند. سیستم منزوی، نه تماس مکانیکی و نه تماس حرارتی با محیط خود دارد. به طور کلی:



کار، گرما، انرژی

کار خاصیت فیزیکی بنیادی است. هرگاه شی بر خلاف نیروی مخالف، حرکت کند کار انجام می‌شود.

انرژی توانایی سیستم برای انجام کار است.

هرگاه بر سیستمی کار انجام شود، انرژی سیستم، افزایش می‌یابد. اما اگر سیستم کار انجام دهد، انرژی آن کاهش می‌یابد. اگر انرژی در اثر اختلاف دما بین سیستم و محیط اطرافش تغییر کند می‌گوییم که انرژی به صورت گرما انتقال یافته است. مرزی که اجازه می‌دهد انرژی به صورت گرما منتقل شود، هادی نام دارد. و سیستمی که اجازه عبور گرما به آن داده نمی‌شود دارای مرزی عایق یا آدیاباتیک خواهد بود. فرآیندی که انرژی را به صورت گرما آزاد می‌کند، گرمازا نام دارد. و فرآیندهایی که گرما را جذب می‌کنند، گرماگیر نام دارند. وقتی یک فرآیند گرماگیر در ظرف آدیاباتیک، انجام شود، دمای سیستم کاهش می‌یابد. و در صورتی که در یک ظرف آدیاباتیک، فرآیند گرمازا انجام شود، دمای سیستم، افزایش می‌یابد. گرما، انتقال انرژی است که از حرکات نامنظم مولکولی نتیجه می‌شود. حرکات نامنظم مولکول‌ها را

حرکات حرارتی می‌گویند.

در واقع، کار به صورت انتقال انرژی که از حرکات سازمان یافته اتم‌ها در محیط اطراف ناشی می‌شود تعریف می‌کنند و گرما را به صورت انتقال انرژی که از حرکات گرمایی در محیط اطراف حاصل می‌شود، تعریف می‌نمایند.

قانون اول ترمودینامیک انرژی کل سیستم را انرژی داخلی، U می‌نامند. انرژی داخلی مجموع انرژی سنتیک و پتانسیل مولکول‌های ترکیب سیستم می‌باشد. تغییر انرژی داخلی سیستم از حالت اولیه u_i به حالت نهایی u_f به صورت $(\Delta U = u_f - u_i)$ نشان می‌دهند. انرژی داخلی تابع حالت است. یعنی تنها به حالت کنونی بستگی دارد. انرژی داخلی، یک خاصیت مقداری است و برحسب ژول اندازه‌گیری می‌شود. گرما و کار حالت‌های یکسانی از تغییر انرژی داخلی یک سیستم هستند. انرژی داخلی با کار و گرما طبق رابطه‌ی زیر مربوط می‌شود: (w : کار و q : گرما است.) $\Delta U = q + w$

اگر انرژی به صورت کار به سیستم انتقال یابد $q > 0$ یا $w > 0$ است و اگر سیستم انرژی را به صورت کار از دست دهد $q < 0$ یا $w < 0$ می‌باشد.

کاری که روی سیستم آدیاباتیکی انجام می‌شود w_{ad} مستقل از مسیر است و چون در سیستم آدیاباتیکی $q = 0$ است در نتیجه $\Delta u = w_{ad}$

اگر سیستم هادی باشد، گرما به صورت $q = \Delta u - w$ تعریف می‌شود.

کار انبساطی نتیجه تغییر حجم است. به طور کلی مقدار کار طبق رابطه‌ی زیر بدست می‌آید: $w = -Fdz$ علامت منفی بیانگر این است که هرگاه سیستم، شی را در جهت مخالف نیرو حرکت دهد، انرژی داخلی سیستم انجام دهنده کار، کاهش خواهد یافت. اگر فشار خارجی P_{ex} لازم باشد تا پیستون به سطح مقطع A ، به اندازه dz حرکت کند آنگاه $dw = -P_{ex} Adz$ خواهد بود که $dV = Adz$ است، یعنی تغییر حجم در حین انبساط است. بنابراین کار انجام شده برابر است با $dw = -P_{ex} dV$ این انبساط می‌تواند به جای حجم در سطح صورت گیرد در آن صورت کار برابر است با $\gamma d\delta$ که γ برابر با کشش سطحی و $d\delta$ تغییر مساحت است. همچنین انبساط طولی رابطه‌ی زیر بدست می‌آید: $dw = Fdl$ که F کشش طولی و dl تغییر طول است. اگر کار الکتریکی انجام نشود، مقدار کار طبق رابطه‌ی $dw = \phi dq$ که در آن ϕ پتانسیل الکتریکی و dq تغییر بار است بدست می‌آید.

در انبساط آزاد $dw = 0$ است. کاری انجام نمی‌شود.

اگر فشار خارجی در طول انبساط ثابت باشد آنگاه کار طبق رابطه‌ی $w = -P_{ex} \Delta v$ بدست می‌آید.

- انبساط برگشت پذیر: در ترمودینامیک، تغییری است که جهت آن با تغییر بی نهایت کوچک یکی از متغیرها برعکس شود. در انبساط برگشت پذیر نیز کار طبق رابطه $w = P\Delta V$ محاسبه می شود.

انبساط برگشت پذیر همدم

در طول انبساط، دما ثابت است و اگر گاز کامل باشد کار انجام شده طبق رابطه $PV=nRT$ بدست می آید: $W=PdV$ و طبق رابطه گاز کامل

$$\begin{cases} W = PdV \\ PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \end{cases}$$

اگر $V_i < V_f$ باشد آنگاه $w < 0$ است یعنی سیستم روی محیط اطراف کار انجام داده و انرژی داخلی سیستم کاهش یافته است.

واکنشی را در نظر بگیرید که در ظرف در بسته انجام می شود و حاصل واکنش گاز است. چون ظرف دارای حجم مشخصی است. در نتیجه $\Delta V = 0$ است و کاری انجام نمی شود. اما اگر در ظرف را برداریم، آنگاه گاز تولید شده هوای اتمسفر را پس می زند و کار انجام می دهد و چون حجم نهایی حاصل از تولید گاز بسیار بزرگتر از حجم اولیه است یعنی $V_f \gg V_i$ ، بنابراین کار طبق رابطه ی زیر بدست می آید:

$$W = -P_{ex} \Delta V = -P_{ex} (V_f - V_i) = -P_{ex} \cdot V_f = -P_{ex} \cdot \frac{nRT}{P_{ex}} = -nRT$$

گرمای انتقالی

به طور کلی، تغییر انرژی داخلی یک سیستم برابر است با: $dU = dq + dw_{exp} + dwe$ که dwe کار مازاد بر کار انبساطی dw_{exp} است. به طور کلی در حجم ثابت و بدون کار اضافی، $dw = 0$ و $dU = dq$ است. طبق مطالب فوق، نتیجه می شود که هرگاه سیستمی دستخوش یک تغییر حالت شود با اندازه گیری مقدار انرژی که به صورت گرما به یک سیستم با حجم ثابت داده می شود $(q(0))$ یا به صورت گرما از آن سیستم گرفته می شود $(q(0))$ ، در حقیقت، تغییر انرژی داخلی آن را اندازه گیری می کنیم. q_v یعنی گرما در حجم ثابت. $\Delta U = q_v$

معمول ترین شیوه، برای اندازه گیری ΔU ، بمب گرماسنج آدیاباتیک است که در آن حجم ثابت است. تغییر دمای گرماسنج ΔT ، متناسب با گرمایی است که واکنش آزاد و یا جذب می کند: طبق رابطه روبرو، مقدار گرما بدست می آید.

$$q = C\Delta T$$

C ثابت گرماسنج است. که به روش الکتریکی بدست می آید. همچنین گرما طبق رابطه ی $q = I.V.t$ بدست می آید که I جریان برحسب آمپر، V پتانسیل برحسب ولت و t زمان برحسب ثانیه است و گرما برحسب ژول محاسبه می شود. هرگاه دمای یک ماده افزایش یابد، انرژی داخلی آن زیاد می شود. اگر انرژی داخلی برحسب دما، رسم شود، منحنی بدست می آید که شیب منحنی در هر دما، ظرفیت گرمای سیستم نام دارد.

ظرفیت گرمایی در حجم ثابت با CV نشان داده می شود و به طور قراردادی به صورت زیر تعریف می شود:

$$CV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

ظرفیت های گرمایی، خواص مقداری هستند. ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت، CV_m عبارتست از ظرفیت گرمایی برای هر مول از ماده و یک خاصیت شدتی است. ظرفیت گرمایی ویژه یک ماده، ظرفیت گرمایی یک نمونه تقسیم بر جرم آن (گرم) است. به طور کلی، ظرفیت های گرمایی بستگی به دما دارند و در دماهای پایین تر، کاهش می یابند. برای گاز کامل تک اتمی $CV_m = \frac{3}{2}R$ و برای گاز چند اتمی غیرخطی، $CV_m = 3R$ می باشد. ظرفیت گرمایی بزرگ بیان می کند که برای مقدار شخصی گرما، تنها افزایش کوچکی در دما ایجاد خواهد شد.

- اگر حجم یک سیستم بتواند تغییر کند، تغییر انرژی داخلی آن برابر با گرمای داده شده به آن نمی باشد. تحت این شرایط مقداری از انرژی داده شده به صورت گرما به سیستم، به صورت کار انبساطی به محیط اطراف برمی گردد. بنابراین ΔV کوچکتر از dq است.

آنتالپی چنین تعریف می شود: $H = U + PV$

آنتالپی تابع حالت است. و مستقل از مسیر است. تغییر آنتالپی برابر با گرمای داده شده به سیستم است (تا زمانی که

سیستم کار اضافی انجام ندهد). $dH = dq$

اگر آنتالپی را برای یک گاز کامل محاسبه کنیم آنگاه: $H = qU + P.V = U + nRT$

اگر تعداد مول گاز در این رابطه تغییر کند آنگاه خواهیم داشت: $\Delta H = \Delta V + \Delta n_g RT$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \text{ طرفیت گرمایی در فشار ثابت طبق رابطه روبرو بدست می‌آید:}$$

در نتیجه $\Delta H = C_p \Delta T$ را براساس طرفیت گرمایی در فشار ثابت طبق رابطه‌ی روبرو بدست می‌آورند.

$$\Delta H = C_p \Delta T \text{ مقدار } C_p \text{ برای گاز کامل تک اتمی طبق رابطه‌ی } C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \text{ بدست می‌آید که در آن } a \text{ و } b$$

و c مستقل از دما هستند.

بین طرفیت گرمایی در حجم ثابت و طرفیت گرمایی در فشار ثابت رابطه‌ی زیر برقرار است:

$$C_p - C_v = nR$$

* هرگاه دما از T_i به T_f و حجم از V_i به V_f تغییر یابد، تغییر انرژی داخلی یک گاز کامل را می‌توان به صورت مجموع دو مرحله بیان نمود. در هر مرحله اول، حجم تغییر کند و دما ثابت بماند، و در مرحله دوم، حجم ثابت بماند و دما تغییر کند. چون تغییر انرژی داخلی از مرحله دوم ناشی می‌شود، در نتیجه $\Delta V = C_v \Delta T$ ، می‌دانیم $q = 0$ است در نتیجه $\Delta U + W_{ad} = C_v \Delta T$ بنابراین کار حاصل از فرآیند آدیباتیک از رابطه‌ی $W_{ad} = C_v \Delta T$ بدست می‌آید.

مهمترین نوع انبساط آدیباتیک، انبساط آدیباتیک برگشت ناپذیر است که در سرتاسر آن فشار خارجی، متناسب با فشار داخلی است. و دمای اولیه و نهایی طبق رابطه‌ی زیر به هم مربوط می‌شوند:

$$V_f T_f^C = V_i T_i^C, C = \frac{C_v m}{R}$$

اکنون تغییر فشاری را که از انبساط آدیباتیک و برگشت پذیر یک گاز کامل بدست می‌آید، در نظر می‌گیریم. اگر

$$\gamma = \frac{C_p m}{C_v m} \text{ باشد. آنگاه: ثابت } P \cdot V^\gamma = \text{چون طرفیت گرمایی در فشار ثابت بزرگتر از طرفیت گرمایی در حجم ثابت است،}$$

$$\text{در نتیجه؟؟ است. و چون } C_p = C_v + R \text{ در نتیجه } \gamma = \frac{C_v + R}{C_v} \text{ و چون } C_v = \frac{3}{2} R \text{ است در نتیجه } \gamma = \frac{5}{2}$$

این عدد برای گاز کامل تک اتمی، صادق است و مقدار $\gamma = \frac{5}{3}$ برای گاز چند اتمی غیرخطی (چون $C_v = 3R$)، برابر با

$$\frac{P_i V_i}{P F V F} = \frac{T_i}{T_f} \text{ است. برای گاز کامل در 2 وضعیت اولیه و نهایی رابطه‌ی روبرو برقرار است:}$$

$$\text{و همچنین رابطه‌ی روبرو را داریم: } \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^\gamma = \frac{T_i}{T_f}$$

$$\text{از ادغام دو رابطه‌ی فوق نتیجه می‌گیریم که: } P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

- ترموشیمی: مطالعه گرمایی که در یک واکنش تولید و یا مصرف می‌شود، ترموشیمی نام دارد.

برای یک فرآیند گرمازا، در فشار ثابت، $\Delta H < 0$ و برای فرآیند گرماگیر، در فشار ثابت، $\Delta H > 0$ است.

حالت استاندارد یک ماده در دمای خاص، شکل خالص آن ماده در فشار 1 بار می‌باشد.

آنتالپی استاندارد تبخیر ($\Delta H_{\text{vap}}^{\theta}$)، تغییر آنتالپی به ازای هر مول هنگامیکه یک مایع خالص در فشار 1bar به یک گاز

در فشار 1bar تبخیر می‌شود، است.

تغییر آنتالپی استاندارد همراه با یک تغییر حالت فیزیکی را آنتالپی استاندارد انتقال می‌نامند و با $\Delta H_{\text{Tr}}^{\theta}$ نشان می‌دهند.

آنتالپی استاندارد ذوب که با $\Delta H_{\text{fus}}^{\theta}$ نشان می‌دهند، تغییر آنتالپی را هنگام تبدیل جامد به مایع نشان می‌دهد. برای

تصعید از آنتالپی $\Delta H_{\text{sub}}^{\theta}$ استفاده می‌کنند: $\Delta H_{\text{sub}}^{\theta} = \Delta H_{\text{fus}}^{\theta} + \Delta H_{\text{vap}}^{\theta}$.

آنتالپی استاندارد یک واکنش طبق رابطه‌ی روبرو بدست می‌آید: $\Delta H_r^{\theta} = \sum \nu \Delta H^{\theta} - \sum \nu \Delta H^{\theta}$ که ν ضرایب

استوکیومتری است.

- قانون هس: آنتالپی استاندارد یک واکنش کلی، مجموع آنتالپی های استاندارد واکنش های منفردی است که واکنش

کلی از آن نتیجه می‌شود.

سؤالات مربوط به فصل دوم: قانون اول مفاهیم

1. اگر برای یک واکنش شیمیایی، Q_p گرمای واکنش در دما و فشار ثابت و ΔH تغییر آنتالپی واکنش باشد، در

تحت کدام یک از شرایط زیر $\Delta H = q_p$ است؟

(1) اجزاء واکنش گاز ایده‌آل باشند.

(2) کار انبساطی یا مکانیکی، تنها نوع کار باشد.

(3) واکنش تعادلی باشد.

(4) واکنش در ظرف در بسته انجام شود.

2. گرمای حاصل از یک واکنش شیمیایی در دما و حجم ثابت به شرط آنکه هیچ گونه کاری به جز کار

انبساطی نداشته باشد برابر است با:

(1) تغییرات آنتالپی

(2) حاصلضرب تغییرات آنتروپی در دما

(3) تغییرات انرژی داخلی

(4) هیچکدام از جواب‌های فوق

جواب سوالات فصل دوم

1. گزینه 2 درست است.

کمیت‌های ΔH_T و ΔH_T° متناظر با اختلاف آنتالپی بین فرآورده‌ها و واکنش‌ها در همان دمای **T** هستند و ΔH برای واکنشی در فشار ثابت در سیستمی که فقط کار انجام می‌دهد، ΔH برابر با **qp** یعنی گرمایی است که وارد سیستم و یا از آن خارج می‌شود.

2. جواب گزینه 3 است.

$$\Delta U = -pdV + q \Delta U = q.$$

فصل سوم: قانون اول ماشین

توابع حالت، مستقل از چگونگی تهیه و مستقل از مسیر هستند مثل انرژی داخلی و آنتالپی. اما توابع مسیر به چگونگی بستگی دارد. کار از توابع مسیر است. در واقع، کار جزء دیفرانسیل غیرکامل و انرژی داخلی دیفرانسیل کامل است. انرژی داخلی با تغییرات کوچک حجم و دما متناسب است. در نتیجه می‌توان نوشت: در واقع، این 2 عبارت هر کدام مشتق

جزئی $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ هستند یعنی اگر انرژی داخلی با دما و حجم تغییر یابد، می‌توانیم مجموع 2

تغییر در نظر بگیریم، تغییرات انرژی داخلی نسبت به تغییرات حجم در دمای ثابت و تغییرات انرژی داخلی نسبت به تغییرات دما در حجم ثابت. تفسیر این معادله برای یک سیستم بسته با ترکیب ثابت آن است که تغییرات کوچک انرژی داخلی با تغییرات بسیار کوچک حجم و دما متناسب می‌باشد و ضریب تناسبها، مشتقات جزئی است. همانطور که در

فصل قبل گفتیم $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$ [تغییرات انرژی داخلی نسبت به دما در حجم ثابت] برابر با CV یعنی ظرفیت گرمایی در

حجم ثابت است. از طرفی $\left(\frac{\partial u}{\partial U}\right)_T$ یعنی تغییرات انرژی داخلی، نسبت به تغییرات حجم در دمای ثابت که فشار داخلی

نام دارد با π_T نشان داده می‌شود.

$$\pi_T = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T \Rightarrow du = \pi_T dV + C_V dT$$

اگر انرژی داخلی افزایش یابد در حالیکه حجم نمونه بطور همدما منبسط می‌شود، آنگاه بین ذرات، نیروهای جاذبه وجود دارند و $\pi_T < 0$ است.

هنگامیکه بین مولکول‌ها، اثر متقابلی وجود نداشته باشد، انرژی داخلی مستقل از فاصله‌ی بین مولکول‌ها، است و در نتیجه به حجم اشغال شده توسط نمونه بستگی ندارد، از اینرو برای گاز کامل $\pi_T = 0$ است. در اثر انبساط در خلاء، هیچ کاری انجام نمی‌شود لذا $w = 0$ است. هیچ گرمایی وارد سیستم نشده و از آن خارج نمی‌شود لذا $q = 0$ است. در نتیجه $\Delta U = 0$ است. در نتیجه در اثر انبساط همدمای گاز، U تغییر زیادی نمی‌کند و بنابراین $\pi_T = 0$ است.

برای گاز کامل، انرژی داخلی مستقل از حجم است. (در دمای ثابت)

اگر در یک گاز حقیقی، نیروهای جاذبه غالب باشند، انرژی داخلی با حجم افزایش می‌یابد زیرا مولکول‌ها، به طور متوسط

بیشتر از هم جدا می شوند. اگر نیروی دافعه غالب باشد، هنگامیکه گاز منبسط می شود، انرژی داخلی کاهش می یابد.

اگر بخواهیم تغییرات انرژی داخلی نسبت به دما را در فشار ثابت بدست آوریم، از معادله قبلی استفاده می کنیم.

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

آنگاه از دو طرف معادله نسبت به دما در فشار ثابت مشتق می گیریم:

$$\text{شیب منحنی حجم نسبت به دما در فشار ثابت: } CV + \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P \text{ به صورت ضریب انبساط } (\infty) \text{ یک ماده}$$

$$\text{تعریف شده است: } \infty = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ مقدار بزرگ } \infty \text{ بیانگر این است که، حجم نمونه شدیداً با تغییرات دما، عکس العمل}$$

نشان می دهد. ضریب انبساط برای گاز کامل به صورت زیر بدست می آید:

$$PU = nRT \quad , \quad \infty = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad , \quad V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \infty = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \frac{nRT}{P}}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}$$

در نتیجه، تغییر انرژی داخلی نسبت به دما در فشار ثابت برابر است با:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \infty \cdot R_T \cdot V + CV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = CV \text{ برای گاز کامل } \pi_T = 0 \text{ زیرا:}$$

در مورد تغییرات آنتالپی نیز می توان، عملیات مشابهی را انجام داد:

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

همانطور که در معادله می بینید، آنتالپی با تغییرات دما و فشار، تغییر می کند. و از آنجاکه، تغییرات آنتالپی نسبت به دما

در فشار ثابت برابر با ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (**CP**) است لذا داریم:

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(1 - \frac{\infty \mu}{K_T} \right) C_p \text{ همچنين می توان نشان داد که:}$$

که تراکم پذیری همدمما، K_T به صورت زیر تعریف می‌شود:

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

و ضریب ژول - تامسون به صورت زیر تعریف می‌شود:

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

و همچنین تغییرات آنتالپی نسبت به تغییرات فشار در دمای ثابت برابر است با: $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -\mu C_P$

K_T مقداری مثبت دارد، زیرا افزایش فشار، باعث کاهش حجم می‌شود.

مقدار K_T برای یک گاز کامل طبق رابطه زیر بدست می‌آید:

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

- اثر ژول تامسون: هرگاه گاز از طریق جدار متخلخل از یک فشار ثابت تا فشار دیگری منبسط شود دمای پایینتر در

طرفی که فشار کمتر است مشاهده می‌شود. به این اثر، اثر ژول تامسون گویند.

چون فرآیند تحت شرایط آدیاباتیک انجام می‌شود $q = 0$ است.

$$u_F - u_i = w = P_i V_i - P_F V_F$$

$$U_F + P_F V_F = U_i + P_i V_i \quad \text{یا} \quad H_F = H_i \quad \text{با تنظیم مجدد رابطه داریم:}$$

بنابراین، انبساط بدون تغییر آنتالپی صورت می‌گیرد و این یک فرآیند ایزوآنتالپیک است.

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_U \quad \text{- رابطه بین } C_P \text{ و } C_V \text{ برای گاز کامل:}$$

$$H = U + PV = U + nRT$$

$$c_p - c_u = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + nR - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_U = nR$$

می‌توان ثابت کرد که بین ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و فشار ثابت رابطه‌ی زیر برقرار است: (برای هر ماده خالص)

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{KT}$$

با قرار دادن $\alpha = \frac{L}{T}$ و $K_T = \frac{1}{P}$ رابطه فوق، به عبارتی که برای گاز کامل است ساده می‌شود.

سؤالات مربوط به فصل سوم: قانون اول ماشینی

1. برای این که گازی ضمن انبساط ژول تامسون در گستره‌ی T و P سرد شود می‌بایست ضریب ژول تامسون در گستره‌ی T و P موردنظر باشد.

- | | |
|----------|------------------------|
| (1) صفر | (2) منفی |
| (3) مثبت | (4) کوچکتر و مساوی صفر |

جواب: گزینه 3 درست است.

برای تغییرات دما با فشار در آنتالپی ثابت، ضریب ژول تامسون را به دست می‌آورد. در گازهای ایده‌آل ضریب ژول تامسون و ضریب ژول تامسون هم دما برابر با صفر است. ولی در گازهای حقیقی، اگر در گستره‌ای از دما و فشار (T_0, P_0) تراکم گاز، دما پایین خواهد آمد. دمایی که در آن ضریب ژول تامسون تغییر علامت می‌دهد، دمای وارونگی نام دارد.

فصل چهارم: قانون دوم مفاهیم

در یک سیستم منزوی، انرژی کل یک سیستم ثابت است. و براساس قانون اول ترمودینامیک، انرژی داخلی U را تعریف کردیم. در قانون دوم ترمودینامیک، آنتروپی (بی نظمی) S را تعریف می‌کنیم. طبق قانون اول، تحولاتی که مجاز هستند مشخص می‌شوند و طبق قانون دوم، با استفاده از آنتروپی، تحولات خودبه خودی را از میان تحولات مجاز مشخص می‌کنیم. طبق قانون دوم ترمودینامیک، آنتروپی تیم منزوی در طی یک تحول خودبه خودی افزایش می‌یابد. تغییر در مقدار انرژی توزیع شده به صورت نامنظم، بستگی به مقدار انرژی مبادله نشده به صورت گرما دارد. گرما حرکات نامنظم آنها را در محیط اطراف تحریک می‌کند. درجه‌ی بی‌نظمی را تغییر نمی‌دهد و بنابراین آنتروپی تغییر نمی‌کند:

$$ds = \frac{dq_{rev}}{T}$$

یعنی برای محاسبه اختلاف آنتروپی بین هر دو حالت یک سیستم، مسیر برگشت پذیر را پیدا می‌کنیم و از گرمای تولید شده در هر مسیر انتگرال گرفته، بر دمایی که گرما در آن تولید شده، تقسیم می‌کنیم. یعنی:

$$\Delta S = \int_i^F \frac{dq_{rev}}{T}$$

اگر بخواهیم، ΔS را برای گاز کامل وقتی به طور همدمما از حجم V_i تا حجم V_f منبسط می‌شود محاسبه کنیم باید گرمای جذب شده را برای یک مسیر برگشت پذیر، پیدا کنیم. یک راه ساده سازی، انبساط همدمما است. بنابراین دمما ثابت است. گرمای جذب شده در طول انبساط از رابطه‌ی $\Delta U = q + w$ بدست می‌آید. $\Delta U = 0$ است در نتیجه $q = -w$ و چون $w = P \cdot V$ و چون گاز کامل است:

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$q = -w = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow \Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

و به این ترتیب، می‌توان، تغییرات آنتروپی را هنگام انبساط همدمما ($T=Const$) بدست آورد. اگر بخواهیم، تغییرات آنتروپی را هنگامیکه فشار یک گاز به طور همدمما از P_i به P_f تغییر می‌یابد، محاسبه کنیم داریم:

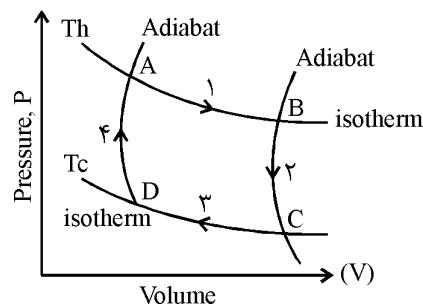
$$P_i V_i = P_f V_f \Rightarrow \frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f} \Rightarrow$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln \left(\frac{P_i}{P_f} \right).$$

بی‌نظمی برای محیط اطراف یک سیستم آدیباتیک $\Delta S_{sur} = 0$ است. زیرا مرز بین سیستم و محیط عایق است.

سیکل کار نو

سیکل کارنو دارای 4 مرحله برگشت پذیر است:



- مرحله اول: انبساط همدمما برگشت پذیر از A تا B در دمای T_h ؛ تغییر آنتروپی برابر با $\frac{q_h}{T_h}$ است که q_h گرمای داده شده به سیستم از منبع داغ است و مقدار آن مثبت است.

- مرحله دوم: انبساط آدیباتیک برگشت پذیر از B تا C . هیچ گرمایی از سیستم خارج نمی‌شود. بنابراین تغییر آنتروپی صفر است. در طی این انبساط، دما از T_h به T_c ، دمای منبع سرد، کاهش می‌یابد.

- مرحله سوم: انبساط همدمما برگشت پذیر از C تا D در دمای T_c است. گرمای آزاد شده به منبع سرد می‌رود، تغییر آنتروپی سیستم برابر با $\frac{q_c}{T_c}$ است و در این انبساط، q_c منفی می‌باشد.

- مرحله چهارم، تراکم آدیباتیک برگشت پذیر از D به A . هیچ گرمایی وارد سیستم نمی‌شود.

بنابراین تغییر آنتروپی صفر است. دما از T_c به T_h ، افزایش می‌یابد. تغییر آنتروپی کل در اطراف سیکل برابر است با

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

برای یک گاز کامل رابطه‌ی زیر برقرار است:

$$q_h = nR T_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad q_c = nR T_c \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

از روابط بین دما و حجم برای فرآیندهای آدیاباتیکی برگشت پذیر:

$$V_A T_h^c = V_D T_c^c \quad V_C T_c^c = V_B T_h^c$$

$$V_A V_C T_h^c T_c^c = V_D V_B T_h^c T_c^c$$

با ضرب کردن عبارت اول در دوم داریم:

که به معادله زیر ساده می‌شود:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} \quad q_c = nR T_c \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

در نتیجه خواهیم داشت:

راندمان (ϵ) یک ماشین گرمایی برابر است با:

$$\epsilon = - = \frac{w}{q_h}$$

$$\epsilon = \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h}$$

$$\epsilon_{rev} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

هر سیکل برگشت پذیر می‌تواند به صورت مجموعه‌ای از سیکل‌های کارنو در نظر گرفته شود.

تغییر آنتروپی در اطراف هر سیکل مجزا صفر است. طبق نامساوی کلازیوس، $ds \geq \frac{dq}{T}$ است. اگر سیستم از محیط

اطرافش منزوی شود $dq = 0$ خواهد بود و نامساوی کلازیوس بیان می‌کند که $ds \geq 0$. در انبساط همدمای غیربرگشت

پذیر یک گاز کامل، $dq = -dw$ می‌باشد زیرا $du = 0$ است. اگر گاز در خلاء منبسط شود چون کاری انجام نمی‌دهد

$dw = 0$ است و در نتیجه $dq = 0$ خواهد بود.

بنابراین طبق نامساوی کلازیوس $ds \geq 0$ است. و چون گرمایی به محیط منتقل نمی‌شود $ds_{sur} = 0$ است. در فرآیند سرد

شدن خودبه خودی، انتقال انرژی از منبع داغ T_h به منبع سرد T_c را در نظر بگیرید. وقتی $|dq|$ منبع داغ را ترک

می‌کند، آنتروپی منبع با $-\frac{|dq|}{T_h}$ تغییر می‌کند.

وقتی dq وارد منبع سرد می‌شود، آنتروپی با $\frac{+|dq|}{T_c}$ تغییر می‌یابد. بنابراین تغییر کلی در آنتروپی طی انتقال گرما برابر

$$ds = \frac{|dq|}{T_c} - \frac{|dq|}{T_h} = |dq| \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) \quad \text{است با:}$$

که مقدار مثبتی دارد زیرا $T_h \geq T_c$ است. بنابراین عمل سرد کردن، خودبه‌خودی است و وقتی دمای 2 سیستم مساوی باشد $ds_{tot} = 0$ است و سیستم در تعادل دمایی است.

آنتروپی تبدیل فاز در دمای تبدیل:

تغییر فاز، با آنتروپی همراه است. در هنگام تبدیل فاز جامد به مایع، آنتروپی افزایش و در هنگام تبدیل گاز به مایع و یا مایع به جامد، آنتروپی کاهش می‌یابد. در دمای تبدیل، هرگز تبادل گرمایی بین سیستم و محیط اطراف آن برگشت‌پذیر است. زیرا دو فاز در تعادل با یکدیگر هستند. چون در فشار ثابت $q = \Delta H_{Trs}$ است، تغییر آنتروپی مولی سیستم برابر است

$$DS_{trs} = \frac{DH_{trs}}{T_{trs}} \quad \text{با:}$$

اگر تبدیل فاز، گرمازا باشد ($\Delta H(0)_{trs}$ مانند انجماد و یا تراکم)، در اینصورت تغییر آنتروپی منفی است.

قاعده تروتون: برای مایعات متنوع، آنتروپی استاندارد تبخیر تقریباً یکسان است.

مقدار بی‌نظمی ایجاد شده در هنگام تبخیر مایع به گاز برای مواد مختلف قابل مقایسه است، از اینرو، تمام مایعات دارای آنتروپی استاندارد تبخیر یکسانی هستند.

مایعات که انحرافات قابل توجهی از قاعده تروتون نشان می‌دهند، بعلت آن است که مولکول‌ها در این مایعات تاحدودی بطور منظم آرایش یافته‌اند.

در انبساط گاز کامل صرفنظر از برگشت پذیر بودن یا نبودن، ΔS طبق رابطه‌ی زیر بدست می‌آید.

$$\Delta S_{tot} = 0 \quad \text{اگر تحول برگشت پذیر باشد، تغییر آنتروپی کل صفر است} \quad \Delta S = nr \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

اگر انبساط برگشت پذیر نباشد و دما ثابت بماند، $q = 0$ است. در نتیجه $\Delta S = 0$ است.

با دانستن آنتروپی یک سیستم در دمای T_i و گرمای مصرف شده برای تغییر دما، آنتروپی تیم را در دمای T_f می‌توان

محاسبه نمود.

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

اگر طی انبساط، فشار ثابت باشد آنگاه:

$$\Delta S = \int_i^F \frac{C_p dT}{T}$$

برای حجم ثابت به جای **CP**، از **CV** استفاده می‌شود.

در تبدیل فاز، باید عبارت $\frac{\Delta H_{trs}}{T_{trs}}$ را در عبارت تعیین آنتروپی، استفاده کنیم:

$$\Delta S = \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(L)dT}{T} + \frac{DH_{tr}}{T_b} + \int_{T_b}^{T} \frac{C_p(g)dT}{T}$$

در معادله‌ی فوق، ماده‌ای در دمای **Tf** ذوب و در دمای **Tb** به جوش آمده است، آنتروپی 2 تبدیل را در نظر گرفتیم و آنتروپی کل فرآیند را طبق رابطه‌ی فوق بدست می‌آورند.

قانون سوم ترمودینامیک

با نزدیک شدن دما به سمت صفر، تغییر آنتروپی مربوط به هر تبدیل فیزیکی یا شیمیایی به سمت صفر میل می‌کند؛ هنگامیکه $\nabla S \rightarrow 0, T \rightarrow 0$. این قضیه، به قضیه گرمای نرنست معروف است.

آنتروپی یک فرآیند طبق رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\Delta A_r^0 = \sum V_{sm}^0 - \sum V_{sm}^0$$

وقتی انتقال گرما در حجم ثابت انجام گیرد، $dq_v = du$ خواهد بود در نتیجه:

$$ds - \frac{du}{T} \geq 0$$

اگر انرژی داخلی ثابت باشد $du = 0$ یا آنتروپی ثابت باشد $ds = 0$

به ترتیب عبارت چنین می‌شود:

$$ds_{u,v} \geq 0 \quad du_{s,v} \leq 0$$

هرگاه گرما در فشار ثابت مبادله شود و کاری جز کار انبساطی نداشته باشیم $dq = dH$ در نتیجه:

$$Tds \geq dH$$

در آنتالپی ثابت یا آنتروپی ثابت، این نامساوی به صورت زیر می‌شود.

$$ds_{H,p} \geq 0 \quad , dH_{S,p} \leq 0$$

چون $u - ds \geq 0$ و $dH - Tds \geq 0$ می‌باشند لذا با معرفی دو تابع ترمودینامیک دیگر، نتایج فوق به شکل ساده‌تری بیان

می‌شود: که انرژی همپولتز A به صورت روبرو است:

$$A = u - Ts$$

و انرژی گیبس G به صورت روبرو است:

$$G = H - Ts$$

هرگاه در دمای ثابت، حالت تقسیم تغییر کند، دو تعریف فوق به صورت زیر تغییر می‌یابد:

$$dA = du - Tds \quad , \quad dG = dH - Tds$$

$$dA_{T,V} \leq 0, dG_{T,P} \leq 0$$

نکات مهم انرژی همپولتز

اگر در دما و حجم ثابت $dA_{T,V} \leq 0$ باشد، تغییر در سیستم خود به خودی است. یعنی در چنین شرایطی، انرژی همپولتز کاهش یافته و تغییر خودبه خودی خواهد بود. در حالت تعادل $dA_{T,V}$ است. اگر تیم ها خود به خود تغییر کنند، به دلیل افزایش آنتروپی کل سیستم و محیط اطراف آن است.

$$dW_{Max} = dA \quad \text{- کار ماکزیمم:}$$

وقتی که در یک سیستم، تغییر همدمای ماکروسکوپی اتفاق بیفتد آنگاه $W_{max} = \Delta A$ که $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ می‌باشد که نشان می‌دهد، بسته به علامت $T\Delta S$ ، تمام تغییرات انرژی داخلی برای انجام کار، در دسترس قرار نگیرد. طبق رابطه‌ی $A = u - Ts$ ، انرژی داخلی کل سیستم، u ، به اندازه سهم مربوط به بی‌نظمی، کمتر از A می‌باشد.

$$dW_{e,max} = \Delta G \quad \text{ماکزیمم کار غیر انبساطی برابر با تغییر انرژی گیبس است.}$$

انرژی گیبس مولی استاندارد برای یک واکنش طبق رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$$

سؤالات مربوط به فصل چهارم

1. تغییرات کدام یک از توابع ترمودینامیکی زیر با حجم در دمای ثابت یک گاز ایده آل صفر است؟

(1) انرژی آزاد گیبس (2) انرژی آزاد هلمهولتز (3) آنتروپی (4) انرژی داخلی

2. تغییرات انرژی آزاد هملمهولتز (ΔA) برای یک واکنش برگشت پذیر برابر است با: (دما ثابت است)

(1) کل $-w$ (2) انبساطی $-w$ (3) TDS (4) PDV

3. در یک مدار بسته که تیم نهایتاً به حالت اولیه خود بازگشت داده می‌شود، کدام یک از انتگرال‌های زیر

برابر صفر است؟

(1) $\int ds$ (2) $\int Tds$ (3) $\int dw$ (4) $\int PdV$

4. ظرفی با یک صفحه قابل انتقال به دو بخش تقسیم شده است. در هر بخش یک مول گاز ایده آل A در

شرایط T و P یکسان قرار دارد. وقتی صفحه را بر می‌داریم، تغییر انرژی داخلی و آنتروپی به ترتیب برابر

است با:

(1) صفر و صفر (2) $R \ln 2$ و صفر (3) صفر و $2R \ln 2$ (4) $R \ln 2, \frac{3}{2}RT$

5. گرمای حاصل از یک واکنش شیمیایی در دما و حجم ثابت به شرط آنکه هیچ گونه کاری به جز کار

انبساطی امکان انجام نداشته باشد برابر است با:

(1) تغییرات آنتالپی ΔH (2) حاصل ضرب تغییرات آنتروپی در دما (TΔS)

(3) تغییرات انرژی داخلی Δu (4) هیچکدام

جواب سؤالات مربوط به فصل چهارم

1. گزینه 4 درست است.

این تابع حالت را فشار داخلی می‌نامند و به آن قسمت از انرژی داخلی U که از انرژی پتانسیل بین مولکولی حاصل شده است مربوط می‌شود، تغییر در حجم V متوسط فاصله بین مولکولی را تغییر داده و در نتیجه موجب تغییر انرژی پتانسیل بین مولکولی می‌شود.

2. گزینه 4 درست است.

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \rightarrow \Delta U = -PdU + q$$

$$\Delta A = -PdU + q - q = W_{tot}, \Delta S = q$$

3. گزینه 4 درست است.

تغییرات آنتروپی یک تیم چرخه‌ای برابر صفر است.

4. گزینه 1 درست است.

با برداشتن صفحه‌ی تغییر انرژی داخلی صفر است: $\Delta S_{min} = 0$

5. گزینه 3 درست است.

$$\Delta U = -PdU + q \rightarrow \Delta U = q$$

فصل پنجم

در این فصل، رابطه‌ی بین مفاهیم ترمودینامیکی بیان می‌شود. همانطور که قبلاً گفتیم، قانون اول ترمودینامیک برابر

$$dU = dq + dw \quad \text{است با:}$$

و بیانگر ارتباط، انرژی داخلی و کار و گرما است. برای یک تغییر برگشت پذیر در یک سیستم بسته با ترکیب ثابت و در غیاب هرگونه کار غیرانبساطی، خواهیم داشت:

$$dw_{rev} = -PdU \quad dq_{rev} = Tds$$

$$dV = Tds - PdU \quad \text{بنابراین خواهیم داشت:}$$

این رابطه‌ی برای هر تغییر برگشت پذیر و یا برگشت ناپذیر، بکار می‌رود. در انبساط برگشت پذیر، Tds با dq و $-PdV$ با dw برابر است اما در برگشت ناپذیر، $Tds > dq$ (نامساوی کلا زیوس) و $-PdV > dw$ می‌باشد.

انرژی داخلی تابعی از آنتروپی و حجم است در نتیجه:

$$dU = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_V ds + \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_s dU$$

از مقایسه رابطه‌ی فوق و رابطه‌ی زیر می‌توان نتیجه گرفت:

$$du = Tds - PdU$$

$$\begin{cases} du = Tds - PdU \\ du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_V ds - \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_s dU \end{cases}$$

چون انرژی داخلی یک تابع کامل است در نتیجه:

$$du = Tds - PdU \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_s = - \left(\frac{\partial P}{\partial s} \right)_U$$

این رابطه، نمونه‌ای از رابطه‌ی ماکسول است.

تغییر انرژی داخلی با حجم

$$\pi_T = \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T$$

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_U - P$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_s = T \left(\frac{\partial s}{\partial V} \right)_T - P$$

از روشی دیگر یکی از روابط ماکسول به رابطه‌ی دیگری تبدیل می‌شود:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial V} \right)_T$$

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

از نظر ترمودینامیکی برای گاز کامل، $\pi_T = 0$ است زیرا:

$$PV = nRT \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_U - P \Rightarrow \pi_T = T \cdot \frac{nR}{V} - P = P - P = 0$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \cdot \frac{n^2}{V^2}$$

برای گاز واندروالس:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_U = \frac{nR}{V - nb} \Rightarrow \pi_T = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} + a \frac{n^2}{V^2} = a \frac{n^2}{V^2}$$

همچنین برای گازی که از معادله ویریال تبعیت می‌کند π_T برابر است با:

$$\pi_T = \left[RT^2 \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_U / V_m^2 + \dots \right]$$

خواص انرژی گیبس

$$G = H - Ts \Rightarrow dG = dH - Tds - SdT.$$

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + pdV + VdP \Rightarrow$$

$$dG = VdP - SdT.$$

تغییر G ، مناسب با تغییرات P و T است.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -s, \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V.$$

تغییر انرژی گیبس با دما بوسیله آنتروپی تعیین شده است. چون آنتروپی یک ماده در حالت گازی بزرگتر از فاز مایع است و آنتروپی فاز جامد کمترین مقدار را دارد، تغییر انرژی گیبس ماده دارای بیشترین شیب برای فاز گازی است. سپس برای فاز مایع شیب کمتر و برای فاز جامد دارای کمترین شیب می باشد.

تغییر انرژی گیبس با فشار

$$G_m(PF) - G_m(Pi) = \int_{Pi}^{PF} v_m dP$$

اگر گاز ایده آل باشد آنگاه حجم مول را می توان جایگزین کرد و همچنین برای سیال تراکم ناپذیر، v_m ثابت است. در

$$G_m(PF) - G_m(Pi) = V_m(P_f - P_i) \quad \text{نتیجه برای سیال تراکم ناپذیر داریم:}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G - H}{T} \quad \text{- انرژی گیبس با دما نیز تغییر می کند:}$$

چون ثابت تعادل واکنش بیشتر به $\frac{G}{T}$ مربوط می شود تا خود G در نتیجه داریم:

به معادله روبرو گیبس - هلمهولتز می گویند.

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

- انرژی گیبس با فشار نیز تغییر می کند:

$$\Delta G = V \Delta P$$

برای مایع و جامد، حجم با فشار بطور جزئی تغییر می کند در نتیجه می توان حجم را ثابت در نظر گرفت. در مورد گازها،

چون حجم شدیداً به فشار بستگی دارد و حجم مولی گازها بزرگ است در نتیجه از رابطه ی زیر استفاده می کنیم:

$$V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow DG = nRT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

پتانسیل شیمیایی یک ماده خالص

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = G_m$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad \text{برای یک گاز کامل در فشار } P \text{ می توان نوشت:}$$

- اگر فشار به صفر نزدیک شود، μ با مقدار مربوط به گاز کامل یکسان می شود. وقتی که نیروی جاذبه غالب باشند،

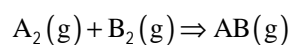
پتانسیل شیمیایی از مقدار مربوط به گاز کامل کمتر است و مولکول‌ها تمایل کمتری برای فرار کردن دارند. در فشارهای بالا، هنگامیکه نیروی دافعه غالب است، پتانسیل شیمیایی گاز حقیقی از مقدار مربوط به گاز کامل بیشتر می‌باشد. بنابراین تمایل برای فرار بیشتر می‌شود.

فوگالیسته به معنی تمایل برای فرار است. و واحد فشار را دارد.

ثابت تعادل برای واکنش زیر به صورت روبرو است:

$$K_P = \frac{P_{AB}^2}{P_{A_2} \cdot P_{B_2}}$$

که در این معادله P_j فشار جزئی ماده j است. معادله‌ی ترمودینامیکی عبارتست از:



$$K = \frac{f_{AB}^2}{f_{A_2} \cdot f_{B_2}} \quad f_j \text{ فوگاسیته ی ماده ی } j \text{ است.}$$

حالت استاندارد گاز حقیقی یک حالت فرضی است که در آن حالت، گاز دارای فشار P^0 و رفتار آن کامل می‌باشد.

$$f = \phi P \quad \text{رابطه‌ی بین فوگاسیته و فشار به صورت روبرو است:}$$

ϕ ضریب فوگاسیته است.

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

در فشار نزدیک به صفر، گاز کامل است در نتیجه فوگاسیته همان P است. و ϕ برابر با یک خواهد بود. در فشار کلی P ضریب فوگاسیته گاز توسط رابطه‌ی زیر داده می‌شود:

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dp \quad Z = \frac{PV_m}{RT} \quad Z \text{ فاکتور تراکم پذیری است.}$$

برای گاز واندروالس فوگاسیته از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$P = \frac{RT}{V_m - b}$$

$$\Rightarrow Z = 1 + \frac{bP}{RT} \Rightarrow$$

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

$$f = P \cdot e^{bP/RT}$$

سوالات مربوط به فصل پنجم

1. حاصل $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ برابر است با:

(1) صفر (2) 1 (3) $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$ (4) $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$

2. در واکنش تعادلی $\text{H}_2\text{CO}(\text{g}) \Rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ در دمای ثابت، اگر فشار کل از 1bar به 2bar افزایش یابد،

ثابت تعادل K_x واکنش چه قدر است؟

(1) $\frac{1}{4}$ برابر می شود (2) نصف می شود (3) دو برابر می شود (4) چهار برابر می شود

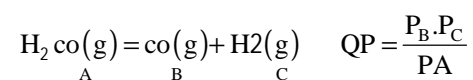
3. اگر برای واکنش تعادلی گازهای ایده آل: $2A \leftrightarrow B$ در 25°C ، ΔG° واکنش صفر باشد آنگاه:

(1) $P_B = P_A$ (2) $P_A^2 = P_B$ (3) $P_B^2 = P_A$ (4) $P_B = RTP_A$

جواب سؤالات فصل پنجم

1. گزینه 3 درست است.

2. گزینه 2 درست است.



P_A و P_B فشارهای جزئی اجزای **A** و **B** در سیستم در هر لحظه است. در حالت تعادل داریم: $\phi P = K_p$ وقتی سیستم در

حال تعادل نیست $QP \neq K_p$. با تغییر فشار دو برابر شدن آن **P** دمای ثابت حجم نصف می شود ولی ثابت تعادل **K_p**

تغییر نمی کند و برای رسیدن به $QP = K_p$ واکنش مطابق اصول لوشاتولیه واکنش به سمت چپ می رود:

$$\frac{K_{X_2}}{k_{X_2}} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{1}{2}$$

3. گزینه 2 درست است.

$$\Delta G' = RT \ln K' = 0 \Rightarrow \ln k = 0 \Rightarrow k = 1 \Rightarrow \frac{P_B}{P_A} = 1 \Rightarrow P_B = P_A$$

فصل ششم: تبدیل فیزیکی مواد خالص

تبخیر، ذوب و تبدیل گرانیته به الماس نمونه‌هایی از تغییر فاز بدون تغییر در ترکیب شیمیایی هستند. در مواد خالص، انرژی گیبس همان پتانسیل شیمیایی است و جهت خودبه‌خودی واکنش، در جهت کاهش پتانسیل شیمیایی است. تغییر فاز را با نمودار فاز نشان می‌دهند. فاز یک ماده، شکلی از ماده است که ترکیب شیمیایی و حالت فیزیکی در سرتاسر آن یکنواخت است. و تبدیل فاز، تبدیل خود به خود یک فاز به فاز دیگر است که در دمای خاص و فشار معین صورت می‌پذیرد.

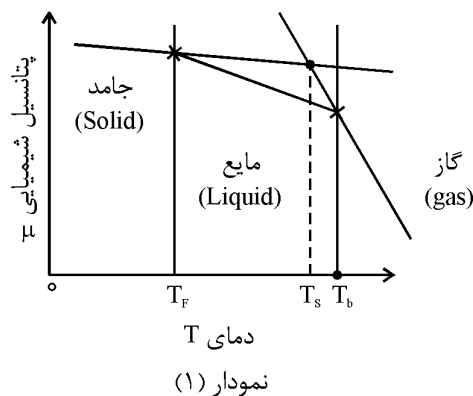
دمای تبدیل، T ، دمایی است که در آن دما، دو پتانسیل شیمیایی مساوی هستند و دو فاز در حال تعادل هستند.

$$\mu_1 = \mu_2 \Rightarrow T \text{ : دمای تبدیل}$$

همه‌ی اعمال خودبه‌خودی، سریع نیستند مثلاً در دما و فشار معمولی، پتانسیل شیمیایی گرانیته کمتر از الماس است و تمایل ترمودینامیکی برای تبدیل الماس به گرانیته وجود دارد اما این فرآیند آهسته است. سرعت رسیدن به تعادل یک مسأله سنتیکی است نه ترمودینامیکی. یعنی پایداری محصول مطرح نیست بلکه سرعت واکنش در سنتیک اهمیت دارد.

فازهای ناپایدار ترمودینامیکی که به دلیل به تاخیر افتادن تبدیل (یعنی سرعت تبدیل کم است)، از نظر سنتیکی پایدار می‌گردند و فازهای شبه پایدار نام دارند. الماس فاز نسبتاً پایدار کربن تحت شرایط عادی است یعنی گرچه در شرایط عادی پتانسیل شیمیایی گرانیت کمتر از الماس است اما چون سرعت تبدیل الماس به گرانیته بسیار بسیار آهسته است، در نتیجه الماس در شرایط عادی، پایدار است. (پایدار سنتیکی است).

* نمودار وابستگی دمایی پتانسیل شیمیایی فازهای جامد، مایع و گاز یک ماده را در زیر مشاهده می‌کنید:



همانطور که مشاهده می کنید نکات زیر را از نمودار می توان دریافت:

1. در محدوده دمایی از دمای 0 تا T_F ، ماده به فرم جامد وجود دارد، در محدوده دمایی T_F تا T_b ، ماده به فرم مایع و در محدوده دمایی بالاتر از T_b ، ماده به صورت گاز وجود دارد.

2. T_F و T_b به ترتیب دمای ذوب و جوش ماده هستند. در دمای T_F ، جامد به مایع و در دمای T_b ، مایع به گاز تبدیل می شود. به این دو دما، دمای تبدیل می گویند.

3. در دمای T_F ، فاز مایع و جامد در حال تعادل با یکدیگر هستند یعنی پتانسیل شیمیایی جامد و مایع در T_F با یکدیگر برابر است. در دمای T_b ، فاز مایع و گاز در حال تعادل هستند و پتانسیل شیمیایی مایع و گاز در دمای T_b با یکدیگر برابر است زیرا T_b دمای تبدیل مایع به گاز است.

4. در فاز جامد، با افزایش دما، پتانسیل شیمیایی ماده کاهش می یابد. دو فاز مایع و گاز نیز با افزایش دما، پتانسیل شیمیایی ماده کاهش می یابد.

5. تغییر پتانسیل شیمیایی بر حسب دما در فاز جامد کمتر از مایع و در مایع کمتر از گاز است. همانطور که در نمودار

$$\text{می بینید شیب فاز جامد کمتر از مایع و در مایع کمتر از گاز است. (گاز) } \left\langle \frac{M}{T} \right\rangle < \left\langle \frac{\mu}{T} \right\rangle \text{ (مایع) } < \left\langle \frac{\mu}{T} \right\rangle \text{ (جامد)}$$

6. از برون یابی نمودار فاز جامد و فاز گازی، می یابیم که در دمای T_s (دمای تصعید) فاز جامد به گاز تبدیل می شود که

$$\text{این دما بیشتر از ذوب و کمتر از جوش است: } T_F < T_s < T_b$$

- نمودار فاز یک ماده، نشان دهنده محدوده های از فشار و دما است که در آن فازهای مختلف از نظر ترمودینامیکی پایدار

می باشند. خطوط جدا کننده فاز، مرزهای فاز نامیده می شود. نمودار زیر یک نمودار فاز است: جوش T تصعید T

ذوب T

نکات مهم مربوط به نمودار:

1. نمودار روبرو، پایداری فازها را در دماها و فشارهای مختلف نشان می دهد.

2. فاز جامد در دمای پایین و فشار بالا پایدارترین فاز است. با افزایش دما و کاهش فشار، فشار گاز پایدارترین فاز است و

در محدوده بینابین (به طور تقریبی) فاز مایع وجود دارد.

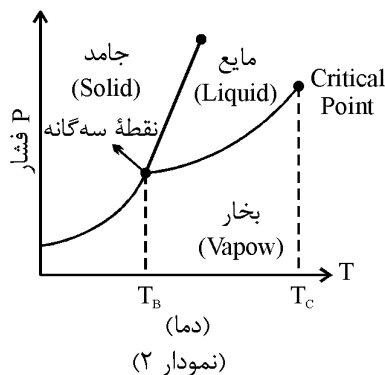
3. حالت مختلف ماده (مایع، جامد، بخار) در دمای T_3 (دمای سه گانه) در حال تعادل هستند.

4. در دماهای بالا و فشار بالا، ماده به صورت سیال فوق بحرانی و به آن دمای بحرانی T_c گویند.

توضیح نقاط بحرانی و جوش

اگر مایعی گرم شود (در یک ظرف سرباز) به صورت بخار در می‌آید و تبخیر می‌شود. در دمایی که فشار بخار با فشار خارج برابر شود، عمل جوش انجام می‌گیرد. دمایی که در آن فشار بخار مایع با فشار خارجی برابر می‌شود دمای جوش در آن فشار نام دارد. اگر مایع در فشار 1 atm به جوش آید به آن دمای جوش نرمال T_b می‌نامند. اگر مایع در فشار 1 bar به جوش آید به آن دمای جوش استاندارد می‌گویند و چون فشار 1 bar کمتر از 1 atm است، نقطه جوش استاندارد کمتر از نقطه جوش نرمال است یعنی دما و فشار رابطه مستقیم با هم دارند. هر چه فشار کمتر، نقطه جوش نیز کمتر خواهد بود و هر چه فشار بیشتر باشد، دمای جوش نیز افزایش می‌یابد. در مناطقی که ارتفاع از سطح زمین زیاد است، فشار جو کمتر است از سطح زمین، در نتیجه در دمای کمتری مایع به جوش می‌آید و به اصطلاح زمان جوشیدن آب و یا پختن غذا زیاد است.

اگر مایعی را در ظرف در بسته گرم شود، عمل جوشیدن صورت نمی‌گیرد در عوض با افزایش دما بخار داخل ظرف افزایش یافته و فشار بخار نیز زیاد می‌شود و لحظه‌ای فرا می‌رسد که دانسیته بخار برابر با مایع باقیمانده می‌شود و سطح بین 2 فاز از بین می‌رود. دمایی که در آن سطح از بین می‌رود دمای بحرانی T_c و فشار مربوطه P_c نام دارد.



در بالاتر از دمای بحرانی، یک فاز همگن منفرد بنام سیال فوق بحرانی وجود دارد که مایع نیست.

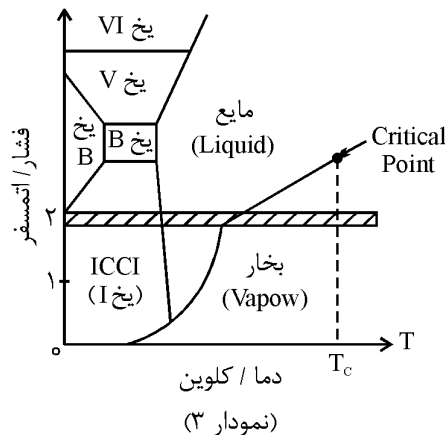
نقاط ذوب و نقاط سه گانه

دمایی که در آن جامد و مایع در حال تعادل هستند، دمای ذوب نامیده می‌شود و چون یک ماده درست در دمای ذوب، منجمد می‌شود لذا دمای ذوب همان دمای انجماد نیز هست (و دمای جوش برابر با دمای میعان است).

تحت شرایط خاص، هر سه فاز ماده (جامد، مایع، گاز) با هم در حال تعادل هستند که به آن نقطه، نقطه سه گانه گویند. دمای نقطه سه گانه با T_3 نشان داده می‌شود. نقطه سه گانه برای هر ماده‌ای ثابت است. همانطور که در نمودار قبل مشاهده گردید، نقطه سه گانه مشخص کننده کمترین فشاری است که فاز مایع یک ماده می‌تواند وجود داشته باشد. نقطه سه گانه همچنین مشخص کننده کمترین دمایی است که در آن مایع می‌تواند وجود داشته باشد و دمای بحرانی بالاترین دمایی است که در آن مایع وجود دارد. در ادامه 3 نوع نمودار فاز را نشام داده و نکات مهم مربوط به هر کدام را بیان می‌داریم.

نمودار فاز آب

نکات مهم مربوط به این نمودار عبارتند از:



1. مرز بین مایع و بخار نشان می‌دهد که چگونه فشار بخار آب مایع با دما تغییر می‌کند. همانطور که مشاهده می‌کنید، نمودار مرز بین مایع و بخار در فشار کمتر از دو اتمسفر (2atm) به صورت منحنی بوده و با افزایش فشار، دمای جوش نیز افزایش می‌یابد. در دمای 400°K و فشار (2atm) شکستگی در نمودار دیده می‌شود و در دماها و فشارهای بالاتر رابطه خطی بین فشار و دما برقرار است. تا اینکه در دمای $647/30$ که دمای بحرانی است، نقطه بحرانی نمودار وجود دارد با مختصات (T_C و P_C).

2. در مرز بین جامد و مایع، تغییرات دمای ذوب با فشار بوضوح قابل مشاهده است. همانطور که مشاهده می‌کنید شیب خط مرزی بین جامد و مایع بسیار زیاد است، یعنی با افزایش فشار به مقدار بسیار زیاد، تغییر دمایی صورت می‌گیرد و همچنین شیب منفی نمودار نشان می‌دهد که دمای ذوب با بالاتر رفتن فشار کاهش می‌یابد.

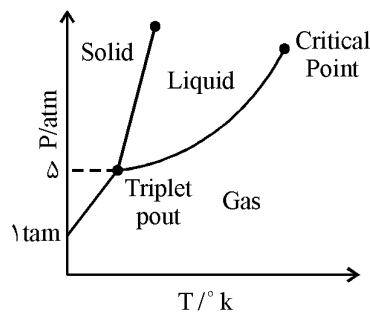
دلیل این رفتار این است که حجم آب بر اثر ذوب کاهش می‌یابد. در نتیجه با افزایش فشار، تمایل برای تبدیل جامد به مایع افزایش می‌یابد. (علت کاهش حجم آب، ساختار ویژه یخ و پیوندهای هیدروژنی است).
 علت حرکت یخچال‌ها در قطب، نتیجه کاهش دمای ذوب با افزایش فشار است.

در فشارهای بالا، شکل‌های مختلفی از ساختار یخ وجود دارد که به فرم پایداری هستند و بعضی از این فازها با افزایش فشار، در دمای بالا ذوب می‌شوند یعنی شیب خط مرزی مثبت است.

3. در دمای $273/16$ و فشار $0/006$ اتمسفر، هر سه فاز آب با هم در تعادلند T_3 و P_3

4. بنابراین در نمودار آب دمای جوش متناسب با فشار و دمای ذوب عکس فشار تغییر می‌کند.

نمودار فازی دی‌اکسید کربن

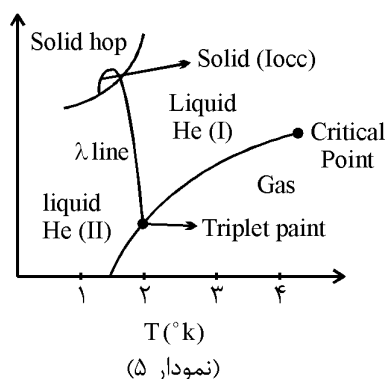


- نکات مهم مربوط به نمودار فازی دی‌اکسید کربن عبارتست از:

1. شیب نمودار مرزی جامد - مایع مثبت است. یعنی دمای ذوب دی‌اکسید کربن، با افزایش فشار افزایش می‌یابد.
2. برخلاف نمودار فازی آب، نقطه سه گانه در بالای 1 atm قرار دارد یعنی فاز مایع نمی‌تواند در هیچ دمایی در فشار جو موجود باشد و در فشارهای کمتر از 5 atm ، با افزایش دما، جامد به گاز تبدیل می‌شود و تغییر فاز تصعید داریم. کپسول‌های دی‌اکسید کربن شامل مایع و یا گاز متراکم شده‌اند (فرم جامد آن یخ خشک نام دارد).

نمودار فازی هلیوم

نکات مهم مربوط به نمودار فازی هلیوم:



1. همانطور که مشاهده می‌کنید، به هیچ وجه (تحت هیچ شرایط دما و فشار)، فاز جامد و گاز در حال تعادل با هم نیستند تنها با اعمال فشار می‌توان هلیوم جامد بدست آورد.

2. خط λ ، تعادل بین 2 فاز مایع را نشان می‌دهد. هلیوم II، فاز فوق سیال است.

هلیوم به 2 فرم **hcP** (هگزاگونال) و **bcc** (مکعب) می‌تواند وجود داشته باشد.

3. هلیوم 3 و هلیوم 4 با هم متفاوتند. هلیوم 3 (^3He) غیر عادی است زیرا آنتروپی جامد بیشتر از مایع بوده و عمل ذوب، گرمازا است.

- نکته بسیار مهم: در هنگام تعادل، پتانسیل شیمیایی یک ماده در سراسر نمونه صرفنظر از تعداد فازهای موجود در آن، یکسان است.

انرژی گیبس سیستم وقتی ماده از نقطه (1) جابه‌جا می‌شود به اندازه $-\mu_1 dn$ تغییر می‌کند و وقتی در نقطه (2) قرار می‌گیرد به اندازه $+\mu_2 dn$ تغییر می‌یابد. بنابراین تغییر کل برابر است با:

$$dG = (\mu_2 - \mu_1)dn$$

در حالت تعادل $\Delta G = 0$ است.

در دمای پایین، فاز جامد یک ماده دارای کمترین پتانسیل شیمیایی است. و پایدارترین فاز است.

تغییرات انرژی آزاد گیبس با دما برابر با آنتروپی است. و چون پتانسیل شیمیایی ماده خالص با انرژی گیبس مولی آن برابر است در نتیجه:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s_m$$

- با افزایش دما، پتانسیل شیمیایی کاهش می‌یابد. و چون آنتروپی مقدار مثبتی دارد، در نتیجه شیب منحنی μ بر حسب T منفی است. همچنین شیب منحنی پتانسیل شیمیایی بر حسب دما برای گازها بیشتر از مایعات و برای مایعات بیشتر از جامدات است زیرا:

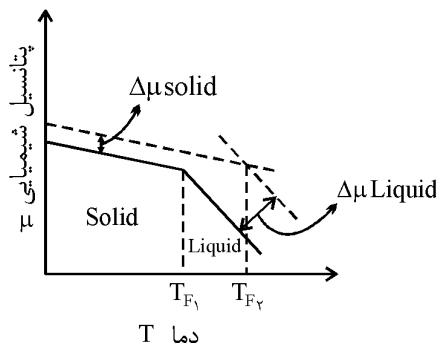
$$S_{m(g)} > S_{m(L)} > S_{m(s)}$$

تأثیر فشار روی دمای ذوب

به غیر از آب، در مورد مواد دیگر، افزایش فشار باعث افزایش دمای ذوب می‌شود.

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

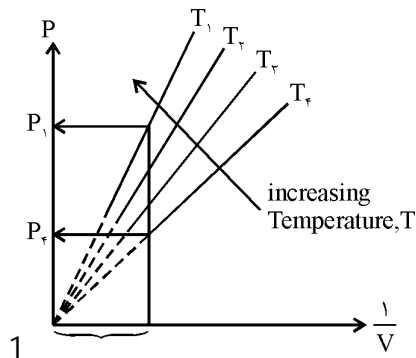
حالت اول: در مورد مواردی که $V_m(L) < V_m(s)$ است، افزایش فشار، پتانسیل شیمیایی مایع را بیشتر از جامد افزایش می‌دهد. یعنی $\Delta\mu(L) > \Delta\mu(s)$. در نتیجه دمای ذوب، با افزایش فشار، افزایش می‌یابد.



توضیح نمودار: همانطور که در نمودار (1) گفتیم، تغییر پتانسیل شیمیایی بر حسب دما برای جامد کمتر از مایع است. اما با افزایش فشار، در صورتیکه حالت اول برقرار باشد، باعث تغییر پتانسیل شیمیایی بیشتری برای مایع نسبت به جامد می‌شود در نتیجه دمای ذوب افزایش می‌یابد.

$$T_{F2} > T_{F1} \text{ یعنی}$$

حالت دوم: در صورتیکه $V_m(s) > V_m(L)$ باشد مثلاً در مورد آب، که حجم جامد بیشتر از مایع است در نتیجه افزایش فشار باعث افزایش پتانسیل شیمیایی بیشتر جامد می شود تا مایع. به نمودار توجه کنید.



$$V_m(L) > V_m(s)$$

$$\frac{\Delta\mu}{\Delta P} = V_m \Rightarrow \Delta\mu(L) > \Delta\mu(s) \Rightarrow$$

$$T_{F2} < T_{F1}$$

یعنی افزایش فشار باعث می شود که دمای ذوب کاهش یابد.

اثر فشار اعمال شده روی فشار بخار

اگر بر فاز متراکم، فشاری اعمال شود آنگاه، فشار بخار افزایش می یابد:

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

P: فشار بخار

P*: فشار بخار مایع

ΔP: فشار اعمال شده

نکته مهم: اگر $\frac{V_m \cdot \Delta P}{RT} \ll 1$ باشد آنگاه معادله به صورت زیر تغییر می کند:

$$P = P^* \left(1 + \frac{V_m \Delta P}{RT} \right)$$

شیب‌های مرزهای فارنی

اگر P و T به مقدار کمی تغییر یابد اما 2 فاز در حال تعادل با یکدیگر باشند آنگاه:

$$\begin{cases} d\mu_1 = d\mu_2 \\ d\mu = -s_m dT + U_m dP \end{cases} \Rightarrow [-S_m dT + V_m dP]_1 = [-S_m dT + V_m dT]_2$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{معادله کلاپیرون:}$$

اگر تغییر دما و فشار مربوط به 2 فاز مایع و جامد (دمای ذوب) باشد آنگاه معادله کلاپیرون به صورت زیر است:

$$\begin{cases} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \\ \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \end{cases} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

ΔV در اثر ذوب مقدار مثبتی دارد زیرا $V_m(s) < V_m(L)$ (البته به غیر از آب) آنتالپی ذوب نیز مثبت است در نتیجه

$$\frac{dP}{dT}$$

مقدار مثبتی دارد.

اگر دمای ذوب ماده در فشار P^* ، برابر T^* و در فشار P باشد آنگاه:

$$\int_{P^*}^P dP = \int_{T^*}^T \frac{\Delta H}{\Delta V} \frac{dT}{T} = \left(\int_{T^*}^T \frac{dT}{T} \right) \cdot \frac{\Delta H}{\Delta V} \Rightarrow$$

$$P - P^* = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln \left(\frac{T}{T^*} \right)$$

- در مرز مایع و بخار داریم:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \Delta V_{vaP}}$$

$$\alpha \frac{dP}{dT} \leftarrow \frac{\alpha \Delta H_{vaP}}{\alpha \Delta V_{vaP}}$$

چون $\Delta V_{fus} < \Delta V_{vaP}$ است یعنی تغییر حجم در اثر تبخیر بیشتر از تغییر حجم در اثر ذوب است، در نتیجه:

$$\frac{dP}{dT}(vaP) < \frac{dP}{dT}(fus)$$

در نتیجه دمای جوش به فشار بیشتر از دمای ذوب وابسته است. زیرا $\frac{dT}{dP}$ برای تبخیر مقدار بزرگی است.

در مورد تبخیر، چون حجم مولی گاز بسیار بزرگتر از مایع است می‌توانیم بنویسیم:

$$\Delta V_{mVaP} = V_{m(gas)}$$

اگر گاز ایده آل باشد آنگاه:

$$V_{m(gas)} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vaP}}{T \left(\frac{RT}{P} \right)} \Rightarrow$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{vaP}}{RT^2} \Rightarrow P = P^* e^{-\left[\frac{\Delta H_{vaP}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right]}$$

P^* فشار بخار در T^* و P فشار بخار در T است. این منحنی بالاتر از T_c (دمای بحرانی) نمی‌رود زیرا در این دما، مایعی

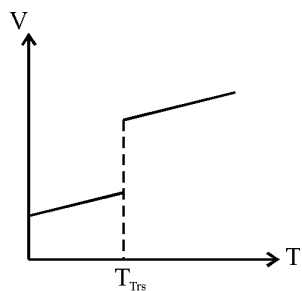
وجود ندارد.

طبق نمودار (2)، شیب نمودار فاز جامد - گاز بیشتر از مایع - گاز است زیرا آنتالپی تعصید بیشتر از تبخیر است.

طبقه‌بندی اهرنفتست تبدیل‌های فازی

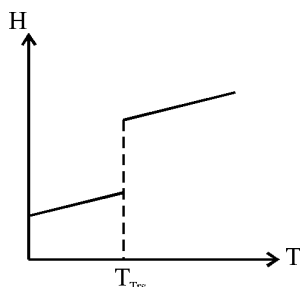
← همانطور که در نمودار روبرو می‌بینید، در مورد جامدات-مایعات و گازها، افزایش دما موجب افزایش حجم ماده

می‌شود که شیب این تغییرات در دو طرف نقطه‌ی تبدیل یکسان است.



$$\frac{\Delta U}{\Delta T}(\text{Solid}) = \frac{\Delta V}{\Delta T}(\text{Liquid}): \text{مثلاً اگر } T_{Trs} \text{ همان دمای ذوب باشد آنگاه:}$$

← به نمودار زیر توجه کنید.



در مورد تغییرات آنتالپی نسبت به دما، شیب نمودار در دو طرف نقطه تبدیل (چه دمای ذوب و چه دمای جوش) متفاوت

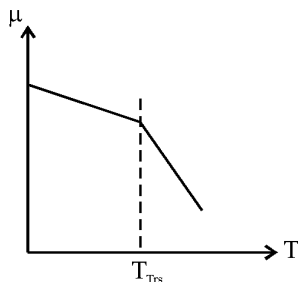
است. و تغییر آنتالپی نسبت به تغییر دما برای جامد بیشتر از مایع و برای مایع بیشتر از گاز است زیرا:

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \Delta S$$

و چون **DS** برای جامدات بیشتر از مایعات و برای مایعات بیشتر از گازها است در نتیجه نمودار به صورت فوق است.

$$-\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\Delta S = -\frac{\Delta H}{T} \text{ که می دانیم که:}$$

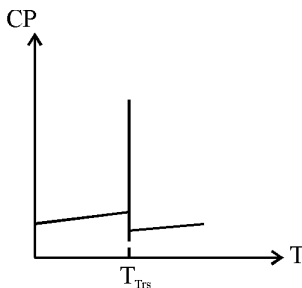
چون ΔS برای عمل ذوب و تبخیر غیرصفر است در نتیجه هرگاه پتانسیل شیمیایی برای تبدیل نسبت به دما رسم شود، شیب نمودار در دو طرف نقطه‌ی تبدیل متفاوت است.



به عبارتی مشتق‌های اول پتانسیل‌های شیمیایی در نقطه‌ی تبدیل نسبت به فشار و دما ناپیوسته هستند. به چنین تبدیلی، تبدیل فازی مرتبه‌ی اول گویند.

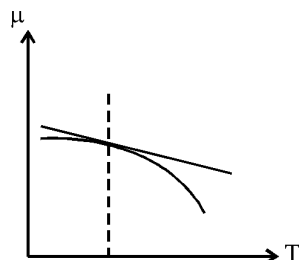
$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \text{ ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (CP) همان شیب منحنی آنتالپی نسبت به دما است.}$$

به ازای تغییر کوچک دما، **H** به مقدار محدودی تغییر می‌کند در نتیجه در نقطه‌ی تبدیل ظرفیت گرمایی بی‌نهایت است.



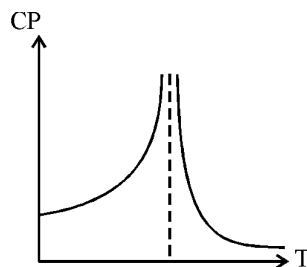
زیرا گرما دادن در نقطه‌ی تبدیل باعث افزایش دما نمی‌شود بلکه باعث تبدیل فاز می‌شود.

- تبدیل فازی مرتبه دوم: مشتق اول μ نسبت به دما پیوسته است. یعنی حجم و آنترופی در نقطه تبدیل تغییر نمی‌کند.



مثلاً در تبدیل هادی به فوق هادی در فلزات.

- تبدیل فازی λ ، برای انتقال فازی است که مرتبه اول نیست ولی ظرفیت گرمایی در دمای تبدیل بینهایت است.



در تبدیل سیال - فوق سیال هلیوم مایع، چنین تبدیلی داریم:

- کشش سطحی: مایعات تمایل دارند شکلی به خود بگیرند که مساحت سطح آنها به حداقل برسد زیرا در اینصورت حداکثر تعداد مولکول‌ها در حجم وجود دارند. کار لازم برای تغییر مساحت سطح یک نمونه، σ ، به مقدار بی‌نهایت کوچک $d\sigma$ متناسب است:

$$dw = \gamma.d\delta$$

γ : کشش سطحی

ثابت تعادل برحسب کسر مولی اجزاء

$$P_i = x_i p$$

معادله روبرو رابطه فشار جزئی را با فشار کل نشان می‌دهد:

$$K_p^0 = K_x \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta n}$$

$$K_x = \prod_i x_i^{\nu_i}$$

حباب‌ها و حفره‌ها

فشار روی سطح مقعر یک سطح داخلی، P_{in} همیشه بزرگتر از سمت محدب P_{out} است. طبق لاپلاس:
 r : شعاع انحنا است.

طبق معادله کلوین، فشار بخار مایع که به صورت قطرات ریزی به شعاع r است را می‌توان بدست آورد:

$$P_{in} = P_{out} + \frac{2\gamma}{r}$$

- در یک لوله موئین، فشار وارد شده برابر است با:

$$P = \rho gh$$

در حالت تعادل این فشار با مقدار $\frac{2\gamma}{r}$ برابر است در نتیجه:

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr}$$

با افزایش دما، کشش سطحی کاهش می‌یابد.

سوالات مربوط به فصل ششم

1. در انتقال فاز مرتبه اول ∞ به β ، افزایش فشار در دمای ثابت باعث تبدیل کامل فاز ∞ به فاز β می‌شود

کدام گزینه درست است؟

$V_{\beta} < V_{\infty}$ (4) $S_{\beta} > S_{\infty}$ (3) $\mu_{\infty} < \mu_{\beta}$ (2) $P_{\beta} < P_{\infty}$ (1)

2. کدام گزینه در مورد معادله کلایرون برای آب در نقطه‌ی بحرانی‌اش صحیح است؟

$0 =$ (4) \div (3) < 0 (2) > 0 (1)

3. در یک سیستم 2 جزئی در دمای ثابت، حداکثر فازهایی که می‌توانند در حال تعادل باشند برابر است با:

(1) یک (2) دو (3) سه (4) چهارشنبه

جواب سوالات فصل ششم

1. گزینه 4 درست است.

تبدیل فازهای مرتبه اول با تغییر آنتالپی و حجم توأم است. برای تبدیل فاز مرتبه اول داریم:

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_\infty}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_\infty}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}\right)_P$$

2. گزینه 3 درست است.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

3. گزینه 3 درست است.

$$F = C - P + 2 \Rightarrow 2 - P + 2 = 0 \Rightarrow P = 4$$

با ثابت بودن دما، یک درجه از درجه آزادی کاسته می شود.

فصل هفتم: مخلوط های ساده

در این فصل، مخلوط های 2 جزئی که غیر الکترولیتی هستند را مورد بحث قرار می دهیم. در نتیجه $x_A + x_B = 1$

- فشار جزئی: سهم یک جز از مخلوط گازی در فشار کل گاز

- کمیت های مولی جزئی:

حجم مولی آب خالص یعنی اینکه اگر یک مول آب به حجم زیاد آب اضافه شود، حجم کل آب به اندازه 18cm^3 افزایش می یابد. در واقع حجم مولی یک جز برابر است با حجمی که یک مول از آن جز اشغال می کند. این کمیت برای هر ماده مخصوص به آن ماده است.

مثلاً در مورد اتانول، حجم مولی 14cm^3 است. علت تفاوت مقدار با آب، در نوع نیروهای بین مولکولی و اندازه ی آنها است. دقت کنید که حجم مولی آب خالص 18cm^3 است. حال اگر مخلوط آب و اتانول را در نظر بگیریم، در مقادیر مختلف از نسبت های آب و اتانول، حجم مولی نیز متفاوت خواهد بود.

حجم مولی جزئی V_j ، ماده j ، به صورت زیر است:

$$V_j = \left(\frac{\partial U}{\partial \pi_j} \right)_{P, T, n'}$$

یعنی سایر اجزاء موجود در ترکیب ثابت هستند (n'). دما و فشار نیز ثابت هستند.

اگر ترکیب مخلوط با افزایش dn_A از A و dn_B از B تغییر یابد، حجم کل مخلوط به صورت زیر است:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right) dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right) dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B$$

که V_A ، حجم مولی جزئی A و V_B حجم مولی جزئی B است. در نتیجه حجم کل طبق رابطه ی زیر بدست می آید:

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

حجم های مولی همیشه مثبت هستند. اما نیاز نیست که حجم مولی جزئی همیشه مثبت باشد.

- انرژی گیبس مولی جزئی: برای یک ماده در یک مخلوط، پتانسیل شیمیایی برحسب انرژی گیبس مولی جزئی تعریف

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n'} \quad \text{می شود:}$$

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

انرژی گیبس کل یک مخلوط 2 تایی برابر است با:

که μ_A و μ_B پتانسیل شیمیایی در مخلوط هستند.

در یک سیستم باز، انرژی گیبس بستگی به دما و فشار و ترکیب دارد. در نتیجه اگر دما، فشار و ترکیب تغییر کند آنگاه

$$dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

در دما و فشار ثابت، کار غیر انبساطی می‌تواند نتیجه تغییر ترکیب سیستم باشد:

$$dw_{e,max} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

$$G = u + PV - Ts \quad \text{- اهمیت پتانسیل شیمیایی:}$$

$$du = -pdV - Vdp + sdT + Tds + dG = -PdV + Tds + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\Rightarrow du = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad \text{اگر حجم و آنتروپی ثابت باشد آنگاه:}$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial u}{\partial n_j} \right)_{S,V,n'} \quad \text{در نتیجه می‌توان نوشت:}$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T,V,n'} \quad \text{و به طریق مشابه می‌توان گفت:}$$

بنابراین، پتانسیل شیمیایی می‌تواند تغییرات **G, A, U, H** را بیان کند.

معادله گیبس دوهام: پتانسیل شیمیایی یکی از اجزاء ترکیب نمی‌تواند به طور مستقل، پتانسیل‌های شیمیایی اجزاء دیگر

$$\sum_j n_j d\mu_j = 0 \quad \text{مخلوط را تغییر دهد.}$$

- انرژی گیبس اختلاط: انرژی گیبس کل سیستم برابر است با:

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left\{ \mu_A^\theta + RT \ln \left(\frac{P}{P^\theta} \right) \right\} + n_B \left\{ \mu_B^\theta + RT \ln \left(\frac{P}{P^\theta} \right) \right\}$$

$$G_F = n_A \left\{ \mu_A^\theta + RT \ln PA \right\} + n_B \left\{ \mu_B^\theta + RT \ln P_B \right\} \Rightarrow$$

$$\Delta G_{mix} = n_A RT \ln \left(\frac{P_A}{P} \right) + n_B RT \ln \left(\frac{P_B}{P} \right)$$

چون $X_j = \frac{P_j}{P}$ است در نتیجه:

$$\Delta G_{mix} = nRT \{ x_A \ln x_A + n_B \ln x_B \}$$

ΔG_{mix} با دما نسبت مستقیم دارد اما مستقل از فشار است.

سایر توابع ترمودینامیکی اختلاط

$$\Delta S_{\text{mix}} = - \left(\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{\Delta T} \right)_{P,nA,nB} = -nR (X_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

چون $\ln x < 0$ در نتیجه $\Delta S_{\text{mix}} > 0$ است.

آنتالپی اختلاط همدمما، همفشار دوگانه از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta H_{\text{mix}} = 0$$

محلول‌های ایده‌آل

پتانسیل شیمیایی جسم خالص **A** طبق رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

$$\mu_A^* = \mu_A^\theta + RT \ln P_A$$

اگر ماده‌ی دیگری (حل شونده) در مایع وجود داشته باشد (مایع ناخالص) آنگاه:

$$\mu_A = \mu_A^\theta + RT \cdot \ln P_A^*$$

از ادغام روابط بالا نتیجه می‌شود که:

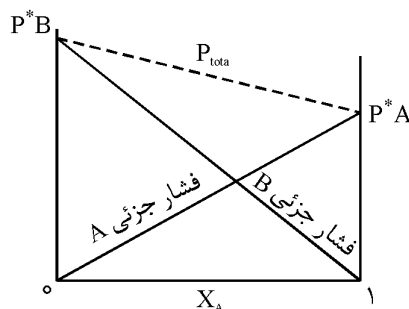
$$\Rightarrow \mu_A = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^*} \right)$$

$$P_A = X_A P_A^*$$

از آنجائیکه $\frac{P_A}{P_A^*}$ برابر با کسر مولی **A** است. در نتیجه

$$\Rightarrow \mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A$$

در نمودار زیر، رابطه‌ی $P_A = P_A^* \cdot X_A$ نشان داده شده است:



همانطور که مشاهده می‌کنید، فشار بخار کل و فشارهای بخار جزئی متناسب با کسر مولی ترکیب است. به قانون فوق راولت می‌گویند. این رابطه در صورتیکه حلال خالص باشد صادق است و در مورد محلول‌های دقیق صدق می‌کند. در

واقع در محلول‌های رقیق، حل شونده و حلال از قانون راولت پیروی می‌کنند.

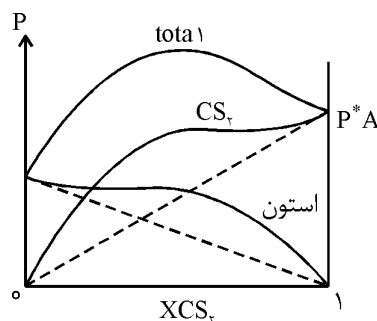
قانون هنری: برای محلول‌های ایده‌آل با غلظت پایین (رقیق)، اگرچه فشار بخار حل شونده متناسب با کسر مولی آن

$$P_B = X_B \cdot K_B \quad \text{یعنی ثابت تناسب فشار بخار ماده‌ی خالص نمی‌باشد.}$$

KB ثابت تجربی است. مخلوط‌هایی که در آن حل شونده از هنری و حلال از راولت پیروی کننده، محلول رقیق ایده‌آل

نام دارند.

در زیر نمودار مربوط به محلول دی‌سولفید کربن و استون نشان داده شده است:



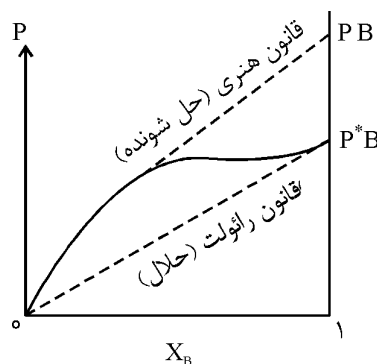
همانطور که مشاهده می‌کنید، حالت ایده‌آل خط‌چین است. و محلول از حالت ایده‌آل، انحراف نشان می‌دهد. اما در

$x \approx 1$ برای CS_2 یعنی CS_2 خالص، نمودار مربوط به CS_2 روی خط چین مماس است یعنی در غلظت‌های پایین استون و

غلظت‌های زیاد CS_2 تا $x \approx 1$ ، حالت ایده‌آل ایجاد می‌شود و در نمودار مربوط به استون همانطور که مشاهده می‌کنید در

$x_{CS_2} \approx 0$ ، حالت ایده‌آل برقرار است زیرا استون تقریباً خالص است.

در مورد محلول‌هایی که از 2 جز حل شونده و حلال هستند به نمودار زیر توجه کنید:



در این محلول وقتی غلظت حل شونده بسیار کم باشد حلال از قانون راولت پیروی می‌کند و وقتی که حل شونده دارای

حداکثر مقدار و حلال دارای حداقل مقدار باشد حل شونده از قانون هنری تبعیت می‌کند.

خط چین‌ها نشان دهنده‌ی محلول کاملاً ایده‌آل (حلال ایده‌آل --- و حل شونده ایده‌آل) هستند.

- مخلوط‌های مایع: انرژی گیبس کل برای یک مایع عبارت است از:

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\} \quad \text{در دما و فشار ثابت:}$$

نظیر مورد گازها، آنتروپی اختلاط 2 مایع عبارتست از:

$$\Delta S_{\text{Mix}} = -nR \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\}$$

و آنتالپی اختلاط صفر است.

اگر $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ باشد یعنی 2 مایع امتزاج‌پذیر هستند و به طور خود به خود جدا می‌شوند.

انحرافات انرژی‌های اضافی از صفر، نشانگر میزان غیر ایده‌آل بودن محلول است.

- خواص کولیگاتیو: در محلول رقیق، خواصی که تنها به تعداد ذرات حل شونده بستگی دارد نه به ماهیت ذرات خواص کولیگاتیو نام دارد.

منشأ خواص کولیگاتیو، ناشی از کاهش پتانسیل شیمیایی حلال به خاطر وجود حل شونده است.

اگر حلال را با **A** و حل شونده را با **B** نشان دهیم تعادل در دمایی برقرار می‌شود که برای آن:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(L) + RT \ln x_A$$

حل شونده باعث افزایش نقطه‌ی جوش می‌شود که این مقدار تغییر به خواص حلال بستگی دارد. و مقدار آن از رابطه‌ی

$$\Delta T = k_b \cdot b \quad \text{زیر بدست می‌آید:}$$

B ملاریته محلول و **kb** ثابت غلیان سنجی حلال است.

همچنین حل شونده باعث کاهش نقطه‌ی انجماد می‌شود و مقدار این تغییر از رابطه‌ی $\Delta T = K_f \cdot b$ بدست می‌آید که K_f ثابت انجمادسنجی است.

- حلالیت خاصیت کولیگاتیو نیست. در حالت اشباع، بین حل شونده حل نشده و محلول تعادل برقرار می‌شود که می‌توان از رابطه‌ی زیر، کسر مولی **B** را در محلول در حال تعادل در دمای **T** بدست آورد.

این معادله نشان می‌دهد که هرگاه دما از نقطه‌ی ذوب پایینتر برود، حلالیت **B** به طور نهایی کاهش می‌یابد و حل شونده‌های با نقطه‌ی ذوب بالا و آنتالپی ذوب زیاد در دمای معمولی حلالیت پایینی دارند.

$$\ln x_B = \frac{-DG_{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

اسمز

پدیده‌ی اسمز، عبور خود به خودی حلال خالص به درون محلولی است که توسط یک غشاء نیمه تراوا که نسبت به حلال تراوا و نسبت به حل شونده غیر تراوا می‌باشد، جدا شده است.

- فشار اسمزی فشاری است که باید بر روی محلول اعمال شود تا از نفوذ حلال جلوگیری کند. فشار اسمزی طبق

$$\pi = [B]RT$$

رابطه‌ی وانتیهوف بدست می‌آید:

$$\text{که } [B] = \frac{nB}{V}, \text{ غلظت مولی حل شونده است.}$$

برای گازهای غیرایده‌آل (غیرکامل) از عبارت فوگاسیته استفاده کردیم برای محلول‌های غیرایده‌آل از فعالیت استفاده می‌کنیم. پتانسیل شیمیایی برای حلال حقیقی یا ایده‌آل برابر است با:

$$\mu' = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^*} \right)$$

که P_A^* فشار بخار خالص **A** و **PA** فشار بخار **A** موقعی که به صورت یک جزء در یک محلول است، می‌باشد. برای محلول ایده‌آل که حلال آن از راولت تبعیت می‌کند داریم:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

برای محلولی که حلال آن از راولت تبعیت نکند می‌نویسیم:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$$

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^*}$$

همانطور که فوگاسیته را بعنوان فشار مؤثر در نظر گرفتیم برای فعالیت داریم:

چون تمام حلال‌هایی که در آن‌ها غلظت حل شونده به صفر نزدیک می‌شود از راولت تبعیت می‌کند و غلظت و فعالیت

$$x_A \rightarrow 1 \Rightarrow a_A \rightarrow x_A$$

یکسان خواهد شد:

$$a_a = \gamma_A \cdot x_A$$

رابطه‌ی بین فعالیت و غلظت به صورت روبرو است:

γ ضریب فعالیت است.

$$a_B = \gamma_B \cdot \frac{b_B}{b^\theta}$$

فعالیت طبق رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

ملائیته $B : b_B$

ملائیته در حالت استاندارد b^θ .

سوالات فصل هفتم

1. مقدار ضریب فعالیت در محلول‌هایی که انحراف منفی از قانون راولت نشان می‌دهند چقدر است؟

- (1) $\gamma_i < 0$ (2) $\gamma_i > 0$ (3) $0 < \gamma_i < 1$ (4) $\gamma_i = 1$

2. مقدار کدام کمیت بستگی به انتخاب حالت استاندارد نخواهد داشت؟

- (1) μ_i (2) μ_i^0 (3) ΔG_i (4) a_i

3. با کاهش شعاع قطره، فشار بخار مایع ... و نقطه‌ی جوش ... می‌یابد.

- (1) افزایش - افزایش (2) افزایش - کاهش
(3) کاهش - افزایش (4) کاهش - کاهش

4. برای گازی که با مایع خود در تعامل است، چه موقع ضریب نفوذ در دو فاز برابر می‌شود؟

- (1) در T_3 (2) در T_c
(3) دور از T_c (4) در T_3 ولی نزدیک به T_c

5. در یک محلول دوتایی، در دما و فشار ثابت، اگر با افزایش کسر مولی جزء یک، ضریب فعالیت آن جزء کم

شود. در این صورت ضریب فعالیت جزء دو چگونه تغییر خواهد کرد؟

- (1) کم خواهد شد (2) زیاد می‌شود
(3) ثابت می‌ماند (4) بسته به میزان افزایش دارد

جواب سؤالات فصل هفتم

1. گزینه 3 درست است.

2. گزینه 1 درست است.

3. گزینه 2 درست است.

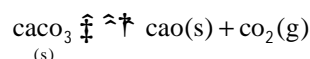
4. گزینه 3 درست است.

5. گزینه 2 درست است. طبق معادله گیس - دوهام، در یک محلول دوجزئی اگر حجم مولی جزئی یکی از اجزاء افزایش یابد. برای برقراری معادله حجم مولی جزئی جز دیگر باید کاهش یابد.

$$\bar{V}_i = \frac{\partial \pi}{\partial \pi_i}$$

فصل هشتم: نمودارهای فاز

تعداد فازهایی یک سیستم با P نشان داده می‌شود. یک گاز یا یک مخلوط گازی، یک تک فاز است. دو مایع قابل امتزاج در یکدیگر، تک فاز است. هر سازنده یک سیستم را یک جز شیمیایی می‌نامند. یک جزء، یک سازنده مستقل شیمیایی تیم است. تعداد اجزاء، C ، در یک تیم، حداقل تعداد اجزاء مستقل لازم برای مشخص کردن ترکیب همه فازهای موجود در تیم می‌باشد. در تعادل:



فاز 3 فاز 2 فاز 1

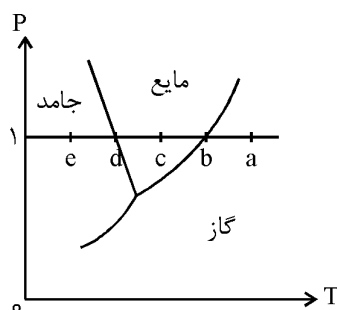
3 فاز وجود دارد. گرچه سیستم 3 فاز سازنده دارد اما دو جز ($C=2$) است.

واریانس F یک سیستم عبارت است از تعداد متغیرهای شدتی که می‌تواند مستقلاً تغییر داده شوند بدون آنکه تعداد فازهای در حال تعادل عوض شود. در یک تیم، یک جزئی و تک فاز ($P=1$ و $C=1$) دما و فشار می‌تواند مستقلاً تغییر داده شود بدون آنکه تعداد فازهای تغییر یابد پس $F=2$ است. به طور کلی تعداد F از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید. (F درجه آزادی نام دارد).

$$F = C - P + 2$$

وقتی 2 فاز در حال تعادل باشند $F=1$ است. و اگر سه فاز در حال تعادل باشند $F=0$ بوده و سیستم بدون متغیر است. در

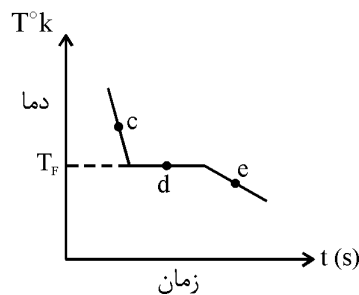
یک سیستم تک جزئی، نمی‌تواند چهار فاز در حال تعادل باشد زیرا F نمی‌تواند منفی باشد.



در نقطه ی $F=2$ و $P=1$: e, c, a

در نقطه $F=1$ و $P=2$: d, b

- برای مشاهده تغییر فاز، منحنی سرد شدن را رسم می‌کنند که براساس تغییر آنتالپی در طول تبدیل مرتبه اول استفاده می‌شود. در این روش به نمونه اجازه داده می‌شود تا سرد شود، در تبدیل مرتبه اول، گرما آزاد می‌شود. سپس دما ثابت می‌ماند و در این حالت تغییر فاز صورت می‌گیرد و مایع به جامد تبدیل می‌شود و سپس با کاهش دما عمل سردتر شدن جامد انجام می‌گیرد.



مرحله سرد شدن مایع (C)

مرحله جامد شدن (تبدیل) [d]

مرحله سرد شدن جامد (e)

- سیستم‌های 2 جزئی: $(F = 4 - P, C = 2)$

اگر دما ثابت باشد در سیستم دوجزئی، آنگاه درجه آزادی طبق $F = 3 - P$ بدست می‌آید.

اگر فشار و دما ثابت باشد، آنگاه درجه آزادی طبق $F = 2 - P$ بدست می‌آید.

اگر فشار و دما ترکیب ثابت باشد، آنگاه درجه آزادی طبق $F = 1 - P$ بدست می‌آید که چون سیستم دوجزئی است امکان

این مورد وجود ندارد.

- فشارهای بخار جزئی اجزاء یک محلول ایده آل از دو مایع فرار با ترکیب مخلوط مایع، توسط قانون راولت ارتباط

می‌یابند:

$$P_A = X_A \cdot P_A^* \quad P_B = X_B \cdot P_B^*$$

فشار بخار کل مخلوط عبارتست از:

$$P = P_A + P_B = P_A^* X_A + P_B^* X_B = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) \times X_A$$

وقتی مایع و بخار در حال تعادل باشند، فشارهای جزئی اجزاء گازی به صورت زیر تعیین می‌شود:

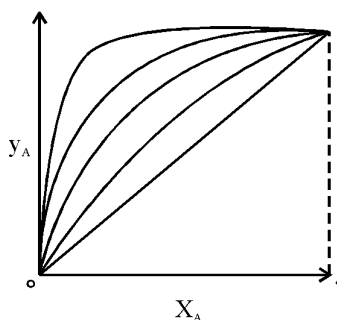
$$y_A = \frac{P_A}{P} \quad y_B = \frac{P_B}{P}$$

با فرض ایده‌آل بودن مخلوط داریم:

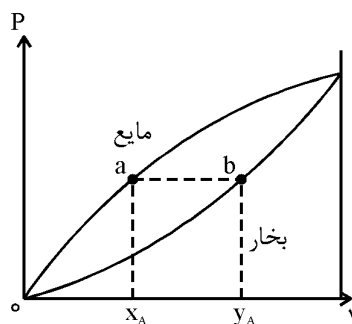
$$y_A = \frac{x_A P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A}, \quad y_B = 1 - y_A$$

شکل زیر، ترکیب بخار را در برابر ترکیب مایع برای مقادیر $\frac{P_A^*}{P_B^*} > 1$ نشان می‌دهد. در تمام موارد $y_A > x_A$ است. یعنی

بخار نسبت به مایع، غنی‌تر است:



- اگر هر دو ترکیب مایع و بخار را داشته باشیم آنگاه نمودار به صورت زیر است:



نقطه‌ی **a** بیانگر فشار بخار مخلوطی با ترکیب x_A و نقطه‌ی **b** بیانگر ترکیب بخاری است که در تعادل با مایع در فشار

می‌باشد. وقتی دوفاز در حالت تعادل باشند $P=2$ و $F=1$ است.

- نکات مهم مربوط به نمودار عبارتست از:

1. در فشار بالا، فقط فاز مایع را داریم و $Z_A = x_A$ است.

2. در فشار پایین، فقط فاز بخار را داریم که $Z_A = y_A$ است.

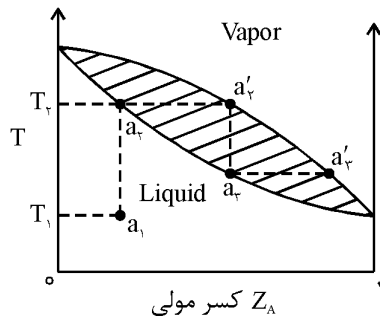
3. نقاط بین 2 منحنی بیانگر 2 فاز است شامل مایع و بخار که در حال تعادل هستند.

4. طبق قاعده اهرم، هر نقطه در ناحیه دو فازی، مقدار نسبی هر فاز را نشان می‌دهد:

$$n \propto I_{\infty} = n_{\beta} I_{\beta}$$

$n \propto$ مقدار فاز ∞ و n_{β} مقدار فاز β ، و I_{∞} فاصله $n \propto$ از مرکز اتصال $Z_A = 0/5$ است.

- در نمودار دما - ترکیب که برای تقطیر مخلوطها استفاده می‌شود داریم: (نکات مربوط به نمودار)

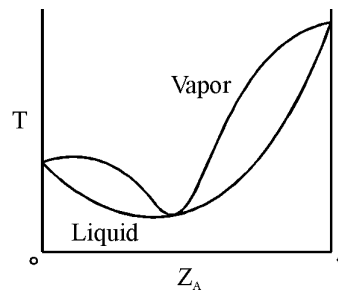


1. در عمل تقطیر، مخلوطی از مایعات که دارای نقاط جوش متفاوتی هستند از یکدیگر جدا می‌شوند و فشار طی فرآیند ثابت است.

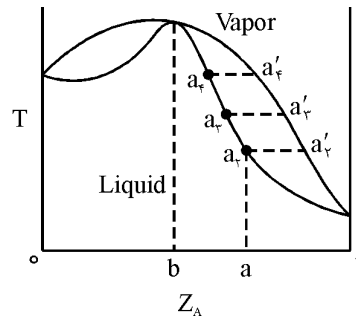
2. نواحی خارج از خطوط تک فاز هستند و نواحی بین 2 خط، تعادل 2 فاز برقرار است.

3. با حرارت دادن مایع با ترکیب a_1 از دمای T_1 تا T_2 ، مایع به جوش می‌آید در واقع این خط، خط جوش است. ترکیب مایع a_2 و ترکیب بخار a'_2 است با سرد کردن بخار a'_2 به نقطه‌ی a_3 می‌رسیم که در دمای T_3 است و بخار در حال تعادل با آن دارای ترکیب a'_3 است، به این ترتیب اجزاء مایع از یکدیگر جدا می‌شود.

- آزنوتروپ: مایعاتی وجود دارند که نمودار فاز دما، ترکیب آنها دارای یک نقطه ماکزیمم و حالت غیرعادی است در این حالت انرژی گیبس اضافی G^E ، منفی است. و گاهی این نمودار دارای یک مینمم است. به نمودارها توجه کنید:

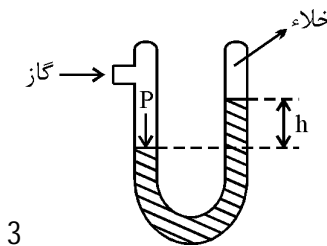


انحرافات از حالت ایده‌آل، همیشه آنقدر قوی نیست که **max** یا **min** در نمودار ایجاد شود. به نمودار سمت چپ توجه کنید:



مایعی با ترکیب **a** در اثر حرارت به حالت محلول جوشان با ترکیب a_2 تبدیل می‌شود که بخار در a'_2 نسبت به **a** غنی‌تر است. اگر بخار آن بیرون کشیده شود (a'_2) آنگاه مایع باقی مانده به سمت ترکیب غنی‌تر از **B** حرکت خواهد کرد. اگر روند تبخیر ادامه پیدا کند ترکیب باقی مانده با خارج شده **A**، به طرف **B** سوق داده می‌شود وقتی آنقدر **A** تبخیر شود که مایع به ترکیب **b** برسد، بخار همان ترکیب مایع را دارد. آنگاه گفته می‌شود مخلوط تشکیل آزنوتروپ داده است. (یعنی جوشیدن بدون تغییر).

نمودار سمت راست که دارای یک **min** است نشان می‌دهد که G^E مثبت است.



مایعات غیر قابل امتزاج

در حالت تعادل مقدار کمی از **A** در **B** حمل می‌شود. و فشار بخار کل برابر است با $P = P_A^* + P_B^*$ اگر دما آنقدر زیاد باشد که فشار کل برابر با فشار اتمسفر گردد آنگاه جوشش شروع می‌شود. ویژگی تقطیر با بخار آب این است که باعث می‌شود ترکیبات آلی نامحلول در آب حساس به گرما، در دمای پایین‌تر از نقطه ی جوش نرمالشان، تقطیر شوند.

حالت اول:

- جداسازی فاز: اگر **B** در **A** کاملاً حل شود وقتی **B** به مقدار زیادی اضافه شود سیستم به صورت 2 فاز در حال تعادل خواهد بود. که فاز بزرگتر **A** است که از **B** اشباع شده است. ترکیب فاز بزرگتر با نقطه‌ی a' به ترکیب با فاز کوچکتر با نقطه‌ی a'' مربوط می‌شود. این روند ادامه پیدا می‌کند تا جاییکه آنقدر **B** وجود دارد که می‌تواند تمام **A** را حل کند و سیستم به صورت تک فاز در می‌آید.

نقطه‌ی بحرانی، بالاترین دمایی است که در دمای بالاتر از آن هر دو مایع با هر نسبتی در هم حل می‌شوند. (Tuc).

- تفسیر ترمودینامیکی دمای بحرانی محلول روی انرژی گیبس مخلوط شدن و تغییرات آن با دما متمرکز است. انرژی گیبس مخلوط شدن یک سیستم قابل امتزاج جزئی، همانند نمودار زیر رفتار می‌کند. دو نقطه‌ی مینیمم در منحنی‌ها، ترکیبات فازی قابل امتزاج جزئی را بیان می‌کند. وقتی دما زیاد می‌شود، دو نقطه مینیمم به یکدیگر جوش خورده و دمای بحرانی بالایی محلول ایجاد یک مینیمم می‌کند:

حالت دوم:

ممکن است، بعضی از سیستم‌ها، دمای بحرانی پایینی محلول TL_c نشان بدهند که در پایین‌تر از این دما، به هر نسبتی 2 مایع با هم مخلوط شده و تشکیل تک فاز می‌دهند.

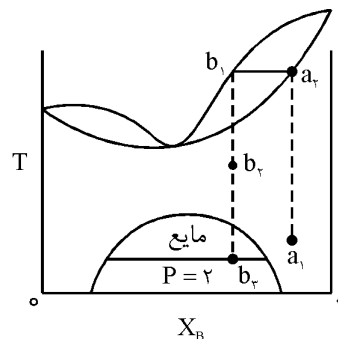
حالت سوم:

بعضی از سیستم‌ها هر دو دمای بحرانی بالا و پایین را دارند. که در داخل 2 جزئی (2 فاز) و در خارج تک فاز هستند.

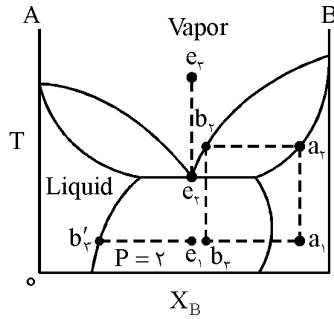
تقطیر مایعات که امتزاج‌پذیری جزئی دارند به 2 صورت ممکن است:

حالت اول: 2 جز قبل از جوش قابل امتزاج هستند. تقطیر مخلوطی با ترکیب a_1 به بخار b_1 منجر می‌شود که به محلول

تک فازی قابل امتزاج b_2 متراکم می‌شود. جدایی فاز وقتی اتفاق می‌افتد که مایع تا b_3 سرد شود. به نمودار توجه کنید:

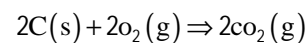


حالت دوم دمای بحرانی بالایی محلول وجود ندارد. ماده تقطیری بدست آمده از یک مایع اولیه با a_1 دارای ترکیب b_3 است و یک مخلوط 2 فاز می باشد یک فاز، ترکیب b'_3 و فاز دیگر ترکیب b''_3 است. سیستم در e_1 ، تشکیل 2 فاز می دهد که تا نقطه جوش e_2 محفوظ است، بخار این مخلوط، همان ترکیب مایع را دارد. e_2 نقطه‌ی تاکتیک است.



سوالات فصل هشتم

1. در ظرفی تعادل زیر برقرار است، در صورتیکه کربن دارای اشکال آلوتروپی الماس و گرانیت باشد، درجه‌ی آزادی سیستم چقدر است؟



(1) صفر (2) یک (3) دو (4) سه

2. درجه آزادی برای نقطه‌ی بحرانی در یک ترکیب خالص چه می‌باشد؟

(1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) غیرقابل تعریف

3. برای واکنش تعادلی $CaCO_3(s) \Leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ در فشار ثابت P ، تعداد اجزاء تشکیل دهنده و درجه آزادی به ترتیب برابر است با:

(1) 0 و 2 (2) 0 و 3 (3) 1 و 2 (4) 1 و 3

4. تغییرات لگاریتم ثابت هنری برای یک حل شونده‌ی مایع در حلال، برحسب دما در فشار ثابت چه موقع صفر می‌شود؟

(1) دمای جوش حل شونده مایع (2) دمای بحرانی

(3) نقطه آزنوتروپ (4) نقطه‌ی شبنم

5. برای محلول آبی اشباع با دو نمک $NaCl$ و KCl تعداد اجزاء سازنده C ، فازهای موجود P ، درجه‌ی آزادی F برابرند با:

(1) $F=4, P=2, C=2$ (2) $F=2, P=3, C=3$

(3) $F=3, P=2, C=3$ (4) $F=3, P=3, C=4$

6. در یک سیستم دوجزئی حداکثر فازهایی که در دمای ثابت می‌تواند در حال تعادل با یکدیگر باشند چند است؟

(1) 1 (2) 2 (3) 3 (4) 4

جواب سؤالات فصل هشتم

1. گزینه 2 درست است. طبق رابطه ی $f = c - P + 2 - r - a$ تعداد درجه آزادی بدست می آید.

2. گزینه 1 درست است.

3. گزینه 1 درست است.

4. گزینه 2 درست است.

5. گزینه 2 درست است.

$$C = 3(\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{H}_2\text{O})$$

$$P = 3$$

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

(مایع و جامد)

6. گزینه 3 درست است. دما ثابت است در نتیجه $f = 3$ است.

فصل نهم: تعادل شیمیایی

انرژی گیبس واکنش، ΔG_r به صورت شیب نمودار انرژی گیبس در مقابل مقدار واکنش تعریف می شود:

$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T}$$

؟؟ تغییر در مقدار واکنش است.

$$\Delta G_r = \mu_B - \mu_A$$

وقتی **A** و **B** گازهای کامل باشند آنگاه:

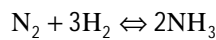
$$\left(\mu_B^\theta + RT \ln P_B \right) - \left(\mu_A^\theta + RT \ln P_A \right) = \Delta G_r^\theta + RT \ln \frac{P_B}{P_A}$$

$$\Delta G_r^\theta = -RT \ln K$$

K: ثابت تعادل است.

به طور کلی در یک واکنش، تغییر انرژی گیبس برابر است با:

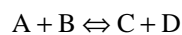
$$\Delta G_r^\theta = \sum v \Delta G_f^\theta - \sum v \Delta G_f^\theta$$



در مورد واکنش سنتز آمونیاک داریم:

$$\Rightarrow k = \frac{a^{2NH_3}}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3} = \frac{P_{NH_3}^2 \cdot P^{\theta^2}}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

روابط بین ثابت های تعادل: اگر واکنش زیر را در نظر بگیریم داریم:



$$K = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} = \gamma \cdot \frac{b_C \cdot b_D}{b_A \cdot b_B} = K\gamma \cdot K_b$$

از آنجائیکه $DG^\theta = DH^\theta - TDs^\theta$ و $\Delta G_r^\theta = -RT \ln K$ در نتیجه داریم:

$$k = e^{-\frac{\Delta H_r^\theta}{RT}} e^{\frac{\Delta S_r^\theta}{R}}$$

نکته:

K مستقل از فشاری است که در آن تعادل برقرار می شود.

$$\left(\frac{\partial k}{\partial P} \right)_T = 0$$

نکته: اگر سیستم تعادلی دچار اختلال گردد، عکس العمل آن به گونه ای است که آن اثر به حداقل برسد. واکنش ها به دو

دسته هستند. واکنش گرمازا که در آن افزایش دما به نفع مواد اولیه است و واکنش گرماگیر که افزایش دما به نفع

محصولات است.

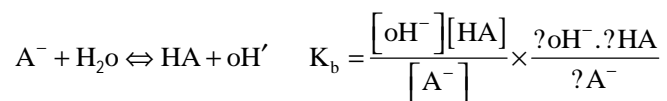
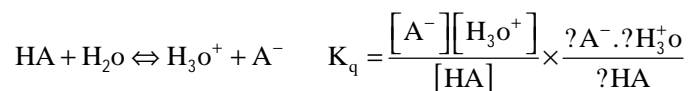
$$\frac{nd \ln k}{dT} = \frac{\Delta_r H^\theta}{RT^2}$$

- معادله وانت - هوف

اگر بخواهیم مقدار k را در دماهای مختلف با فرض ثابت بودن $\Delta_r H^\theta$ بدست آوریم، داریم:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{\Delta_r H^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

در مورد اسیدها و بازها ثابت تعادل از رابطه ی زیر بدست می آید:

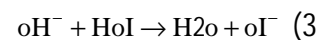
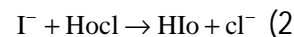
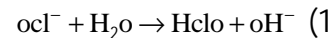


$$K_w = K_a \cdot K_b$$

سوالات فصل نهم

1. در محیط قلیایی، سرعت واکنش زیر: $I^- + ocl^- \rightleftharpoons oI^- + cl^-$ مورد بررسی قرار گرفته است. اگر واکنش با

مکانیزم زیر انجام شود:



و اگر واکنش (2) در مقایسه با 2 واکنش دیگر کند باشد، سرعت واکنش کدام است؟

$$V = k \frac{[I^-][ocl^-]}{[oI^-][cl^-]} \quad (2)$$

$$V = k \cdot \frac{[I^-][ocl^-]}{[oI^-][cl^-][oH^-]} \quad (1)$$

$$V = k \frac{[I^-][ocl^-]}{[oH^-]} \quad (4)$$

$$V = k \frac{[I^-][ocl^-]}{[cl^-]} \quad (3)$$

2- نسبت $\frac{t^{3/4}}{t^{1/2}}$ در یک واکنش درجه‌ی اول عبارتست از:

$$\frac{1}{4} \quad (1) \qquad \frac{1}{2} \quad (2) \qquad 2 \quad (3) \qquad 4 \quad (4)$$

3- برای واکنش در صورتیکه هر دو واکنش از مرتبه اول باشد زمان نیمه عمر A برابر است با:

$$\frac{\ln 2}{k_1 k_1'} \quad (1) \qquad \frac{\ln 2}{k_1 + k_1'} \quad (2) \qquad \frac{\ln 2}{k_1 - k_1'} \quad (3) \qquad \frac{k_1 + k_1'}{2} \quad (4)$$

4. ثابت هیدرولیز ساکارز به غلظت حلال و آب بستگی دارد. در این صورت وابستگی مرتبه‌ی واکنش نسبت

به H_2O را:

(1) می‌توان در آب و در حلال بی‌اثر تعیین کرد.

(2) در آب می‌توان تعیین کرد، اما در حلال بی‌اثر نمی‌توان تعیین کرد.

(3) نمی‌توان در آب و در حلال بی‌اثر تعیین کرد.

(4) نمی‌توان در آب تعیین کرد، اما در حلال بی‌اثر می‌توان تعیین کرد.

5 - سنننز HI مورد مطالعه قرار گرفته است $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ ، کدام رابطه بین پارامترهای

$\frac{d[H_2]}{dt}$ ، $\frac{d[I_2]}{dt}$ ، $\frac{d[HI]}{dt}$ برقرار است؟

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[HI]^2}{dt} \quad (2)$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} \quad (1)$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[HI]^2}{dt} \quad (3)$$

جواب سؤالات فصل نهم

1. گزینه 4 درست است.

2. گزینه 2 درست است. در یک واکنش مرتبه N ، مدت زمانیکه طول می کشد تا غلظت یک جسم $\frac{1}{x}$ ، غلظت اولیه آن

شود به طریقه‌ی زیر محاسبه می شود:

$$t_{\frac{1}{x}} = \frac{x^{n-1} - 1}{(n-1)K[A_0]^{n-1}}$$

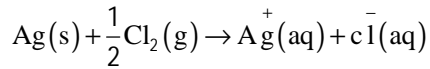
3. گزینه 2 درست است.

4. گزینه 4 درست است.

5. گزینه 1 درست است.

فصل دهم: الکتروشیمی تعادلی

در محصول‌های الکترولیت ΔH_F^θ و ΔG_F^θ برای محلول‌های یونها، استفاده می‌شود تا بدست آید مثلاً:



$$\Delta H_r^\theta = \Delta H_F^\theta(\text{Ag}^+) + \Delta H_F^\theta(\text{Cl}^-)$$

$$G_m^{\text{ideal}} = \mu_+^{\text{ideal}} + \mu_-^{\text{ideal}}$$

ضرایب فعالیت متوسط

ضرایب فعالیت متوسط به صورت حاصل ضرب ضرایب منفرد بیان می‌شود:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$$

اگر ترکیب به صورت $M_p X_q$ باشد آنگاه، ضریب فعالیت متوسط به صورت زیر خواهد بود:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{\frac{1}{s}}$$

قانون - هوکل نشان می‌دهد:

$$I = \frac{1}{z} \sum_i Z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^\theta} \right)$$

پیل‌های الکتروشیمیایی شامل دو اکترواد است و یک الکترولیت. پیل گالوانیک، پیل الکتروشیمیایی است که به عنوان

نتیجه‌ای از واکنش خود به خود اتفاق افتاده و در داخل اکتريسه ایجاد می‌شود.

پیل الکترولیت، پیل الکتروشیمیایی است که در آن واکنش غیر خود به خودی، با استفاده از یک منبع خارجی، انجام

می‌گیرد.

پتانسیل استاندارد پیل طبق رابطه زیر بدست می‌آید:

$$E^\theta = -\frac{DG_r^\theta}{VF}$$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{VF} \ln \phi$$

$$\frac{dE^\theta}{dT} = \frac{\Delta S_r^\theta}{UF}$$

همچنین، تغییر پتانسیل پیل با دما برابر است با:

سوالات مربوط به فصل دهم

1) برای پیل غلظتی کدام رابطه درست است ؟

$$\Delta S = 0 \quad (4) \quad \Delta H = 0 \quad (3) \quad DG = 0 \quad (2) \quad \Delta G = 0 \quad (1)$$

2) اگر در پیل اکتروشیمی $DG^\circ = -nFE$ باشد مقدار ΔH کدام است؟

$$nFE + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)P \quad (2) \quad \text{صفر} \quad (1)$$

$$nFE \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)P \quad (4) \quad -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)P \quad (3)$$

3) یک محلول 0/01N در 25°C دارای مقاومت 400Ω می باشد در صورتی که ثابت سل آن $0/5^{-1}\text{cm}$

باشد، رسانایی هم ارز آن چقدر خواهد بود؟

$$250 \quad (4) \quad 125 \quad (3) \quad 40 \quad (2) \quad 25 \quad (1)$$

4) وابستگی نیروی محرکه پیل به دما به صورت $E_{\text{cell}} = 0/2 - 4/6 \times 10^{-4}T$ می باشد. اگر n برای واکنش پیل

برابر 1 باشد تغییر آنترنوپیی مولی چقدر است ؟ $F = 10^5\text{c}$

$$92\text{z} \quad (4) \quad +34\text{kJ} \quad (3) \quad +6/7\text{kJ} \quad (2) \quad -46\text{z} \quad (1)$$

5) برای یک پیل شیمیایی در یک دمای معین، اختلاف پتانسیل معلوم است، کدام را می توان محاسبه کرد؟

$$\Delta H \quad (4) \quad \Delta U \quad (3) \quad \Delta G \quad (2) \quad \Delta S \quad (1)$$

6) برای پیل $\text{Pt}|\text{H}_2(1\text{atm})|\text{Hc}|\text{H}_2(\text{f})|\text{Pt}$ رابطه نیروی محرکه کدام است؟

$$E = E_{\text{cell}}^\circ - 0/0295 \log f \quad (2) \quad E = 0/0295 \log F \quad (1)$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ + 0/0295 \log F \quad (4) \quad E_{\text{cell}} = +0/0295 \log f \quad (3)$$

7) کدام یک برای پیل برگشت پذیر صحیح است؟

1) اختلاف پتانسیل آندوکاتر صفر است.

2) انرژی آزاد گیبس صفر است.

3) شدت جریان صفر است

4) اختلاف پتانسیل برابر با اختلاف پتانسیل استاندارد است.

8) برای محلول کلسیم فلورید (CaF_2) ضریب فعالیت متوسط کدام است؟

$$(1) (\gamma_+ \gamma_-^2)^{\frac{1}{3}} \quad (2) (\gamma_+^2 \gamma_-)^{\frac{1}{3}} \quad (3) (\gamma_+ \gamma_-^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4) (\gamma_+^2 \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$$

9) رابطه بین ضریب فعالیت میانگین (i) و ضریب وانتصف (i) برای محلول الکترولیت $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ کدام است؟

$$(1) i = \gamma_{\pm} \quad (2) i = 5\gamma_{\pm} \quad (3) i = 6\gamma_{\pm} \quad (4) i = \sqrt[5]{\gamma_{\pm}^6}$$

10) تغییر آنترופی برای پیل اکتروشیمی کدام است؟

$$(1) \Delta S = \frac{-nF}{RT} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (2) \Delta S = \frac{nF}{RT} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$$(3) \Delta S = \frac{+nF}{RT} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (4) \Delta S = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

جواب مربوط به سوالات فصل دهم

1. گزینه 2 درست است.

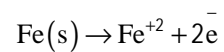
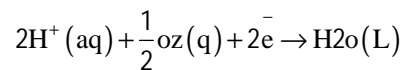
2. گزینه 3 درست است. $\Delta G^\circ = -nFE = \Delta H - T\Delta S$

3. گزینه 3 درست است. $\theta = R.K \Rightarrow K = \frac{0/5}{400} = \frac{1}{800} DC = 125$

4. گزینه 1 درست است. $\Delta S^\circ = nF \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_P = -4/6 \times 10 = -46 \text{ j}$

5. گزینه 2 درست است.

6. گزینه 3 درست است.



7. گزینه 3 درست است.

8. گزینه 1 درست است.

9. گزینه 2 درست است.

10. گزینه 4 درست است.

فصل یازدهم: معادله وانت هوف

اگر از ظرفیت معادله زیر نسبت به دما مشتق بگیریم شکل وابستگی دمایی ثابت تعادل استاندارد بدست می‌آید.

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p^0$$

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta G_T^0}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G_T^0)}{dT}$$

$$\Delta G^0 = \sum_i v_i \bar{G}_{T,i}^0 \Rightarrow \frac{d(\Delta G^0)}{dT} = \sum_i v_i \frac{d\bar{G}_{T,i}^0}{dT}$$

(در فشار ثابت 1bar)

$$\frac{d\bar{G}_{T,i}^0}{dT} = -\bar{S}_{T,i}^0$$

$$\frac{d(\Delta G^0)}{dT} = -\sum_i v_i \bar{S}_{T,i}^0 = -\Delta S_T^0$$

$$\frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta G_T^0}{RT^2} + \frac{\Delta S_T^0}{RT} = + \frac{\Delta G_T^0 + T\Delta S_T^0}{RT^2} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

$$* \frac{d \ln K_p^0}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

را معادله وانت هوف می‌نامند.

ثابت تعادل واکنش با افزایش دما، افزایش می‌یابد به شرطی که ΔH^0 مثبت باشد و کوچک می‌شود به شرطی که ΔH^0 منفی باشد.

* مطابق با اصل لوشاتلیه هر اختلالی که روی سیستم اعمال شود، سیستم برای رسیدن به تعادل به نحوی عمل می‌کند که آن اختلال را خنثی کند به عنوان مثال در یک واکنش تعادلی افزایش فشار در دمای ثابت موجب می‌شود واکنش به سمتی جابه‌جا شود که حجم کاهش پیدا کند و یا افزایش دما در فشار ثابت موجود می‌شود واکنش به سمتی جابه‌جا شود که گرما از محیط گرفته و مصرف شود.

قانون توزیع بولترمن

قانون توزیع بولترمن نتیجه مکانیک آماری برای سیستم در تعادل گرمایی است.

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{(\epsilon_1 - \epsilon_2)/kT}$$

N_1 تعداد مولکولها در حالت 1 با انرژی ϵ_1 است و N_2 تعداد مولکولها در حالت 2 با انرژی ϵ_2 است.

اگر $\epsilon_2 > \epsilon_1$ باشد از بالا می توان نوشت نتیجه گرفت $N_2 < N_1$ است یعنی با افزایش انرژی تعداد مولکولها در یک حالت کاهش می یابد.

محاسبه α, κ_T برای گازهای ایده آل

معادله حالت گاز ایده آل عبارت است از:

$$PV = nRT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{P}$$

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

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

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

بنابراین ضریب انبساط گرمایی گازهای ایده آل مستقل از فشار بوده و تنها وابسته به دما است در حالی که برای گازهای حقیقی، α به فشار و دما بستگی دارد. ضریب تراکم پذیری همدمای نیز در گازهای ایده آل تنها وابسته به فشار است اما برای گازهای حقیقی به فشار و دما بستگی دارد.

نکته: مقدار α برای جامدات بسیار کوچک است: $10^{-5} \text{ K}^{-1} < \alpha_{\text{solid}} < 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

و برای مایعات مقدار ضریب انبساط گرمایی عبارت است از $10^{-4} \text{ K}^{-1} < \alpha_{\text{liquid}} < 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

در مورد گازها بسیار متغیر است در گازهای ایده آل با کاهش دما، افزایش می یابد و در گازهای حقیقی به مقدار ∞ در مایعات نزدیک می شود.

ضریب تراکم‌پذیری همدمای جامدات: $10^{-6} \text{ atm}^{-1} < \kappa_{T(\text{solid})} < 10^{-5} \frac{1}{\text{atm}}$

ضریب تراکم‌پذیری همدمای مایعات: $\kappa_{T(\text{liquid})} \approx 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$

نکته: اختلاف بین C_p ، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت و C_v ، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت برحسب κ_T, α را می‌توان

به صورت زیر نوشت:

$$C_p - C_v = \frac{T\alpha^2 V}{\kappa_T}$$

ارتباط ΔH و دما

اگر از طرفین این معادله نسبت به دما مشتق بگیریم:

$$\Delta H_T^0 = \sum_i \nu_i \bar{H}_{T,i}^0$$

$$\frac{d\Delta H_T^0}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{d\bar{H}_{T,i}^0}{dT}$$

$$\Delta C_p^0 = \sum_i \nu_i \bar{C}_{p,i}^0$$

می‌توان با استفاده از معادلات بالا معادله‌ای به شکل زیر نوشت:

$$d\Delta H_T^0 = \Delta C_p^0 dT$$

با انتگرال‌گیری از ظرفیت معادله بالا روی دما خواهیم داشت:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\Delta H_T^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT$$

$$\Delta H_{T_2}^0 - \Delta H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT$$

یعنی اگر ظرفیت گرمایی مواد را داشته باشیم (به صورت تابعی از دما) ΔH را در یک دما داشته باشیم می‌توان ΔH را

در دمای دیگر بدست آورد که به این قانون، قانون کیرشهف می‌گویند.

سیکل بودن – هابر

مجموع تغییرات انتالپی در سیکل بورن – هابر صفر است و این به دلیل تابع حالت بودن انتالپی است. مجموع انتالپی‌های یک سری واکنش در یک چرخه را برابر صفر قرار می‌دهند و بنابراین با داشتن ΔH واکنش‌های موجود در سیکل می‌توان ΔH مجهول در این سیکل را بدست آورد.

انتالپی تغییرات فیزیکی

هر یک از تغییر حالت‌های فیزیکی دارای یک تغییر انتالی، ΔH می‌باشند که به انتالپی استاندارد تبدیل موسوم هستند.

گرمای استاندارد ذوب (مربوط به فرایند تغییر حالت جامد به مایع): ΔH_{fus}^0

گرمای استاندارد تبخیر (مربوط به فرایند تغییر حالت مایع به گاز): ΔH_{vap}^0

گرمای استاندارد تسعید (مربوط به فرایند تغییر حالت جامد به گاز): ΔH_{sub}^0

انتالپی استاندارد انحلال: ΔH_{sal}^0 ، تغییر انتالپی استاندارد مربوط به حل نمودن یک ماده در یک ماده دیگر به عنوان حلال است. انتالپی یونیزاسیون: انتالپی مربوط به تشکیل کاتیون از اتم خنثی و جدا کردن یک الکترون را انتالپی یونیزاسیون می‌گویند. تغییر انتالپی استاندارد برای گرفتن یک الکترون و تبدیل اتم به یون منفی یا آنیون را در فاز گازی انتالپی الکترون – گیرندگی می‌گویند.

انتالپی تفکیک پیوند: انتالپی واکنش شکستن پیوند A-B را انتالپی تفکیک پیوند می‌نامند.

انتالپی اتمی شدن: تغییر انتالپی مربوط به جدا شدن کامل تمام اتم‌های یک ماده را انتالپی اتمی شدن می‌گویند.

پتانسیل شیمیایی یک گاز ایده آل خاص و در دمای T

فرض کنید در ظرفی گاز ایده‌آل خالص در دمای T تحت تغییر فشار از P_1 به P_2 باشد تغییرات پتانسیل شیمیایی آن به شرح زیر است:

$$d\mu = d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$

$$dT = 0 \Rightarrow \int d\mu = \int_{P_1}^{P_2} \bar{V}dP$$

$$\mu(T, P_2) - \mu(T, P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\mu(T, P_2) = \mu(T, P_1) + RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

اگر $P_1 = 1\text{bar}$ باشد $\mu^0(T) \equiv \mu(T, P_1)$ پتانسیل شیمیایی استاندارد است.

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

اگر مخلوط گاز ایده‌آل داشته باشیم برای جزء i ام می‌توان رابطه زیر را بکار برد.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

در حقیقت شرط ایده‌آل بودن مخلوط گازی است.

محاسبه $g, w, \Delta U$

یک فرایند برگشت‌پذیر در فشار ثابت برای گاز ایده‌آل:

$$w = -\int p dv = -p\Delta V$$

$$\Delta U = \int C_v dt \approx C_v \Delta T$$

$$q = \Delta U - w = C_v \Delta T + p\Delta V$$

فرایند برگشت‌پذیر آدیاباتیکی برای گاز کامل:

برای فرایند آدیاباتیکی $q = 0$ است و بنابراین $dU = \delta w$ است.

$$C_v dT = -p dv = -\frac{nRT}{v} dv$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{R}{\bar{C}_v} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} \cong -\frac{R}{\bar{C}_v} \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} = \frac{R}{\bar{C}_v} \ln \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_v}}$$

نتیجه: برای گاز کامل در یک فرایند برگشت‌پذیر آدیاباتیکی با فرض اینکه C_v مستقل از دما باشد این معادله کاربرد

دارد.

معادله بالا را با استفاده از معادله حالت گاز کامل و رابطه $\bar{C}_p - \bar{C}_v = T$ می‌توان به شکل زیر بازنویسی کرد.

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \right)^{\frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}} = \left(\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \right)^\gamma$$

$$\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v}$$

نکته: بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در فرایندها برگشت پذیر آدیاباتیکی گاز کامل، حاصل ضرب $P\bar{V}^\gamma$ مقدار ثابتی است.

$$P\bar{V}^\gamma = C$$

محاسبه تغییر انرژی داخلی ΔU :

$$d\bar{U} = \delta w = -p d\bar{V} = -\frac{C}{\bar{V}^\gamma} d\bar{V}$$

$$\Delta\bar{U} = \frac{C}{\gamma-1} \bar{V}^{1-\gamma} \Big|_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2}$$

نکته: در یک فرایند cyclic تغییرت همه توابع حالت صفر است:

$$\Delta T = \Delta p = \Delta U = \Delta H = 0$$

* برای ایجاد یک فرایند هم دما سیستم را در یک حمام بزرگ با دمای ثابت قرار می‌دهند.

* برای ایجاد یک فرایند آدیاباتیکی سیستم را با دیواره عایق می‌بندند.

$$Sq = 0, q = 0$$

* در یک فرایند حجم ثابت دیواره‌های سیستم صلب (rigid) است. در این گونه فرایندها که به آن‌ها هم حجم می‌گویند $w = 0$ است.

* در فرایند فشار ثابت (iso baric) برای مایعات و جامدات در یک سیستم باز با فشار اتمسفری ثابت انجام می‌شود.

برای گازها، اگر آن‌ها را در یک سیلندر با پیستون متحرک قرار دهیم و روی پیستون فشار ثابت p اعمال کنیم و در طول فرایند گاز را سرد یا گرم کنیم تغییرات حجم و دما در فشار ثابت انجام می‌شود.

$$(\Delta H = q_p)$$

فصل دوازدهم: مبانی مکانیک کوانتومی

معادله شرودینگر

در سال 1926 معادله وابسته به زمان شرودینگر به صورت زیر مطرح شد. در مکانیک کوانتومی از دیدگاه شرودینگر این معادله را به صورت یک اصل موضوعه می‌پذیریم:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (1)$$

فرق این معادله با معادله‌ای مثل قانون دوم نیوتن این است که قانون دوم هم به صورت فرمولی قابل استنتاج و هم به لحاظ شهودی قابل مشاهده است. اما معادله اخیر راهی را برای کشف تجربی و مشاهده مستقیم باز نمی‌گذارد. این

معادله کاملاً انتزاعی و ریاضیاتی است و در آن عدد موهومی i ظاهر می‌شود. در این معادله m جرم ذره، $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ و

$V(x, t)$ عملکرد انرژی پتانسیل ذره می‌باشد. $\Psi(x, t)$ در مکانیک موجی شرودینگر، تابع حالت موجی نامیده می‌شود که گاهی از آن به نام تابع حالت یا تابع موج یاد می‌کنیم.

ما یک اصل موضوعه دیگر را نیز می‌پذیریم و آن این است که این تابع حالت، حاوی تمام اطلاعات ممکن در مورد سیستم کوانتومی است. به طور کلی معادلات حالت در فیزیک به دو دسته عمده تقسیم می‌شوند: آنهایی که نقش ابزاری دارند و با هیچ چیزی در جهان سازگار نیستند و آنهایی که متناظر با یک عنصر خارجی هستند. از دسته‌ی اول توابعی مثل هامیلتونی، لاگرانژی و پتانسیل‌های برداری را می‌توان نام برد و از دسته‌ی دوم قانون دوم نیوتن. اما $\Psi(x, t)$ نه ابزاری ریاضی است که برای کمک به توصیف نظریه خلق شده است و نه معادله‌ای متناظر با عنصری حقیقی، بلکه بخشی از این هر دو را در بر دارد. علاوه بر این $\Psi(x, t)$ تابعی موهومی است و برای N ذره، در فضایی انتزاعی $3N$ بعدی تعریف می‌شود که در جهان فیزیکی سه بعدی مفهوم ندارد، پس تابع ریاضی است. اما یک تابع صرفاً ریاضی چگونه می‌تواند اثرات مشاهده‌پذیری از خود را مثلاً در آزمایش دو شکاف نشان دهد؟

چنانچه خواهیم دید $\Psi(x, t)$ حاوی دو نوع اطلاعات است: اطلاعات آماری و اطلاعات دقیق. برای مثال تابع موج اتم هیدروژن حالت پایه به ما می‌گوید که انرژی سیستم E_1 است (اطلاعات دقیق) و اسپین الکترون مقدار معینی ندارد:

بلکه در اندازه‌گیری با احتمال 50% اسپین $+\frac{\hbar}{2}$ و با احتمال 50% اسپین $-\frac{\hbar}{2}$ یافت خواهد شد (اطلاعات آماری).

در اتم هیدروژن پتانسیل کولنی بین الکترون و پروتون برقرار می‌باشد. این پتانسیل تنها تابعی از فاصله (r) می‌باشد و به زمان بستگی ندارد. در اکثر مواردی که با آن روبه‌رو می‌شویم $V(x,t) = V(x)$ خواهد بود. این عدم وابستگی نتایج بسیار مهمی را در پی دارد: می‌توانیم $\Psi(x,t)$ را به دو تابع تفکیک کنیم.

$$\Psi(x,t) = y(x).F(t) \quad (2)$$

بنابراین داریم:

$$i\hbar \frac{1}{F(t)} \frac{dF(t)}{dt} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{y(x)} \frac{d^2 y(x)}{dx^2} + V(x) \quad (3)$$

با نگاهی به این معادله می‌بینیم که سمت چپ، حاوی عبارت‌های زمانی و سمت راست، حاوی عبارت‌های مکانی است. این دو عبارت با همدیگر برابر نمی‌شوند مگر اینکه هر دو برابر یک عدد ثابت باشند که وابستگی زمانی و مکانی ندارد. E . از این رو:

$$\frac{dF(t)}{F(t)} = -\frac{iE}{\hbar} dt \quad (4)$$

و

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} y(x) + V(x)y(x) = Ey(x) \quad (5)$$

$$F(t) = Ae^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (6)$$

که A ثابت نرمالیزه کردن است. معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر نامیده می‌شود. زیرا در شرایطی به دست می‌آید که $V(x,t)$ مستقل از زمان و به شکل $V(x)$ می‌باشد. چنین حالتی را حالت ایستا یا مانا گویند. پس حالت مانا حالتی است که در آن انرژی سیستم معین است و هیچگونه بستگی به t یا x ندارد. معادله (5) دو خروجی دارد: E و $y(x)$. با حل این معادله می‌توان تابع موج و انرژی سیستم را تعیین نمود. بنابراین $\Psi(x,t)$ برابر است با:

$$\Psi(x,t) = y(x)e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \quad (7)$$

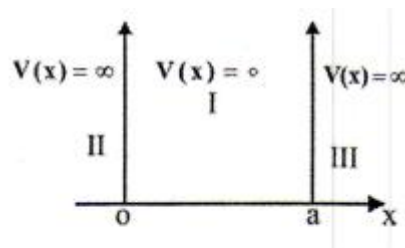
شکل $\Psi(x)$ بستگی به نوع مسئله دارد، اما اگر سیستم در حالت مانا باشد، $F(t)$ همواره برابر (6) مذکور خواهد بود. با اتکا به همین رابطه (7) در شیمی کوانتومی به حل چند نوع مسئله می‌پردازیم: انرژی انتقالی (ذره در جعبه)، ارتعاشی (نوسانگر هماهنگ) و اتم هیدروژن. حالات مانا ویژگی‌های خاصی دارند.

$$|\Psi(x,t)|^2 = |\Psi(x)|^2$$

اهمیت این رابطه در این است: $|\Psi(x)|^2$ مفهوم احتمال دارد و این رابطه این که در حالات مانا احتمالات سیستم بستگی به زمان ندارد. در مکانیک کوانتومی $|\Psi(x)|^2 dx$ احتمال این است که اگر مکان سیستم اندازه‌گیری شود. در فاصله‌ی بین x و $x + dx$ یافت می‌شود. این احتمال برای حالات مانا بستگی به زمان ندارد.

مدل ذره در جعبه

یکی از ساده‌ترین مدل‌های کوانتومی بررسی سیستمی است که در آن $V(x) = 0$ باشد و تنها یک بعد را در نظر بگیریم. تابع پتانسیل در این مورد به شکل زیر است.



چاه پتانسیل ذره در یک جعبه تک بعدی

و یا به عبارتی

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{جاهای دیگر} \end{cases} \quad (8)$$

برحسب پتانسیل متفاوت اعمال شده در نواحی I ، II و III در شکل 1، سه نوع $y(x)$ داریم:
 از آنجا که در نواحی $x > a$ و $x < 0$ ، تابع پتانسیل برابر بی‌نهایت است. پس
 $y_I(x)$ ، $y_{II}(x)$ ، $y_{III}(x)$ برای $x > a$ و $x < 0$ برابر صفر خواهد بود و داریم:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}y''(x) = (E - \infty)y(x) \Rightarrow y(x) = \left(\frac{1}{E - \infty}\right) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)y''(x) = 0 \quad (9)$$

پس هر وقت $V(x) = \infty$ باشد، $y(x)$ در آن ناحیه برابر صفر است. این امر قابل انتظار هم هست. زیرا در
 $x = 0, a$ سد پتانسیل همانند دیواری با ارتفاع بی‌نهایت است که هیچ ذره‌ای نمی‌تواند از آن بگذرد. صفر بودن
 $y(x)$ در نواحی II و III به معنای صفر بودن $|y(x)|^2 dx$ در هر ناحیه‌ای از نواحی II و III است. اما ناحیه I حائز
 ارزش فیزیکی است:

$$y''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}y(x) = -b^2y(x) \quad (10)$$

که در آن $b^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ یک ثابت مثبت است چون $E > 0$ است زیرا همه‌ی انرژی ذره از نوع جنبشی است.

جواب عمومی این معادله دیفرانسیل به شکل زیر است:

$$y(x) = C_1 e^{ibx} + C_2 e^{-ibx} \quad (11)$$

که می‌توان آن را به شکل زیر نوشت:

$$y(x) = A \cos bx + B \sin bx \quad (12)$$

از شرایط تابع موج، پیوسته بودن آن است، یعنی حدود چپ و راست آن باید یکسان باشد. بنابراین در $x = a$ داریم:

$$\lim_{x \rightarrow a^+} y(x) = \lim_{x \rightarrow a^-} y(x) = 0 \quad (13)$$

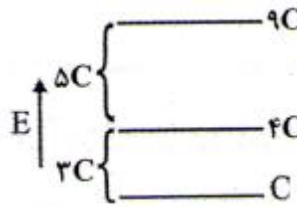
در $x = 0$ نیز شرایط مشابهی وجود دارد. از $y(x) = 0$ در $x = 0$ نتیجه می‌گیریم که مقدار ثابت A باید برابر صفر
 باشد. در $x = 0$ داریم:

$$y(a) = 0 = B \sin ba \quad (14)$$

پس باید: $ba = np$ باشد، پس:

$$b^2 a^2 = n^2 p^2 \Rightarrow b^2 = \frac{n^2 p^2}{a^2} \Rightarrow E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad (15)$$

پس انرژی ذره‌ای در جعبه که در آن $V = 0$ است بستگی به n دارد. ابتدا به نظر می‌آید n می‌تواند این مقادیر را بپذیرد: $0, 1, 2, 3, \dots$ اما اگر $n = 0$ باشد $Y(x) = 0$ می‌شود و $|Y(x)|^2 = 0$ نیز این امر به معنای عدم یافت شدن ذره در جعبه است که این خلاف فرض ابتدایی مسأله است. پس قیدی فیزیکی باعث می‌شود که $n = 0$ از جواب معادلات حذف شود. بنابراین انرژی بستگی به n دارد و مقادیر گسسته‌ای می‌پذیرد. اگر $E = Cn^2$ باشد که $C = \frac{h^2}{8ma^2}$ است، مقادیر انرژی $C(n=1)$ ، $4C(n=2)$ ، $9C(n=3)$ و ... هستند که در شکل آنها را می‌بینید.



نمایش گسستگی سطوح انرژی در مدل ذره در جعبه تک بعدی

به وضوح دیده می‌شود که تفاوت دو سطح انرژی مجاور با افزایش عدد کوانتومی n ، افزایش می‌یابد. تفاوت انرژی بین دو سطح n و n' برابر است با:

$$\Delta E = E_{n'} - E_n = \frac{h^2}{8ma^2} (n'^2 - n^2)$$

نکته‌ی دیگر این است که E هیچ بستگی به x ندارد، ذره در هر جای جعبه که یافت شود انرژی آن می‌تواند مستقل از مکان باشد. اما $Y_n(x)$ بستگی به x و n دارد. تنها نکته‌ای که باقی می‌ماند تعیین ضرب B است. چگونه آن را تعیین کنیم؟ پیش از این گفتیم که $|Y(x)|^2 dx$ احتمال این است که ذره بین x و $x+dx$ یافت شود. از طرفی احتمال یافت شدن ذره در خارج از جعبه وجود ندارد. پس احتمال یافت شدن آن در $0 \leq x \leq a$ باید برابر 1 باشد:

$$\int_0^a |B|^2 |y(x)|^2 dx = 1 \quad (16)$$

$$|B|^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{np x}{a}\right) dx = 1 \quad (17)$$

زیرا داشتیم که $ba = np$ ، پس $b = \frac{np}{a}$ است.

$$\Rightarrow 1 = |B|^2 \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2np}{a} x\right) \right]_0^a = |B|^2 \left[\frac{a}{2} \right] \Rightarrow |B|^2 = \frac{2}{a}$$

پس:

$$B = e^{ij} \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (18)$$

که e^{ij} ضریب فاز است، بنابراین داریم:

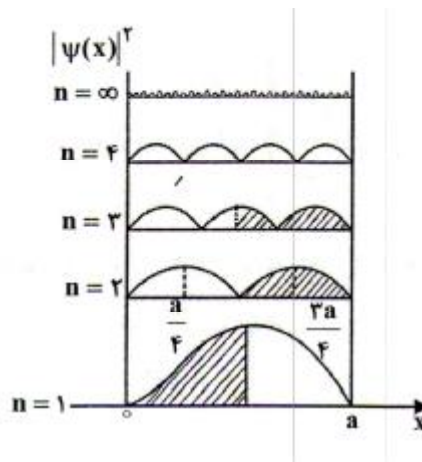
$$y(x) = e^{ij} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{np x}{a}\right) \quad (19)$$

از آنجا که e^{ij} در مورد توابع حالت خالص هیچ اهمیت فیزیکی ندارد می توان نقش آن را نادیده گرفت. مثلاً چگالی احتمال مستقل از e^{ij} است:

$$|y(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{np x}{a}\right) e^{ij} \cdot e^{-ij} = \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{np x}{a}\right) \quad (20)$$

نکته‌ی دیگر که در مورد انرژی به چشم می خورد این است که هرچقدر جرم ذره بیشتر باشد انرژی جنبشی آن کمتر است و از سوی دیگر هرچقدر ابعاد جعبه کوچکتر باشد (a کمتر باشد)، انرژی بیشتر خواهد بود.

بررسی نحوه‌ی توزیع یافت شدن ذره در جعبه نکات مفیدی را نشان می دهد. مطابق شکل (3) می بینیم که احتمال یافت شدن ذره در x های مختلف جعبه با همدیگر برابر نیست. حتی این احتمال برای n های مختلف فرق می کند.



نمایش چگالی احتمال یافت شدن ذره در مدل ذره در جعبه تک بعدی

با نگاهی به شکل درمی‌یابیم که اولاً در n های مختلف همواره حداکثر احتمال یافت شدن ذره به مقدار n بستگی دارد.

در $x=0$ و a چگالی احتمال تمام $\Psi(x)$ ها صفر است. در مورد $n=1$ ، $|\Psi(x)|^2$ فاقد گره است و در $n \rightarrow \infty$

دارای حداکثر است. در حالت $n=2$ دارای یک گره هستیم و در $x = \frac{a}{4}, \frac{3a}{4}$ دارای دو حداکثر هستیم و در

$x = \frac{a}{2}$ مقدار $|\Psi(x)|^2$ برابر صفر است. در کل برای سطح کوانتومی n دارای $n-1$ گره هستیم. در تمام n

های مختلف حاصل $\int_0^a |\Psi(x)|^2 dx$ برابر $\frac{1}{2}$ است. این امر به دلیل متقارن بودن تمامی شکل‌های $\Psi_n(x)$

می‌باشد. مثلاً $\Psi_1(x)$ کاملاً گاوسی شکل است و $\Psi_2(x)$ دو منحنی گاوسی شکل می‌باشد. در n های خیلی بزرگ،

توزیع احتمال یکنواخت می‌شود. یعنی این که احتمال یافت شدن ذره در هیچ جایی از جعبه با جای دیگر تفاوت ندارد و

تمام مکان‌ها یکسان ارزیابی می‌شوند. در واقع:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sin^2\left(\frac{np\pi x}{a}\right) = 1 \quad (21)$$

طبق اصل تطابق بور در حد اعداد کوانتومی بزرگ، برخی خواص کلاسیکی بروز می‌یابند. در این مورد احتمالات

کوانتومی و کلاسیکی در حد $n \rightarrow \infty$ یکسان می‌شوند.

فرض کنید به دفعات بسیار زیادی مکان ذره را اندازه گرفتیم. انتظار دارید چه مقدار متوسط برای ذره به دست می‌آید؟ مقدار چشمداشتی در مکانیک کوانتومی مانند مکانیک کلاسیک از ضرب کمیت مورد نظر در چگالی احتمال مربوط و انتگرال‌گیری روی تمام فضا به دست می‌آید:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{np\pi x}{a}\right) dx = \frac{a}{2} \quad (22)$$

از لحاظ کلاسیکی نیز این انتظار می‌رود. جدا از مقدار n ، در هر سطح کوانتومی که باشیم متوسط x همواره $\frac{a}{2}$ خواهد بود. می‌توان دیگر احتمالات را نیز حساب نمود. مثلاً احتمال این که $n = 3$ باشد و ذره در $\frac{1}{3}$ سمت چپ جعبه یافت شود:

$$\Pr(0 \leq x \leq \frac{a}{3}) = \frac{2}{a} \int_0^{\frac{a}{3}} \sin^2\left(\frac{3p\pi x}{a}\right) dx = \frac{1}{3} \quad (23)$$

در مورد تابع ذره در جعبه توجه داشته باشید که اطلاعات دقیق ما در مورد انرژی است زیرا سیستم در حالت مانا است و اطلاعات آماری ما در مورد مکان می‌باشد. تنها می‌توانیم بگوییم اگر مکان ذره اندازه‌گیری شود، ذره با چه احتمالی در چه مکانی یافت خواهد شد. اگر مکان سیستم را اندازه‌گیری کنیم تابع موج انرژی تبدیل به تابع موج مکان می‌شود. پس از اندازه‌گیری مکان، اطلاعات دقیق در مورد مکان است و اطلاعات آماری در مورد انرژی خواهد بود. در هر دو صورت همواره یک اصل برقرار است: اگر یکی از کمیت‌ها دقیق یا معین باشد، دیگری معین نخواهد بود به حالت‌هایی که انرژی سیستم نامعین است حالت‌های غیرمانا گویند، که می‌توان آنها را به شکل جمعی از حالات مانا نوشت:

$$\Psi(x, t) = \sum_n C_n y_n(x) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \quad (24)$$

مفهوم این رابطه این است که سیستم در حالتی مرکب از چند ویژه تابع انرژی قرار دارد. پس اگر در این حالت انرژی اندازه‌گیری شود، مقدار آن متناظر با یکی از E_n ها به دست می‌آید.

توابع موج ذره در جعبه و کلاً توابع مانا همگی ارتونرمال هستند. به این معنی که دو شرط را برآورده می‌سازند، نرمال هستند یعنی حاصل انتگرال $|\Psi(x)|^2 dx$ روی تمام فضا برابر واحد است و دیگری متعامد می‌باشند.

$$\int_0^a \Psi_{n'}^*(x) \Psi_n(x) dx = 0 \quad (25)$$

برای مثال حاصل انتگرال زیر صفر است:

$$\frac{2}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{px}{a}\right) \sin\left(\frac{2px}{a}\right) dx = 0 \quad (26)$$

که در آن $n=2$ و $n'=1$ است. شرط ارتونرمال بودن را به صورت زیر نشان می‌دهند.

$$\int \Psi_{n'}^*(x) \Psi_n(x) dx = \begin{cases} 1 & \text{if } n = n' \\ 0 & \text{if } n \neq n' \end{cases} \quad (27)$$

معنای فیزیکی این قید این است که همواره حالت‌های انرژی از هم متمایز هستند و به همین دلیل فاقد همپوشانی می‌باشند. حالات انرژی همواره متعامد هستند. شرط ارتونرمالی را به صورت زیر نشان می‌دهند.

$$\int \Psi_{n'}^*(x) \Psi_n(x) dx = d_{nn'} \quad (28)$$

که تعریف $d_{nn'}$ (دلتای کرونکر) به صورت زیر است:

$$d_{nn'} = \begin{cases} 1 & \text{if } n = n' \\ 0 & \text{if } n \neq n' \end{cases} \quad (29)$$

رابطه (24)، بیانگر یکی از اصول موضوعه مکانیک کوانتومی است. اگر در این سیستم E اندازه‌گیری شود احتمال اینکه

نتیجه E_n به دست آید برابر $|C_n|^2$ است. در مکانیک کوانتومی کلاً اگر بتوان $\Psi(x)$ را به شکل زیر نوشت:

$$\Psi(x) = \sum_n C_n f_n(x) \quad (30)$$

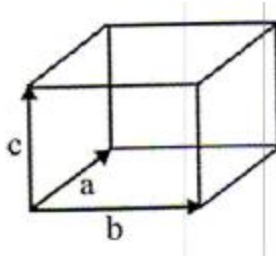
آنگاه احتمال این که سیستم در حالت f_n ، یافت شود برابر $|C_n|^2$ است. آشکارا اگر $\Psi(x)$ نرمال باشد داریم:

$$\sum_n |C_n|^2 = 1 \quad (31)$$

زیرا مجموع احتمالات باید برابر یک باشد. اگر انرژی سیستم را بدانیم، می‌توان محاسبه نمود که با چه احتمالی در چه فاصله‌ای می‌توان ذره را یافت: $\int |y(x)|^2 dx$. اگر مکان را بدانیم، با احتمال $|C_n|^2$ انرژی ذره برابر E_n خواهد بود. تفاوت این دو آمار در پیوسته بودن اولی و گسسته بودن دومی است. در اولی انتگرال داریم زیرا در حالات پیوسته چگالی احتمال وجود دارد و در دومی حاصل جمع داریم زیرا در حالات گسسته به جای چگالی احتمال مفهوم احتمال تعریف می‌شود.

ذره در جعبه سه بعدی

مسئله ذره در جعبه یک بعدی را در نظر بگیرید. اکنون راستاهای خود را از یک به سه گسترش می‌دهیم. فرض کنید ذره موردنظر در جعبه‌ای سه بعدی مانند شکل پایین تنها دارای انرژی جنبشی است. از این رو در درون جعبه $V = 0$ است. تابع عملگر پتانسیل برای این سیستم اینگونه معرفی می‌شود.



ذره در جعبه سه بعدی

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a, \quad 0 \leq y \leq b, \quad 0 \leq z \leq c \\ \infty & \text{هر جای دیگر} \end{cases} \quad (32)$$

همانند ذره در جعبه‌ی یک بعدی انتظار می‌رود تابع موج در بیرون از جعبه صفر باشد. $y_{out}(x, y, z) = 0$. برای یافتن تابع موج این سیستم باید معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر را در داخل جعبه حل کنیم.

$$-\frac{h^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) y(x, y, z) = E y(x, y, z) \quad (33)$$

که در آن هامیلتونی در سه بعد به صورت زیر است:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (34)$$

در این مورد تابع عملگر پتانسیل بر حسب مؤلفه‌های X و Y و Z تفکیک پذیر است:

$$V(x, y, z) = V(x) + V(y) + V(z) \quad (35)$$

هر وقت عملگر پتانسیل به صورت حاصل جمع چند جمله تفکیک شد، $\Psi(x, y, z)$ و E_{tot} نیز تفکیک می‌شوند:

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x)\Psi(y)\Psi(z) \quad (36)$$

و

$$E_{tot} = E_x + E_y + E_z \quad (37)$$

در این مدل چون پتانسیل در هر راستایی صفر است می‌توان این تفکیک را انجام داد، با جایگذاری روابط (36) و (37)

در (38) به سه معادله‌ی مستقل می‌رسیم:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(i)}{di^2} = E_i \Psi(i) \quad i = x, y, z \quad (38)$$

هر کدام از این معادلات مستقلاً حل می‌شوند و هر کدام درست مانند مدل ذره در جعبه تک بعدی هستند. بنابراین

$\Psi(x, y, z)$ برابر است با:

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc} \right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right) \quad (39)$$

و انرژی کل برابر است با:

$$E_{tot} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (40)$$

اکنون چگالی احتمال نیز حاصل ضربی می‌شود:

$$|\Psi(x, y, z)|^2 = |\Psi(x)|^2 |\Psi(y)|^2 |\Psi(z)|^2 \quad (41)$$

بنابراین مقادیر متوسط نیز حاصل ضرب پذیر می‌شوند:

$$\langle xyz \rangle = \int_0^c \int_0^b \int_0^a \hat{x}\hat{y}\hat{z} |\mathcal{Y}(x, y, z)|^2 dx dy dz \quad (42)$$

$$= \left(\int_0^a \hat{x} |\mathcal{Y}(x)|^2 dx \right) \left(\int_0^b \hat{y} |\mathcal{Y}(y)|^2 dy \right) \left(\int_0^c \hat{z} |\mathcal{Y}(z)|^2 dz \right) = \langle x \rangle \langle y \rangle \langle z \rangle$$

برای مثال مقدار متوسط $\langle xy \rangle$ در مدل ذره در جعبه برابر است با:

$$\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle = \frac{a}{2} \times \frac{b}{2} = \frac{ab}{4} \quad (43)$$

و مقدار $\langle xyz \rangle$ یا متوسط حجم برابر است با:

$$\langle xyz \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle \langle z \rangle = \frac{abc}{8} \quad (44)$$

می‌توان احتمال یافت شدن ذره در $0 \leq x \leq \frac{a}{2}$ و $0 \leq y \leq \frac{b}{2}$ را نیز یافت:

$$\Pr(0 \leq x \leq \frac{a}{2}, 0 \leq y \leq \frac{b}{2}) \quad (45)$$

$$= \left(\int_0^{\frac{a}{2}} |\mathcal{Y}(x)|^2 dx \right) \left(\int_0^{\frac{b}{2}} |\mathcal{Y}(y)|^2 dy \right) \left(\int_0^c |\mathcal{Y}(z)|^2 dz \right) = \frac{1}{4}$$

که حاصل انتگرال آخر از آنجا که $\mathcal{Y}(z)$ نرمال است برابر یک می‌باشد حاصل هر کدام از انتگرال‌های حاوی $\mathcal{Y}(x)$ و

$\mathcal{Y}(y)$ برابر $\frac{1}{2}$ است. پس احتمالات در راستاهای مختلف کاملاً از همدیگر مستقل می‌باشند.

در فضای سه بعدی، ویژه توابع اندازه حرکت خطی و مکان نیز حاصل ضرب‌پذیر هستند.

$$f(x, y, z) = \left(\frac{1}{\sqrt{2ph}} e^{\frac{ip_x x}{\hbar}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2ph}} e^{\frac{ip_y y}{\hbar}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2ph}} e^{\frac{ip_z z}{\hbar}} \right) \quad (46)$$

و

$$f(x, y, z) = d(x-a)d(y-b)d(z-c) \quad (47)$$

اما یکی از مهمترین خصوصیات سیستم‌های کوانتومی در این مدل بروز می‌یابد. فرض کنید جعبه ما مکعبی شکل است،

آنگاه $a = b = c$ است، پس:

$$y(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin\left(\frac{n_x p}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y p}{a} y\right) \sin\left(\frac{n_z p}{a} z\right) \quad (48)$$

9

$$E_{tot} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (49)$$

پس می توان سطوح انرژی را رسم نمود:

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} (1+1+1) = 3 \frac{h^2}{8ma^2} : \quad n_x = n_y = n_z = 1: \quad 111$$

$$E_2 = \frac{h^2}{8ma^2} (4+1+1) = 6 \frac{h^2}{8ma^2} : \quad n_x = 2, n_y = n_z = 1: \quad 211$$

(50)

$$E_2 = \frac{h^2}{8ma^2} (1+4+1) = 6 \frac{h^2}{8ma^2} : \quad n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1: \quad 121$$

$$E_2 = \frac{h^2}{8ma^2} (1+1+4) = 6 \frac{h^2}{8ma^2} : \quad n_x = n_y = 1, n_z = 2: \quad 112$$

چنانچه می بینیم سطح انرژی E_2 سه حالت دارد: 112، 121، 211 هر کدام از این حالتها دارای توابع موج متفاوتی می باشند: $\mathcal{Y}_{112}, \mathcal{Y}_{121}, \mathcal{Y}_{211}$. بنابراین سه تابع موج مختلف داریم که انرژی هر کدام از آنها با همدیگر برابر است. به این پدیده همترازی گویند. هرگاه حالت های متفاوت دارای مقادیر برابری برای یک مشاهده پذیر باشند، آنگاه سیستم نسبت به آن مشاهده پذیر، همتراز است. می توانیم سطوح انرژی این سیستم را به شکل زیر رسم کنیم.

$$\begin{array}{ccc} \underline{311} & \underline{131} & \underline{113} \end{array} \quad E_4 = 11 \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\begin{array}{ccc} \underline{221} & \underline{212} & \underline{122} \end{array} \quad E_3 = 9 \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\begin{array}{ccc} \underline{211} & \underline{121} & \underline{112} \end{array} \quad E_2 = 6 \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\underline{111} \quad E_1 = 3 \frac{h^2}{8ma^2}$$

نمایش گسستگی سطوح انرژی در مدل ذره در جعبه تک بعدی

همانطور که دیده می‌شود سطح پایه فاقد همترازی است و سطوح برانگیخته اول و دوم و سوم همتراز هستند. در بیان کوانتومی هر سطح (level) دارای چندین حالت (state) است. تنها نکته‌ی مشترک بین حالات همترازی انرژی، برابر بودن انرژی آنها است و از دیگر لحاظ به طور اصولی متفاوت می‌باشند. حتی می‌توان با برقراری یک میدان خارجی، تمایزی بین مقادیر انرژی آنها ایجاد نمود.

فصل سیزدهم: مدل‌های مهم کوانتومی

نوسانگر هماهنگ ساده

حل این مسئله منجر می‌شود به یافتن انرژی‌های ارتعاشی که در مولکول‌ها اهمیت بسیار زیادی دارد. اگر یک سیستم تک‌ذره‌ای حرکات نوسانی تک بعدی انجام دهد، می‌توان این حرکات را حول یک موضع تعادلی بررسی نمود. ما این نقطه را $x=0$ در نظر می‌گیریم. با بسط پتانسیل حول $x=0$ داریم:

$$V(x) = V(0) + x \left(\frac{dV}{dx} \right) \Big|_{x=0} + \frac{x^2}{2!} \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right) \Big|_{x=0} + \dots \quad (1)$$

اگر $x=0$ نقطه تعادل باشد، پتانسیل سیستم در این نقطه حداقل است. پس $\left(\frac{dV}{dx} \right)$ در $x=0$ برابر صفر است. به صورت اختیاری مقدار $V(0)$ را نیز صفر در نظر می‌گیریم. چون نوسان، کوچک فرض می‌شود جملات حاوی x^3 و درجات بالاتر برابر صفر هستند، پس:

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2)$$

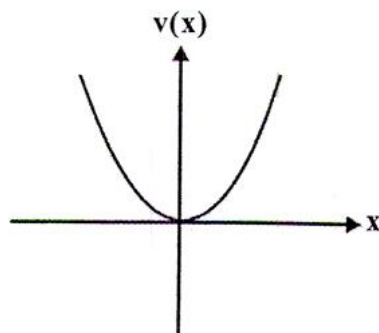
که در آن:

$$K = \left(\frac{d^2V}{dx^2} \right) \Big|_{x=0}$$

از این رو نیروی ارتعاشی برابر است با:

$$F = \frac{dV}{dx} = -kx \quad (3)$$

که به آن قانون هوک می‌گویند. مثال ما کاملاً شبیه به مثال ذره‌ای است که به یک فنر بدون وزن متصل است و ارتعاش می‌کند.



شکل تابع پتانسیل در مدل نوسانگر هماهنگ ساده

چنانچه در شکل دیده می شود، پتانسیل نوسانگر هماهنگ شکل کاملاً متفاوتی دارد. از دید کلاسیکی با استفاده از قانون دوم نیوتن می توان معادلات مسیر را یافت:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -Kx \quad (4)$$

با حل این معادله درجه‌ی دوم همگن داریم:

$$x''(t) + \omega^2 x(t) = 0 \quad (5)$$

که در آن $\omega^2 = \frac{k}{m}$ است، داریم:

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t \quad (6)$$

و

$$p(t) = m\omega A \cos t - m\omega B \sin \omega t \quad (7)$$

از آنجا که $x(0) = B$ و $P(0) = m\omega A$ است، بنابراین داریم:

$$x(t) = \frac{p(0)}{m\omega} \sin \omega t + x(0) \cos \omega t \quad (8)$$

و

$$p(t) = p(\mathbf{o}) \cos wt - mw x(\mathbf{o}) \sin wt \quad (9)$$

که معادلات مسیر نوسانگر هماهنگ ساده از دیدگاه مکانیک کلاسیک هستند. مکان و اندازه حرکت ذره به طور همزمان در لحظه دلخواه t از این روابط به دست می‌آیند. در مکانیک کلاسیک ذره همواره محدود به دامنه ارتعاش معینی است و هرگز از آن فراتر نمی‌رود:

$$E = \frac{p^2(t)}{2m} + \frac{1}{2} mw^2 x^2(t) = \frac{p^2(\mathbf{o})}{2m} + \frac{1}{2} mw^2 x^2(\mathbf{o}) \quad (10)$$

آشکارا انرژی نوسانگر ابقاء شدنی است زیرا نیروی ما پایستار می‌باشد. در اینجا انرژی با مجذور دامنه متناسب است که خصوصیت سیستم‌های موجی باشد اگر دامنه‌ی سیستم به $-1 \leq x \leq 1$ محدود شود در $x = \pm 1$ مقدار انرژی جنبشی سیستم صفر است و انرژی پتانسیل به حداکثر خود می‌رسد.

پس خصوصیات اصلی نوسانگر هماهنگ ساده کلاسیکی عبارتند از محدود بودن نوسان به دامنه‌های معین و متناسب بدون انرژی با مجذور دامنه:

$$E = \frac{1}{2} mw^2 \mathbf{l}^2 \quad (11)$$

اما دید مکانیک کوانتومی نسبت به این قضیه به کلی متفاوت است. در ابتدا باید به حل معادله شرودینگر پرداخت:

$$-\frac{\hbar}{2m} y''(x) + V(x)y(x) = Ey(x) \quad (12)$$

اگر $\frac{2mE}{\hbar^2} = b$, $\frac{mw}{\hbar} = a$ باشد، داریم:

$$y''(x) - (a^2 x^2 - b)y(x) = 0 \quad (13)$$

که یک معادله‌ی دیفرانسیل همگن از درجه دوم با ضرایب غیر ثابت است و باید برای حل آن به جستجوی جواب‌های

مجانبی پرداخت. با انتخاب جواب مجانبی ممکن $e^{-ax^2/2}$ در معادله (13) داریم:

$$f''(x) - 2axf'(x) + (b - a)f(x) = 0 \quad (14)$$

که در آن فرض شده است جواب به صورت $f(x)e^{-\frac{ax^2}{2}}$ است. با حل این معادله به روش سری‌های توانی به یک رابطه‌ی بازگشتی می‌رسیم:

$$C_{n+2} = \frac{2an - b + a}{(n+1)(n+2)} C_n \quad (15)$$

که C_n ضرایب بسطی است که در آن $f(x) = \sum_n C_n x^n$ می‌باشد.

برای این که سری مطرح شده برای $f(x)$ ، یک سری واگرا نباشد باید n را در یک حد معین ثابت نگاه داشت، بنابراین داریم:

$$f(x) = \sum_{n=0}^v C_n x^n \quad (16)$$

به طوری که $C_{v+1} = 0$ است. بنابراین:

$$C_{v+2} = \frac{2av - b + a}{(v+2)(v+1)} C_v = 0 \quad (17)$$

با صفر کردن $C_{v+2} = 0$ داریم:

$$2av = b - a \Rightarrow E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (18)$$

که آن را اغلب با $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ نشان می‌دهند که در آن $n = 0, 1, 2, \dots$ است. نکته‌ی مهمی که به چشم

می‌خورد این است که حتی در پایین‌ترین سطح کوانتومی $n = 0$ انرژی $E_n = \frac{1}{2}\hbar\omega$ است. تنها تعیین توابع موج

باقی می‌ماند:

$$y_0(x) = C_0 e^{-\frac{ax^2}{2}} \quad (19)$$

$$y_1(x) = (C'_0 + C_1 x) e^{-\frac{ax^2}{2}} \quad (20)$$

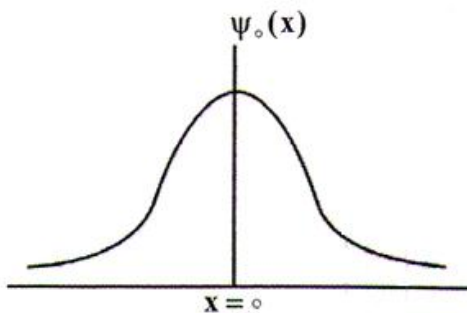
ضرایب مربوطه را با توجه به نرمال سازی تابع موج باید تعیین کنیم:

$$|C_0|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = 1 \quad (21)$$

که حاصل انتگرال $\left(\frac{p}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$ است. پس:

$$|C_0|^2 = \left(\frac{a}{p}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

با رسم $y_0(x)$ بر حسب x داریم:



نمایش تابع موج حالت پایه نوسانگر هماهنگ ساده تک بعدی

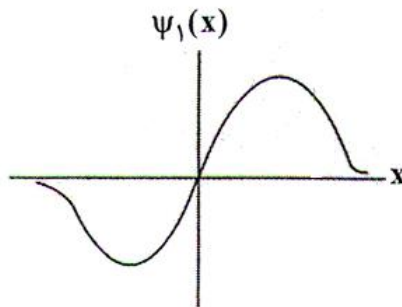
که یک منحنی کاملاً گاوسی شکل است. آشکارا $\langle x \rangle_0 = 0$ می باشد:

$$\langle x \rangle_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} y_0^*(x) \hat{x} y_0(x) dx = 0 \quad (23)$$

در مورد $y_1(x)$ داریم:

$$y_1(x) = \left(\frac{4a^3}{p}\right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\frac{ax^2}{2}} \quad (24)$$

با رسم $y_1(x)$ بر حسب x داریم:



شکل 3- نمایش تابع موج اولین حالت برانگیخته نوسانگر هماهنگ ساده تک بعدی

چنانچه دیده می شود باز هم $\langle x \rangle_1 = 0$

$$\langle x \rangle_1 = \int y_1^*(x) \hat{x} y_1(x) dx = 0 \quad (25)$$

با به دست آوردن دیگر توابع موج $y_2(x), y_3(x), \dots, y_n(x)$ درمی یابیم که توابع $y_n(x)$ یک در میان، توابعی زوج و فرد هستند. تابع زوج تابعی است که:

$$f(x) = f(-x) \quad (26)$$

و تابعی فرد است که:

$$f(x) = -f(-x) \quad (27)$$

در ویژه توابع انرژی نوسانگر هماهنگ ساده اگر زوج $n =$ باشد $y_n(x)$ زوج است و اگر فرد $n =$ باشد $y_n(x)$ فرد است. نکته‌ی مهم در استفاده از این خصوصیات این است که انتگرال توابع فرد روی یک فضای متقارن صفر است. برای مثال:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y_1(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} y_1(x) dx = 0 \quad (28)$$

در حل مسائل مربوط به نوسانگر هماهنگ ساده به دانستن انتگرال‌های زیر نیاز داریم:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{P}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (29)$$

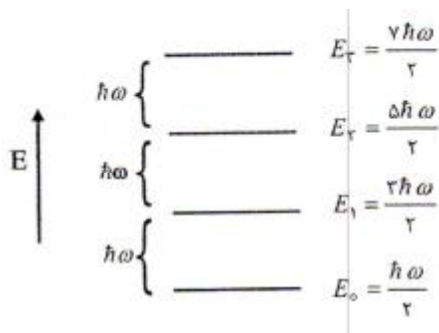
$$\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = 0 \quad (30)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \left(\frac{p}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

در نوسانگر هماهنگ، سطوح انرژی از رابطه $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ به دست می‌آید که به شکل

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad \text{و} \quad w = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{و} \quad v = \frac{1}{2p} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{پس} \quad w = 2pv$$

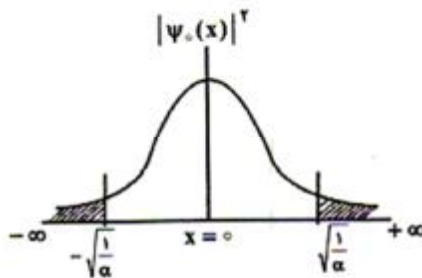
می‌باشد. با رسم سطوح انرژی متوالی نوسانگر به این نکته می‌رسیم که فاصله‌ی بین سطوح همواره برابر $\hbar\omega$ است.



نمایش گسستگی سطوح انرژی نوسانگر هماهنگ ساده تک بعدی

از تفاوت‌های بارز نوسانگر کلاسیک و کوانتومی، تخطی از حدود کلاسیک توسط مکانیک کوانتومی است. در توصیف کلاسیک هر نوسانگر دارای محدوده (دامنه) معینی است $-1 \leq x \leq +1$ که هیچگاه مکان نوسانگر از آن فراتر نمی‌رود.

اما در نوسانگر کوانتومی با رسم $|\psi_n(x)|^2$ بر حسب x مثلاً برای $n=0$ داریم:



سطوح کلاسیکی مجاز نوسانگر هماهنگ ساده تک بعدی

چنانچه از شکل دیده می‌شود احتمال یافت شدن ذره در $x \rightarrow \pm\infty$ هنوز وجود دارد. اما در رویکرد کلاسیکی ذره هرگز در $x > \mathbf{1}$ یا $x < -\mathbf{1}$ واقع نخواهد شد. این حدود را چگونه می‌توان تعیین نمود؟ این حد درست در جایی واقع شده است که سطوح انرژی کلاسیک و کوانتومی برابر می‌گردند، یعنی:

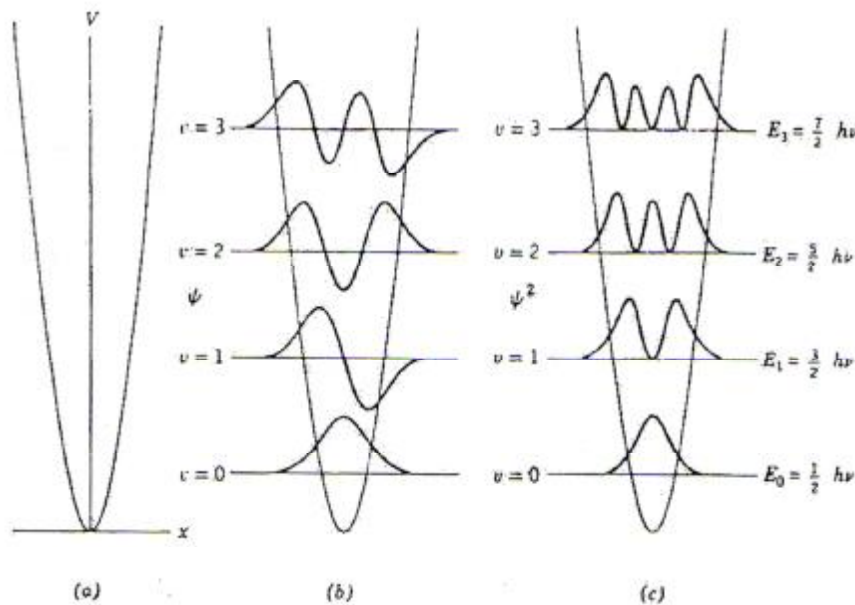
$$\frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{1}^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (32)$$

$$-\sqrt{\frac{2n+1}{a}} \leq x \leq \sqrt{\frac{2n+1}{a}} \quad (33)$$

برای $\Psi_0(x)$:

$$-\sqrt{\frac{1}{a}} \leq x \leq \sqrt{\frac{1}{a}} \quad (34)$$

و روی شکل مشخص شده‌اند. چنانچه دیده می‌شود در رویکرد کوانتومی همواره احتمال غیر صفری وجود دارد که ذره فراتر از دامنه‌های کلاسیک خود یافت شود. توابع و چگالی‌های احتمال نوسانگر هماهنگ ساده تک بعدی در شکل (6) آمده است.



توابع موج و چگالی‌های احتمال یافت شدن ذره در مدل نوسانگر هماهنگ تک بعدی

روابط عدم قطعیت

حاصل جابجایی عملگرها در مدل های متفاوت فرق می کند. چون عملگرها (بسته به شکل تابع پتانسیل) اشکال مختلفی به خود می گیرند. برای مثال:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (35)$$

و

$$[\hat{x}, \hat{H}] = -\frac{\hbar}{2m} [\hat{x}, \hat{p}_x^2] \quad (36)$$

$$= -\frac{\hbar}{2m} (\hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x] + [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_x) = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x \quad (37)$$

و یا

$$[\hat{p}_x, \hat{H}] = \left[\hat{p}_x, \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \hat{V}(x) \right] = [\hat{p}_x, \hat{V}(x)] \quad (38)$$

که در آن از روابط جابجایی $[\hat{A}, \hat{A}^n]$ استفاده کرده ایم:

$$[\hat{p}_x, \hat{H}] = -i\hbar \frac{d}{dx} \hat{V}(x) = i\hbar \hat{F}(x) \quad (39)$$

که به $\hat{F}(x)$ عملگر نیرو گویند.

روابط عدم قطعیت هایزنبرگ کاملاً از اصول موضوعه مکانیک کوانتومی استخراج می شوند. اگر واریانس مکان را با S_x و

واریانس اندازه حرکت در راستای x را با S_{p_x} نشان دهیم، طبق رابطه عدم قطعیت داریم:

$$S_x S_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (40)$$

هایزنبرگ در سال 1926 این رابطه را برای یک میکروسکوپ نوری به دست آورد و یک سال بعد شرودینگر شکل کلی

این روابط را استخراج نمود:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} | \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle | \quad (41)$$

که در آن $\Delta A = (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)^{\frac{1}{2}}$ مثلاً در مورد x و P_x :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} |\langle i\hbar \rangle| = \frac{\hbar}{2} \quad (42)$$

بنابراین هیچ اطلاعات دقیقی در مورد مکان و اندازه حرکت یک ذره نمی‌توان داشت. اگر برای تابع حالت $\Psi(x, t)$ چندین بار کمیت A را اندازه بگیریم، می‌توانیم ΔA را تعیین کنیم. می‌توان برای همین سیستم ΔB را نیز به طریق مشابهی اندازه گرفت. دقت کنید که برای برقراری روابط عدم قطعیت، فرض اولیه ما این است که $\Psi(x, t)$ ویژه تابعی از A و B نیست و گرنه ΔA یا ΔB برابر صفر می‌شد. روابط عدم قطعیت بیان می‌دارند که حاصلضرب واریانس‌های ΔA و ΔB هرگز نمی‌تواند از مقدار معینی کمتر باشد. آشکارا نظریه‌ی مکانیک کوانتومی روی میزان دانش اکتسابی ما از طبیعت قید می‌گذارد.

روابط مشابهی بین E و X وجود دارد:

$$\Delta x \Delta E \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{x}, \hat{H}] \rangle| \quad (43)$$

که برای نوسانگر هماهنگ برابر است:

$$\Delta x \Delta E \geq \frac{\hbar}{2m} |\langle \hat{p}_x \rangle| \quad (44)$$

اکنون فرض کنید $y(x)$ مانا باشد (E آن معین باشد)، پس $\Delta E = 0$ است و از سوی دیگر $\langle p_x \rangle$ برای تمام حالات مانا برابر صفر است:

$$\langle \hat{p}_x \rangle = -i\hbar \int y^*(x) \frac{d}{dx} y(x) dx = 0 \quad (45)$$

پس $\Delta x = \frac{0}{0}$ مبهم می‌شود. این از دلایلی است که رابطه $\Delta A \Delta B$ زمانی مفهوم دارد که $y(x, t)$ ویژه تابعی از \hat{A} و \hat{B} نباشد و یا:

$$\Delta p_x \Delta E \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{p}_x, \hat{H}] \rangle| = \frac{\hbar}{2} |\langle \frac{\partial \hat{V}}{\partial x} \rangle| \quad (46)$$

به عنوان مثال از (46-2) فرض کنید در یک نوسانگر هماهنگ مکان ذره اندازه‌گیری شود و مقدار آن a به دست آید. در این هنگام $y(x)$ سیستم توسط تابع دلتای دیراک $d(x-a)$ توصیف می‌شود، اکنون چون $d(x-a)$ ویژه تابعی برای \hat{H} و \hat{p}_x نیست، داریم:

$$V = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial x} = m \omega^2 x \Rightarrow \langle \frac{\partial V}{\partial x} \rangle = m \omega^2 \langle x \rangle \quad (47)$$

پس:

$$\Delta p_x \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} |\langle x \rangle| = \frac{\hbar a}{2} m \omega^2 \quad (48)$$

اندازه حرکت زاویه‌ای

طبق تعریف اندازه حرکت زاویه‌ای برابر است با $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ از این رو:

$$\mathbf{L} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ P_x & P_y & P_z \end{vmatrix} \quad (49)$$

پس:

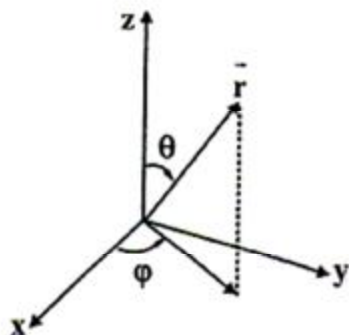
$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (50)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

برای حل مسئله اندازه حرکت زاویه‌ای می‌توان مستقیماً به مختصات کروی رفت. در این مختصات:

$$\begin{aligned} x &= r \sin q \cos j \\ y &= r \sin q \sin j \\ z &= r \cos q \end{aligned} \tag{51}$$



فضای مختصات کروی

با استفاده از قواعد زنجیری در مشتق‌گیری داریم:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \sin q \cos j \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial q}{\partial x} \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\sin j}{r \sin q} \frac{\partial}{\partial j} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin q \sin j + \frac{\partial q}{\partial y} \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\cos j}{r \sin q} \frac{\partial}{\partial j} \end{aligned} \tag{52-2}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos q \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial q}{\partial z} \frac{\partial}{\partial q}$$

$$\tan j = \frac{y}{x}$$

$$\cos q = \frac{z}{r} \tag{53}$$

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$$

نکته‌ی مهمی در این است که \hat{L}_z تابعیت \hat{L}_z ندارد. در مختصات کروی به روابط زیر برای عملگرهای اندازه حرکت زاویه می‌رسیم:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(-\sin j \frac{\partial}{\partial q} + \cos q \cos j \frac{\partial}{\partial j} \right) \quad (54)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos j \frac{\partial}{\partial q} - \cos q \sin j \frac{\partial}{\partial j} \right) \quad (55)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial j} \quad (56)$$

بردار مجذور اندازه حرکت زاویه‌ای کل به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (57)$$

با جایگذاری روابط (55) تا (56) در (57) داریم:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial q^2} + \cos q \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{\sin^2 q} \frac{\partial^2}{\partial j^2} \right) \quad (58)$$

اکنون می‌توان لاپلاسیان ∇^2 را حساب نمود:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (59)$$

با انجام تفصیلات ریاضی مربوطه داریم:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \hbar^2} \quad (60)$$

روابط جابه‌جایی بین $\hat{L}_z, \hat{L}_y, \hat{L}_x$ بسیار مهم می‌باشند.

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad (61)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_z] = -i\hbar \hat{L}_y \quad (62)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad (63)$$

برای به ذهن سپردن این سه رابطه‌ی مهم، به شکل زیر توجه فرمایید:



جابجشت

با توجه به شکل حاصل جابجاگر (61)، حرکت از x به y است که حاصل \hat{L}_z می‌باشد با یک ضریب $i\hbar$. در مورد (62) حرکت از x به z خلاف جهت عقربه‌های ساعت است، پس حاصل $-i\hbar\hat{L}_y$ است و در رابطه (63)، حرکت از y به z است و حاصل $i\hbar\hat{L}_x$ می‌باشد. به سادگی دیده می‌شود که:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0 \quad (64)$$

که در آن $i = x, y, z$ می‌باشد. در بحث روابط عدم قطعیت دیدیم که اگر دو عملگر سازگار باشند، می‌توان یک سری کامل از ویژه توابع مشترک برای آنها یافت. پس ویژه توابع مشترکی را برای \hat{L}_z, \hat{L}^2 جستجو می‌کنیم:

$$\hat{L}^2 Y(q, j) = L^2 Y(q, j) \quad (65)$$

$$\hat{L}_z Y(q, j) = L_z Y(q, j) \quad (66)$$

با توجه به شکل \hat{L}_z در (56) منطقی است فرض کنیم که $Y(q, j) = S(q)T(j)$. از این رو:

$$-i\hbar \frac{d}{dj} T(j) = L_z T(j) \quad (67)$$

با انتگرال‌گیری داریم:

$$T(j) = Ae^{\frac{il_z j}{\hbar}} \quad (68)$$

در مورد زوایای q, j دقت داشته باشید که:

$$\begin{aligned} 0 \leq q \leq p \\ 0 \leq j \leq 2p \end{aligned} \quad (69)$$

با اعمال شرط تک مقدار بودن تابع موج باید انتظار داشته باشیم که $T(\mathbf{o}) = T(2p)$ باشد، پس:

$$e^{\frac{iL_z 2p}{\hbar}} = 1 \quad (70)$$

از این رو: $\frac{2pL_z}{\hbar} = 2mp$ است که در آن $m = \mathbf{o}, \pm 1, 2, \dots$ است پس ویژه مقادیر \hat{L}_z عبارتند از:

$$L_z = m\hbar \quad (71)$$

که m عدد کوانتومی مغناطیسی نامیده می‌شود و مربوط به مؤلفه Z اندازه حرکت زاویه‌ای است، پس:

$$T_m(\mathbf{j}) = Ae^{imj} \quad (72)$$

بنابراین:

$$|A|^2 \int_0^{2p} |e^{imj}|^2 dj = 1 \quad (73)$$

پس:

$$|A| = \frac{1}{\sqrt{2p}} \quad (74)$$

و ویژه توابع \hat{L}_z عبارتند از:

$$T_m(\mathbf{j}) = \frac{1}{\sqrt{2p}} e^{imj} \quad (75)$$

دقت داشته باشید که $T_m(\mathbf{j})$ ویژه تابع \hat{L}^2 نیست. ویژه تابع \hat{L}^2 ، توابع $S(m)T(\mathbf{j})$ هستند. پس با دانستن مقدار

m اطلاعات کاملی در مورد ویژه مقدار \hat{L}^2 نداریم. $m\hbar$ ویژه مقدار مشاهده‌پذیرهای \hat{L}_x و \hat{L}_y نیز می‌باشد، هر چند

\hat{L}_z با هیچ کدام سازگار نمی‌باشد. چون ابعاد مختلف فضا یکسان هستند، هیچ تفاوتی در مورد راستای Z با دیگر

راستاها وجود ندارد. به بیان بهتر:

$$\begin{aligned} L_x &= m'\hbar, & m' &= \mathbf{o}, \pm 1, \pm 2, \dots \\ L_y &= m''\hbar, & m'' &= \mathbf{o}, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (76)$$

پس در مورد مقدار عملگر \hat{L}^2 داریم:

$$\hat{L}^2 = (m^2 + m'^2 + m''^2) \mathbf{h}^2 = k^2 \mathbf{h}^2 \quad (77)$$

که $k^2 \geq 0$ است. اگر مقدار m را بدانیم نمی‌توانیم مقادیر m' ، m'' را معین بدانیم، زیرا با همدیگر ناسازگار هستند و ویژه تابع مشترکی ندارند. اما رابطه‌ی زیر بین مقادیر متوسط همیشه برقرار است:

$$\hat{L}^2 = m^2 \mathbf{h}^2 + \langle L_x^2 \rangle + \langle L_y^2 \rangle \quad (78)$$

بنابراین مجذور اندازه حرکت زاویه‌ای مقدار صحیحی از \mathbf{h}^2 است. اما خود اندازه حرکت زاویه‌ای الزاماً مقدار صحیحی از \mathbf{h} نیست و این فرض اشتباهی بود که بور در نظریه‌ی مدل اتمی خود انجام داد. اما ویژه توابع اندازه حرکت زاویه‌ای کل به چه صورت هستند؟

$$\hat{L}^2 Y(q, j) = b Y(q, j) \quad (79)$$

با انجام تفصیلات ریاضی طولانی و کسل کننده به یک رابطه‌ی بازگشتی می‌رسیم:

$$a_{j+2} = \frac{\mathbf{h} \left[-\left(\frac{b}{2} - |m|\right) + 2j(|m| + 1) + j(j-1) \right]}{(j+2)(j+1)} a_j \quad (80)$$

باز هم مشکل واگرا بودن جواب‌ها را با قطع کردن سری $H(w) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j w^j$ حل می‌کنیم که در آن $w = \cos q$

است. با انجام این کار داریم:

$$b = l(l+1) \mathbf{h}^2 \quad (81)$$

که ویژه مقادیر \hat{L}^2 هستند. ویژه توابع عبارتند از:

$$S_{l,m}(q) = \sin^{|m|} q \sum_{j=0}^{l-|m|} a_j \cos^j q \quad (82)$$

که توان j می‌تواند زوج یا فرد باشد. برای مثال:

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{0},\mathbf{0}}(q) &= a_{\mathbf{0}} \\ S_{1,\mathbf{0}}(q) &= a_1 \cos q \\ S_{1,\pm 1}(q) &= a'_0 \sin q \end{aligned} \quad (83)$$

توابع $Y(\mathbf{j})$ به شکلی که به دست می‌آیند توابع شناخته شده‌ای در ریاضیات هستند به نام هارمونیک‌های کروی. دقت کنید که توابع $S_{m,l}(q)$ به تنهایی ویژه تابع هیچ چیزی نیستند، با نرمال‌سازی $S_{1,\pm 1}(q)$ داریم:

$$|a_{\mathbf{0}}|^2 \int_0^p \sin q \, dq = 1 \Rightarrow a_{\mathbf{0}} = \sqrt{\frac{1}{2}} \quad (84)$$

پس:

$$Y_{\mathbf{0},\mathbf{0}} = S_{\mathbf{0},\mathbf{0}} \cdot T_{\mathbf{0}} = \frac{1}{\sqrt{2p}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{4p}} \quad (85)$$

می‌بینید که $Y_{\mathbf{0},\mathbf{0}}$ هیچ بستگی به q و j ندارد و یک عدد ثابت است. به طرز مشابهی دیگر توابع هارمونیک کروی را می‌توان یافت:

$$\begin{aligned} Y_{1,\mathbf{0}}(q, \mathbf{j}) &= \left(\frac{3}{4p}\right)^{\frac{1}{2}} \cos q \\ Y_{1,\pm 1}(q, \mathbf{j}) &= \left(\frac{3}{8p}\right)^{\frac{1}{2}} \sin q e^{\pm ij} \end{aligned} \quad (86)$$

اما حاصل عمل عملگرها روی این ویژه توابع به چه صورت است؟

در مورد $Y_{\mathbf{0},\mathbf{0}}$ داریم:

$$\hat{L}^2 Y_{\mathbf{0},\mathbf{0}} = \mathbf{o}(\mathbf{o}+1)\mathbf{h}^2 = \mathbf{o} \Rightarrow L^2 = \mathbf{o}$$

$$\hat{L}_z Y_{\mathbf{0},\mathbf{0}} = \mathbf{o}\mathbf{h} = \mathbf{o} \Rightarrow L_z = \mathbf{o}$$

در مورد $Y_{1,0}(q, j)$ داریم:

$$\hat{L}Y_{1,0}(q, j) = 1(1+1)\mathbf{h}^2 = 2\mathbf{h}^2 \Rightarrow L^2 = 2\mathbf{h}^2$$

$$\hat{L}_z Y_{1,0}(q, j) = \mathbf{0}\mathbf{h} = \mathbf{0} \Rightarrow L_z = \mathbf{0}$$

در مورد $Y_{1,\pm 1}(q, j)$ داریم:

$$\hat{L}^2 Y_{1,\pm 1}(q, j) = 1(1+1)\mathbf{h}^2 = 2\mathbf{h}^2 \Rightarrow L^2 = 2\mathbf{h}^2$$

$$\hat{L}_z Y_{1,\pm 1}(q, j) = \pm \mathbf{h} \Rightarrow L_z = \pm \mathbf{h}$$

اما برای مثال $Y_{1,\pm 1}(q, j)$ ویژه تابعی برای \hat{L}_x و \hat{L}_y نیست. بیا سعی کنیم مقادیر \hat{L}_x و \hat{L}_y را برای ساده‌ترین

هارمونیک کروی یعنی $Y_{0,0}$ بیابیم: از آنجا که \hat{L}_x, \hat{L}_y به شکل مشتق‌هایی از q و j هستند، بنابراین حاصل عمل

آنها بر روی $Y_{0,0}$ برابر صفر است. پس:

$$L_z = L_x = L_y = \mathbf{0} \quad , \quad (\text{for } Y_{0,0}) \quad (87)$$

اما آیا این در تضاد با ناسازگار بودن \hat{L}_z با \hat{L}_x و \hat{L}_y نیست؟ مگر نه این که آنها سازگار نیستند پس نمی‌توانیم مقدار

دقیق آنها را بدانیم؟ اگر $[A, B] \neq \mathbf{0}$ باشد معنای آن این است که نمی‌توان هیچ سری کاملی از ویژه توابع مشترک

برای آنها یافت. اما احتمال یافتن یک یا چند تابع مشترک وجود دارد. $Y_{0,0}$ ویژه تابعی برای \hat{L}_x, \hat{L}_z یا \hat{L}_y, \hat{L}_z

است. اما سری کاملی از ویژه توابع مشترک برای آنها وجود ندارد: $Y_{m,l}(q, j)$ که یک سری کامل از ویژه توابع \hat{L}_z

است. ویژه تابع \hat{L}_x یا \hat{L}_y نمی‌باشد.

این موضوع را از دید روابط عدم قطعیت نیز می‌توان بررسی نمود:

$$\Delta L_x \Delta L_z \geq \frac{1}{2} |\langle [L_x, L_z] \rangle| \quad (88)$$

پس:

$$\Delta L_x \Delta L_z \geq \frac{1}{2} |\langle -i\mathbf{h}L_y \rangle| = \frac{\mathbf{h}}{2} |\langle L_z \rangle| \quad (89)$$

اگر $L_z = 0$ باشد، انحرافی در اندازه گیری \hat{L}_x مشاهده نمی شود.

به ازای هر l و $2l+1$ تا m وجود دارد. زیرا l ، m را مقید می سازد: اگر $l=1$ باشد مقادیر m عبارتند از: $m = 0, \pm 1$ و اگر $l=2$ باشد، $m = 0, \pm 1, \pm 2$. یعنی اگر در سیستمی، ویژه توابع به شکل $Y_{2,m}(q, j)$ بودند،

اندازه گیری \hat{L}_z یکی از مقادیر $0, \pm 1, \pm 2$ را نشان خواهد داد. توابع هارمونیک کروی توابعی کاملاً متعامد هستند.

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{1,m'}^*(q, j) Y_{1,m}(q, j) \sin q dq dj = d_{mm'} d_{11} \quad (90)$$

که $d_{ll'}$ و $d_{mm'}$ همان دلتای کرونگر هستند. شایان ذکر است که المان حجم در این حالت $\sin q dq dj$ می باشد نه $dq dj$. اکنون می توان حالت چرخشی ذره را با توصیف احتمالی بیان نمود: با چه احتمالی ذره در $0 \leq q \leq a$ و $0 \leq j \leq b$ قرار می گیرد؟

$$\Pr(0 \leq q \leq a, 0 \leq j \leq b) = \int_0^b \int_0^a r_{1,m}(q, j) dq dj \quad (91)$$

که در آن $r_{1,m}(q, j)$ چگالی احتمال زاویه ای است و برابر است با:

$$r_{1,m}(q, j) = |Y_{1,m}(q, j)|^2 \sin q \quad (92)$$

بنابراین ذره در مکان هایی با زوایای q, j متفاوت یافت می شود. پس دارای یک نوع چرخش است. برای این حرکت چرخشی، یک انرژی چرخشی هم وجود دارد.

$$\hat{H}y(r, q, j) = Ey(r, q, j) \quad (93)$$

که در آن:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, q, j) \quad (94)$$

در ∇^2 از رابطه ی (66-2) به دست می آید و \hat{L}^2 برابر است با:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial q^2} + \cot q \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{\sin^2 q} \frac{\partial^2}{\partial j^2} \right) \quad (95)$$

در اینجا $V(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = V(r)$ هیچ بستگی زاویه‌ای ندارد، پس $V(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = V(r)$ است و مسئله‌ای با پتانسیل مرکزی است که از زاویه مستقل می‌باشد. بنابراین:

$$\hat{H} = -\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \mathbf{h}^2} \right) + V(r) \quad (96)$$

اگر این معادله را حل کنیم، تابع موج حاصل وابسته به $r, \mathbf{q}, \mathbf{j}$ خواهد بود. این تابع موج حاوی چه اطلاعاتی است؟ با بررسی روابط جابجایی می‌بینیم که:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = \mathbf{0} \quad (97)$$

زیرا $V(r)$ تنها تابعی از r است و \hat{L}^2 مستقل از r می‌باشد. پس اگر پتانسیل سیستم مرکزی نبود و به زاویه بستگی داشت، \hat{L}^2 در ویژه توابع هامیلتونی مقدار دقیقی نداشت. اما اکنون $\mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j})$ حاوی اطلاعات دقیقی در مورد ویژه مقادیر \hat{L}^2 است. از سوی دیگر $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = \mathbf{0}$ است. پس در مورد \hat{L}_z نیز اطلاعات دقیقی داریم. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که:

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = \mathbf{0} \quad (98)$$

پس $\mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j})$ دارای سه نوع اطلاعات دقیق است:

$$\hat{H} \mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = E \mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j})$$

$$\hat{L}^2 \mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = l(l+1) \mathbf{h}^2 \mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) \quad (99)$$

$$\hat{L}_z \mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = m \mathbf{h} \mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j})$$

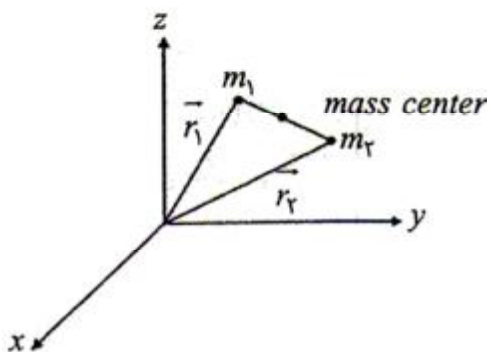
از طرفی \hat{L}^2 و \hat{L}_z تنها به \mathbf{q}, \mathbf{j} بستگی دارند پس:

$$\mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = R(r) \cdot Y_{l,m}(\mathbf{q}, \mathbf{j}) \quad (100)$$

با جایگذاری رابطه بالا در معادله مستقل از زمان شرودینگر داریم:

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2mV(r)}{\hbar^2} \right] R(r) = 0 \quad (101)$$

از حل این معادله در شرایط مختلف $\mathbf{y}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j})$ برای سیستم‌های مهمی به دست می‌آید. هدف ما استفاده از این معادله برای حل مسئله اتم هیدروژن است. اما می‌دانیم که در اتم هیدروژن دو ذره (دو جرم) وجود دارد: الکترون و پروتون، اما مسئله ما تک ذره‌ای است. آیا می‌توانیم مسئله خود را از تک ذره‌ای به دو ذره‌ای گسترش دهیم؟ شکل زیر را در نظر بگیرید:



شکل تبدیل مسئله دو ذره‌ای به تک ذره‌ای

در شکل بالا پتانسیل $V(r)$ را تبدیل به پتانسیل بین دو ذره 1 و 2 می‌نماییم: $V(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ و برای سیستم مختصات مرکز جرم تعریف می‌کنیم. با انجام تفصیلات ریاضی طولانی از هامیلتونی اولیه زیر برای دو ذره:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(v) \quad (102)$$

می‌رسیم به هامیلتونی زیر:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \quad (103)$$

که در این رابطه \hat{P} اندازه حرکت مرکز جرم دو ذره است و $M = m_1 + m_2$ می‌باشد. m نیز جرم کاهش یافته است:

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (104)$$

با نگاهی به (103) دیده می‌شود که هامیلتونی به دو عبارت تفکیک شده است: یکی برای حرکت مرکز جرم به صورت انتقالی در فضا با اندازه حرکت خطی P و جرم M و دیگری عبارت‌های مربوط به دو ذره پتانسیل $V(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$. دیدیم

که اگر هامیلتونی به دو جمله تفکیک شود، توابع موج و ویژه توابع انرژی نیز تفکیک خواهند شد. پس:

$$\hat{H} = \hat{H}_{tra} + \hat{H}_{int} \quad (105)$$

که در آن:

$$\hat{H}_{tra} = \frac{\hat{P}^2}{2M} \quad (106)$$

و مربوط به حرکت انتقالی مرکز جرم است. با حل این معادله برای \hat{H}_{tra} داریم:

$$\Psi_{(tra)}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_x p}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y p}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z p}{c} z\right) \quad (107)$$

که عیناً توابع ذره در جعبه برای جرم M است، انرژی‌های مربوط به حرکت انتقالی عبارتند از:

$$E_{tra} = \frac{h^2}{8M} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (108)$$

اما در مورد \hat{H}_{int} :

$$\hat{H}_{int} \mathbf{y}_{int} = E_{int} \mathbf{y}_{int} \quad (109)$$

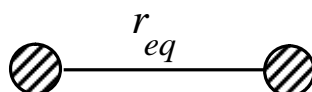
و در کل:

$$\mathbf{y}_{tot} = \mathbf{y}_{tra} \mathbf{y}_{int}, \quad E_{tot} = E_{tra} + E_{int} \quad (110)$$

بنابراین کار ما یافتن جواب برای معادله‌ی زیر است:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right) R(r) = E R(r) \quad (111)$$

این معادله در سه حالت مختلف، قابل حل است. در حالت اول فرض می‌کنیم که $r = r_{eq}$ و $V(r) = 0$ است که مسئله‌ای مربوط به چرخنده‌ی صلب است. در حالت دوم r ثابت نیست و ارتعاش صورت می‌پذیرد که منجر به مسئله نوسانگر دو ذره‌ای می‌شود و در حالت سوم که پتانسیل از نوع کولنی باشد که منجر به حل مسئله اتم هیدروژن می‌گردد. دو حالت اول را در این فصل و حالت سوم را در فصل بعدی بررسی می‌کنیم فرض کنید همانند شکل مقابل دو اتم فاصله‌ی کاملاً معین و ثابتی دارند. در این صورت $V(r) = 0$ است و کلیه مشتقات (111) نسبت به r صفر می‌گردند.



شکل نمایش ثابت بودن فاصله بین دو ذره در اثر پتانسیل صفر

به این تقریب، تقریب چرخنده‌ی صلب می‌گویند. داریم:

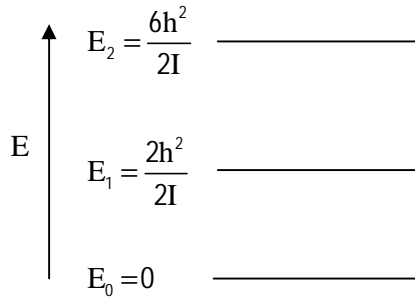
$$\frac{\hat{L}^2}{2mr_{eq}} Y_{lm}(q, j) = E_{rot} Y_{lm}(q, j) \quad (112)$$

و

$$E_{rot} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr_{eq}^2} \quad (113)$$

که عبارت mr_{eq}^2 را ممان اینرسی یا گشتاور لختی می نامند و با I نشان می دهند. $I = mr_{eq}^2$

با رسم ترازهای انرژی مربوط داریم:



نمایش گسستگی سطوح انرژی چرخشی

و:

$$\hat{H}_{rot} Y_{l,m}(q,j) = E_{rot} Y_{l,m}(q,j) \quad (114)$$

در اینجا نیز همترزی مشاهده می شود. در سطح انرژی با عدد کوانتومی l ، $2l + 1$ تراز داریم: پس در سطح E_1 ،

دارای سه حالت هستیم ($m = 0, \pm 1$) و در سطح E_2 دارای پنج حالت می باشیم ($m = 0, \pm 1, \pm 2$).

در حالت دوم فرض کنیم r ثابت نیست و تحت قانون هوک نوسان می کند. بنابراین:

$$V = \frac{1}{2} k(r - r_{eq})^2 \quad (115)$$

با جایگذاری این پتانسیل در (111) و تغییر متغیر $R(r) = \frac{u(r)}{r}$ داریم:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(q)}{dq^2} + \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m(q+r_{eq})^2} + \frac{1}{2} mw^2 q^2 \right) u(q) = Eu(q) \quad (116)$$

که در آن $q = r - r_{eq}$ و $dq = dr$ است. با فرض نوسانگر هماهنگ، انحرافات باید نسبت به حالت، تعادلی بسیار

کوچک باشد پس q که انحراف از حالت تعادل است کوچک می باشد و در برابر r_{eq} قابل صرف نظر کردن است. از این

رو هامیلتونی به دو قسمت تقسیم می‌شود.

$$\hat{H} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{vib} \quad (117)$$

که \hat{H}_{rot} در (114) استفاده شده است، پس:

$$E_{tot} = E_{vib} + E_{rot}, \quad \Psi_{tot} = \Psi_{rot} \cdot \Psi_{vib} \quad (118)$$

بنابراین برای بخش ارتعاشی داریم:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(q)}{dq^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 u(q) = E_{vib} u(q) \quad (119)$$

که همان معادله‌ی نوسانگر هماهنگ است.

چنانچه ذکر شد توابع نوسانگر هماهنگ، یک در میان زوج و فرد هستند. یعنی:

$$\hat{\Pi} y_{n=odd}(r) = -y_{n=odd}(r) \quad (120)$$

$$\hat{\Pi} y_{n=even}(r) = +y_{n=even}(r)$$

که در آن $\hat{\Pi}$ عملگر پاریته است. این عملگر نظیر کلاسیکی ندارد و اثر آن به صورت زیر است:

$$\hat{\Pi} f(x, y, z) = f(-x, -y, -z) \quad (121)$$

اگر f زوج باشد حاصل خود f است و تابع زوج می‌باشد و اگر f فرد باشد حاصل $-f$ است و تابع فرد می‌باشد.

پس ویژه مقادیر عملگر پاریته عبارتند از:

$$C_i = \pm 1 \quad (122)$$

عملگر پاریته در صورت سازگاری با \hat{H} می‌تواند ویژه توابع مشترکی با آن داشته باشد. این امر در صورتی است که تابع

عملگر پتانسیل یک تابع زوج باشد، آنگاه:

$$[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0 \quad (123)$$

پس هرگاه پتانسیل سیستمی زوج بود، توابع موج آن سیستم یک در میان زوج و فرد خواهند بود.

بازدهی (efficiency)

مقدار کار انجام شد ر گرمای ورودی را بازدهی می نامند.

$$\epsilon \equiv \left| \frac{W}{q_H} \right|$$

بازدهی ماشین کارنو به صورت زیر محاسبه می شود.

$$\Delta U_{\text{total}} = 0 \rightarrow W_{\text{total}} = -q_H - q_C$$

$$\epsilon = \left| \frac{-q_H - q_C}{q_H} \right| = 1 + \frac{q_C}{q_H}$$

q_H چون مقدار گرمای داده شده به سیستم است، مثبت می باشد. (طبق قرارداد گرمای وارد شده را مثبت می گیریم)

اگر q_C را گرمای خارج شده از سیستم در نظر بگیریم منفی است. بنابراین بازدهی همواره کم تر از یک است. می توان

ثابت کرد بازدهی برحسب دما نیز قابل تعریف است:

$$\epsilon = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

با برابر قرار دادن دو معادله (2-3) و (3-3) می توان به نتیجه زیر دست یافت:

$$\frac{q_C}{T_C} + \frac{q_H}{T_H} = 0$$

این نتیجه اساس قانون دوم است. کلازیوس این نتیجه را از آزمایش کارنو به دست آورد و یک تابع حالت جدید معرفی شد.

$$q_{\text{total}} = q_H + q_C \neq 0$$

$$\oint_{\text{rev}} \frac{dq}{T} = \frac{q_H}{T_H} + \frac{q_C}{T_C} = 0$$

نکته: برای هر سیکل برگشت پذیر مقدار تابع حالت $\oint_{\text{rev}} \frac{dq}{T} = 0$ است.

را با $\frac{dq_{\text{rev}}}{T}$ نشان داده و به آن (Entropy) انتروپی می گویند و معادل انگلیسی آن evolution (تحول) است.

انتروپی یک کمیت مقداری است.

در مورد فرایندهای برگشتناپذیر $\Delta S > \int \frac{Sq_{irr}}{T}$ می‌باشد که این عبارت را نامساوی کلازیوس می‌نامند. اگر یک فرایند برگشتناپذیر داشتیم برای محاسبه ΔS باید یک فرایند برگشت‌پذیر فرضی در نظر گرفته و ΔS را محاسبه کنیم.
* تغییر انتروپی در یک فرایند برگشت‌پذیر آدیاباتیکی

$$q = 0, Sq = 0 \Rightarrow \Delta S = \int \frac{Sq}{T} = 0$$

* تغییر فاز برگشت‌پذیر در P, T ثابت

$$\Delta S = \int \frac{Sq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int Sq_{rev} = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

* فرایند برگشت‌پذیر هم‌دما

$$\Delta S = \int \frac{Sq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int Sq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$$

* تغییر حالت برگشت‌پذیر یک گاز ایده‌آل

تغییر حالت یعنی:

$$\Delta S = \int \frac{S_{rev}}{T}$$

$$P_1, V_1, T_1 \rightarrow P_2, V_2, T_2$$

$$dU = Sq_{rev} + Sw = Sq_{rev} - pdV$$

چون گاز ایده‌آل است بنابراین $PV = nRT$, $dU = C_v dT$ برقرار است.

$$\delta q_{rev} = C_v dT + pdV$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT + \int \frac{P}{T} dV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dt + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

اگر ظرفیت گرمایی را یک مقدار ثابت در نظر بگیریم آن‌گاه می‌توان عبارت زیر را نوشت:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

* مخلوط کردن دو گاز کامل که با هم واکنش ندهند در p, T ثابت

اگر دو یوار بین دو مخزن جاری گازهای a , b را برداریم، فرایند مخلوط شدن دو گاز برگشتناپذیر است و نمی‌توان ΔS یا تغییرات آنتروپی را برای آن محاسبه کرد.

شرایط اولیه سیستم برای هر دو گاز عبارت است از:

$$(P, T, n_a, V_a), (P, T, n_b, V_b)$$

شرایط نهایی سیستم بعد از مخلوط شدن:

$$p, T, n = n_a + n_b, V = V_a + V_b$$

باید ابتدا یک مسیر برگشت‌پذیر تعریف کرد تا بتوان ΔS فرایند را محاسبه نمود.

مرحله 1:

هر کدام از گازها را جداگانه در دمای ثابت منبسط می‌کنیم و حجم را به مقدار نهایی V می‌رسانیم.

$$\Delta S_1 = \Delta S_{1,a} + \Delta S_{1,b} = n_a R \ln \frac{V}{V_a} + n_b R \ln \frac{V}{V_b}$$

مرحله دوم:

دو گاز a, b را در دمای ثابت به آرامی و به صورت برگشت‌پذیر به طوری که در زیر توصیف می‌شود با هم مخلوط می‌کنیم.

فرض کنید دو ظرف به وسیله غشایی از هم جدا شده‌اند و غشای طرف گاز b ثابت است ولی غشای سمت گاز a متحرک است و پیستون متحرکی هم در انتهای ظرف b وجود دارد.

غشای a نسبت به مولکول‌های a ، نفوذپذیری است و غشای b نیز تنها نسبت به مولکول‌های b نفوذپذیری است.

فرایند هم دما و گاز کامل است بنابراین:

$$\Delta U = 0$$

حجم ثابت است و همان حجم V باقی می‌ماند:

$$\delta w = 0$$

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت:

$$\delta q = 0$$

و همچنین:

$$\Delta S_2 = .$$

$$\Delta S = \Delta S_1 = -n_a R \ln x_a - n_b R \ln x_b$$

$$\begin{cases} V = \frac{RT}{P} (n_a + n_b) \\ V_a = \frac{RT}{P} n_a \end{cases} \Rightarrow \frac{V}{V_a} = \frac{1}{x_a} \Rightarrow \ln \frac{V}{V_a} = -\ln x_a$$

معادلات اساسی ترمودینامیک

از قانون اول ترمودینامیک چنین نتیجه گرفتیم که:

$$dU = dq - pdv$$

با لحاظ کردن قانون دوم در رابطه $ds = \frac{dq}{T}$ می توان معادله مربوط به قانون اول را به شکل زیر بازنویسی کرد.

$$dU = Tds - pdV$$

رابطه دیگری که به عنوان معادله اساسی ترمودینامیک معرفی می شود، معادله انتالپی است.

$$dH = dU + d(pv) = Tds + vdp$$

دو تابع حالت بسیار مهم دیگر که به عنوان دومین و سومین معادلات اساسی در ترمودینامیک تعریف می شوند. عبارتند

از: انرژی آزاد گیبس G و انرژی آزاد هلمهولتز A

$$\begin{cases} G = H - TS \\ dG = -SdT + Vdp \end{cases}$$

$$\begin{cases} A = U - Ts \\ dA = -SdT - pdV \end{cases}$$

ایرادی که به معادلات مربوط به انرژی داخلی $U = U(s, V)$ و انتالپی $H = H(S, p)$ وارد می شود این است که

متغیرهای آنها متغیرهای خوبی نیستند زیرا s یک کمیت قابل اندازه گیری نیست و هیچ ابزاری برای اندازه گیری

انتروپی وجود ندارد. حجم قابل اندازه گیری است ولی دقت اندازه گیری حجم به جز برای سیستم های که شکل هندسی

مشخص دارند کم است. به همین جهت توابع دیگری مثل انرژی هلمهولتز A و انرژی آزاد گیبس G معرفی شدند که

متغیرهای آن مناسب تر بوده و راحت تر اندازه گیری می شوند.

فشار نسبت به حجم با دقت بیش‌تری تعیین می‌شود بنابراین انرژی

$$A = A(T, V)$$

آزاد گیبس مناسب‌ترین معادله می‌باشد

$$G = G(T, P)$$

در چهار معادله ذکر شده یکی اصلی است و بقیه تبدیل لژاندر معادله اصلی می‌باشند. هر چهار معادله، دیفرانسیل کامل هستند پس می‌توان چهار معادله زیر را نوشت که به آن‌ها روابط ماکسول گویند:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{N,S} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{N,V} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{N,V}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{N,S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{N,P} \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{N,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{N,S}$$

در معادلات اساسی ترمودینامیک S تعریف شده سیستم بسته در نظر گرفته شده است یعنی مقدار ماده (مول اجزاء موجود در سیستم) ثابت است. گاهی ممکن است سیستم بسته باشد و با اینکه جرم کل ثابت است ولی جرم تک تک اجزاء در سیستم تغییر کند به علت انجام واکنش شیمیایی و یا انتقال فاز. حالت دیگر هم این است که سیستم باز باشد و با محیط در تبادل ماده نیز قرار گیرد.

در این صورت کمیت‌های مقداری G,A,H,U باید به صورت تابعی از مقدار ماده نوشته شوند:

$$\begin{cases} G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) \\ dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i \end{cases}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

کمیت $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ پتانسیل شیمیایی را معرفی می‌کند البته با متغیرهای طبیعی تابع انرژی داخلی. به همین ترتیب

خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

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

بنابراین شکل تعمیمی یافته معادلات اساسی ترمودینامیک یا معادلات گیبس را می‌توان به صورت بازنویسی کرد که شرط به کارگیری معادلات فقط برگشت پذیر بودن، کار فشار - حجم، در حال سکون و در غیاب میدان‌های خارجی است. این معادلات برای سیستم‌های باز و بسته به کار می‌رود.

$$dU = Tds - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = Tds + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dA = -sdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

نکته: پتانسیل شیمیایی میزان تمایل انتقال جرم از یک ناحیه به ناحیه دیگر را مشخص می‌کند.

همان‌طور که اختلاف دما سبب انتقال حرارت می‌شود، اختلاف جرم هم سبب انتقال پتانسیل شیمیایی می‌شود.

نکته: پتانسیل شیمیایی مثل فشار و دما یک خاصیت شدتی است.

نکته: معادلات گیبس تعمیم یافته تنها برای سیستم‌های تک‌فاز هستند.

سیستم‌های واقعی

اسپین و اصل طرد پائولی

علاوه بر گشتاور زاویه‌ای، الکترون دارای یک نوع گشتاور زاویه‌ای ذاتی است که هم‌تای کلاسیکی ندارد. بنابراین تشبیه آن به هر پدیده‌ی کلاسیکی مانند چرخش الکترون به دور خودش عمل مناسبی نمی‌باشد. با این وجود جای اسپین در معادلات شرودینگر به چشم نمی‌خورد. در سال 1928 دیراک با رویکردی نسبیتی نسبت به مکانیک کوانتومی توانست عدد اسپین را استخراج نماید.

چون اسپین مفهوم کلاسیکی نیست نمی‌توان بر مبنای توصیفی کلاسیک برای عملگر آن شکل ریاضیاتی بر پایه‌ی \hat{x} و \hat{p}_x قائل شد و تنها نماد عملگرهای آن را نشان خواهیم داد از آنجا که اندازه حرکت زاویه‌ای و اسپین هر دو منشأ اندازه‌گیری حرکتی دارند فرض می‌کنیم روابط جابجایی مشابهی بین عملگرهای اسپین وجود داشته باشد:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, [\hat{S}_x, \hat{S}_z] = -i\hbar \hat{S}_y, [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x, \quad (1)$$

و

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (2)$$

و

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = \mathbf{0}, \quad i = x, y, z \quad (3)$$

ویژه مقادیر \hat{S}^2 برای الکترون عبارتند از:

$$S^2 = s(s+1)\mathbf{h}^2, \quad s = \mathbf{0}, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (4)$$

درست مانند اندازه حرکت زاویه‌ای، ویژه مقادیر \hat{S}_z عبارتند از:

$$\hat{S}_z = m_s \mathbf{h}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (5)$$

بنابراین:

$$(S^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{h} \quad (6)$$

دو نوع ویژه تابع اسپین داریم. یکی متناظر با مقدار $+\frac{\mathbf{h}}{2}$ و دیگری $-\frac{\mathbf{h}}{2}$ برای مشاهده‌پذیر S_z که آنها را به

ترتیب با \mathbf{a} و \mathbf{b} نشان می‌دهیم.

$$\hat{S}_z \mathbf{a} = \frac{\mathbf{h}}{2} \mathbf{a} \quad (7)$$

$$\hat{S}_z \mathbf{b} = -\frac{\mathbf{h}}{2} \mathbf{b} \quad (8)$$

اغلب به حالت a ، حالت اسپین بالا (spin up) و به حالت b ، حالت اسپین پایین (spin down) گویند. شرط نرمال بودن برای توابع اسپینی عبارت است از:

$$\sum |a|^2 = 1, \quad \sum |b|^2 = 1 \quad (9)$$

$$m_s = \frac{1}{2}, \quad m_s = -\frac{1}{2}$$

فرض کنید سیستمی حاوی چند ذره یکسان داشته باشید. چون ذرات کوانتومی فاقد مسیر هستند، اگر همه‌ی ذرات یکسان باشند دیگر نمی‌توان آنها را از همدیگر تمیز داد. پس در تابع موج ذرات یکسان از هم تمیز ناپذیر هستند. تابع موج این سیستم بستگی به متغیرهای اسپینی و فضایی تمام ذرات دارد. اگر نماد q برای هر ذره، سه متغیر فضایی و متغیر اسپینی را شامل شود، داریم:

$$Y_{tot} = Y(q, q_2, \dots, q_n) \quad (10)$$

اکنون فرض کنید که توسط عملگر جایگشت \hat{P}_{12} ، جای ذره 1 و 2 را عوض کردیم:

$$\hat{P}_{12} Y(q_1, q_2, \dots, q_n) = Y(q_2, q_1, \dots, q_n) \quad (11)$$

ویژه مقادیر ± 1 ، \hat{P}_{12} هستند. در حالت +1، سیستم نسبت به تعویض ذرات، متقارن است و در حالت -1 سیستم نسبت به تعویض ذرات، نامتقارن می‌باشد. در یک سیستم با ذرات تشخیص‌ناپذیر نحوه‌ی علامت‌گذاری ذرات، اثری در حالت سیستم ندارد. مثلاً در یک سیستم دو ذره‌ای باید $Y(q_1, q_2)$ با $Y(q_2, q_1)$ یکسان باشد، پس تابع موج کل باید یا متقارن باشد یا نامتقارن. از آنجا که شواهد تجربی نشان می‌دهند برای الکترون‌ها فقط حالت نامتقارن رخ می‌دهد، بنابراین تابع موج الکترون‌ها باید نسبت به تعویض هر دو جهت الکترون نامتقارن باشد. این اصل به اصل طرد پائولی معروف است. از این اصل نتیجه گرفته می‌شود که احتمال یافتن دو الکترون با اسپین یکسان در یک نقطه از فضای سه بعدی همواره برابر صفر است. پس الکترون‌های با اسپین یکسان باید از همدیگر فاصله بگیرند.

برای مثال اتم هیدروژن را بررسی می‌کنیم. تابع موج حالت پایه اتم هلیوم $1S(1) 2S(2)$ است. یعنی هر دو الکترون در اربیتال $1S$ هستند. ویژه توابع اسپینی، چهار حالت می‌توانند داشته باشند:

$$\begin{aligned} & a(1) a(2) \\ & b(1) b(2) \\ & a(1) b(2) \\ & b(1) a(2) \end{aligned} \tag{12}$$

دو تابع آخر نسبت به تعویض الکترون‌ها نه متقارن هستند نه نامتقارن بنابراین قابل قبول نمی‌باشند. دو تابع اول نیز نسبت به تعویض متقارن هستند. می‌توان از ترکیب این توابع، توابع زیر را ساخت:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (a(1) b(2) \pm b(1) a(2)) \tag{13}$$

از بین این دو حالت، جمع تابعی متقارن و حالت تفریق حالتی نامتقارن است. طبق اصل طرد پائولی تابع الکترونی کل باید نسبت به تعویض ذرات، نامتقارن باشد، بنابراین برای نوشتن حالت کل $Y_{tot} = Y_{spa} Y_{spin}$ که حاصل ضرب تابع فضایی در اسپینی است چون حالت فضایی $1S(1) 1S(2)$ متقارن است، حالت اسپینی باید نامتقارن باشد، پس:

$$Y_{tot} = \frac{1S(1) 1S(2)}{\sqrt{2}} (a(1) b(2) - b(1) a(2)) \tag{14}$$

روش وردشی

معادله‌ی شرودینگر تنها برای تنی چند از سیستم‌ها قابل حل دقیق است. در سایر موارد باید در جستجوی جواب‌های تقریبی برای حل آن باشیم:

در روش وردشی بدون حل معادله‌ی شرودینگر می‌توانیم تقریبی در مورد انرژی پایه‌ی سیستم داشته باشیم. در این روش فرض می‌شود که \hat{J} تابع خوش رفتاری است که از شرایط مرزی مسئله پیروی می‌کند، در این صورت همواره:

$$\langle E \rangle_{\text{var}} = \int \hat{j}^* \hat{H} \hat{j} dt \geq E_0 \tag{15}$$

که در آن E_0 انرژی پایه‌ی سیستم است. پس انرژی که از این روش به دست می‌آید، همواره بزرگتر یا مساوی با E_0 است. این فرض را می‌توان به سادگی اثبات نمود. تابع \hat{j} حتماً باید نرمال باشد و اگر نباشد باید آن را بهنجار کنیم.

$$|N^2| \int j^* \hat{H} j dt \geq E_0 \quad (16)$$

که در آن:

$$|N^2| = \frac{1}{\int j^* j dt} \quad (17)$$

پس:

$$\frac{\int j^* \hat{H} j dt}{\int j^* j dt} \geq E_0 \quad (18)$$

کل کار ما یافتن یک j مناسب برای مسئله مورد نظر است. انتگرال رابطه‌ی (15) را انتگرال وردشی می‌نامند. آشکارا هر چقدر مقدار این انتگرال کمتر باشد، E تقریبی این روش به E_0 نزدیک‌تر خواهد بود. برای بیش‌تر مؤثر بودن این روش، در عمل چند پارامتر را در تابع وردشی قرار می‌دهند و سپس تابع را نسبت به آن پارامترها بهینه می‌کنند. تیزبینی در انتخاب j مناسب ابزار لازم برای موفقیت این روش است. برای مثال در مدل ذره در جعبه تک بعدی، $j(x) = x(a-x)$ یک تابع مناسب است که شرایط مرزی مسئله را فراهم می‌سازد. برای یافتن انرژی داریم:

$$\frac{\langle E \rangle_{\text{var}}}{\int j^* j dx} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^a x(a-x) \frac{d^2}{dx^2} x(a-x) dx = \frac{\hbar^2 a^3}{6m} \quad (19)$$

و با توجه به نرمال نبودن $j(x)$ داریم:

$$\int_0^a j^*(x) j(x) dx = \frac{a^5}{30} \quad (20)$$

بنابراین:

$$\langle E \rangle_{\text{var}} = \frac{5\hbar^2}{4m a^2} \quad (21)$$

می‌دانیم که $E_0 = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$ است. پس میزان خطای این روش تنها 1/3% است.

مثال دیگر بررسی انرژی پایه نوسانگر هماهنگ با روش وردشی است. تابع انتخابی ما با توجه به شرایطی مرزی مسئله

تابع e^{-ax^2} است پارامتر c را به منظور بهینه‌سازی جواب به گونه‌ای اضافه می‌کنیم که شرط زوج و فرد بودن تابع وردشی حفظ شود.

$$j = (1 + Cax^2)e^{-ax^2} \quad (22)$$

برای یافتن $\langle E \rangle_{\text{var}}$ داریم:

$$\int j^* \hat{H} j dx = \frac{\hbar^2}{2m} \int (1 + Cax^2)e^{-ax^2} \frac{d^2}{dx^2} (1 + Cax^2)e^{-ax^2} dx \quad (23)$$

$$= \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{pa}{2} \right)^2 \left(\frac{43}{128} C^2 - \frac{1}{16} C + \frac{5}{8} \right)$$

و

$$\int j^* j dt = \left(\frac{p}{2a} \right)^2 \left(1 + \frac{C}{2} + \frac{3}{16} C^2 \right) \quad (24)$$

پس:

$$\langle E \rangle_{\text{var}} = hv \frac{43c^2 - 8c + 80}{24c^2 + 64c + 128} \quad (25)$$

اکنون c باید ثابتی باشد که $\langle E \rangle_{\text{var}}$ حداقل مقدار خود را داشته باشد، پس با مشتق‌گیری داریم:

$$C = 0/6718, c = -3/107 \quad (26)$$

با جایگذاری داریم:

$$\langle E \rangle_{\text{var}} = 0/517hv \quad (27)$$

با توسعه‌ی این روش می‌توان در مورد دیگر سطوح انرژی نیز تقریب به کار برد.

نظریه ی اختلال

در این روش باید حل دقیق سیستم در حالت غیر اختلالی را بدانیم. از این رو فرض می کنیم اگر $\hat{H}y_n = E_n y_n$ معادله ای باشد که حل آن ممکن نیست، می توان هامیلتونی را به دو عبارت تقسیم کرد:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad (28)$$

که در آن:

$$\hat{H}^{(0)} y_n^{(0)} = E_n^{(0)} y_n^{(0)} \quad (29)$$

شکلی از معادله است که جواب معین دارد. در این رابطه $\hat{H}^{(0)}$ را هامیلتونی غیر اختلالی، $y_n^{(0)}$ تابع موج غیر اختلالی و $E_n^{(0)}$ انرژی غیر اختلالی است. برای مثال اگر نوسانگر غیر همبند مورد بررسی باشد:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} K \hat{x}^2 + C \hat{x}^3 \quad (30)$$

در اینجا $\hat{H}^{(0)} = \frac{1}{2} k \hat{x}^2$ و $\hat{H}' = C \hat{x}^3$ است، زیرا حل دقیق هامیلتونی $\hat{H}^{(0)}$ ممکن است. اکنون پارامتر I را که معیاری از شدت اختلال است در شکل نظریه وارد می کنیم:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + I \hat{H}' \quad (31)$$

اگر $I = 0$ باشد سیستم غیر اختلالی و اگر $I = 1$ باشد سیستم در اختلال کامل به سر می برد. در اینجا ما به بررسی اختلال در سیستم های فاقد همترازی می پردازیم چون هامیلتونی تابعی از I است، پس E نیز تابعی از I خواهد بود. داریم:

$$y_n = y_n^{(0)} + I y_n^{(1)} + I^2 y_n^{(2)} + \dots + I^k y_n^{(k)} \quad (32)$$

و

$$E_n = E_n^{(0)} + I E_n^{(1)} + I^2 E_n^{(2)} + \dots + I^k E_n^{(k)} \quad (33)$$

که در این رابطه $E_n^{(k)}, y_n^{(k)}$ تصحیحات مرتبه k تابع موج و انرژی نامیده می‌شوند. با جایگزینی این روابط در

رابطه‌ی $(\hat{H}^{(0)} + I \hat{H}') y_n = E_n y_n$ و مرتب کردن معادله برحسب توان‌های مختلف I داریم:

$$\hat{H}^{(0)} y_n^{(0)} = E_n^{(0)} y_n^{(0)} \quad (34)$$

و

$$\hat{H}' y_n^{(0)} + \hat{H}^{(0)} y_n^{(1)} = E_n^{(1)} y_n^{(0)} + E_n^{(0)} y_n^{(1)} \quad (35)$$

و با انجام عملیات ریاضی کمی طولانی داریم:

$$E_n^{(1)} = \int y_n^{(0)*} \hat{H}' y_n^{(0)} dt = \hat{H}'_{nn} \quad (36)$$

تصحیح مربوط به اولین تصحیح تابع موج نیز به شکل زیر می‌باشد.

$$y_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\int y_n^{(0)*} \hat{H}' y_n^{(0)} dt}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} y_n^{(0)} \quad (37)$$

به طور مشابه:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\left(\int y_n^{(0)*} \hat{H}' y_n^{(0)} dt \right)^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (38)$$

نظریه آرنیوس

آرنیوس بر این باور بود که همه الکترولیت‌ها به صورت مولکولی هستند و بعد از حل شدن در حلال به صورت یونهای مثبت و منفی تفکیک می‌شوند و همه الکترولیت‌ها در محلول به صورت تعادلی تفکیک شده و همیشه در کنار یون‌ها مولکول‌های الکترولیت نیز وجود دارند همچنین آرنیوس عقیده داشت که هیچ‌گونه برهم کنش بین اجزاء الکترولیت در محلول وجود ندارد. اما اکنون مشخص شده است که هیچ یک از این نظریات به طور کامل صحیح نمی‌باشد.

نظریه دبای - هوکل در تعیین ظریب فعالیت γ_+ و γ_-

اصول کلی در نظریه دبای - هوکل:

(1) دبای - هوکل فرض کردند یونها به صورت کره‌های سختی با قطر متوسط A هستند، قطر متوسط سبب می‌شود به

لحاظ اندازه تمایزی بین یونهای مثبت و منفی وجود نداشته باشد و تفاوت دربار الکتریکی آنها باشد.

(2) محلول الکترولیت بسیار قیق فرض شد طوریکه تفاوت آن به محلول‌های رقیق ایده‌آل به برهم کنش‌های

الکتروستاتیک بین یونها مرتبط باشد. این باعث می‌شود، از پیچیدگی‌هایی مربوط به برهم کنش‌های برد کوتاه صرف‌نظر

شود. به عبارت دیگر دبای و هوکل از برهم کنش ذرات بدون بار صرف‌نظر کرده و فقط برهم کنش بین ذرات باردار را

که برهم کنش الکتروستاتیک است در محاسبه وارد کردند.

(3) در اطراف هر یون توزیعی از یونهای با بار مخالف مشاهده می‌شود. دبای و هوکل فرض کردند که توزیع یونهای با بار

مخالف در اطراف هر یون از نوع توزیع ماکسول - بولتزمن است.

(4) حلال بدون ساختار (structureless) فرض شد. یعنی از ساختارهای درونی و پیچیدگیهای درونی حلال صرف‌نظر

شده و تنها تأثیر ثابت دی الکتریک حلال بر روی اجزاء از باردار به حساب می‌آید. عبارتی که از قانون دبای - هوکل از

طریق محاسبات بدست می‌آید به شکل زیر است:

$$\ln \gamma_+ = \frac{Z_-^2 C I_m^{1/2}}{1 + B \alpha I_m^{1/2}}$$

$$\ln \gamma_- = \frac{Z_+^2 C I_m^{1/2}}{1 + B \alpha I_m^{1/2}}$$

Z_+ و Z_- به ترتیب بار کاتیون و آنیون است، I_m قدرت یونی در بعد مولالیته است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

M_j ، مولالیته جزء Z_j و Z_j ، بار جزء Z_j است.

A ، متوسط قطر یونی است. B و C نیز دو ثابت هستند که بستگی به نوع حلال دارند و عبارتهای آنها به شکل زیر

می‌باشد:

$$B = e \left(\frac{2N_A \rho_A}{\epsilon_0 \epsilon_{r,A} K T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$C = (2\pi \rho_A \rho_A)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e^2}{4\pi 404r, A^{KT}} \right)^{\frac{3}{2}}$$

N_A : عدد آووگادرو، ρ_A چگالی حلال، e : بار پروتون و ϵ_0 نفوذپذیری در خلاء است.

$\epsilon_{r,A}$ نیز ثابت دی الکتریک حلال است.

از روابط دبای - هوکل با داشتن Z^+ و Z^- ، a و نوع حلال γ_+ و γ_- را به طور مستقل محاسبه می کنند کاری که از طریق تجربی امکان پذیر نخواهد بود.

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^v \gamma_-^v$$

$$\text{Ln} \gamma_{\pm} = \frac{v_+ \text{Ln} \gamma_+ + v_- \text{Ln} \gamma_-}{v_+ + v_-}$$

حال به جای گذاری عبارتی برای γ_{\pm} به شکل زیر حاصل می شود:

$$\text{Ln} \gamma_{\pm} = - \frac{v_+ Z_+^2 + v_- I_-^2}{v_+ + v_-} \frac{C I_m^{\frac{1}{2}}}{1 + B a I_m^{\frac{1}{2}}}$$

در محلول آبی خیلی رقیق:

$$\text{Log} \gamma_{\pm} = -0.510 Z_+ |Z_-| \left(\frac{I_m}{m^0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

و در حلال های غیر از آب در محلول های رقیق می توان قانون حدی دبای - هوکل را به صورت زیر بکار برد.

$$\text{Ln} \gamma_{\pm} = -Z_+ Z_- I - C (I_m)^{\frac{1}{2}}$$

ترمودینامیک پیل گالوانی

یک سیستم الکتروشیمیایی شامل ظرفی است که در آن محلول یونی به نام الکترولیت وجود دارد و یک الکتروود به صورت میله فلزی داخل محلول الکترولیت است.

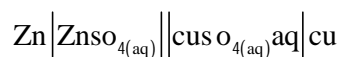
اگر الکتروودی مثل میله ای از جنس مس داخل محلول سولفات مس قرار گیرد، اختلاف پتانسیلی بین سطح الکتروود و Cu^{2+} درون محلول ایجاد می شود. همچنین می توان سیستم دیگری شامل الکتروودی و محلول سولفات روی را در نظر

گرفت. اگر دو سیستم را به هم متصل کنیم، واکنش شیمیایی بین آن دو رخ می‌دهد چنین سیستمی را که ایجاد جریان الکتریسیته می‌کند، پیل گالوانی یا Gallovanic Cell می‌نامند.

غشاء بین دو محلول مانع از مخلوط شدن دو الکترولیت و همگن شدن محیط می‌شود. می‌توان دو محلول را از طریق پل نمکی به هم متصل کرد.

در بعضی از موارد الکترودها و حتی محلول‌های الکترولیت یکسان هستند ولی غلظت محلولهای الکترولیت متفاوت است که به این پیل‌ها، پیل غلظتی می‌گویند.

بنابراین در هر سل، دو نیم پیل یا نیم سلی وجود دارد که در یکی واکنش اکسایش رخ می‌دهد که به الکترود آن‌اند می‌گویند و در دیگری، الکترود، الکترون جذب کرد و واکنش احیا رخ می‌دهد و این الکترود کاتد نام دارد. در نمایش یک سل به صورت دیاگرام، آن‌د در طرف چپ و کاتد در طرف راست قرار می‌گیرد. یک نوع معروف از سل‌ها به نام سل دانیل به صورت زیر نمایش داده می‌شود:



در سل گالوانی فرآیند منفی است. نوع دیگری از سل‌ها، سل‌های الکترولیتی می‌باشد که در آنها انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌گردد. در این نوع از سل‌ها، ΔG فرآیند شیمیایی مثبت است.

$\bar{\mu}$ پتانسیل الکتروشیمیایی به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$\bar{\mu} = \mu + ZFE$$

$$\mu \text{ پتانسیل شیمیایی، } Z \text{ بار یون، } F \text{ عد فاراده و } E \text{ پتانسیل الکتریکی است. } \Delta S = - \left(\frac{5\Delta G}{5T} \right)_p = nF \left(\frac{5E}{5T} \right)_p$$

انرژی آزاد گیبس فرآیند:

$$\Delta G = -nFE$$

آنتروپی فرآیند

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta s$$

$$\Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

ΔC_p فرآیند:

$$\Delta C_p = T \left(\frac{\partial \Delta s}{\partial T} \right)_p = nFT \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_p$$

ثابت تعادل واکنش الکتروشیمیایی:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

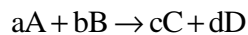
$$\ln K_{eq} = \frac{nFE^0}{RT}$$

سینتیک شیمیایی

در مطالعه سینتیکی، واکنش‌ها را به دو دسته (1) واکنش‌های بنیادی و (2) واکنش‌های کمپلکس تقسیم می‌کنند. یک واکنش بنیادی، واکنش است که در یک مرحله رخ می‌دهد یعنی واکنش‌گرها طی یک واکنش به محصولات تبدیل می‌شوند. در حالی که در واکنش‌های کمپلکس، مواد اولیه طی چندین مرحله و گذر از یک یا چند حد واسط به محصول تبدیل می‌شوند، هر مرحله را می‌توان به عنوان یک واکنش بنیادی در نظر گرفت یعنی واکنش کمپلکس مجموعه‌ای است از واکنش‌های بنیادی.

تعریف پیشرفت واکنش

واکنش زیر را در نظر بگیرید:



A, B, C, D ، گونه‌های شیمیایی و a, b, c, d ضرایب استوکیومتری هستند.

پیشرفت واکنش را می‌توان برحسب تعداد مول هر یک از گونه‌های شیمیایی موجود در واکنش اعم از مواد اولیه یا محصولات در لحظه شروع واکنش و بعد از گذشت مدت زمانی از انجام واکنش تعریف کرد:

$$\xi \equiv \frac{1}{a}(n_A - n_{A,0}) = \frac{1}{b}(n_B - n_{B,0}) = \frac{1}{c}(n_C - n_{C,0}) = \frac{1}{d}(n_D - n_{D,0})$$

تعداد مول اجزای شیمیایی شرکت کننده در واکنش در لحظه شروع $t=0$ است و $n_{D,0}, n_{C,0}, n_{B,0}, n_{A,0}$ تعداد مول اجزاء بعد از گذشت زمان t از شروع واکنش است. ξ که نماد به کار برده شده برای نمایش پیشرفت واکنش است کمیتی است همواره مثبت در معادله بالا ضرایب استوکیومتری مواد اولیه را منفی و برای محصولات مثبت می‌گذراند تا شرط مثبت بودن تأمین ξ شود. اگر واکنش رخ ندهد یا متوقف شود، $\xi=0$ خواهد بود.

تعریف سرعت واکنش

اگر فاصله کوتاهی از تغییرات A را در نظر بگیرید، آن‌گاه می‌توانند شکل دیفرانسیلی کمیت پیشرفت واکنش را به صورت زیر داشته باشید:

$$d\xi = \frac{1}{a} dn_A$$

و می‌توان مشتق زمانی ξ را نیز به شکل زیر تعریف کرد:

$$J \equiv \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt}$$

J سرعت تبدیل است و یک کمیت مقداری می‌باشد زیرا وابسته به تعداد مول جزء شیمیایی است برای تبدیل J به کمیتی شدتی در واکنش‌هایی که در حجم ثابت رخ می‌دهد می‌توان طرفین رابطه را به حجم کل تقسیم کرد.

$$\frac{J}{v} = \frac{1}{v} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{a} \frac{d(n_A/v)}{dt}$$

$$r = \frac{J}{v} = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

$[A]$ ، غلظت مولی (مولاریته) جزء شیمیایی A است و r سرعت واکنش در حجم ثابت بوده و کمیتی شدتی است، اگر واکنش در حجم ثابت انجام نشود و حجم تغییر کند به جای r ، از همان کمیت مقداری J استفاده می‌شود.

تعریف مرتبه یا order واکنش

در تمام واکنش‌های بنیادی و تعدادی از واکنش‌های کمپلکس رابطه سرعت با غلظت گونه‌های شیمیایی به ترتیب زیر است:

$$r = K[A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

α, β, \dots را مرتبه‌های جزئی (partial order) می‌نامند. جمع مرتبه‌های جزئی، مرتبه کلی یا به طور مختلف مرتبه واکنش نامیده می‌شود.

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

K، ثابت سرعت واکنش است. بعد سرعت بر اساس معادله (5-10)، مولی بر لیتر بر ثانیه خواهد بود.

$(\text{mol.lit}^{-1}.\text{S}^{-1})$ بنابراین بُعد یا دیمانسیون ثابت سرعت K عبارت است از: $(\text{mol.lit}^{-1})^{1-n} \text{S}^{-1}$ اگر واکنشی مرتبه صفر باشد بعد سرعت و ثابت سرعت یکسان خواهد شد.

چند مثال:

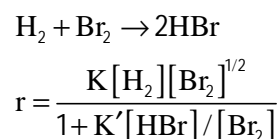
واکنش مرتبه یک:



واکنش مرتبه دو:



واکنشی که نمی‌توان برای آن مرتبه تعریف کرد:



عبارت‌های دیفرانسیلی و انتگرالی سرعت:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

معادله عبارت دیفرانسیلی سرعت است که به راحتی می‌توان آن را به شکل انتگرالی تبدیل کرد.

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -K_a \int_0^t dt$$

$$K_a \equiv aK$$

$$\text{Ln} \frac{[A]}{[A]_0} = -K_a t \quad [A] = [A]_0 e^{-K_a t}$$

اگر نمودار $\text{Ln}[A]$ بر حسب t (زمان) خطی باشد واکنش مرتبه یک بوده و شیب خط K_a را می‌دهد.

واکنش مرتبه 2 را می توان به دو صورت زیر نوشت:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[A]^2$$

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[A][B]$$

در مورد واکنش می توان شکل دیفرانسیلی را به صورت زیر به شکل انتگرالی نوشت:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int \frac{d[A]}{[A]^2} = -K_a \int_0^t dt \\ -\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right) = -K_a t \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = K_a t \end{array} \right.$$

در رابطه با واکنش (2) می توان چنین نوشت:

مطابق تعریف پیشرفت واکنش ξ :

$$\frac{1}{a}([A] - [A]_0) = \frac{1}{b}([B] - [B]_0)$$

$$\Rightarrow [B] = \frac{b}{a}([A] - [A]_0) + [B]_0$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -K[A][B] = -K[A] \left\{ \frac{b}{a}([A] - [A]_0) + [B]_0 \right\}$$

* $[A]_0, [B]_0$ اعداد ثابت هستند.

$$\frac{d[A]}{dt} = M[A]^2 + N[A]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M = -K \frac{b}{a} \\ N = -K([B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0) \end{array} \right.$$

پس از انتگرال گیری به عبارت نهایی زیر دست می یابیم:

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[A]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = Kt \quad (19-10)$$

واکنش مرتبه 3:

این واکنش‌ها به شکل $r = K[A]^3$ یا $r = K[A]^2[B]$ یا $r = K[A][B][B]$

می‌توانید باشند.

$$r = K[A]^3 = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -K_a [A]^3$$

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2K_a t$$

نیمه عمر واکنش $t_{1/2}$:

نیمه عمر برای واکنش‌هایی تعریف می‌شود که عبارت سرعت به شکل $r = K[A]^n$ باشد یعنی مرتبه n ولی نسبت به

یک جزء شیمیایی. نیمه عمر مدت زمانی است که طول می‌کشد تا مقدار A به نصف مقدار اولیه کاهش یابد.

محاسبه نیمه عمر واکنش‌هایی از مرتبه n

$A \rightarrow \text{Products}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^n$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -K \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = Kt$$

اگر $n=1$ باشد.

$$\frac{1}{[A]} \int d[A] = -Kt$$

$$\text{Ln} \frac{[A]}{[A]_0} = -Kt$$

$$\text{Ln} \frac{1}{2} = -Kt_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\text{Ln}2}{K}$$

نیمه عمر یک واکنش مرتبه اول مستقل از مقدارمان اولیه است و به ثابت سرعت بستگی دارد. ثابت سرعت نیز به دما، نوع حلال، pH و سایر شرایط فیزیک وابسته بوده و مستقل از غلظت است.
اگر $n \neq 1$ باشد:

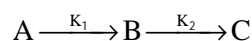
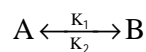
$$\frac{1}{(n-1)[A]_0^{n-1}}(2^{n-1}-1) = Kt_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K(n-1)[A]_0^{n-1}}(2^{n-1}-1)$$

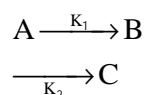
در واکنش‌های مرتبه n ($n \neq 1$)، نیمه عمر به مقدار اولیه A وابسته است.

اکثر واکنش‌های شیمیایی از نوع کمپلکس بوده و شامل چند مرحله واکنش بنیادی هستند از جمله این واکنش‌ها می‌توان به چند مورد اشاره کرد.

این واکنش را واکنش برگشت‌پذیر می‌نامند که شامل دو واکنش رفت و برگشت بنیادی است.

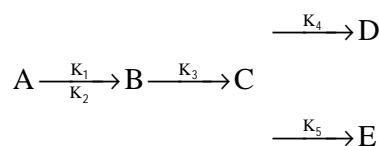


واکنش مقابل یک واکنش رقابتی نام دارد. دو محصول B و C



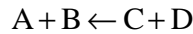
در رقابت هستند هر کدام ثابت سرعت بزرگتری دارد درصد بیشتری از محصول را تشکیل می‌دهد.

ممکن است واکنشی وجود داشته باشد که ترکیبی از موارد ذکر شده در بالا باشد. مثلاً:



اصل موازنه تفصیلی

اگر واکنش کمپلکس شامل چندین مرحله را در نظر بگیرید:



1- برطبق اصل موازنه تفصیلی اگر کل واکنش در تعادل باشد، تک تک مراحل که مکانیسم واکنش را تشکیل داده نیز با هم در تعادل هستند.

2- براساس این اصل مسیر واکنش رفت و برگشت یکسان است. D و C از همان مسیر اولیه به A و B می‌رسند. در واقع این اصل نتیجه اصل برگشت‌پذیری میکروسکوپی در ترمودینامیک است.

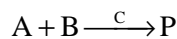
فرایندها از دیدگاه مولکولی یا میکروسکوپی برگشت‌پذیرند. برطبق اصل برگشت‌پذیری میکروسکوپی، احتمال فرایند رفت برابر احتمال فرآیند برگشت است که نتیجه آن رسیدن به تعادل خواهد بود.

براساس این اصل عبارت سرعت بسیاری از واکنش‌ها را می‌توان پیدا کرد.

کاتالیزورها

کاتالیزورها موادی هستند که بدون شرکت در واکنش به عنوان ماده اولیه یا محصول باعث تغییر در سرعت واکنش می‌شوند به عبارت دیگر کاتالیزورها مسیر انجام واکنش را به گونه‌ای تغییر می‌دهند که با سرعت بیش‌تری رخ می‌دهد یعنی کاتالیزورها مکانیزمی را برای انجام واکنش انتخاب می‌کنند که نسبت به مکانیزم واکنش در غیاب کاتالیزور دارای ثابت‌های سرعت متفاوتی است. اگر کاتالیزور با مواد واکنش‌دهنده هم فاز باشد، کاتالیزور همگن است و اگر فاز مواد واکنش‌دهنده و کاتالیزورها متفاوت باشد و واکنش در مرز بین دو فاز صورت گیرد کاتالیزور ناهمگن است.

کاتالیزورها قادر به تغییر ثابت تعادل واکنش نیستند و بنابراین اگر کاتالیزوری سرعت واکنش رفت را تغییر دهد باید به همان نسبت سرعت واکنش برگشت را نیز تغییر دهد.



می‌توان مکانیزمی به شکل زیر را در نظر گرفت:



سرعت واکنش عبارت است از:

$$r = K_2 [AC][B]$$

$$\frac{d[AC]}{dt} = K_1 [A][C] - K_{-1}[AC] - K_2 [AC][B] = 0$$

$$[AC] = \frac{K_1 [A][C]}{K_{-1} + K_2 [B]}$$

$$r = \frac{K_2 K_1 [A][C][C]}{K_{-1} + K_2 [B]}$$

تئوری لانگمور

لانگمور با در نظر گرفتن یک دسته فرضیات نظریه‌ای را در مورد فرایند جذب ارائه داد.

این دسته فرضیات عبارتند از:

1- جامد سطح یکنواختی دارد.

2- مولکول‌های جذب شده با یکدیگر برهم‌کنشی ندارند.

3- مولکول‌های جذب شده محل‌های مشخصی را اشغال می‌کنند.

4- جذب تنها در یک لایه اتفاق می‌افتد (این فرض باعث می‌شود که این تئوری مختص جذب شیمیایی شود).

5- در این نظریه عمل جذب سطحی در دمای ثابت مورد بررسی قرار گیرد.

6- مولکول‌های جذب شونده در فاز گازی هستند.

در این تئوری، کسری از سطح که توسط مولکول‌های جذب شونده اشغال شده است را با θ نشان می‌دهند. و بنابراین

$(1-\theta)$ بیانگر کسر اشغال نشده جاذب خواهد بود. در لحظه تعادل سرعت جذب شدن مولکول‌های جذب شونده بر سطح

جاذب با سرعت و جذب مولکول‌های جذب شده یکسان است.

برای سرعت جذب می‌توان عبارت زیر را نوشت:

$$r_a = K_a (1-\theta)p$$

r_a : سرعت جذب

P: فشار گاز

K_a : کمیت ثابت وابسته به دما

سرعت فرآیند وا جذب عبارت است از:

$$r_d = K_d \theta$$

r_d : سرعت وا جذب

K_d : ثابتی است وابسته به دما

در لحظه تعادل می توان تساوی زیر را برقرار کرد:

$$K_d \theta = K_a (1 - \theta) P$$

$$\theta = \frac{K_a P}{K_a P + K_d}$$

با تقسیم کردن صورت و مخرج کسر به K_d خواهیم داشت:

$$\theta = \frac{KP}{KP + 1}, \quad K = \frac{K_a}{K_d}$$

که این معادله هم دمای لانگمور داشت.

در فشارهای پایین که $KP \ll 1$:

$$\theta = KP$$

یعنی میزان جذب با فشار به صورت خطی در رابطه است و با افزایش فشار، میزان جذب افزایش می یابد. در فشارهای بالا

$KP \gg 1$ است. بنابراین:

$$\theta = 1$$

یعنی در فشار بالا جذب سطحی به طور کامل صورت گرفته و سطح کاملاً اشغال شده است.

سطح اشغال شده برای گاز $\theta_A = A$

سطح اشغال شده برای $\theta_B = B$

آن‌گاه می‌توان نوشت:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

در تئوری لانگموور می‌توان سطح اشغال شده توسط مولکول‌های جذب شونده را برحسب حجم گاز جذب شده نوشت.

V_m : حجم گازی که به صورت تک لایه مولکولی تمام سطح جاذب را پوشانده است.

V : حجم گازی که در مدت زمان t سطح جاذب را می‌پوشاند.

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1 - KP}$$

$$\frac{1}{V} = \left(\frac{1}{KV_m}\right) \frac{1}{P} + \frac{1}{V_m}$$

تئوری فروندلیش

اگر ماده جذب شونده در فاز گازی نباشد برای مطالعه فرآیند جذب سطحی باید از سایر تئوری‌های کمک گرفت. در

مورد ماده جذب شونده‌ای که در فاز محلول ایده‌آل باشد از معادله فروندلیش استفاده می‌شود:

$$y = ba^{\frac{1}{n}}$$

Y : مقدار گرم جذب شونده به ازای یک گرم جاذب

C : غلظت جذب شونده برحسب $g.lig^{-1}$

n, b : مقادیر ثابتی که به نوع ماده جاذب و جذب شونده وابسته‌اند.

شکل لگاریتمی معادله عبارت است از:

$$\log y = \log b + \frac{1}{n} \log C$$