

**کاربرد شیمی فیزیک**

شیمی فیزیک استفاده سریع از نظریه ها و معادله ها در حل مسائل را فراهم می کند. از این علم در رشته های گوناگون مانند: مهندسی شیمی، بیوشیمی فیزیک و زیست شناسی مولکولی استفاده می شود. در شیمی فیزیک معمولا خواص فیزیکی یک سیستم شیمیایی و اثرات خواص فیزیکی و شیمیایی بر یکدیگر مورد مطالعه قرار می گیرد. این خواص ممکن است بطور مستقیم مورد مطالعه قرار گیرند و در غالب نظریه ها و معادله ها مورد استفاده قرار بگیرند یا با مطالعه خواص میکروسکوپی نظریه و معادله ای به دست آمده و از آن استفاده شود. به بیان دیگر می توان از تفسیر کمی دنیای ماکروسکوپی و مشهود، بر پایه داده های اتمی و مولکولی به نتایج مطلوب رسید.

**ترمودینامیک شیمیایی**

ترمودینامیک رابطه بین کارو انرژی را مشخص می کند. یکی از هدف های ترمودینامیک محاسبه کار در ماشینهای حرارتی مانند یخچال است. علاوه بر این یک روش قوی برای مطالعه پدیده های شیمیایی، روش ترمودینامیک است. این علم ما را برای پیش بینی رفتار های سیستم که قابل اندازه گیری نیست یاری می دهد. مطالعه ترمودینامیکی یک سیستم شیمیایی مشخص می کند که یک واکنش شیمیایی بطور خود به خود انجام پذیر است یا نه و در صورتی که واکنش انجام پذیر بود می توان ثابت تعادل شیمیایی آن را بطور کمی محاسبه نمود. ابتدا برخی از مفاهیم، مطالب مهم و همچنین قوانین ترمودینامیک که در درس ترمودینامیک به آن پرداخته شده است، را یادآوری می کنیم.

سیستم(سامانه): قسمتی از جهان است که مورد مطالعه قرار می گیرد و توسط مرزی از جهان جدا می شود. معمولا به مجموع سیستم و محیط اطراف آن جهان می گویند.

یک سیستم می تواند همگن، (کلیه خواص سیستم یکنواخت « تک فاز ») یا ناهمگن باشد.

سیستم منزوی: سیستمی است که مرز آن مانع هر نوع بر همکنش سیستم با محیط می شود.

اگر ماده بتواند از مرز سیستم عبور کند، سیستم باز نامیده می شود، در غیر این صورت سیستم بسته است.

اگر مرز مانع عبور جریان گرما شود، هر فرایندی که در سیستم صورت گیرد **آدیاباتیک** نامیده می شود، و این مرز را دیوار آدیاباتیک می نامند.

**خواص ترمودینامیکی مقداری:** خواصی هستند که به مقدار ماده بستگی دارند و با تغییر مقدار ماده تغییر می کنند. اگر یک خاصیت مقداری را بر جرم یا تعداد مول های ماده تقسیم کنیم کمیت به دست آمده شدتی خواهد بود. خواص شدتی به مقدار ماده بستگی ندارند. مانند دما و فشار

**توابع حالت:** توابعی هستند که به حالت آغازی و پایانی سیستم بستگی دارند. توابعی که به مسیر تغییرات سیستم وابسته باشد را توابع مسیر می گویند.

**قانون علمی:** قانون علمی یک پدیده را بیان می کند. قوانین علمی به طور تجربی از پدیده های موجود در جهان نتیجه می شوند. قوانین ترمودینامیک نیز به صورت تجربی بدست آمده اند و با تغییر تئوری های اتمی و مولکولی تغییر نمی کنند.

ترمودینامیک مبحثی کاملا منطقی و شیوا است. چکیده قوانین اساسی این علم به صورت چند حکم معرفی می گردد و این احکام مجموعه تجربیات ما درباره انرژی و تحولات طبیعی آن را بیان می کند. نتایج این احکام می تواند تقریبا در همه زمینه های علم شیمی مورد استفاده قرار گیرد.

**قانون صفرم ترمودینامیک**

اگر دو سیستم با هم در تماس باشند، ممکن است تغییراتی در خواص هر دو رخ دهد. سرانجام حالتی بوجود می آید که دیگر تغییر بیشتری روی نمی دهد چنین حالتی تعادل گرمایی نام دارد. حال سه سیستم را مورد بررسی قرار می دهیم. اگر سیستم  $A$  با سیستم  $B$  و همچنین سیستم  $B$  با سیستم  $C$  در تعادل گرمایی باشند، آنگاه سیستم  $A$  با سیستم  $C$  در تعادل گرمایی خواهند بود.

**قانون اول ترمودینامیک**

کار انبساطی (فشار - حجم): هنگامی که یک مول گاز توسط فشار خارجی  $P_{ext}$  از حجم  $V_1$  به حجم  $V_2$  متراکم شود، کار انبساطی بر روی گاز عبارت است از

$$w = -P_{ext}(V_2 - V_1) = -P\Delta V \quad (1-1)$$

انرژی درونی سیستم: به مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل ذرات یک سیستم انرژی درونی سیستم می گویند. جهان شامل یک سیستم، منبع گرمایی و منبع مکانیکی است. اگر یک تحول در سیستم مورد مطالعه روی دهد و سیستم از حالت (۱) به حالت (۲) برود، قانون اول ترمودینامیک بصورت زیر بیان می شود.

$$dE = dq + dw \quad \text{یا} \quad \Delta E_{1 \rightarrow 2} = \Delta E = q + w \quad (1-2)$$

اگر در سیستم فشار ثابت باشد و هیچ کار بجز کار انبساطی انجام نگیرد، رابطه فوق به صورت زیر باز نویسی می شود.

$$q = \Delta E + P\Delta V \quad \text{یا} \quad \Delta E = q - P\Delta V \quad (1-3)$$

**آنتالپی  $H$** : به گرمای واکنش در فشار ثابت آنتالپی یا محتوای انرژی می گویند و از رابطه فوق تغییرات آنتالپی به صورت زیر بیان می شود.

$$q_p = \Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (1-4)$$

**قانون دوم ترمودینامیک**

موتورهای گرمایی کارنو در یک فرایند چرخه ای گرما را به کار تبدیل می کند و موتور یخچال نیز می تواند به وسیله جریان معکوس چرخه کارنو عمل سرد سازی را انجام دهد.

قانون دوم ترمودینامیک به صورتهای مختلف بیان می شود. همه بیانیه های قانون دوم بر عدم دسترسی به برخی موتورهای که به وسیله فرایند چرخه ای کار می کنند تاکید می کنند و همچنین مستقل از قانون اول هستند.

**بیان کلوین:** گرفتن گرما از یک منبع (گرم) و تبدیل آن به کار غیر ممکن است مگر این که بطور همزمان مقداری گرما از منبع گرم به منبع سرد منتقل شود.

**بیان کلازیوس:** نمی توان گرما را از یک منبع سرد به یک منبع گرم انتقال داد، مگر آنکه همزمان با آن مقداری کار به گرما تبدیل شود.

کلازیوس در سال ۱۸۵۴ آنتروپی را با رابطه زیر تعریف کرد:

$$dS = \frac{dq_{res}}{T} \quad (1-5)$$

که در آن  $dq_{res}$  گرمایی است که به وسیله سیستم در یک فرایند برگشت پذیر به طور بی نهایت جزئی در دمای  $T$  جذب می شود.

بیان دیگر قانون دوم ترمودینامیک در دو حکم به صورت زیر بیان می شود.

$$\oint \frac{dq}{dT} = \diamond \quad \text{یا} \quad \Delta S_{univ} = \diamond \quad (1)$$

(۲) در تحول برگشت ناپذیر (خارج از تعادل و خود به خودی) آنتروپی جهان آن تحول افزایش می یابد.

$$\oint \frac{dq}{dT} > \diamond \quad \Delta S_{univ} > \diamond \quad \text{د}$$

دو حکم فوق در نامساوی  $\oint \frac{dq}{dT} \geq \diamond$  که به نامساوی کلازیوس نیز معروف است خلاصه می شود. با استفاده از این دو حکم می توان تغییرات آنتروپی یک سیستم را محاسبه یا برآورد کرد.

### قانون سوم ترمودینامیک

در سالهای اول قرن بیستم ریچاردس و نرنست به طور مستقل تغییرات آنتروپی واکنش های شیمیایی را مطالعه کردن و متوجه شدند که تغییر آنتروپی با کاهش دما به صفر میل می کند. این مشاهدات نرنست را به این نتیجه رساند که با میل کردن دما به صفر کلون تغییرات آنتروپی همه واکنش ها به سمت صفر میل می کند.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (1-6)$$

در سال ۱۹۱۳ ماکس پلانک قانون سوم ترمودینامیک را به صورت زیر بیان کرد. آنتروپی هر عنصر یا ماده خالص در یک شکل بلورین کامل در صفر مطلق برابر صفر است. با استفاده بیان قانون دوم توسط کلازیوس می توان به این نتیجه دست یافت که کاهش دمای یک سیستم به صفر کلون در تعداد مراحل محدودی امکان پذیر نیست. این نتیجه که صفر مطلق غیر قابل دسترس است را می توان از قانون سوم ترمودینامیک استنباط کرد.

### انرژی آزاد گیبس و تابع هلمهولتز

تا اینجا آموختیم که تغییرات آنتروپی و محیط حرارتی می تواند نشان دهد که یک تحول می تواند خود به خودی یا غیر خود به خودی باشد. در این جا توابع انرژی معرفی می کنیم که به تنهایی جهت یک واکنش را معین می سازد. اگر یک تحول در فشار و دمای ثابت انجام شود و سیستم کاری جز کار انبساطی انجام ندهد، گرمای که سیستم از محیط می گیرد ( $q$ )، برابر  $\Delta H$  و تغییر در آنتروپی منبع گرمایی (محیط) برابر  $-\Delta H/T$  می باشد. و آنتروپی سیستم نیز  $\Delta S$  خواهد بود. در نتیجه آنتروپی جهان از رابطه زیر به دست می آید.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{therm} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \quad (1-7)$$

اگر رابطه فوق را در  $(-T)$  ضرب کنیم تابع  $\Delta G$  به دست می آید.

$$\Delta G = -T\Delta S_{univ} = \Delta H - T\Delta S \quad (1-8)$$

تابع  $G = H - TS$  یک تابع خیلی مفید است که به آن انرژی آزاد یا انرژی آزاد گیبس می گویند. و با استفاده از آن می توان خود به خودی بودن واکنش را پیش بینی کرد. اگر  $\Delta G < 0$  باشد واکنش به صورتی که نوشته شده خود به خودی است، اگر  $\Delta G > 0$ ، عکس واکنش می تواند پیش رود و اگر  $\Delta G = 0$  باشد، واکنش در حال تعادل است.

حال اگر یک تحول در حجم و دمای ثابت انجام شود و سیستم کاری جز کار انبساطی انجام ندهد، گرمای که سیستم از محیط می گیرد ( $q$ )، برابر  $\Delta E$  و تغییر در آنتروپی منبع گرمایی (محیط) برابر  $-\Delta E/T$  می باشد. و آنتروپی سیستم نیز  $\Delta S$  خواهد بود. در نتیجه آنتروپی جهان از رابطه زیر به دست می آید.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{therm} = \Delta S - \frac{\Delta E}{T} \quad (1-9)$$

اگر رابطه فوق را در  $(-T)$  ضرب کنیم تابع  $\Delta A$  به دست می آید.

$$\Delta A = -T\Delta S_{univ} = \Delta E - T\Delta S \quad (1-10)$$

تابع  $A = E - TS$  یک تابع مفید دیگر است که به آن تابع انرژی هلمهولتز می گویند و مانند انرژی آزاد گیبس کاربرد دارد.

#### مشتقات ترمودینامیکی سیستم های بسته

برای هر فرایند در سیستم بسته، با ترکیب ثابت که فقط قادر به انجام کار فشار حجم می باشد، با تلفیق قانون اول (رابطه ۱-۲) و قانون دوم ترمودینامیک (رابطه ۱-۵) خواهیم داشت.

$$dE = TdS - PdV \quad (1-11)$$

متغیرهای آنتروپی و حجم را متغیرهای طبیعی تابع انرژی درونی سیستم می گویند.

معادله (۱-۱۱) را می توان برای توابع ترمودینامیکی دیگر نیز به صورت های زیر بیان کرد.

$$H = E + PV \Rightarrow dH = TdS - PdV + PdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (1-12)$$

متغیرهای آنتروپی و فشار را متغیرهای طبیعی تابع آنتالپی سیستم می گویند.

$$G = H - TS \Rightarrow dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT \quad (1-13)$$

متغیرهای دما و فشار متغیرهای طبیعی تابع انرژی آزاد گیبس هستند.

$$A = E - TS \Rightarrow dA = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (1-14)$$

متغیرهای دما و حجم متغیرهای طبیعی تابع انرژی هلمهولتز هستند.

روابط ۱۱ تا ۱۴-۱ هشت خاصیت ترمودینامیکی برای یک تغییر بی نهایت جزئی را به یکدیگر مربوط می سازند. با توجه به اینکه انرژی درونی  $E$  یک تابع حالت است. می توانیم آن را به صورت تابعی از  $S$  و  $V$  بیان کنیم و دیفرانسیل آن کامل است و به صورت رابطه زیر نمایش داده می شود.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \quad (1-15)$$

از مقایسه معادلات ۱-۱۱ و ۱-۱۵ می توان نتیجه گرفت که:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P \quad (1-17) \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad (1-16)$$

توابع  $H$  و  $G$  و  $A$  نیز تابع حالت هستند و می توان هر یک را به صورت تابعی از متغیرهای طبیعی آن نوشت و سایر مشتقات ترمودینامیکی را بصورت زیر بدست آورد. (تمرین)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (1-19) \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad (1-18)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1-21) \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1-20)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (1-23) \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (1-22)$$

برای نشان دادن سودمند بودن مشتقات بالا معادلات (۲۰-۱ و ۲۱-۱) را مورد توجه قرار می‌دهیم. از آنجا که حجم سیستم همواره مثبت است، با افزایش فشار در دمای ثابت، انرژی آزاد گیبس افزایش می‌یابد و با توجه به اینکه آنتروپی سیستم همواره مثبت است، با افزایش دما در فشار ثابت، انرژی آزاد گیبس کاهش می‌یابد.

### آزمایش کامل بودن یک دیفرانسیل

اگر  $z$  تابعی از دو متغیر  $(x, y)$  باشد. دیفرانسیل این تابع یعنی  $dz$  به صورت زیر خواهد بود.

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (1-24)$$

در صورتی  $dz$  دیفرانسیل کامل خواهد بود که مشتقات دوم تابع  $z$  نسبت به دو متغیر  $(x, y)$  برابر باشد. به عبارت دیگر اگر  $dz$  دیفرانسیل کامل باشد می‌توان نوشت:

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y \quad (1-25)$$

### روابط ماکسول برای توابع ترمودینامیکی

با توجه به اینکه توابع ترمودینامیکی  $E$ ،  $H$ ،  $G$  و  $A$  تابع حالت هستند، دیفرانسیل این توابع  $dE$ ،  $dH$ ،  $dG$  و  $dA$  در روابط (۱-۱۱)، (۱-۱۲)، (۱-۱۳) و (۱-۱۴) کامل می‌باشند و مشتقات دوم آنها برابر است. برای مثال برای  $dH$  می‌توان نوشت:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S\right]_P \quad (1-26)$$

حال با توجه به روابط (۱-۱۸) و (۱-۱۹) می‌توان رابطه فوق را به صورت زیر نوشت:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (1-27)$$

برای توابع  $dE$ ،  $dG$  و  $dA$  نیز می‌توان روابط ماکسول را مانند  $dH$  به ترتیب زیر نوشت.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (1-28)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1-30) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1-29)$$

### بستگی انرژی آزاد گیبس یک سیستم بسته با دما

با جایگزین کردن  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$  در رابطه  $G = H - TS$  یک رابطه بسیار مفید برای حذف  $S$  از رابطه  $G = H - TS$  به دست می‌آید.

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (1-31)$$

با توجه به اینکه این معادله شامل انرژی گیبس و مشتق آن نسبت به دما است، اگر آن را به گونه ای تغییر دهیم که فقط مشتق دما ظاهر شود، مناسب تر است. این عمل را می‌توان با گرفتن مشتق اول  $G/T$  نسبت به دما در فشار ثابت انجام داد.

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} \quad (1-32)$$

با جایگزین کردن  $G$  از معادله (۱-۳۱) در رابطه فوق خواهیم داشت:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (1-33)$$

چون  $\frac{\partial(\frac{1}{T})}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}$  است، رابطه فوق به صورت زیر باز نویسی می شود.

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P \frac{\partial T}{\partial(\frac{1}{T})} = \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(\frac{1}{T})}\right]_P = H \quad (1-33)$$

این معادله را برحسب  $\Delta G$  و  $\Delta H$  نیز می توان نوشت:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(\frac{1}{T})}\right]_P = \Delta H \quad (1-35)$$

می توان  $\Delta H$  یک واکنش را از شیب نمودار  $\Delta G/T$  برحسب  $1/T$  به دست آورد. با توجه به اینکه  $\Delta H$  با دما تغییر می کند، شیب نمودار در دمای معینی اندازه گیری می شود. رابطه (۱-۳۵) را معادله گیبس - هلمهولتز می نامند و در صورتی که مقادیر  $\Delta G$  و  $\Delta H$  در یک دما معلوم باشد برای محاسبه  $\Delta G$  در دماهای دیگر به کار برده می شود.

#### بستگی انرژی آزاد گیبس یک سیستم بسته با فشار

اگر  $G$  در یک فشار مشخص باشد و حجم در دمای ثابت را بتوان به صورت تابعی از فشار نوشت، می توان مقدار  $G$  در فشار دیگر را از انتگرال گیری معادله (۱-۲۰) به دست آورد.

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (1-36)$$

$$G_2 = G_1 + \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (1-37)$$

حال اگر حجم به فشار بستگی نداشته باشد ( برای مایع و جامد) خواهیم داشت :

$$G_2 = G_1 + V(P_2 - P_1) \quad (1-38)$$

و برای یک گاز کامل انرژی آزاد گیبس به صورت زیر بدست می آید.

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1-39)$$

#### بستگی انرژی آزاد هلمهولتز یک سیستم بسته با دما

بستگی انرژی آزاد هلمهولتز یک سیستم بسته با دما را می توان مانند انرژی گیبس به صورت زیر به دست آورد. (تمرین)

$$\left[\frac{\partial(\Delta A/T)}{\partial(\frac{1}{T})}\right]_V = \Delta E \quad (1-40)$$

## بستگی انرژی آزاد هلمهولتزیک سیستم بسته با حجم

اگر  $A$  در یک حجم مشخص باشد و فشار در دمای ثابت را بتوان به صورت تابعی از حجم نوشت، می توان مقدار  $A$  در حجم دیگر را از انتگرال گیری معادله (۱-۲۳) به دست آورد.

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (1-41)$$

$$A_2 = A_1 - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (1-42)$$

حال اگر فشار به حجم بستگی نداشته باشد خواهیم داشت :

$$A_2 = A_1 - P(V_2 - V_1) \quad (1-42)$$

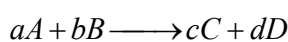
و برای یک گاز کامل انرژی آزاد هلمهولتز به صورت زیر بدست می آید.

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-44)$$

## تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش

انرژی آزاد گیبس نه تنها برای تعیین جهت واکنش کاربرد دارد بلکه حالت تعادلی که واکنش سیستم به سوی آن پیش می رود را مشخص می کند.

واکنشی را در نظر بگیرید که شامل چهار گاز  $D, C, B, A$  باشد و همگی در دمای  $T$  می باشند. فعلا فرض می شود هر چهار گاز رفتار ایده آل داشته باشند. این گازها در واکنش زیر شرکت می کنند.



چون در جریان واکنش، تعداد مول های ترکیبات مختلف تغییر می کند، بنابراین انرژی آزاد کل نیز تغییر خواهد کرد. چنانچه درجه پیشرفت واکنش را با  $\xi$  نمایش دهیم، این شاخص در آغاز واکنش صفر خواهد بود و زمانی که همه واکنش دهنده ها به فراورده تبدیل شود،  $\xi = 1$  خواهد بود.

تعداد مول های ترکیبات حاضر در هر مرحله از واکنش، توسط روابط زیر به درجه پیشرفت واکنش مربوط است.

$$n_A = (1 - \xi)a \quad n_B = (1 - \xi)b \quad n_C = \xi c \quad n_D = \xi d \quad (1-45)$$

در هر درجه ای از پیشرفت واکنش، فشارهای جزئی گازهای  $D, C, B, A$  به ترتیب  $P_D, P_C, P_B, P_A$  خواهد بود. اگر در رابطه (۱-۳۹) فشار اولیه یک اتمسفر (فشار استاندارد) در نظر گرفته شود و انتگرال گیری انجام شود انرژی آزاد مولی هر گاز توسط روابطی نظیر رابطه زیر به دست می آید.

$$G_A = G_A^\circ + RT \ln P_A \quad (1-46)$$

میزان تغییر  $G$  با  $\xi$  در هر مقدار  $\xi$  توسط رابطه زیر به دست می آید.

$$\frac{dG}{d\xi} = G_A \frac{dn_A}{d\xi} + G_B \frac{dn_B}{d\xi} + G_C \frac{dn_C}{d\xi} + G_D \frac{dn_D}{d\xi} \quad (1-47)$$

مشتقات فوق را از روابط (۱-۳۸) به صورت زیر به دست می آید.

$$\frac{dn_A}{d\xi} = -a \quad \frac{dn_B}{d\xi} = -b \quad \frac{dn_C}{d\xi} = c \quad \frac{dn_D}{d\xi} = d$$

با استفاده از مشتق های فوق و روابطی مشابه رابطه (۱-۳۹) برای هر جزء، تغییر  $G$  نسبت به  $\xi$  خواهد شد:

$$\frac{dG}{d\xi} = cG_C^\circ + dG_D^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (1-48)$$

در حالت تعادل  $dG/d\xi = 0$  و فشارهای گازها فشار تعادلی می باشند. در این حالت خواهیم داشت :

$$\Delta G^\circ = cG_C^\circ + dG_d^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ = -RT \ln \left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{equil}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{equil} = -RT \ln K_P \quad (1-49)$$

این معادله یکی از مهمترین نتایج ترمودینامیک است. به کمک این معادله، ثابت تعادل واکنش به یک کمیت ترموشیمیایی مربوط شده است. اگر  $\Delta G^\circ$  دارای قدر مطلق بزرگ و منفی باشد انتظار یک واکنش خود به خودی را می توان داشت.

### فوگاسیته گاز و ضریب فوگاسیته

انرژی آزاد گیبس برای گازهای کامل از معادله (۱-۴۲) به دست می آید اما برای گازهای حقیقی وارد کردن ضرایب (معادله ویرال و معادله وان دروالس) معادلات را پیچیده تر می کند. به هر حال، لوویس تشخیص داد که در نظر گرفتن یک شکل یکسانی برای گاز حقیقی مناسب تر است. او این عمل را با تعریف فوگاسیته  $f$  انجام داد.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{f}{P} \right) = 1 \quad (1-50)$$

فوگاسیته دارای واحدهای فشار است و می توان آن را به عنوان یک نوع فشار تصحیح شده در نظر گرفت. وقتی فشار به سمت صفر میل می کند، رفتار گاز به ایده آل نزدیک شده و فوگاسیته به فشار تبدیل می شود. با توجه به مطالب فوق می توان نتیجه گرفت که ضریبی لازم است تا غیر ایده آل بودن گاز را نشان دهد. نسبت فوگاسیته به فشار گاز ضریب فوگاسیته  $\gamma = f/P$  نامیده می شود. اگر نیروهای جاذبه بین مولکولی بیشتر شود فوگاسیته از فشار کمتر شده و  $\gamma < 1$  خواهد بود و اگر نیروهای دافعه بین مولکولی بیشتر شود فوگاسیته از فشار بیشتر شده و  $\gamma > 1$  خواهد بود. حال انرژی آزاد گیبس برای گاز حقیقی را به صورت زیر می نویسیم. اگر در روابط ترمودینامیکی به جای فشار از فوگاسیته استفاده شود این روابط را می توان برای گازهای حقیقی نیز به کار برد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} \right) = -RT \ln K_{th} \quad (1-51)$$

$K_{th}$  یک ثابت تعادل است که از نظر ترمودینامیکی ارزش زیادی دارد و از رابطه زیر به دست می آید.

$$K_{th} = K_\gamma K_P = \left( \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \right) \left( \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right) \quad (1-52)$$

### پتانسیل شیمیایی و کاربرد آن

تا اینجا انرژی آزاد گیبس در سیستم های بسته مورد بررسی قرار گرفت. اکنون به سیستم های (باز) که در آن واکنش انجام می شود توجه خواهیم کرد. سیستم باز سیستمی است که می تواند با محیط تبادل ماده داشته باشد. در اینجا سیستم های باز همگن (تک فاز) را مورد بررسی قرار می دهیم زیرا ساده تر از سیستم های چند فاز است. اگر سیستم همگن دارای  $N$  ماده مختلف باشد، انرژی آزاد گیبس آن را می توان به صورت تابعی از  $n_1, n_2, \dots, n_n, P, T$  نوشت. که در آن  $n_i$  تعداد مول های ماده  $i$  در سیستم است.



$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad n_i \neq n_j \quad (1-53)$$

با جایگزین کردن مشتقات اول و دوم در معادله فوق با استفاده از روابط (۲۰ و ۲۱-۱) معادله زیر به دست می آید.

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1-54)$$

که در آن  $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$  پتانسیل شیمیایی جزء  $i$ ام نامیده می شود. پتانسیل شیمیایی یک جزء از یک

سیستم در مخلوط همگن برابر با سرعت تغییر انرژی آزاد گیبس نسبت به مقدار آن ماده در سیستم است.

پتانسیل شیمیایی در توابع  $A, H, E$  به وسیله روابط زیر نیز داده می شود.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} \quad (1-55)$$

از پتانسیل شیمیایی می توان برای محاسبه انرژی گیبس سیستم های باز (مخلوط های گازی و محلول ها) استفاده کرد.

با توجه به اینکه انرژی آزاد گیبس جمع پذیر است  $G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$  ، با محاسبه پتانسیل شیمیایی تک تک اجزا

می توان آن را محاسبه کرد. معادله پتانسیل شیمیایی جزء  $i$  در یک مخلوط ایده آل به صورت زیر است.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln\left(\frac{y_i P}{P^\circ}\right) \quad (1-56)$$

که در آن  $\mu_i^\circ$  پتانسیل شیمیایی استاندارد ماده خالص،  $P$  فشار کل سیستم،  $P^\circ$  فشار استاندارد و  $y_i$  کسر مولی جزء  $i$  است.

#### اثر دما بر ثابت تعادل

با جایگزین کردن  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  در معادله (۳۵-۱) خواهیم داشت.

$$\left[\frac{\partial \ln K}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right]_P = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (1-57)$$

$$\left[\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right]_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1-58) \text{ یا}$$

بنابراین ثابت تعادل یک واکنش گرماگیر با افزایش دما افزایش می یابد و برای یک واکنش گرمازا ثابت تعادل با افزایش دما کاهش می یابد.

اگر  $\Delta H^\circ$  یک واکنش به دما بستگی نداشته باشد، با انتگرال گیری از معادله فوق از دمای  $T_1$  تا دمای  $T_2$  داریم.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (1-59)$$

تابعیت دمایی ثابت تعادل به وسیله معادله زیر نیز داده می شود.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1-60)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1-61) \text{ یا}$$

بر این اساس نمودار  $\ln K$  نسبت به  $\frac{1}{T}$  در گستره دمایی که  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  واکنش ثابت اند خطی است.

## تمرین

۱- مخلوطی از یک ماده شیمیایی را در محفظه‌ای با حجم ثابت در ظرف آبی با فشار یک اتمسفر قرار می‌دهیم. وقتی این مخلوط در آب منفجر می‌شود.  $250 \text{ K}$  حرارت به آب منتقل می‌کند. اگر با یک میله آب را با توان  $0.8 \text{ W}$  در زمان ده دقیقه هم بزیم و حرارت انتقال یافته از آب به خارج نیز  $10 \text{ kJ}$  باشد، ازدیاد انرژی داخلی آب چقدر است؟

۲- یک مول گاز در دمای ثابت صفر درجه سانتیگراد از فشار  $10$  اتمسفر به فشار  $0.4$  اتمسفر منبسط می‌شود. در هر یک از حالت‌های زیر مقدار کار مکانیکی، تغییر انرژی درونی گاز و مقدار گرمایی که توسط گاز جذب می‌شود. را حساب کنید؟  
الف) در برابر فشار خارجی  $0.4$  اتمسفر

ب) به صورت برگشت پذیر

۳- در یک واکنش شیمیایی یک مخلوط گازی در دمای  $500$  درجه سانتیگراد تعداد مول‌های گاز ایده‌آل به اندازه  $0.347$  مول کاهش می‌یابد. اگر تغییر انرژی داخلی مخلوط گازی طی واکنش  $\Delta E = -23/8 \text{ kJ}$  باشد. تغییر آنتالپی مخلوط گازی را حساب کنید

۴- چگالی یخ و آب در دمای صفر درجه به ترتیب  $0.9168 \text{ gr/ml}$  و  $0.9998 \text{ gr/ml}$  است. اختلاف بین  $\Delta H$  و  $\Delta E$  در عمل ذوب یک مول یخ تحت فشار یک اتمسفر را حساب کنید.

ب) چگالی آب و بخار آب در دمای  $100$  درجه سانتیگراد و فشار  $1$  اتمسفر به ترتیب  $0.9584 \text{ gr/ml}$  و  $0.000596$  می‌باشد. اختلاف  $\Delta H$  و  $\Delta E$  را برای تبخیر یک مول آب حساب کنید.

۵- یک کیلو ژول گرما از جسمی در  $100$  درجه سانتیگراد به جسمی دیگر در صفر درجه سانتیگراد جریان می‌یابد. مجموع کل آنتروپی در تمام اجزای دخیل را حساب کنید.

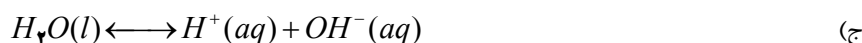
فرض کنیم که دو جسم آن قدر بزرگ‌اند که تغییر دمای آن قابل چشم پوشی است.

۶- یک منبع گرمایی به سیستمی که دمای آن به اندازه  $\Delta T$  کمتر از دمای منبع می‌باشد انرژی گرمایی می‌دهد. میزان برگشت ناپذیر این جریان گرما را در دو حالت زیر مقایسه کنید؟

الف)  $\Delta T = 1^\circ \text{C}$  و دمای سیستم  $25$  درجه سانتیگراد

ب)  $\Delta T = 0.1^\circ \text{C}$  و دمای سیستم  $25$  درجه سانتیگراد مقدار جا به جایی گرما را یک کیلوژول در نظر گرفته و  $\Delta S$  برای سیستم برگشت پذیر صفر است.

۷- آنتروپی واکنش‌های زیر را در دماهای  $298$  و  $1000$  و  $3000$  کلوین محاسبه کنید.



$O_2(g)$	$H_2O(l)$	$H(g)$	$OH^-(aq)$	$H^+(aq)$	$H_2(g)$	گونه شیمیایی
$205/03$	$69/94$	$114/61$	$-10/54$	$0$	$130/59$	$S^\circ (kj.mol^{-1}.K^{-1})$

۸- جیوه اکسید مطابق واکنش  $2HgO(s) \rightleftharpoons 2Hg(g) + O_2(g)$  تفکیک می‌شود ثابت تعادل در

$420^\circ C$  برابر  $2 \times 10^{13}$  و در  $450^\circ C$  برابر  $1.4 \times 10^{-14}$  است. آنتالپی تفکیک مولی  $HgO$  را محاسبه کنید

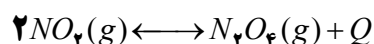
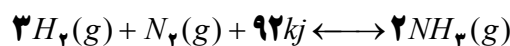
۹- برا واکنش  $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$  در  $400^\circ C$  درجه سانتی گراد ثابت تعادل  $1/6 \times 10^{-4}$  است،  $\Delta G^\circ$  را محاسبه کنید.

۱۰- ثابت تعادل واکنش  $NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$  تحت فشار  $1 \text{ atm}$  در چند دما به صورت زیر است.

بر اساس این داده ها مقدار گرمای واکنش را محاسبه کنید؟

$T(K)$	۴۷۵	۵۵۲	۷۶۷	۹۰۳
$K$	$8/2 \times 10^{-3}$	۰/۰۳۸	۰/۳۵۹	۶۹/۶

۱۱- هر یک از واکنش‌های زیر در چه شرایطی خودبخودی است؟ توضیح دهید.



۱۲- مقادیر ثابت تعادل برای واکنش  $2Br_2(g) \rightleftharpoons 4Br(g)$  به صورت زیر است.  $\Delta H^\circ$  این واکنش را حساب کنید.

$T(K)$	۱۲۲۳	۱۲۷۳
$K_p$	۰/۰۰۳۲۸	۰/۰۰۷۱

۱۳- نشان دهید که برای سیستم بسته :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad \text{ب-} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad \text{الف-}$$

۱۴- برای واکنش گازی  $A \rightarrow B$  تغییرات  $G$  نسبت به  $K$  را به دست آورید و با استفاده از آن  $\Delta G^\circ$  را به دست آورید.

۱۵- برای واکنش  $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$  تغییرات انرژی آزاد گیبس نسبت به پیشرفت واکنش را

به دست آورده و توسط آن رابطه  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$  را ثابت کنید.

۱۶- با استفاده از داده‌های جدول زیر  $K_p$  برای واکنش  $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$  در  $298K$  چقدر است؟

	$HI(g)$	$H_2(g)$	$I_2(g)$
$\Delta G_f^\circ \quad (kJ.mol^{-1})$	۱/۳	۰/۰	۱۹/۳۷

$$17- \text{ با توجه به تابع انرژی درونی و روابط ماکسول نشان دهید که: } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

## تبادل فازها

## درجات آزادی و قانون فاز

فاز قسمتی از سیستم است که از نظر فیزیکی و شیمیایی یکنواخت باشد و توسط مرزی از سایر قسمت های همگن سیستم جدا می شود. بررسی تعادل های فاز را با ساده ترین سیستم ها، یعنی سیستم های که دارای یک جسم خالص باشند آغاز می کنیم. اما قبل از آن درجات آزادی و قانون فاز ها را توضیح می دهیم.

اگر  $S$  جسم،  $r$  عبارت ثابت تعادل مستقل و  $m$  رابطه بین غلظت ها به دلیل شرایط آغازی وجود داشته باشد، تعداد اجزای  $C$  از رابطه زیر به دست می آید.

$$C = S - r - m \quad (2-1)$$

تعداد درجات آزادی  $F$  سیستم کوچکترین تعداد متغیرهای مستقل است که برای توصیف کامل حالت سیستم باید مشخص گردد. این متغیرها می توانند فشار، دما و غلظت های اجزای سازنده در فازهای مختلف سیستم باشند. مثلا برای ماده خالص تنها دو متغیر از  $V, T, P$  لازم است و متغیر سوم را می توان از معادله حالت محاسبه کرد. در نتیجه درجه آزادی برابر ۲ است.

حال سیستمی که دارای  $p$  فاز در حال تعادل است را در نظر می گیریم. برای هر فاز  $i$   $\sum x_i = 1$  است که  $x_i$  کسر مولی جزء  $i$  را نشان می دهد. بنابراین تعداد کل کسرهای مولی (غلظت ها) برای هر فاز  $P$  برابر  $(C-1)$  خواهد بود. عموما دو متغیر دما و فشار نیز باید در نظر گرفته شود. در نتیجه :

$$p(C-1) + 2 = \text{تعداد متغیرها} \quad (2-2)$$

پتانسیل شیمیایی در حالت تعادل برای هر جزء در هر فاز یکسان است. بنابر این هر جزء سازنده  $(p-1)$  رابطه تعادلی از نوع  $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$  وجود دارد. بنابراین :

$$c(p-1) = \text{تعداد معادلات مستقل} \quad (2-3)$$

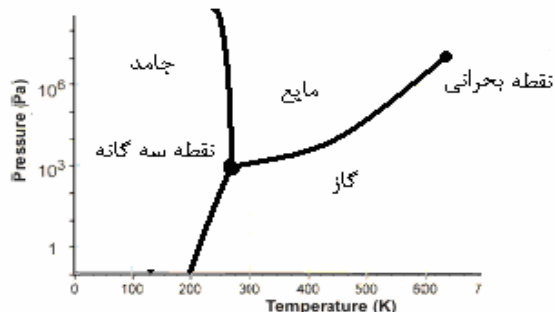
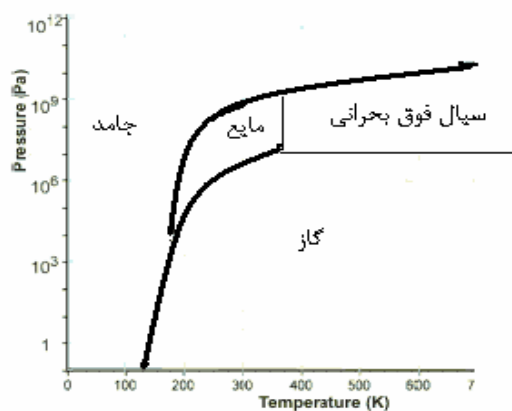
تفاوت تعداد معادلات مستقل و تعداد متغیرهای مستقل تعداد درجات آزادی خواهد بود.

$$F = [p(C-1) + 2] - c(p-1) = C - p + 2 \quad (2-4)$$

این رابطه مهم قانون فاز نامیده می شود. مثلا برای یک سیستم تک جزئی  $F = 3 - p$  است. در شرایطی که یک فاز موجود باشد،  $F = 2$  است و فشار و دما باید مشخص شوند. در شرایطی که دو فاز در تعادل باشند، (در روی خطوط مشخص شده بر روی دیاگرام فاز)  $F = 1$  است و فقط یک متغیر (دما یا فشار) کافی است. در شرایطی که سه فاز در تعادل باشند، (نقطه سه گانه)  $F = 0$  است و بدون متغیر سیستم مشخص است. تعداد درجات آزادی از صفر نمی تواند کمتر باشد. در نتیجه حد اکثر تعداد فاز های در حال تعادل در یک سیستم قابل محاسبه است.

## دیاگرام فاز برخی اجسام خالص (سیستم یک جزئی)

برای رسم دیاگرام فاز اجسام خالص از یک سطح با دو متغیر دما و حجم استفاده می شود. نقطه بحرانی (دمای بحرانی) دمای است که در این دما با افزایش فشار نمی توان گاز را به مایع تبدیل کرد. شکل های صفحه بعد دیاگرام فاز آب (دارای پیوند هیدروژنی) و یک ماده خالص دیگر (بدون پیوند هیدروژنی) را نشان می دهد.



دیگرام فاز آب

## معادله کلازیوس - کلاپرن و کاربرد آن

سه شرط برای تعادل دو فاز در یک سیستم تک جزئی وجود دارد که عبارت اند از :

(۱) شرط تعادل حرارتی که یکسانی دما است.

(۲) شرط تعادل مکانیکی که یکسانی فشار است.

(۳) شرط تعادل شیمیایی که یکسانی پتانسیل شیمیایی است.  $\mu_\alpha = \mu_\beta$

وقتی فشار در دمای ثابت تغییر کند یا دما در فشار ثابت تغییر کند، یکی از فازها ناپدید خواهد شد. برای هر تغییری در دما و فشار مختلف و در امتداد منحنی تعادل فاز  $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$  خواهد بود. با توجه به اینکه پتانسیل شیمیایی سیستم تک جزئی برابر انرژی آزاد گیبس مولی است، با توجه به معادله (۱-۱۳) خواهیم داشت.

$$V_\alpha dP - S_\alpha dT = V_\beta dP - S_\beta dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\alpha - S_\beta}{V_\alpha - V_\beta} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (2-5)$$

این معادله را برای تعادل‌ها فازی در فرایندهای تبخیر، تصعید، ذوب یا تبدیل دو فاز جامد یک ماده خالص (مانند گرافیت و الماس) به کار می‌برند. در تعادل‌های مایع - بخار حجم مایع در برابر حجم بخار قابل چشم پوشی است، با این تقریب معادله‌ی (۲-۵) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{TV_v} \quad (2-6)$$

این معادله یکی از اشکال دما - بخار - فشار می‌باشد و آن را معادله‌ی کلازیوس - کلاپرن می‌نامند. حال اگر بخار تعادلی یک گاز ایده‌آل باشد، حجم مولی بخار را می‌توان برابر با  $RT/P$  خواهد بود. با جانشینی این تقریب در معادله (۲-۶) رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_v}{RT^2} \quad (2-7)$$

این معادله را می‌توان طوری تغییر داد که صورت دیفرانسیلی معادله‌ی کلازیوس - کلاپرن را پیدا کند که کاربرد بیشتری دارد.

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R} \quad \text{یا} \quad (2-9) \quad \frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (2-8)$$

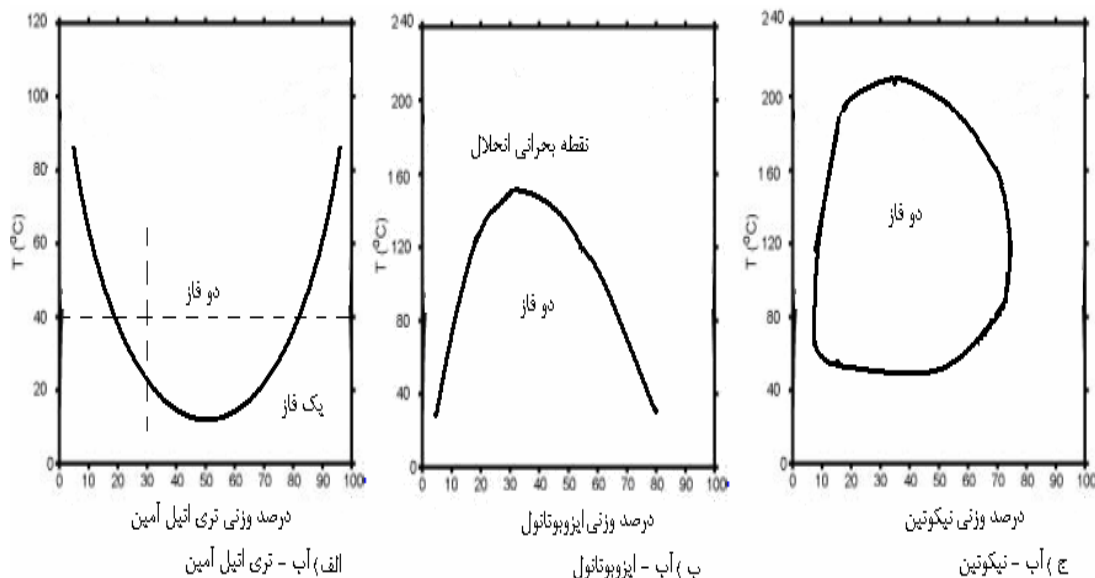
با فرض آنکه  $\Delta H$  تبخیر در محدوده‌ی دمای مورد نظر ثابت باشد، از رسم تغییرات  $\ln P$  بر حسب  $1/T$  خط مستقیمی ایجاد می‌کند که شیب آن  $-\Delta H_v/R$  می‌باشد.

### دیاگرام فاز سیستم های دو جزئی

برای رسم دیاگرام فاز سیستم های دو جزئی در یک صفحه به دلیل افزایش متغیرها به بیش از دو لازم است که یکی از متغیرها را ثابت در نظر بگیریم. معمولاً فشار را ثابت در نظر می‌گیرند و کسر مولی را بر حسب دما رسم می‌کنند.

### سیستم های دو جزئی (مایع مایع)

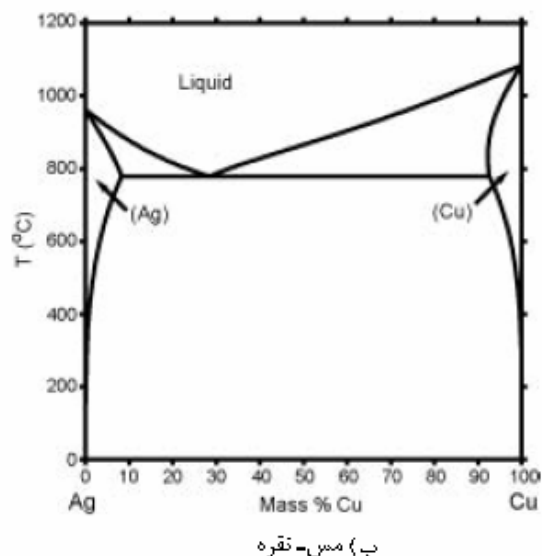
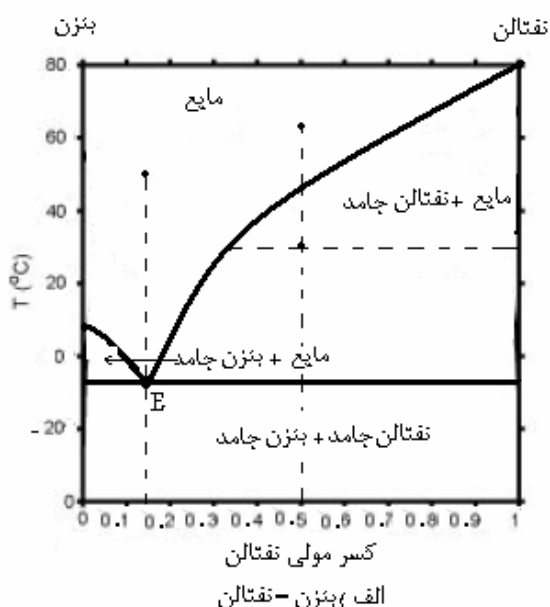
از ساده ترین سیستم های دو جزئی سیستم های مایعی هستند که در آن مایع خود می تواند به دو فاز تقسیم شود. دیاگرام فاز این سیستم ها را معمولاً در فشار هوا و در گستره دمایی بالا که فاز جامد به وجود نیاید مطالعه می کنند. سه نوع سیستم دو جزئی مایع مایع شناخته شده است. در زیر این نمودارها نشان داده شده است.



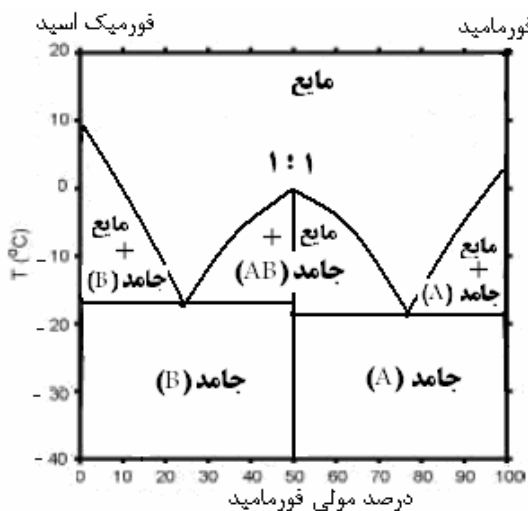
### سیستم های دو جزئی (مایع جامد)

این سیستم ها در یک فشار معین گستره ای از دما در نظر گرفته می شود که تشکیل یک یا چند فاز جامد در آن محدوده میسر باشد. این سیستم ها ممکن است به یکی از حالت های زیر باشند.

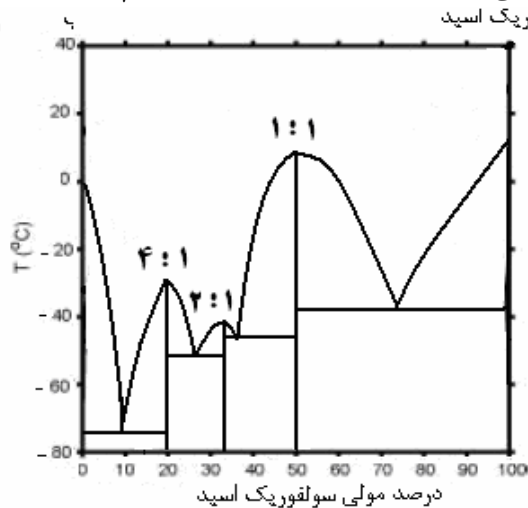
الف) سیستم های دو جزئی (مایع جامد): تشکیل مخلوط اتکتیک در این سیستم ها مایعات کاملاً در یکدیگر محلول بوده و فاز های جامدی که مشاهده می شوند بلور های خالص دو جزء می باشند. این خصوصیات برای سیستم بنزن - نفتالین مشاهده می شود. در شکل زیر (الف) این سیستم نشان داده شده است و منحنی های سرد شدن در دو دما نیز مشخص شده است. سیستم های دیگری که بلورهای جامد موجود بصورت اشباع شده از ماده دیگر هستند نیز وجود دارد. سیستمهای دو فلز از این نمونه هستند. یکی از ساده ترین این سیستم ها، سیستم نقره مس است که در شکل زیر نشان داده شده است. نقطه  $E$  در این سیستم ها را نقطه اتکتیک (خوب گداز) می نامند. اهمیت نقطه اتکتیک به این است که سیستم با وجود فشار مشخص است و دمای ذوب مخلوط با این نسبت ها کمترین مقدار خواهد بود.



ب) سیستم های دو جزئی (مایع جامد): تشکیل ترکیب در این سیستم ها نیروی جاذبه بین اجزا وجود دارد و برخی اوقات یک یا چند جسم جامد با نسبت های مولی ساده از دو جزء تشکیل می شود. در سیستم فرمیک اسید و فورمامید که در شکل زیر (الف) نشان داده شده است یک ترکیب با نسبت یک به یک ایجاد می شود. در سیستم آب - سولفوریک اسید نیز سه ترکیب با نسبت های متفاوت بوجود می آید. این سیستم در شکل زیر (ب) نشان داده شده است. فرمول ترکیب های تشکیل شده را می توان از روی ماکزیمم ایجاد شده در نمودار فاز به دست آورد. برای مثال اگر ترکیب در کسر مولی ۰/۲۵ تشکیل شود فرمول ترکیب آن  $AB_3$  خواهد بود.

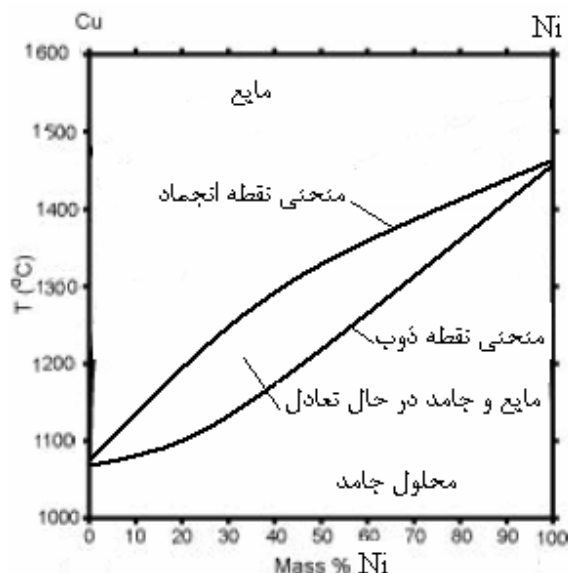


الف) سیستم فورمامید (A) - فورمیک اسید (B)



ب) سیستم آب - سولفوریک اسید

ج) سیستم های دو جزئی (مایع جامد): جامدات قابل امتزاج در این سیستمها فقط یک فاز جامد تشکیل می شود و محلول دو جزء حالت جامد به خود می گیرد. برخی از آلیاژها دارای این نوع سیستم ها هستند. سیستم مس و نیکل (شکل زیر) این خصوصیات را دارد.



### قانون راول - قانون هنری (دیگرام های فشار بخار - غلظت)

فشار بخار اساس مطالعه محلول ها است که خود به دو فاکتور نیروهای بین مولکولی و غلظت بستگی دارد. قبل از بحث در مورد محلول های ایده آل و غیر ایده آل بهتر است مفاهیم فشار بخار جزئی و کسر مولی را تعریف کنیم. به فشار حاصل از حضور هر یک از اجزای محلول در هوای بالای سطح محلول فشار جزئی آن جزئی می گویند و آن را با  $P_i$  نشان می دهیم.

نسبت تعداد مول هر یک از اجزای محلول به تعداد کل مول های محلول را کسر مولی آن جز می نامند و آن را با  $x_i$

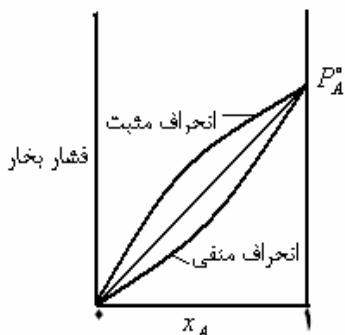
$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

نمایش می دهند. مثال برای یک محلول دو جزئی داریم:

فشار بخار در محلول ایده آل با قانون راول به صورت زیر مشخص می شود.

$$P_A = x_A P_A^\circ \quad (2-10)$$

یعنی اگر فشار بخار یک محلول ایده آل برحسب کسر مولی رسم شود، یک خط راست به دست می آید که از صفر می گذرد. اما برای محلول غیر ایده آل دو حالت ممکن است به وجود آید که عبارتند از (۱) انحراف مثبت  $P_A > x_A P_A^\circ$  در این محلول ها وابستگی اجزای مخلوط کمتر از اجزای خالص آن است و (۲) انحراف منفی  $P_A < x_A P_A^\circ$  در این محلول ها وابستگی اجزای مخلوط بیشتر از اجزای خالص آن است. در شکل زیر دیگرام فشار بخار - کسر مولی در دمای ثابت برای محلول ایده آل و انحراف مثبت و منفی آن مشخص شده است.

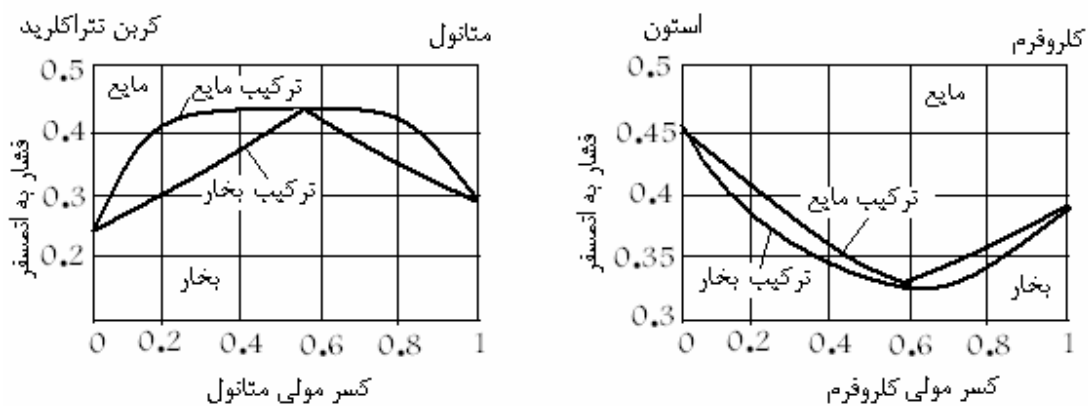




در محلول های رقیق (A حلال و B حل شونده)  $x_A \rightarrow 1$  حلال از قانون راتول تبعیت می کند. و حل شونده از قانون هنری تبعیت می کند که به صورت زیر بیان می شود.

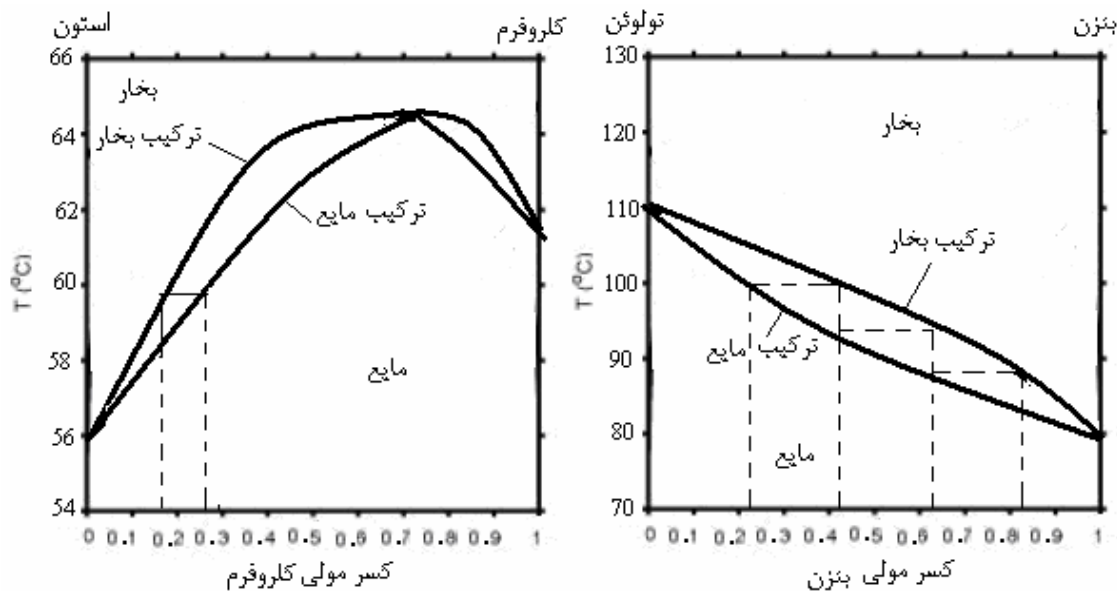
$$P_B = K_H P_B^\circ \quad (2-11)$$

در این رابطه  $K_H$  ضریب هنری است. در انحراف مثبت  $P_B > K_H P_B^\circ$  و در انحراف منفی  $P_B < K_H P_B^\circ$  دیگرام های فشار - غلظت برای سیستم های کلروفرم - استون و متانول - کربن تتراکلرید در شکل زیر نشان داده شده است.



#### نمودار های نقطه جوش مخلوط های مایع

دیگرام های مخلوط های دوتایی در فشار ثابت را نمودارهای نقطه جوش می نامند. این نمودارها در ارتباط با تقطیر بسیار جالب توجه است. منحنی های نقطه جوش برای دو نوع سیستم غیر ایده آل در شکل زیر نشان داده شده است. یک مینیمم در منحنی فشار بخار - غلظت منجر به ایجاد یک ماکزیمم در منحنی نقطه جوش می شود و بالعکس.



خطوط نقطه چین در دیگرام های فوق محدودیت های در عمل تقطیر دو مایع را نشان می دهد. اگر تفاوت دمای جوش اجزا زیاد باشد جداسازی به راحتی انجام می شود و با تکرار عمل جداسازی (تقطیر جزء به جزء در چند مرحله می توان اجزای که دمای جوش آنها به یک دیگر نزدیکتر باشد را از هم جدا کرد.

## آزوتروپ و کاربرد آن

برای محلول‌های که در منحنی نقطه جوش آن یک ماکزیمم (یا مینیمم) وجود دارد، آزوتروپ تعریف می‌شود. آزوتروپ مخلوطی است که کسر مولی هر جزء در فاز مایع با کسر مولی همان جزء فاز بخار یکسان است. مانند سیستم کلروفرم - استون که در بالا نشان داده شده است. اگر چنین محلولی را تبخیر کنیم آنچه باقی می‌ماند ترکیب آن مشابه ترکیب ماکزیمم نقطه جوش است. ترکیب دو تایی این محلول در دمای جوش تغییر نمی‌کند، به این محلول آزوتروپ (همجوش) ماکزیمم (مینیمم) می‌گویند. کسر مولی یک جزء در نقطه آزوتروپ در فاز مایع و بخار یکسان است. با تغییر فشار کل ترکیب آزوتروپ نیز تغییر می‌کند. در این سیستم‌ها ترکیب آزوتروپ از پایین ستون جدا می‌شود، دمای جوش این ترکیب ماکزیمم است و با روش تقطیر قابل جداسازی نیست.

اگر در منحنی نقطه جوش یک مینیمم وجود داشته باشد (مانند سیستم‌های دی‌اکسان - آب و آب‌الکل) سیستم دارای آزوتروپ مینیمم است. در این سیستم‌ها ترکیب آزوتروپ از بالا ستون جدا می‌شود.

## خواص کولگاتیو محلول‌ها

برخی از خواص محلول‌ها مانند: کاهش فشار بخار، افزایش دمای جوش، کاهش دمای ذوب و فشار اسمزی محلول‌ها به تعداد ذرات غیر فرار حل‌شونده در مقدار معلومی از حلال بستگی دارند، به این خواص کولگاتیو می‌گویند.

**کاهش فشار بخار:** کاهش فشار بخار حلال در نتیجه وارد شدن یک حل‌شونده‌ی غیر فرار به آن اتفاق می‌افتد و مستقیماً به کمک قانون راول قابل بررسی است.

قانون راول معمولاً بر حسب جزء مولی حلال بیان می‌شود. (رابطه ۱۰-۲). اگر  $x_A = 1 - x_B$  را در رابطه (۱۰-۲) جایگزین کنیم، بستگی فشار بخار حلال به جزء مولی جسم حل‌شونده به صورت زیر نشان داده می‌شود.

$$P_A - P_A^\circ = x_B P_A^\circ \quad \text{یا} \quad P_A = (1 - x_B) P_A^\circ \quad (2-12)$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود برای محلول‌های ایده‌آل کاهش فشار بخار یک حلال به علت وجود یک جسم حل‌شونده‌ی غیر فرار فقط به جزء مولی جسم حل‌شونده بستگی دارد و هیچ‌کدام از خواص دیگر جسم حل‌شونده در کاهش فشار بخار دخالتی ندارد.

**افزایش دمای جوش:** تغییر نقطه‌ی جوش به علت افزودن کمی جسم حل‌شونده‌ی غیر فرار به یک حلال را می‌توان به کمک انرژی آزاد گیبس مطالعه کرد. به علت وجود تعادل بین فاز مایع و بخار، انرژی آزاد مولی حلال در حالت محلول و حالت بخار در دما و فشار یکسان برابر است. با استفاده از این موضوع می‌توان رابطه‌ی تغییر دمای جوش محلول با مولالیته‌ی ذرات حل‌شونده را به صورت زیر به دست آورد.

$$\Delta T_{bp} = i K_{bp} m \quad (2-13)$$

در این رابطه  $K_{bp}$  ثابت افزایش دمای جوش یا ثابت ابولیوسکوپي است که به نوع حلال بستگی دارد و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید که  $n$  تعداد مول‌های ۱۰۰۰ گرم حلال و  $\Delta H_{vap}$  آنالپی تبخیر است.

$$K_{bp} = \frac{RT_{bp}^2}{n\Delta H_{vap}} \quad (2-14)$$

$m$  مولالیته‌ی ذرات حل‌شونده است و  $i$  ثابت وانتهوف که تعداد ذرات حاصل از حل شدن یک واحد از حل‌شونده است. (مثال برای محلول شکر  $i=1$ ، محلول سدیم کلرید  $i=2$  و محلول کلسیم کلرید  $i=3$  خواهد بود)

در جدول زیر ثابت  $K_{bp}$  به دست آمده از رابطه و تجربی برای حلال‌های مختلف مقایسه شده است.

عملی $K_{bp}$	تئوری $K_{bp}$	دمای جوش °C	حلال
۰/۵۱	۰/۵۱	۱۰۰/۰	آب
۱/۲۰	۱/۲۲	۷۸/۴	اتانول
۲/۶۳	۲/۵۳	۸۰/۱	بنزن
۲/۱۱	۲/۰۲	۳۴/۶	اتیل اتر
۳/۷۷	۳/۶۳	۶۱/۳	کلروفرم

**کاهش دمای انجماد:** کاهش دمای انجماد نیز به تعداد ذرات حل‌شونده بستگی دارد و می‌توان آن را از برابری انرژی آزاد مولی حلال در محلول و حالت جامد به صورت زیر به دست آورد.

$$\Delta T_{fp} = -iK_{fp}m \quad (2-15)$$

در این رابطه  $K_{fp}$  ثابت نزول نقطه‌ی انجماد است و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید.

$$K_{fp} = \frac{RT_{fp}^2}{n\Delta H_{fus}} \quad (2-16)$$

مقدار محاسبه شده‌ی  $K_{fp}$  برای آب  $1/86$  می‌باشد.

**فشار اسمزی:** هنگامی که یک محلول توسط یک غشای نیم تراوا از حلال جدا شود غشایی که نسبت به حلال تراوا و نسبت به حل‌شونده ناتراوا است، حلال از میان غشاء به داخل محلول جریان می‌یابد زیرا در آنجا پتانسیل شیمیایی حلال کمتر است. به این فرایند اسمز می‌گویند. جریان حلال را می‌توان با اعمال یک فشار خارجی متوقف کرد. اختلاف فشار در دو طرف غشاء که باعث جلوگیری از جریان خود به خودی حلال می‌شود را فشار اسمزی می‌گویند.

مشخص کننده جریان      فشار اعمال شده



جدار نیمه تراوا

حلال  $A$  در مخزن حلال خالص تحت تاثیر فشار یا دما یا افزایش مقدار جسم حل‌شونده قرار ندارد. در نتیجه:

$$d(G_A) = 0 \quad \text{در حلال خالص:} \quad (2-17)$$

اما حلال موجود در مخزن محلول، تحت تاثیر فشار و افزایش مقدار ماده حل‌شونده قرار می‌گیرد. تغییرات انرژی آزاد در اثر تغییر  $x_A$  با فرض ایده آل بودن سیستم، با  $RTd(\ln x_A)$  برابر است و تغییر انرژی آزاد به علت تغییر فشار، مساوی  $\bar{V}_A dP$  است که در آن  $\bar{V}_A$  حجم مولی جزء  $A$  است. بنابراین برای حلال موجود در مخزن محلول داریم:

$$d\bar{G}_A = \bar{V}_A dP + RT \ln x_A \quad (2-18)$$

برای حفظ تعادل تغییر در  $\bar{G}_A$  باید صفر باشد خواهیم داشت:

$$\bar{V}_A dP = -RT \ln x_A \quad (2-19)$$

اگر فرض کنیم  $\bar{V}_A$  ثابت و برابر حجم مولی حلال خالص  $V_A$  باشد، با انتگرال گیری از معادله فوق از  $x_A = 1$  در فشار  $P_{init}$  تا  $x_A$  در فشار  $P_{final}$  خواهیم داشت:

$$V_A(P_{final} - P_{init}) = -RT \ln x_A \quad (2-20)$$

اختلاف فشار اولیه و پایانی همان فشار اسمزی  $\Pi$  است و چون  $x_A = 1 - x_B$  اگر  $x_B \ll 1$  باشد رابطه فوق به صورت زیر نوشته می شود.

$$V_A \Pi = RT x_B \quad (2-21)$$

اگر معادله فوق را در  $n_A$  (که تقریباً برابر  $n_A + n_B$  است) ضرب کنیم معادله جالبی به دست می آید.

$$n_A V_A \Pi = RT n_A x_B \approx n_B RT$$

اگر به جای  $n_A V_A$  حجم محلول را قرار دهیم خواهیم داشت:

$$\Pi V = n_B RT \Rightarrow \Pi = MRT \quad (2-22)$$

که  $M$  مولاریته محلول است.

### تمرین

۱- الف) نقطه جوش آب در  $100$  درجه سانتی گراد به ازای یک پاسکال در فشار یک اتمسفر چه قدر تغییر می کند.

ب) چه فشاری لازم است تا آب در دمای  $98^\circ C$  به جوش مس آید؟

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

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ Pa}$$

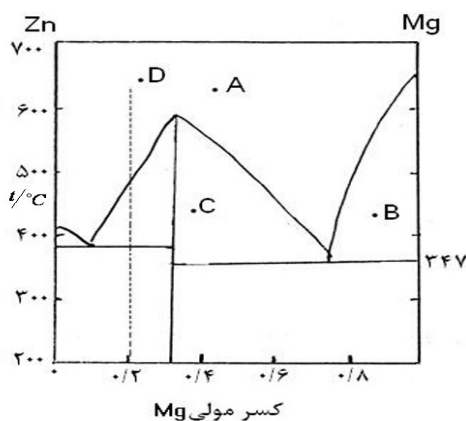
$$\Delta H = 40690 \text{ J mol}^{-1} \text{ تبخیر آب}$$

$$V = 0.019 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ مولی آب}$$

$$V = 30.18 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ مولی بخار آب}$$

۲- تغییر فشار لازم برای تغییر نقطه انجماد آب به اندازه یک درجه سانتیگراد چقدر است؟ گرمای ذوب آب در صفر

$$\text{درجه سانتیگراد برابر با } \frac{333}{5} \frac{\text{J}}{\text{gr}}, \text{ چگالی } \frac{0.9998 \text{ gr}}{\text{cm}^3} \text{ و چگالی یخ } \frac{0.9168 \text{ gr}}{\text{cm}^3} \text{ می باشد.}$$



۳- با استفاده از نمودار فاز منیزیم، روی در فشار ثابت به سوالات زیر پاسخ دهید.

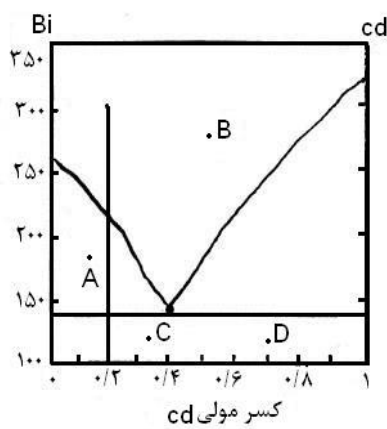
الف) ترکیب سیستم را در نقاط C و B و A مشخص کنید. و در هر نقطه درجه آزادی سیستم را به دست آورید.

ب) فرمول ترکیب ایجاد شده از منیزیم و روی در این سیستم را بنویسید.

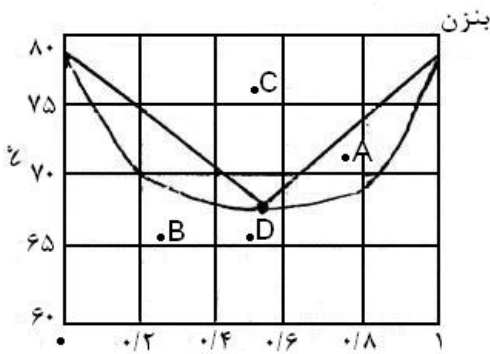
ج) اگر سیستم در نقطه D تا  $200$  درجه سانتی گراد سرد شود چه اتفاقی می افتد؟ توضیح دهید.

۴- جدول زیر را کامل کنید. (۱/۵)

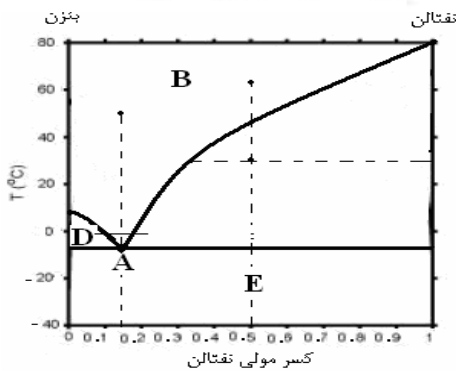
محللول آبی	یک مولال سدیم کلرید	یک مولال شکر	نیم مولال منیزیم کلرید
دمای ذوب			
دمای جوش			



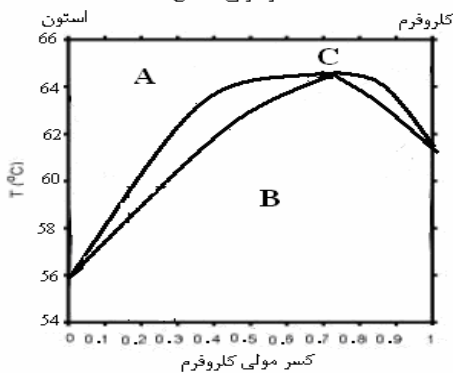
- ۴- شکل مقابل نمودار فاز بیسموت - کادمیم در فشار ثابت را نشان می دهد. با استفاده از آن به سؤالات پاسخ دهید.
- الف) ترکیب سیستم را در هر یک از نقاط  $A, B, C, D$  مشخص کنید.
- ب) درجه آزادی را در هر یک از نقاط قسمت.
- ج) نقطه تشکیل اتکتیک را روی نمودار مشخص کنید.
- د) اگر سیستم با کسر مولی  $0/2$  بیسموت را از دمای  $300$  درجه تا دمای  $100$  درجه سرد کنیم چه رخ می دهد؟



- ۵- شکل مقابل نمودار نقطه جوش برای سیستم اتانول - بنزن در  $0/987$  اتمسفر را نشان می دهد با توجه به شکل به سؤالات جواب دهید.
- الف) نقطه آزنوتروپ در کدام کسر مولی به وجود می آید؟
- ب) اگر کسر مولی در فاز مایع بنزن  $0/2$  باشد، کسر مولی بنزن در فاز بخار چه قدر خواهد بود.
- ج) درجه آزادی سیستم را در نقاط  $A, B, C$  مشخص کنید.



- ۶- شکل مقابل نمودار فاز نفتالن بنزن در فشار ثابت را نشان می دهد. با توجه به آن به سؤالات زیر پاسخ دهید.
- الف) نقطه اتکتیک را مشخص کنید.
- ب) ترکیب سیستم را برای هر یک از نقاط  $A, B, C, D, E$  مشخص کنید.
- ج) درجه آزادی را برای نقاط  $A, B, C, D, E$  مشخص کنید.
- د) اگر سیستم با کسر مولی  $0/5$  را از دمای  $60$  درجه تا دمای  $-40$  سرد کنیم چه رخ می دهد؟



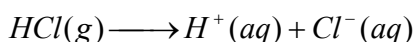
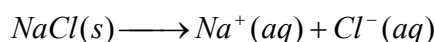
- ۷- شکل مقابل نمودار نقطه جوش سیستم کلروفرم - استون در فشار یک اتمسفر را نشان می دهد. با توجه به آن به سؤالات زیر پاسخ دهید.
- الف) نقطه آزنوتروپ را مشخص کنید.
- ب) اگر کسر مولی کلروفرم در فاز مایع  $0/2$  باشد کسر مولی کلروفرم و استون در فاز بخار چند است؟
- ج) درجه آزادی را در نقاط  $A, B, C$  مشخص کنید.

### محلول های الکترولیت

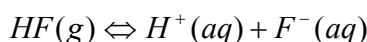
محلولی که بتواند جریان برق را از خود عبور دهد الکترولیت نامیده می شود. عامل رسانایی الکتریکی در این محلول ها یون های محلول در آب هستند. بسیاری از پدیده های جالب توجه، مانند بیشتر پدیده های زیستی، به حضور یون ها در محلول های آبی بستگی دارند. اسیدها بازها و نمک ها در محلول آبی کم یا زیاد تجزیه می شوند و محلول الکترولیت ایجاد می کنند.

#### الکترولیت های ضعیف و قوی

الکترولیت ها از نظر رسانایی الکتریکی به دو دسته قوی و ضعیف تقسیم می شوند. به الکترولیت های مانند  $NaCl$  و  $HCl$  که موقع انحلال در آب به طور کامل یا به طور عمده به یون تفکیک می شوند و محلول آن ها رسانای قوی جریان برق است. الکترولیت قوی می گویند.



الکترولیت هایی مانند  $NH_3$  و  $HF$  هنگام انحلال در آب به طور عمده به صورت مولکولی حل می شوند و تعداد کمی از مولکول های حل شده به یون تفکیک می شوند. محلول این الکترولیت ها، تعداد یون کمی دارند و رسانای ضعیف جریان برق هستند. چنین محلول های الکترولیت ضعیف نامیده می شوند. برای مثال در محلول ۰/۱ مولار  $HF$  از هر ۱۰۰۰ مولکول تقریباً ۸۰ مولکول به یون تفکیک می شوند و ۹۲۰ مولکول تفکیک نشده باقی می ماند.



برای الکترولیت های ضعیف درجه تفکیک یونی از نسبت تعداد مول های تفکیک شده به تعداد کل مول های حل شده به دست می آید. درجه تفکیک یونی به دما و غلظت بستگی دارد، هر چه درجه تفکیک یونی الکترولیتی در دما و غلظت مشخص بیشتر باشد، آن الکترولیت قوی تر است.

#### رسانایی الکتریکی محلول های الکترولیت

اگر یک محلول در مدار الکتریکی قرار بگیرد مانند سایر اجزای مدار الکتریکی دارای یک مقاومت الکتریکی خواهد بود. و رفتار آن نیز از قانون اهم پیروی می کند. معمولاً در محلول ها از رسانایی الکتریکی ( $L$ ) استفاده می شود که معکوس مقاومت ( $R$ ) است. واحد رسانایی نیز معکوس اهم ( $\Omega^{-1}$ ) است.

$$L = \frac{1}{R} \quad (3-1)$$

همانطور که برای فلزات مقاومت ویژه  $\rho$  تعریف می شود.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3-2)$$

برای محلول ها می توان رسانایی ویژه  $k$  را به صورت زیر تعریف کرد.

$$L = k \frac{A}{l} \quad (3-3)$$

$(\frac{l}{A})$  را ثابت پیل می نامند و می توان آن را از طریق اندازه گیری  $L$  وقتی پیل با محلولی دارای رسانایی ویژه معلوم پر شده، به دست آورد. تعیین ثابت پیل تقریباً همیشه با استفاده از محلول پتاسیم کلرید انجام می گیرد. رسانایی ویژه این محلول در جداول مرجع وجود دارد.

### رسانایی اکی والانی

جرم اکی والان یک الکترولیت، مقداری از الکترولیت است که به شرط تفکیک کامل تعداد  $N$  (عدد آووگادرو) بار الکتریکی مثبت یا منفی ( $+eN$  یا  $-eN$ ) ایجاد کند. برای مثال یک اکی والان از نمک طعام یک مول  $Na^+$  و یک مول  $Cl^-$  است. و یک اکی والان منیزیم سولفات نیم مول  $Mg^{2+}$  و نیم مول  $SO_4^{2-}$  ایجاد می کند. برای محلول ها رسانایی اکی والانی ( $\Lambda$ ) عبارت است از رسانایی پیلی که الکتروود های آن به فاصله واحد از یکدیگر قرار گرفته و سطح مقطع آنها آنقدر است که حجمی از محلول حاوی یک اکی والان الکترولیت بین آن دو الکتروود قرار دارد. در واقع  $\Lambda$  میزانی از قابلیت حمل الکتروسیته توسط یک اکی والان الکترولیت حل شده است. حجمی از محلول به غلظت  $c$  اکی والان در لیتر (یک هزارم متر مکعب) که حاوی یک اکی والان از الکترولیت باشد، برابر  $\frac{1}{c}$  لیتر یا  $\frac{10^{-3}}{c}$  متر مکعب است. رسانایی پیلی شامل این حجم از محلول از رابطه زیر به دست می آید.

$$\Lambda = \frac{10^{-3}}{c} k \quad (3-4)$$

رابطه فوق رسانایی اکی والان را بر حسب رسانایی ویژه بیان می کند. با توجه به این رابطه هرچه غلظت اکی والان کمتر باشد، رسانایی اکی والان بیشتر است. رسانایی اکی والان در رقت بی نهایت را رسانایی اکی والانی حد  $\Lambda_0$  می گویند.  $\Lambda_0$  یک الکترولیت را می توان به صورت مجموع رسانایی یونی اکی والانی  $\lambda$  یون های مستقل حاصل از تفکیک آن الکترولیت در رقت بی نهایت نوشت.

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (3-5)$$

با توجه به اینکه رسانایی اکی والان الکترولیت های ضعیف به طور مستقیم قابل اندازه گیری نیست، یکی از کاربرد های رابطه فوق استنتاج رسانایی اکی والان برای الکترولیت های ضعیف است. به عنوان مثال برای استیک اسید می توان نوشت:

$$\Lambda_0(HAc) = \Lambda_0(NaAc) + \Lambda_0(HCl) - \Lambda_0(NaCl)$$

### نظریه آرنیوس در مورد تفکیک

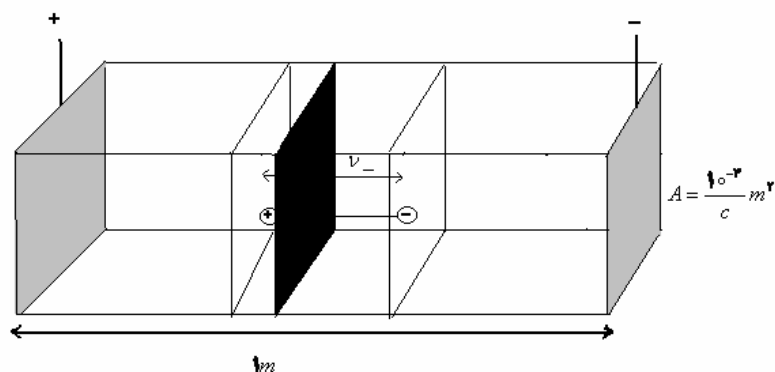
شیمی دانان در قرن نوزدهم شیدیدا تحت تاثیر دشواری شکافت مولکول های پایدار قرار داشتند و به راحتی نمی پذیرفتند که مولکولی مانند  $HCl$  می تواند در شرایطی غیر از دماهای خیلی زیاد تفکیک شود. این آرنیوس بود که این فرض جسارت آمیز را مطرح کرد که الکترولیت ها به هنگام حل شدن در آب به یون های آزاد تفکیک می شوند. مشاهده مربوط به چگونگی تغییر رسانایی اکی والان الکترولیت های ضعیف با غلظت این نظریه را تایید می کرد. این اندیشه به روشی برای محاسبه درجه تفکیک یونی الکترولیت ها از روی داده های رسانایی انجامید. درجه تفکیک یونی  $\alpha$  را می توان از رابطه زیر بدست آورد.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (3-6)$$

### تحرک یونی

اگر پیلی مشابه آنچه که برای بیان مفهوم رسانایی اکی والان به کار رفت را در نظر بگیریم. (شکل صفحه بعد) به ازای اختلاف پتانسیل  $V$  جریانی به شدت  $I$  از پیلی عبور می کند که از رابطه زیر به دست می آید.

$$I = \Lambda V \quad (3-7)$$



در رقت بی نهایت، جریان را می توان به عبور مستقل یون ها نسبت داد و نوشت.

$$I = \Lambda_0 V = (\lambda_0^+ + \lambda_0^-) V = \lambda_0^+ V + \lambda_0^- V = I_+ + I_- \quad (1-8)$$

سرعت متوسط حرکت یون ها به سوی الکترود مربوطه به ترتیب  $v_+$  و  $v_-$  است. بنابراین در مدت یک ثانیه یون ها مسافتی برابر با  $v_+$  یا  $v_-$  را می پیمایند. بنابراین تعداد یون های مثبت عبور کرده از مرز در یک ثانیه برابر  $\frac{Nv_+}{Z_+}$  و

تعداد یون های منفی برابر  $\frac{Nv_-}{Z_-}$  خواهد بود. که  $N$  عدد آووگادرو،  $Z_+$  و  $Z_-$  نشان دهنده بار یون ها است. شدت جریان مربوط به هر یون از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$I_+ = eZ_+ \frac{Nv_+}{Z_+} \quad \text{و} \quad I_- = eZ_- \frac{Nv_-}{Z_-} \quad (3-9)$$

اگر سرعت متوسط یون ها در رقت بی نهایت به صورت  $(v_+)_0$  و  $(v_-)_0$  نشان داده شود، با توجه به معادله (1-8) خواهیم داشت :

$$V\lambda_0^+ = eN(v_+)_0 \quad \text{و} \quad V\lambda_0^- = eN(v_-)_0 \quad (3-10)$$

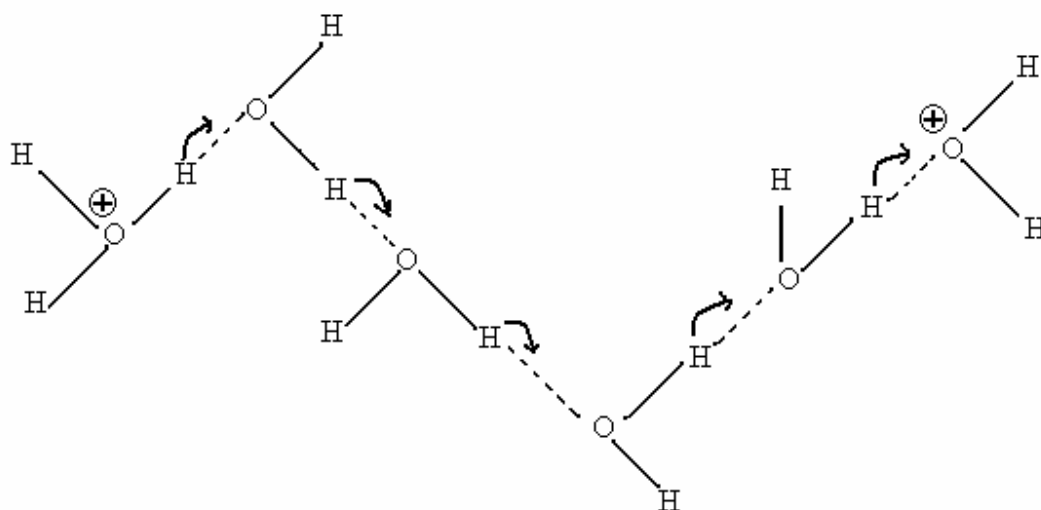
با جانشین کردن  $eN = f$  ( عدد فاراد است) در روابط فوق، خواهیم داشت :

$$\frac{(v_+)_0}{V} = \frac{\lambda_0^+}{f} \quad \text{و} \quad \frac{(v_-)_0}{V} = \frac{\lambda_0^-}{f} \quad (3-11)$$

به این ترتیب در پیلی که فاصله الکترودهای آن یک متر و اختلاف پتانسیل بین دو الکترود یک ولت باشد سرعت متوسط حرکت یک یون به سوی الکترود مربوطه به صورت  $(v_+)_0/V$  یا  $(v_-)_0/V$  داده می شود و به آن تحرک یونی می گویند. تحرک یونی از تقسیم رسانایی یونی بر عدد فاراد به دست می آید.

در میان یون های مثبت یون  $H^+$  و در میان یون های منفی یون  $OH^-$  تحرک فوق العاده زیادی دارند که توسط مکانیسم گروتھوس توجیح می شود. این مکانیسم برای  $H^+$  در صفحه بعد نشان داده شده است.





مکانیسم گروتھوس برای یون هیدروژن

### بستگی رسانایی اکی والان یونی به غلظت یون ها

در اطراف هر یون در محلول یک جو یونی که بیشتر شامل یون های با بار مخالف یون مرکزی است وجود دارد. این جو یونی باعث می شود که برای دور شدن یون مرکزی از مرکز ثقل کره ای با بار مخالف با اثر میدان الکتریکی مقابله کند و جریان الکتریسیته کاهش یابد. در غلظت های بالاتر جو یونی اهمیت بیشتری یافته و باعث کاهش شدت جریان و در نتیجه رسانایی محلول می شود.

عامل دیگری که در غلظت های بیشتر باعث کاهش رسانایی می شود تشدید نیروهای مقابله کننده اصطکاک است. با افزایش غلظت گر انرژی محلول افزایش یافته در نتیجه سرعت متوسط یون ها و جریان کاهش یافته باعث کاهش رسانایی می شود.

### غلظت و فعالیت یون ها در الکترولیت های قوی

خواص ترمودینامیکی محلول الکترولیت در صورت ایده آل بودن بر اساس غلظت یون های آن مورد بحث قرار می گیرد. اما در مورد محلول ها به دلیل تاثیر متقابل قابل توجه بین دو یون حتی در محلول های خیلی رقیق نیز رفتار غیر ایده آل نشان می دهد. لذا در عملیات ترمودینامیکی مشابه آنچه برای گازهای غیر ایده آل در بخش اول ذکر شد، به جای غلظت، غلظت موثر یا فعالیت را به کار می برند. عموماً برای محلول آبی الکترولیت ها، چنین عملیاتی برای گونه های باردار لازم است. به عنوان مثال، برای بررسی تعادل استیک اسید برای به دست آوردن یک ثابت تعادل ترمودینامیکی به صورت زیر عمل می شود.

$$K_{th} = \frac{(a_{H^+})(a_{Ac^-})}{a_{HAc}} \approx \frac{(a_{H^+})(a_{Ac^-})}{[HAc]}$$

باز هم مانند رابطه (۴۳-۱) برای نمایش صریح انحراف از رفتار ایده آل مناسب است که ضریب فعالیت وارد شود. به عنوان مثال برای  $HAc$  خواهیم داشت :

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}[H^+] \quad \text{و} \quad a_{Ac^-} = \gamma_{Ac^-}[Ac]$$

$$K_{th} = \gamma_{H^+} \gamma_{Ac^-} \frac{[H^+][Ac^-]}{HAc} \quad \text{در نتیجه } K_{th} \text{ به این صورت بیان می شود:}$$

برای رسیدن به ضریب فعالیت، مانند  $\gamma_{H^+} \gamma_{Ac^-}$  طرق مختلفی وجود دارد. هیچ کدام از روشها ترمودینامیکی نمی تواند مقادیر جداگانه ای برای  $\gamma_{H^+}$  و  $\gamma_{Ac^-}$  به دست آورد. (فقط نظریه دبای هوکل، ضرایب فعالیت جداگانه را پیش بینی می کند). اغلب یک میانگین یا متوسط ضریب فعالیت را تعریف می کنند. برای الکترولیتی با نسبت آنیونی - کاتیونی به صورت یک به یک، این میانگین به طور ساده زیر تعریف می شود.

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \quad (3-13)$$

در مورد الکترولیت های یک به یک، خود به خود فعالیت میانگین  $a_{\pm}$  به صورت زیر به دست می آید.

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-} \quad (3-14)$$

به طور کلی برای الکترولیتی به فرمول  $A_x B_y$  خواهیم داشت:

$$\gamma_{\pm} = [(\gamma_{A^+})^x (\gamma_{B^-})^y]^{\frac{1}{(x+y)}} \quad \text{و} \quad a_{\pm} = [(a_{A^+})^x (a_{B^-})^y]^{\frac{1}{(x+y)}} \quad (3-15)$$

استفاده از ضرایب متوسط فعالیت، سادگی قابل توجهی در محاسبات دارد و کاربرد آن ها از نظر ترمودینامیکی هیچ مشکلی به وجود نمی آورد.

تخمین ضرایب فعالیت برای بسیاری از سیستم ها، باعث شد که لوویس و رندال متوجه شوند که فعالیت متوسط یونهای یک الکترولیت می تواند به تابعی از غلظت ذرات باردار موجود در محلول ربط داده شود. وجود چنین ارتباطی خود مشخص کننده این واقعیت است که علت رفتار غیر ایده آل ترکیبات یونی حل شده، به طور عمده همین تاثیر متقابل یون ها می باشد. لوویس و رندال کمیت قدرت یونی را به عنوان میزانی برای رفتار غیر ایده آل الکترولیت تفکیک شده اعمال کردند. قدرت یونی  $\mu$  از مشخصات محلول است و به صورت زیر تعریف می شود.

$$\mu = \frac{1}{\nu} \sum_i c_i Z_i^2 \quad (3-16)$$

که در آن  $c_i$  و  $Z_i$  به ترتیب غلظت و بار یون  $i$ ام می باشد و مجموع بر روی تمام یون ها بسط می یابد. لوویس و رندال نتایج خود را به صورت یک حکم تجربی تعمیم دادند که عبارت است از: ضریب فعالیت الکترولیت های قوی در محلول رقیق آبی در همه محلول هایی با قدرت یونی یکسان، با هم برابر است.

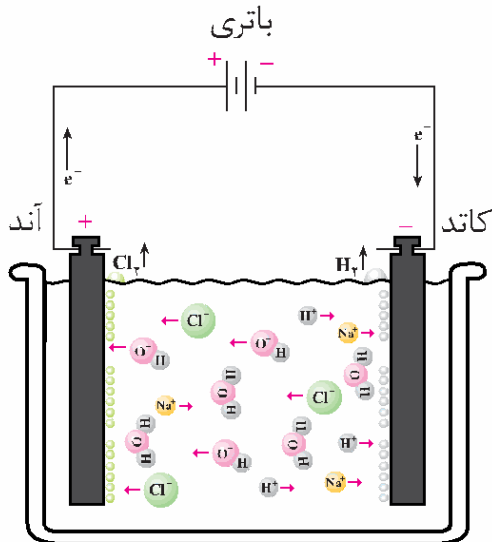
در نظریه دبای و هوکل براساس تاثیرات متقابل یون ها برای الکترولیت هایی با غلظت کمتر از  $0.01M$ ، ضریب فعالیت متوسط در دمای  $25^\circ C$  به صورت زیر به دست می آید.

$$\log \gamma_{\pm} = 0.5091 Z_+ Z_- \sqrt{\mu} \quad (3-17)$$

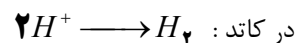
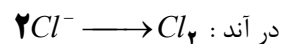
که در آن  $Z_-$  یک عدد منفی می باشد. در نتیجه  $\log \gamma_{\pm}$  یک کمیت منفی است و  $\gamma_{\pm}$  کمتر از یک خواهد بود. ضریب فعالیت متوسط محلول های با قدرت یونی بیشتر از  $0.01M$  و کمتر از  $0.1M$  با تکمیل قانون حدی دبای هوکل به صورت زیر به دست می آید.

$$\log \gamma_{\pm} = 0.5091 Z_+ Z_- \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (3-18)$$

## الکترولیز و قانون فارادی



برای کسب اطلاعات بیشتر درباره خواص یون ها در محلول الکترولیت می توان پدیده الکترولیز را بررسی کرد. در این پدیده (برخلاف رسانایی سنجی) جریان مستقیم از پیل حاوی الکترولیت عبور داده می شود و واکنش های اکسایش (در سطح الکتروود آند) و کاهش (در سطح الکتروود کاتد) انجام می شود. در این پیل ها از یک الکتروود بی اثر که معمولاً یک سیم پلاتینی است و فقط واسطه ای برای انتقال الکترون است استفاده می شود. در شکل مقابل الکترولیز محلول غلیظ هیدروکلریک اسید نشان داده شده است. واکنش های الکتروودی خلاصه شده در این پیل به صورت زیر است.

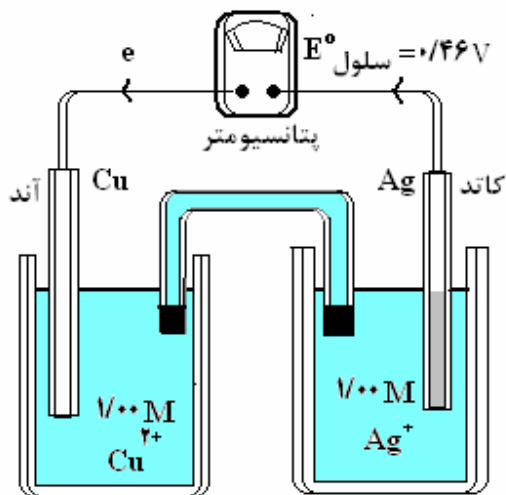


پدیده الکترولیز به طور کمی در سال ۱۸۲۰ توسط فاراده مورد مطالعه قرار گرفت او به نتیجه مهمی دست یافت که امروزه به این صورت بیان

می شود: با عبور ۹۶۴۹۰ کولن الکتروسیسته از محلول الکترولیت، یک اکی والان از محصول به دست می آید. مقدار بار الکتریکی مربوط به یک اکی والان شیمیایی، اهمیت زیادی دارد که در اینجا واحد فاراد  $f$  برای آن انتخاب شده است. قانون فاراد به صورت زیر بیان می شود.

$$1f = Ne^- = 96490C$$

که  $N$  عدد آووگادرو و  $e^-$  بار الکترون است.



## پیل های الکترو شیمیایی و پتانسیل آنها

در پیل های الکترو شیمیایی (ولتایی) دو الکتروود مطابق شکل مقابل به هم متصل می شوند و الکترولیت های این الکتروودها توسط پیل نمکی با هم مرتبط هستند. در اثر واکنش الکتروودی یک اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود ایجاد می شود که پتانسیل الکتریکی پیل ( $EMF$  پیل) نامیده می شود و توسط یک پتانسیومتر قابل اندازه گیری است.  $E^\circ$  پتانسیل پیل در غلظت های یک مولار و شرایط استاندارد یعنی دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و فشار یک اتمسفر است که به آن پتانسیل استاندارد گویند. پیل شکل مقابل را به طور خلاصه به صورت زیر نشان می دهند.



اگر سنجش نیروی محرکه  $EMF$  در هنگامی صورت پذیرد که واکنش در آن به صورت برگشت پذیر پیش می رود، کار الکتریکی حاصل از عبور جریان پیل حداکثر مقدار کاری است که علاوه بر کار مکانیکی  $PV$  می تواند به منبع مکانیکی داده شود. این کار الکتریکی با تغییرات انرژی آزاد واکنش در پیل برابر خواهد بود.

وقتی که پیل یک مول الکترون را در مقابل ولتاژی مخالف که توسط پتانسیومتر اعمال شده است جاری می سازد، کار الکتریکی منبع مکانیکی با حاصل ضرب بار الکتریکی جابجا شده در پتانسیل پتانسیومتر برابر است یعنی :

$$w = qV$$

با توجه به اینکه بار یک مول الکترون،  $96490C$  یعنی همان عدد فاراد است، برای جاری ساختن  $n$  مول الکترون توسط نیروی محرکه پیل  $E$  در مقابل ولتاژی تقریباً برابر با آن کار منبع مکانیکی به صورت زیر خواهد بود.

$$w = nFE$$

این کار مکانیکی با کاهش مقدار انرژی آزاد سیستم در نتیجه واکنش پیل برابر است. لذا خواهیم داشت :

$$\Delta G = -nFE \quad (3-19)$$

مقدار تغییر انرژی آزاد برای یک پیل در شرایط استاندارد به صورت  $\Delta G = -nFE^\circ$  خواهد بود. همان طور که مشخص است تغییر انرژی آزاد به مقدار واکنشگرها  $n$  بستگی دارد ولی نیرو محرکه پیل مستقل از مقدار واکنشگرها است. (توجه شود مقدار با غلظت متفاوت است)

### بستگی نیرو محرکه پیل با غلظت (فعالیت)

یک پیل الکتروشیمیایی در نظر بگیرید که واکنش شیمیایی نهایی آن به صورت زیر باشد.



علاوه بر این فرض کنید که  $D, C, B, A$  واکنشگرهایی هستند که غلظت آن ها تغییر می کند. به این معنی که به صورت گاز یا محلول در آب می باشند. اگر جامد نیز وجود داشته باشد تاثیر آن در محاسبات به صورت عبارت ثابتی خواهد بود. (مانند ثابت تعادل) برای انرژی آزاد یک مول از گونه  $A$  می توان نوشت :

$$G_A = G_A^\circ + RT \ln a_A$$

و برای انرژی آزاد  $a$  مول از این واکنشگر خواهیم داشت :

$$aG_A = aG_A^\circ + aRT \ln a_A = aG_A^\circ + RT \ln(a_A)^a \quad (3-20)$$

تغییرات انرژی آزاد واکنش را می توان به صورت زیر نوشت :

$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B$$

با استفاده از معادلاتی مشابه معادله (۳-۲۰) برای هر واکنشگر، تغییر انرژی آزاد واکنش به صورت زیر به دست می آید.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (3-21)$$

با جایگزین کردن  $\Delta G = -nFE$  و  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  در معادله فوق خواهیم داشت :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nf} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (3-22)$$

اگر ضریب جلو لگاریتم را برای دمای  $25^\circ C$  محاسبه کنیم و لگاریتم طبیعی را به لگاریتم اعشاری تبدیل کنیم پتانسیل پیل به صورت زیر به غلظت واکنش دهنده ها مربوط خواهد شد.

$$E = E^\circ - \frac{0.05915}{n} \log \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (3-23)$$

این معادله برای تعیین ثابت های تعادل از داده های الکتروشیمی کاربرد زیادی دارد و به معادله نرنست معروف است.

**بستگی نیرو محرکه پیل با دما**

اطلاعات زیادی از روی سنجش مقدار بستگی نیرو محرکه الکتریکی پیل با دما به دست می آید. با به کار بردن رابطه (۲۱-۱) تغییرات انرژی آزاد یک پیل نسبت به دما را می توان به صورت زیر بیان کرد.

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S^\circ \quad \text{یا} \quad \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (۳-۲۴)$$

با جایگزین کردن رابطه  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  در رابطه فوق خواهیم داشت :

$$\Delta S^\circ = nF\left(\frac{\partial(\Delta E^\circ)}{\partial T}\right)_P \quad (۳-۲۵)$$

با استفاده از این رابطه می توان با سنجش ضریب دمایی برای نیروی محرکه الکتریکی پیل، مقدار تغییر آنتروپی در واکنش پیل را به دست آورد. علاوه براین با وارد کردن این تغییر آنتروپی در رابطه  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  در یک دمایی معین، مقدار تغییر آنتالپی واکنش نیز به صورت زیر به دست می آید.

$$\Delta H^\circ = -nFE^\circ + TnF\left(\frac{\partial(\Delta E^\circ)}{\partial T}\right)_P \quad (۳-۲۶)$$

به این ترتیب مقادیر  $\Delta H, \Delta G, \Delta S$  برای واکنش پیل را می توان از روی سنجش  $E$  و ضریب دمایی آن به دست آورد.

**برخی باتری های مهم**

سلول های گالوانی (پیل های شیمیایی)، انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می کند. از این سلول ها به عنوان منبع انرژی الکتروشیمیایی یاد می شود. پیل های گالوانی را به دو دسته تقسیم می کنند. باتری های نوع اول با تمام شدن واکنش دهنده های موجود در آن غیر فعال می شوند در حالی که باتری های نوع دوم شامل سلول های انبساطی هستند و می توانند شارژ شوند. باتری های نوع دوم می توانند هم به عنوان یک سلول گالوانی و هم به عنوان یک سلول الکترولیتی عمل کنند.

**باتری های خشک: باتری لکلانسه و باتری قلیایی**

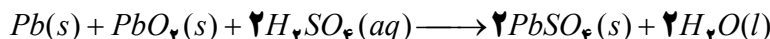
این باتری ها نوع اول هستند. این باتری شامل یک ظرف از جنس روی است که درون آن با خمیر مرطوبی از  $ZnCl_2, NH_4Cl$  پر شده است. یک میله گرافیتی که بالای آن با  $MnO_2$  پوشیده شده است در وسط این خمیر قرار دارد. از معایب این باتری تولید گازهای  $H_2, NH_3$  در اطراف الکترودها است. این گاز ها با همان سرعتی که تولید می شوند از بین نمی روند. در نتیجه با ایجاد لایه ای بر روی سطح الکترودها باتری را با کاهش ولتاژ روبه رو می کند. باتری های قلیایی مانند باتری لکلانسه است با این تفاوت که خمیر  $KOH$  موجود در این باتری خاصیت بازی شدیدی به الکترولیت آن می دهد و در آن گاز تولید نمی شود و واکنش های جانبی نیز روی نمی دهد. در نتیجه می توان به نسبت طولانی تری از آن جریان الکتریکی زیادی گرفت بدون آنکه ولتاژ آن کاهش یابد.

**پیل های سوختی**

این سلول ها نوع اول هستند. در این سلول ها یک سوخت گازی ( $H_2$ ) به آرامی اکسید می شود. این سلول تا زمانی که ورود سوخت ادامه داشته باشد کار می کند. از سلول های سوختی برای تامین آب و برق فضا پیما ها استفاده می شود. امروزه سلول های تازه ای به بازار راه یافته اند که در آن به جای گاز خطرناک هیدروژن از گاز متان استفاده می شود.

سلول های انباره ای: باتری های خودرو

این باتری ها نوع دوم هستند. در این باتری ها ۶ سلول گالوانی به طور سری به هم متصل شده اند. در هر سلول، آند فلز سرب است و کاتد سرب (IV) اکسید است. محلول رقیق سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت در آن استفاده می شود. هنگام تخلیه الکتریکی در باتری واکنش زیر انجام می شود.



همان طور که ملاحظه می شود، طی این فرایند  $H_2SO_4$  مصرف و  $PbSO_4$  به صورت گرد سفید رنگی روی الکترودها جمع می شوند. ولتاژ حاصل از این واکنش برای هر سلول ۲ ولت، و در مجموع انباره ها ۱۲ ولت است. پس از مدت کوتاهی کارکرد و تخلیه الکتریکی با عبور جریان مستقیم از باتری فرایند معکوس انجام می شود. طی این فرایند  $Pb$ ،  $PbO_2$  و  $H_2SO_4$  از نو تولید می شود. یک باتری سربی تحت این شرایط هزارها بار خالی و پر می شود.

باتری های نیکل - کادمیم

باتری های نیکل - کادمیم نمونه دیگری از باتری های نوع دوم هستند. در این باتری ها آند از جنس کادمیم و کاتد از جنس نیکل (III) اکسید آبدار است. در این باتری ها از  $KOH$  به عنوان الکترولیت استفاده می شود. باتری نیکل - کادمیم می تواند تا صدها بار خالی و پر شود. از این باتری ها در ابزارهای مانند تلفن های بی سیم، رایانه های قابل حمل، تلفن همراه و ماشین های اصلاح استفاده می شود. این باتری ها نباید برای مدت طولانی بدون مصرف رها شوند. اگر این باتری ها مورد استفاده قرار نگیرند، روزانه یک درصد از توان آن ها کم می شود.

جدول (۱) آند، کاتد، ولتاژ و ظرفیت کاری برخی باطری های اولیه و ثانویه

باطری های نوع اول (غیر قابل شارژ)

نوع باطری	آند	کاتد	ولتاژ کاری	ظرفیت کاری $Wh/L$	ظرفیت کاری $Wh/Kg$
لکلانسه	Zn	$MnO_2$	۱/۲	۱۴۰	۶۵
منیزیمی	Mg	$MnO_2$	۱/۷	۱۹۵	۱۰۰
قلیایی $MnO_2^-$	Zn	$MnO_2$	۱/۱۵	۲۱۰	۹۵
جیوه	Zn	HgO	۱/۲	۳۲۵	۱۰۵
جیوه - کادمیم	Cd	HgO	۰/۸۵	۱۸۰	۵۰
نقره اکسید	Zn	$Ag_2O$	۱/۵	۵۱۵	۱۳۰
روی - هوا	Zn	$O_2$	۱/۲	۹۰۵	۲۹۰
لیتیوم - $SO_2$	Li	$SO_2$	۲/۸	۴۴۰	۲۸۰
لیتیوم - $MnO_2^-$	Li	$MnO_2$	۲/۷	۴۰۰	۲۰۰

باطری های ثانویه (قابل شارژ)

۳۵	۸۰	۲/۰	$PbO_2$	Pb	سرب - اسیدی
۳۰	۶۰	۱/۲	نیکل اکسید	Fe	ادیسون
۳۵	۸۰	۱/۲	نیکل اکسید	Cd	نیکل - کادمیم
۹۰	۱۸۰	۱/۵	HgO	Zn	نقره - روی
۶۰	۱۲۰	۱/۶	نیکل اکسید	Zn	نیکل - روی
۵۵	۶۰	۱/۲	نیکل اکسید	H2	نیکل - هیدروژن
۶۰	۱۲۰	۱/۱	AgO	Cd	نقره - کادمیم

## تمرین

- در دمای  $25^{\circ}C$  مقاومت الکتریکی پیلی که با محلول  $0.1M$  پتاسیم کلرید (با رسانایی ویژه  $14114 \Omega^{-1}m^{-1}$ ) پر شده است برابر با  $8/3 \Omega$  می باشد. ثابت پیل ( $l/A$ ) را حساب کنید.
- مقاومت الکتریکی پیلی که با محلول  $0.1M$  پتاسیم کلرید (با رسانایی ویژه  $1/29 \Omega^{-1}m^{-1}$ ) پر شده است برابر  $192/3 \Omega$  است و وقتی با محلول  $0.03186M$  نمک طعام پر شده باشد مساوی  $6363 \Omega$  می باشد با توجه به اینکه اندازه گیریها در دمای  $25^{\circ}C$  انجام شده است رسانایی ویژه و رسانایی اکی والان را برای محلول نمک طعام حساب کنید.
- با عبور جریانی به شدت  $473 A$  به مدت پنج دقیقه از محلول مس سولفات چه وزنی از مس در کاتد رسوب خواهد کرد. (جرم اتمی مس را  $63/5$  در نظر بگیرید)
- قدرت یونی در محلول های زیر را حساب کنید: الف) کلسیم کلرید  $0.3M$  ب) سدیم سولفات  $0.1M$  ج) اسید استیک  $0.078M$  که به میزان  $4/8$  درصد تفکیک شده است.
- اگر ضریب فعالیت متوسط یون های حاصل از تفکیک سدیم فسفات در محلولی برابر با  $887$  باشد ضریب فعالیت این نمک  $(\gamma_+ \gamma_-)$  چقدر خواهد بود.
- اگر ضریب فعالیت کلسیم کلرید در محلولی به غلظت  $0.1M$  از آن برابر با  $515$  باشد ضریب فعالیت متوسط یون های حاصل از تفکیک آن چقدر خواهد بود.
- رسانایی اکی والانی حد (در رقت بی نهایت) برای محلول های چند الکترولیت در دمای  $25$  درجه در جدول زیر آمده است به سوالات پاسخ دهید

الکترولیت	HAC	NaOH	NaCl	$NH_4Cl$
رسانایی اکی والانی حد ( $\Omega^{-1}m^2$ )	۰/۰۳۹۰۷	۰/۰۲۴۷۸	۰/۰۱۲۶۴۵	۰/۰۱۴۹۷

الف) رسانایی اکی والانی حد را برای محلول  $NH_4OH$  محاسبه کنید  
 ب) اگر رسانایی اکی والانی محلول  $0.01$  مولار استیک اسید ( $HAC$ ) در دمای  $25$  درجه،  $0.0492$  باشد، با استفاده از نظریه آرنیوس در مورد تفکیک درجه تفکیک یونی استیک اسید را محاسبه کنید.

۸- ضریب فعالیت محلول  $0.02$  مولارمنیزیم کلرید  $MgCl_2$  را با استفاده از نظریه دبای هوکل محاسبه کنید  
 (برای محلول های با قدرت یونی بیشتر از  $0.01$  و کمتر از  $0.1$  مولار :

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{0.5091 Z_+ Z_- \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

۹- برای پیل با واکنش  $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$  وابستگی نیرو محرکه پیل با غلظت (معادله نرست) را ثابت کنید..

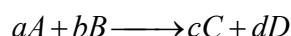
۱۰- با عبور  $1000$  کولن الکتریسیته از محلول سود سوزآور در شرایط استاندارد چند میلی لیتر گاز در هر الکتروود آزاد خواهد شد؟ (یک مول گاز در شرایط استاندارد  $22.4$  لیتر حجم دارد و عدد فاراد  $965000$  می باشد)

۱۱- برای پیل با واکنش  $2Al(s) + 3Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Cu(s)$  وابستگی نیرو محرکه پیل با غلظت (معادله نرست) را ثابت کنید.

### سینتیک شیمیایی

#### سرعت واکنش و مرتبه واکنش

اطلاعاتی که از بررسی سرعت واکنش های شیمیایی به دست می آید شامل کاهش مقدار یکی از واکنش دهنده ها یا افزایش مقدار یکی از فراورده ها در فواصل زمانی معین است. سرعت واکنش را می توان به صورت مشتق میزان پیشرفت واکنش  $\xi$  نسبت به زمان تعریف کرد. واکنش کلی زیر را در نظر بگیرید.



تعداد مول های هر محصول ، مثلاً  $C$ ، با پیشرفت واکنش، از رابطه  $n_C = c\xi$  به دست می آید. و تعداد مول های هر یک از واکنش دهنده ها، مانند  $A$ ، از  $n_A = c(1 - \xi)$  به دست می آید. با توجه به این روابط، سرعت واکنش به صورت زیر بیان می شود.

$$R = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt}$$

اغلب به جای تعداد مول ها، تغییر غلظت ها را به کار می برند. از این رو عموماً رابطه زیر به کار می رود.

$$R = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad (4-1)$$

در عمل، سرعت واکنش بر اساس مصرف واکنش دهنده ها تعیین می شود ولی در موارد خاص ممکن است وجود یک محصول بهترین نشانه برای میزان پیشرفت واکنش باشد.



در مورد بسیاری از واکنش‌ها معلوم شده است که سرعت واکنش، در یک دمای معین، متناسب با غلظت یک یا دو تا از واکنش دهنده‌ها با توان عدد صحیح و کوچکی است. معادلات سرعت این دسته از واکنش دهنده‌ها به شکل زیر بیان می‌شود.

$$R = k[A] \quad \text{مرتبه یک} \quad (4-2)$$

$$R = k[A]^2 \quad \text{یا} \quad R = k[A][B] \quad \text{مرتبه دو}$$

که  $A$ ،  $B$  واکنش دهنده‌ها هستند. همان طور که ملاحظه می‌شود به مجموع توان‌های واکنش دهنده‌ها در عبارت سرعت واکنش، مرتبه واکنش می‌گویند. قوانین سرعت در هر واکنشی به این سادگی نیست. در بعضی واکنش‌ها، توان غلظت غیر صحیح است و در برخی دیگر، عبارت‌های ریاضی پیچیده تری وجود دارد. مرتبه واکنش و معادلات سرعت از نتایج تجربی به دست می‌آیند. این اطلاعات برای ارائه و طرح ریزی مکانیسم‌های منطبق با معادله سرعت اهمیت زیادی دارند.

### معادله سینتیکی واکنش‌های مرتبه اول

واکنش مرتبه اول واکنشی است که سرعت آن در دمای معین، فقط به توان اول غلظت یکی از واکنش دهنده‌ها بستگی داشته باشد. اگر غلظت این واکنش دهنده  $[A]$  باشد، با استفاده از روابط (۴-۲ و ۴-۱) قانون سرعت مرتبه یک را برای آن به صورت زیر می‌نویسیم.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (4-3)$$

ثابت سرعت  $k$  کمیتی مثبت است و واحد آن نیز عکس زمان است. اگر غلظت  $A$  اولیه در زمان  $t = 0$  برابر  $[A]_0$  باشد و در لحظه  $t$  غلظت آن به  $[A]$  برسد، با انتگرال گیری از رابطه فوق خواهیم داشت:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \quad \text{یا} \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (4-4)$$

گاهی اوقات شکل زیر مناسب تر است.

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (4-5)$$

بنابراین، واکنشی مرتبه یک است که منحنی تغییرات  $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$  یا  $\ln[A]$  برحسب  $t$  یک خط مستقیم باشد. آن گاه شیب این خط مقدار  $-k$  خواهد بود و می‌توان ثابت سرعت را به دست آورد. در مورد واکنش‌های مرتبه اول علاوه بر ثابت سرعت  $k$ ، زمان نیم عمر  $t_{1/2}$  واکنش را نیز به کار می‌برند. نیم عمر مدت زمانی است که غلظت واکنشگر به نصف مقدار اولیه اش کاهش یابد. رابطه زمان نیم عمر با ثابت سرعت برای واکنش مرتبه اول به صورت زیر به دست می‌آید.

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad \text{یا} \quad \ln 2 = kt_{1/2} \quad \text{یا} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (4-6)$$

همان طور که ملاحظه می‌شود زمان نیم عمر برای واکنش مرتبه اول مستقل از غلظت اولیه است.

## معادله سینتیکی واکنش های مرتبه دوم

اگر حالتی را در نظر بگیریم که سرعت واکنش نسبت به یکی از واکنش دهنده ها از مرتبه دو باشد، قانون سرعت به صورت زیر بیان می شود.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (4-7)$$

در اینجا نیز با انتگرال گیری از رابطه (۴-۷) خواهیم داشت:

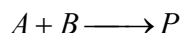
$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (4-8)$$

بنابراین، واکنش در صورتی مرتبه دو است که منحنی تغییرات  $\frac{1}{[A]}$  بر حسب زمان یک خط مستقیم باشد. شیب این خط مستقیم برابر ثابت سرعت است. ثابت سرعت واکنش مرتبه دو شامل واحدهای غلظت نیز است و از این نظر با ثابت سرعت مرتبه اول متفاوت است. زمان نیم عمر نیز در واکنش های مرتبه دو به صورت زیر به دست می آید که به غلظت اولیه واکنش دهنده وابسته است.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (4-9)$$

برای واکنش های مرتبه دومی که دو واکنش دهنده با مرتبه یک در معادله سرعت وارد می شوند، نمی توان به صورت فوق معادله سرعت را انتگرال گیری کرد و بهتر است به جای استفاده از غلظت واکنش دهنده ها، یک جمله برای پیشرفت واکنش نسبت به زمان ( $x$ ) را وارد کنیم و غلظت ها را نسبت به آن بیابیم. اگر واکنش کلی به صورت زیر باشد.



خواهیم داشت:  $x$  = کاهش غلظت  $A$  یا  $B$  در لحظه  $t$  = مقدار محصول در لحظه  $t$

در نتیجه:  $[A]_0 - x$  = غلظت  $A$  در لحظه  $t$  و  $[B]_0 - x$  = غلظت  $B$  در لحظه  $t$

اگر  $a = [A]_0$  و  $b = [B]_0$  باشد، معادله سرعت واکنش مرتبه دو چنین نوشته می شود.

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B] = k(a-x)(b-x) \quad (4-10)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \quad \text{یا}$$

رابطه فوق با استفاده از روش تجزیه کسرها به صورت انتگرال زیر تبدیل می شود.

$$\frac{1}{a-b} \int_0^x \left( -\frac{dx}{a-x} + \frac{dx}{b-x} \right) = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) \ln(b-x)]_0^x = kt$$

با قرار دادن حد ها و مرتب کردن رابطه حاصل نتیجه زیر به دست می آید.

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad (4-11)$$

## معادله سینتیکی واکنش های مرتبه صفر

واکنش مرتبه صفر واکنشی است که سرعت آن در دمای معین، به غلظت واکنش دهنده بستگی نداشته باشد. اگر غلظت این واکنش دهنده  $[A]$  باشد، با استفاده از روابط (۱-۲-۴) قانون سرعت مرتبه صفر را برای آن به صورت زیر

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 \quad \text{می نویسیم.}$$

با انتگرال گیری از معادله فوق خواهیم داشت:

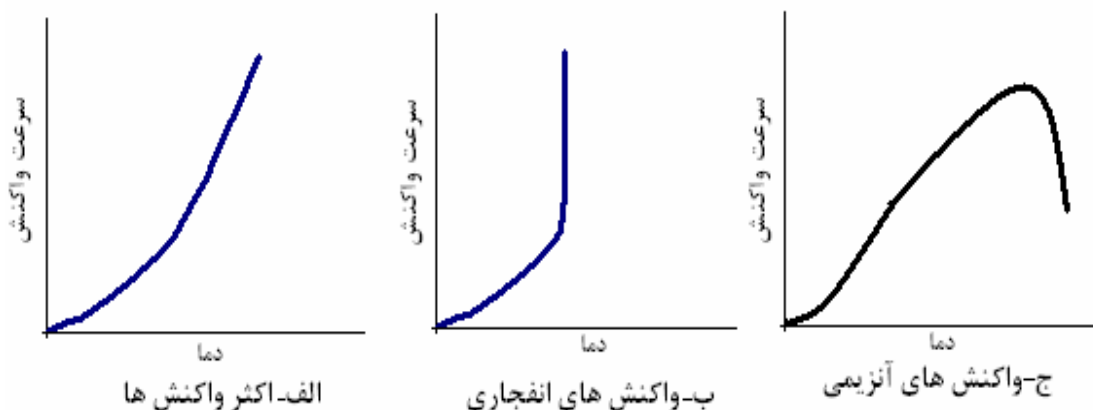
$$-\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = k \int_0^t dt \quad \text{یا} \quad [A] - [A]_0 = -kt$$

و زمان نیمه عمر برای واکنش مرتبه صفر به صورت زیر به دست می آید.

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

## اثر دما بر سرعت واکنش (معادله آرنیوس)

اگر ثابت سرعت را در چندین دما به دست آوریم متوجه خواهیم شد که ثابت سرعت کاملاً تابع دما است. و دما بر دیگر اجزای معادله سرعت (غلظت) تاثیری ندارد. سرعت واکنش با افزایش دما سریعاً افزایش می یابد. در شرایط خاص، تابعیت سرعت از دما به شکل های دیگری مانند شکل زیر نیز دیده می شود.



در سال ۱۸۸۹ آرنیوس متوجه شد که ثابت سرعت با دما به صورت نمایی افزایش می یابد. او رابطه تجربی زیر را به این منظور ارائه کرد.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (۴-۱۲)$$

که  $A$  ضریب آرنیوس و  $E_a$  انرژی فعال سازی واکنش را نشان می دهد. اگر رابطه آرنیوس را به صورت لگاریتمی بنویسیم خواهیم داشت:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad \text{یا}$$

$$\log K = -\frac{E_a}{2.303RT} + \log A \quad (۴-۱۳)$$

با رسم منحنی  $\log k$  بر حسب  $1/T$  می توان  $E_a$  را از شیب نمودار و  $A$  را از عرض از مبدا نمودار به دست آورد.

## نظریه برخورد

نظریه برخورد، چنان که از نام آن پیدا است، بر این عقیده متکی است که واکنش مولکول ها در اثر برخورد آن ها با یکدیگر اتفاق می افتد. این مدل فقط برای گازها مناسب است. مطابق این نظریه برای انجام یک واکنش شیمیایی باید بین ذره های واکنش دهنده برخوردی صورت گیرد. سرعت واکنش شیمیایی در اثر این برخورد تابع سه عمل زیر است.

(۱) تعداد برخوردها: هرچه تعداد برخوردها بیشتر باشد، سرعت بیشتر است. این عامل باعث وارد شدن غلظت واکنش دهنده ها در رابطه سرعت می شود.

(۲) جهت گیری ذره ها هنگام برخورد: هر برخورد منجر به واکنش نمی شود و برخورد باید موثر باشد. برای این منظور باید سطح مقطع موثر نیز وارد شود. این عامل باعث می شود که عامل فضایی برای جهت گیری مناسب در مولکول های بزرگ خیلی کمتر از یک باشد.

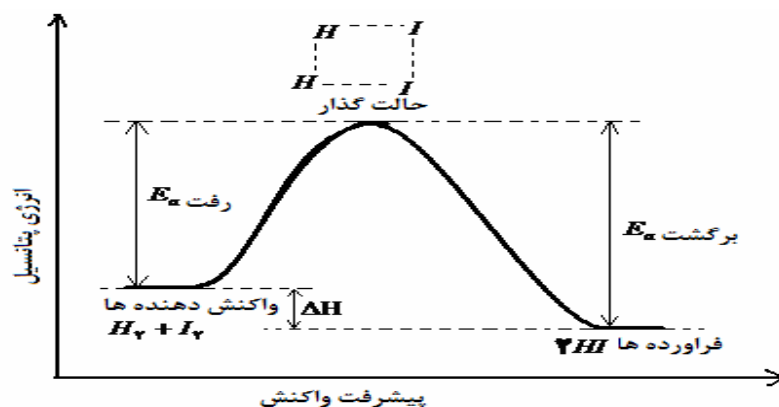
(۳) انرژی ذره ها هنگام برخورد: این عامل باعث وارد شدن دما و انرژی فعال سازی در رابطه سرعت می شود. هرچه دما بیشتر باشد انرژی ذرات بیشتر است و سرعت نیز بیشتر خواهد بود. و هر چه انرژی فعال سازی کمتر باشد سرعت واکنش بیشتر خواهد بود.

## نظریه حالت گذار و کمپلکس فعال

در این نظریه برخی از نارسایی های نظریه برخورد برطرف شده است. این مدل برای واکنش در فاز گازی و فاز محلول قابل استفاده است. بر اساس این نظریه وقتی مولکول های واکنش دهنده برخورد می کنند، مدت زمان کوتاهی کنار یکدیگر قرار می گیرند. در این لحظه پیوند های اولیه که قرار است در اثر واکنش بشکنند، تا حدودی ضعیف می شوند و همزمان با آن پیوند های جدید به طور ضعیف تشکیل می شوند. در نتیجه این عمل، مولکولی به وجود می آید که به آن حالت گذار یا کمپلکس فعال می گویند. به همین دلیل این نظریه به کمپلکس فعال نیز شهرت دارد. کمپلکس فعال ذره ای ناپایدار است، زیرا سطح انرژی آن از واکنش دهنده ها و فرآورده ها بیشتر است. از این رو نمی توان کمپلکس فعال را در حین واکنش جداسازی و شناسایی کرد.

انرژی فعال سازی واکنش رفت مقدار انرژی لازم برای ایجاد یک مول کمپلکس فعال از واکنش دهنده است. و مقدار انرژی لازم برای ایجاد یک مول کمپلکس فعال از فرآورده ها انرژی فعال سازی واکنش برگشت نامیده می شود. در شکل زیر نمودار تغییرات انرژی و ساختار کمپلکس فعال برای واکنش هیدروژن با ید نشان داده شده است. با توجه به این شکل می توان  $\Delta H$  واکنش را با استفاده از انرژی فعال سازی واکنش رفت و انرژی فعال سازی واکنش برگشت صورت زیر به دست آورد.

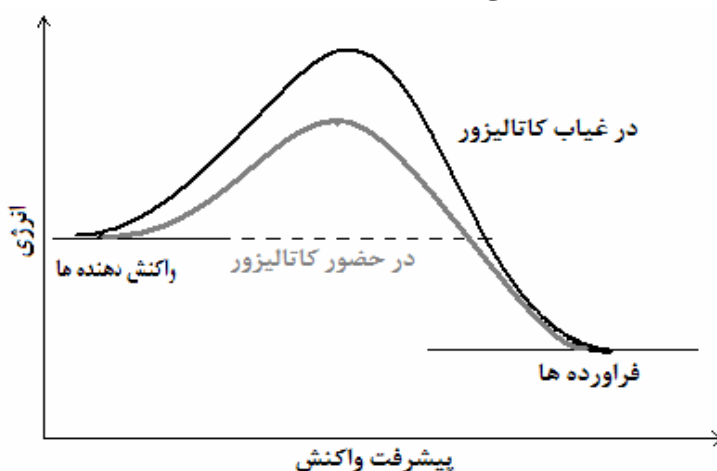
$$\Delta H = E_{a \text{ رفت}} - E_{a \text{ برگشت}}$$



همان طور که در شکل مشاهده می شود اگر سطح انرژی فراورده ها کمتر از واکنش دهنده ها باشد،  $\Delta H$  منفی و واکنش گرماده است. اگر برای واکنشی سطح انرژی فراورده ها بالاتر از واکنش دهنده ها باشد،  $\Delta H$  مثبت و واکنش گرماگیر خواهد بود. بر طبق نظریه حالت گذار هرچه انرژی فعال سازی کمتر باشد، در دمای معین تعداد ذرات بیشتری انرژی لازم برای واکنش را خواهد داشت، در نتیجه سرعت واکنش بیشتر خواهد بود.

### کاتالیزور ها و نقش آن ها در سرعت واکنش

کاتالیزور ها موادی هستند که در واکنش شیمیایی شرکت می کنند، سرعت واکنش را افزایش می دهند و در پایان بدون تغییر باقی می مانند. کاتالیزور ها از طریق تغییر مسیر واکنش (تغییر مکانیسم واکنش)، انرژی فعال سازی را کاهش داده و سرعت واکنش را افزایش می دهد.



اگر کاتالیزور و مواد واکنش دهنده در یک فاز باشند واکنش کاتالیز شده همگن خواهد بود. مثال واکنش دو مرحله ای زیر را در نظر بگیرید، در این واکنش گاز  $NO$  به عنوان کاتالیزور همگن عمل می کند.

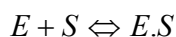


همان طور که ملاحظه می کنید گاز  $NO$  در مرحله اول وارد واکنش می شود و گاز  $NO_2$  را تولید می کند که یک ماده حد واسط است. (ماده حد واسط ماده ای است که در یک مرحله به وجود می آید و در مرحله بعد از بین می رود). گاز  $NO$  در مرحله دوم از واکنش خارج می شود.

اگر کاتالیزور و مواد واکنش دهنده در دو فاز باشند واکنش کاتالیز شده ناهمگن خواهد بود. مثال واکنش افزایش  $H_2$  به پیوند دوگانه در ترکیبات آلی سیر نشده مانند آلکان ها که در حضور فلزهایی مانند  $Pd, Pt, Ni$  انجام می شود واکنش کاتالیز شده ناهمگن است.

## آنزیم ها و اهمیت آن ها

واکنش هایی که در سیستم های زیستی صورت می گیرند اکثرا تحت تاثیر آنزیم ها انجام می گیرند. اثر کاتالیزوری آنزیم ها در سرعت برقراری تعادل در واکنش های شیمیایی، پدیده ای قابل توجه است. آنچه در این زمینه بیشتر مورد توجه قرار می گیرد، روشن ساختن جزئیات اثر متقابل میان آنزیم ( به عنوان کاتالیزور) و جسمی است که سوبسترا نامیده می شود و در واکنش تحت تاثیر آنزیم قرار می گیرد، است. بنابراین نحوه تعیین فعالیت کاتالیزوری آنزیم- سوبسترا، در اندازه گیری سرعت این واکنش ها بسیار با اهمیت است. معادله سرعت واکنش های که توسط آنزیم ها کاتالیز می شوند، به غلظت سوبستراها (  $S$  ) و آنزیم ها (  $E$  ) وابسته است. به هر حال برای به دست آوردن سرعت این واکنش ها باید مکانیسمی که با داده های تجربی سازگار است، مورد مطالعه قرار بگیرد. در اغلب این واکنش ها مکانیسم زیر مناسب است.



فراورده ها  $E + S \longrightarrow E.S$

## جذب سطحی و اهمیت آن

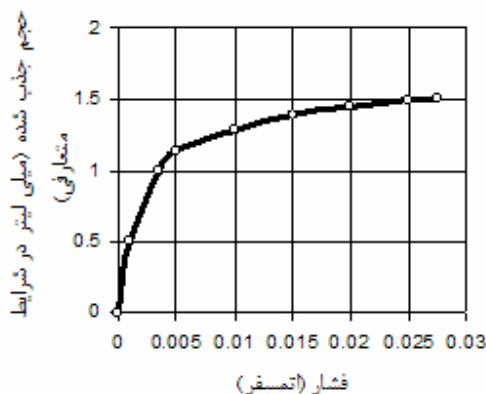
در جذب سطحی اثرات یک ماده بر سطح مورد بررسی قرار می گیرد. انواع جذب سطحی را می توان در یکی از دو دسته جذب سطحی فیزیکی و جذب سطحی شیمیایی طبقه بندی کرد. در جدول زیر خصوصیات جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی مقایسه شده است.

جذب سطحی شیمیایی	جذب سطحی فیزیکی
۱- گرمای جذب بیشتر از حدود $۸۰ KJmol^{-1}$ است.	۱- گرمای جذب کمتر از حدود $۴۰ KJmol^{-1}$ است.
۲- جذب می تواند در دماهای بالا صورت گیرد.	۲- جذب تنها در دماهای پایین تر از نقطه جوش جسم جذب شونده به طور قابل توجهی اتفاق می افتد.
۳- جذب سطحی با افزایش فشار جسم جذب شونده کاهش می یابد.	۳- جذب سطحی با افزایش فشار جسم جذب شونده افزایش می یابد.
۴- مقدار جذب به خصوصیات هر دو جسم جذب کننده و جذب شونده بستگی دارد.	۴- مقدار جذب تابع جسم جذب شونده است.
۵- انرژی فعال سازی ممکن است در فرایند جذب دخیل باشد.	۵- انرژی فعال سازی در فرایند جذب چندان دخیل نیست.
۶- جذب سطحی حد اکثر یک لایه ایجاد می کند.	۶- جذب سطحی به صورت چند لایه صورت می گیرد.

با توجه به اینکه در اثر جذب آنتروپی کاهش می یابد، برای خود به خودی بودن جذب باید  $\Delta H$  منفی باشد. یکی از مهمترین کاربرد های جذب سطحی کاتالیزور های ناهمگن است که در این زمینه جذب شیمیایی بیشتر مورد توجه قرار می گیرد.

## منحنی همدمای جذب سطحی (منحنی لنگمیور)

متداولترین روش مطالعه جذب سطحی تعیین رابطه بین فشار گاز و مقدار گاز جذب شده به وسیله مقدار معینی از جسم جاذب است. این اندازه گیری را معمولا در دمای ثابت انجام می دهند و نتایج را به صورت منحنی همدمای جذب سطحی نمایش می دهند. در شکل صفحه بعد منحنی همدمای جذب سطحی گاز هیدروژن بر روی پودر مس در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد نشان داده شده است.



منحنی های جذب سطحی به اشکال متعددی دیده می شوند. منحنی جذب شیمیایی معمولا در ابتدا با شیب تندی بالا می رود و سپس به تدریج هموارتر می شود. صعود اولیه منحنی را می توان به تمایل زیاد اتصال گاز به سطح مربوط دانست اما با اشباع شدن سطح این تمایل کمتر می شود. اما منحنی جذب سطحی فیزیکی با افزایش فشار گاز مرتبا بر شیب مثبت منحنی افزوده می شود. برخی از منحنی های همدمای جذب سطحی به صورت ترکیبی از منحنی های جذب شیمیایی و جذب فیزیکی تجزیه و تحلیل می شود.

در سال ۱۹۱۶ لنگمیور مدلی برای جذب سطحی، بخصوص جذب سطحی شیمیایی ارائه کرد و به توضیح ساده ولی مهمی درباره منحنی همدمای جذب سطحی دست یافت. در این مدل فرض شده است که در جریان جذب سطحی شیمیایی یک لایه تک مولکولی بر روی سطح تشکیل می شود. منحنی جذب سطحی از بررسی تعادلی که میان فاز گازی و تک لایه ای که به طور کامل تشکیل نشده است به دست می آید. بنا بر این نظریه سرعت تبخیر از سطح با  $k_1\theta$  برابر است که  $k_1$  ثابت تناسب و  $\theta$  بخشی از سطح است که در فشار  $P$  از گاز پوشیده شده است. علاوه بر این سرعت تراکم (پوشش) با فشار هوا متناسب است و به صورت  $k_2P(1-\theta)$  به دست می آید که در آن  $k_2$  ثابت تناسب دیگری است. در وضعیت تعادل سرعت تبخیر با سرعت تراکم برابر است، یعنی:

$$k_1\theta = k_2P(1-\theta)$$

با مرتب کردن رابطه بالا، رابطه زیر به دست می آید.

$$\theta = \frac{k_2P}{k_1 + k_2P} \quad (4-14)$$

در این رابطه اگر  $a = \frac{k_1}{k_2}$  باشد، به نتیجه زیر می رسیم.

$$\theta = \frac{P}{a + P} \quad (4-15)$$

اگر  $\theta = \frac{y}{y_m}$  باشد.  $y$  مقدار گاز جذب شده و  $y_m$  حد اکثر مقدار لازم برای تشکیل یک لایه) معادله فوق به صورت زیر به دست می آید.

$$y = \frac{y_m P}{a + P} \quad (4-16)$$

اگر معادله بالا به صورت زیر باز نویسی شود، نتایج تجربی را می توان به سادگی با نظریه لنگمیور مقایسه کرد.

$$\frac{P}{y} = \frac{a}{y_m} + \frac{P}{y_m} \quad (4-17)$$

هر گاه منحنی تغییرات  $\frac{P}{y}$  بر حسب  $P$  به صورت یک خط مستقیم باشد، نتایج تجربی با نظریه لنگمیور سازگار است.

در این صورت، از محل تلاقی این خط  $\frac{a}{y_m}$  و از شیب آن مقدار ثابت  $\frac{1}{y_m}$  به دست می آید.. نظریات دیگری جهت تفسیر کاملتر جذب سطحی که منجر به تشکیل چند لایه می شود ارائه شده است.

### جذب سطحی از محلول

یکی از پدیده ها بسیار مهم جذب سطحی جسم حل شده در یک محلول روی یک سطح جامد است. این پدیده در بی رنگ کردن محلول ها و معمولا با استفاده از زغال فعال کار برد دارد. در کروماتوگرافی نیز برای تفکیک اجزای یک محلول از تمایل نسبی جذب سطحی اجسام حل شونده استفاده می شود.

بررسی نظری پدیده جذب سطحی از محلول، بسیار مشکل تر از پدیده جذب سطحی در گاز ها است. به هر حال به نظر می رسد که فقط یک لایه تک مولکولی تشکیل می شود و قدرت حلال شدیدا از تشکیل بیش از یک لایه مولکول ها جلوگیری می کند.

همدمای تجربی نسبتا رضایت بخشی که کار برد آن در مورد جذب سطحی گاز ها با موفقیت قابل ملاحظه ای همراه بوده است، توسط فراونتلیش در مورد جذب سطحی از محلول نیز مورد بررسی قرار گرفته است. اگر  $c$  غلظت جسم حل شده در محلول و  $y$  وزنی از محلول باشد که جذب یک گرم جاذب می شود، رابطه تجربی زیر را خواهیم داشت.

$$y = kc^{\frac{1}{n}} \quad (4-18)$$

در این رابطه  $n$  و  $k$  مقادیر ثابت تجربی هستند. با لگاریتم گرفتن از رابطه بالا، رابطه ای به دست می آید که به سادگی مورد استفاده قرار می گیرد.

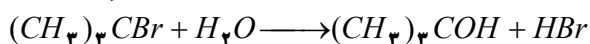
$$\log y = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (4-19)$$

اگر این رابطه را برای گاز ها به کار ببریم،  $y$  مقدار گاز جذب شده است و به جای  $c$  فشار گاز فرار می گیرد. نتایج تجربی در صورتی با رابطه فراونتلیش انطباق دارد که منحنی تغییرات  $\log y$  بر حسب  $\log c$ ، یا  $\log P$ ، به صورت خط مستقیم باشد. در این صورت مقادیر ثابت را می توان از روی شیب و محل تلاقی این خط مستقیم معین کرد.



## تمرین

- ۱- غلظت بوتیل برمید نوع سوم در واکنش آبکافت بوتیل برمید برحسب تابعی از زمان و در شرایط دمایی  $50^{\circ}C$  و در حلالی شامل ۱۰ درصد آب و ۹۰ درصد استن در جدول زیر آمده است. با توجه این داده‌ها: الف) مرتبه‌ی واکنش را تعیین کرده و ثابت سرعت را به دست آورید. ب) نیمه عمر این واکنش چقدر است؟



$[(CH_3)_3CBr], (mol.L^{-1})$	۰	۹	۱۸	۲۷	۴۰	۵۴	۷۲	۱۰۵	۱۳۵	۱۸۰
$t_s, (nim)$	۰/۱۰۶۵	۰/۰۹۶۱	۰/۰۸۵۶	۰/۰۷۶۷	۰/۰۶۴۵	۰/۰۵۳۶	۰/۰۴۳۲	۰/۰۳۷۰	۰/۰۱۷۴	۰/۰۰۸۹

- ۲- چنانچه غلظت‌ها برحسب مول بر لیتر و زمان برحسب ثانیه بیان شود، الف) واحد ثابت سرعت مرتبه یک و مرتبه دو چه خواهد شد؟ ب) اگر سرعت واکنش از قانون  $k[A][B]^{\frac{1}{2}}$  پیروی کند واحد  $k$  چیست؟  
 ۳- اطلاعات تجربی لنگمور در مورد جذب سطحی نیتروژن بر روی آلومین در  $۷۷/۳K$  در جدول زیر آمده است. نشان دهید که این داده‌ها در عبارت همدمای لنگمور صدق می‌کند و مقادیر ثابت این عبارت را به دست آورید.

$P_{N_2}, (atm)$	۰/۲۲۳	۰/۱۲۷۲	۰/۰۸۴۹	۰/۰۴۱۷
$N_{N_2}, (mmol/grAl_2O_3)$ جذب شده	۱۱۱/۸	۱۰۴/۵	۹۰/۳	۸۳/۱

-۴

- اسید استیک توسط زغال فعال شده از محلول جذب می‌گردد اطلاعات زیر در مورد مقادیر اسید استیک جذب شده بر حسب غلظت اسید گزارش شده است. الف) نشان دهید که این اطلاعات با همدمای فرانتلیش انطباق دارد و مقادیر ثابت را به دست آورید. ب) آیا این داده‌ها با همدمای لنگمور انطباق دارد؟

$C(mol.lit^{-1})$	۰/۰۱۸	۰/۰۳۱	۰/۰۶۲	۰/۱۲۶	۰/۲۶۸	۰/۴۷۱	۰/۸۸۲
$Y(mol)$	۰/۴۷	۰/۶۲	۰/۸۰	۱/۱۱	۱/۵۵	۲/۰۴	۲/۴۸