

شیمی فیزیک ۲

بخش اول

مطالعه ترمودینامیکی محلولها و تعادلات فازی

- فصل ۱ : مطالعه سیستم های چند فاز
- فصل ۲ : بررسی ترمودینامیکی سیستم های دو جزئی
- فصل ۳ : نمودار های تعادل فازی در سیستم های دو جزئی و سه جزئی

فصل اول

مطالعه سیستم های چند فازی

- فاز ، اجزاء و سازنده های مستقل
- درجات آزادی و قاعده فاز
- شرایط برقراری تعادل
- سیستم یک جزئی و نمودار فاز
- معادله کلاپیرون - کلازیوس
- انواع تبدیلات فازی
- مثالها
- تمرین ها
- جوابها

فاز: قسمتی از یک سیستم یا تمامی آن که از نظر حالت و خواص فیزیکی و شیمیائی و نسبت اجزای سازنده کاملاً همگن باشد.

اجزاء: به اجسام موجود در سیستم شرکت کننده ها و یا اجزا اطلاق میشود (n). یک جسم شیمیائی خواه در یک فاز یا در چند فاز باشد همواره به یک جزء یا شرکت کننده محسوب میشود.

سازنده های مستقل : حداقل اجسام شیمیائی لازم برای تشکیل سیستم مورد مطالعه (C).

قاعده:

1- هر گاه در یک شرایط معین امکان انجام هیچ واکنش شیمیائی در بین شرکت کننده های یک سیستم در میان نباشد، تعداد اجزاء با تعداد سازنده های مستقل برابر است.

۲- به ازای هر واکنش شیمیائی مستقل در بین اجزاء (p)، تعداد سازنده های مستقل یک واحد از تعداد اجزاء کمتر است.

۳- به ازای برقراری هر شرط موازنه ای جرم و بار (q)، تعداد سازنده های مستقل یک واحد کمتر از تعداد اجزاء است.

$$c = n - (p + q)$$

خواص فاز: هر یک از فازها در یک سیستم دارای خواصی است که با دو دسته از متغیرها بیان میشوند:

متغیر مقداری: به مقدار فاز مورد نظر بستگی دارد. مانند انرژی جرم حجم

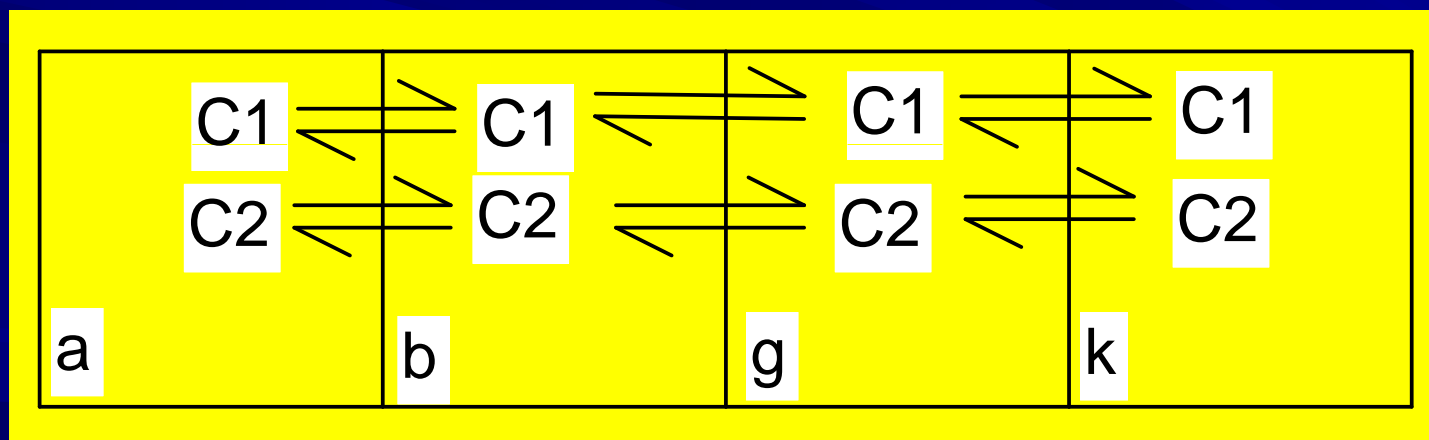
متغیر شدتی: به مقدار فاز مورد نظر بستگی ندارد. مانند چگالی دما فشار

توصیف سیستم: تعیین برخی از متغیرها برای فازهای موجود در سیستم که شامل غلظت هر یک از اجزاء مستقل و دما و فشار است.

درجه آزادی: حداقل متغیرهای شدتی لازم که بایستی^{۲۶} مستقلاً معلوم شوند تا به کمک آنها بتوان بقیه متغیرهای سیستم معلوم گردند. حداقل متغیرهای شدتی که بتوان آنها را مستقلاً^{۲۶} تغییر داد بدون آنکه در تعداد فاز های موجود در حال تعادل تغییری حاصل شود.

قاعده فاز

تعداد درجات آزادی یک سیستم چند فازی در حال تعادل



$$F = C - P + 2$$

تعادل: عدم تغییر متغیر های توصیف کننده سیستم نسبت به دما

شرط تعادل: برقراری تعادلات گرمائی، مکانیکی و شیمیائی در
بین فازهای موجود در سیستم (تعادل ترمودینامیکی)

شرط تعادل گرمائی: برابری دما

$$T^a = T^b = T^g = \dots = T^k$$

شرط تعادل مکانیکی: برابری فشار

$$P^a = P^b = P^g = \dots = P^k$$

شرط تعادل شیمیائی: برابری پتانسیل شیمیائی

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \mu_i^g = \dots = \mu_i^k$$

مثال ۱: مقداری PCl_5 در ظرفی قرار می دهیم تا تعادل زیر برقرار گردد:



تعداد اجزاء و تعداد اجزاء مستقل در تعادل بالا چیست؟

- الف) ۳ و ۳ ب) ۳ و ۲ ج) ۳ و ۱ د) ۲ و ۱

مثال ۲: محلولی که دارای A و B است با جامد A و جامد B در دمای معین و در یک فشار ثابت در حال تعادل است. درجات آزادی آن چیست؟

- الف) صفر
 ب) ۱
 ج) ۲
 د) ۳

مثال ۳: تعداد درجات آزادی در سیستمی که کربن و الماس در آن در دما و فشار معین با هم در حال تعادل هستند چیست؟

- الف) صفر
 ب) ۱
 ج) ۲
 د) ۳

مثال ۴: در یک دما و فشار معین یخ های II و III و V با هم در حال تعادل هستند. درجات آزادی این سیستم چیست؟

- الف) صفر ب) ۱ ج) ۲ د) ۳

مثال ۵: سیستم تعادلی $2 NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3 H_2$

به ترتیب چند سازنده و چند سازنده مستقل دارد؟

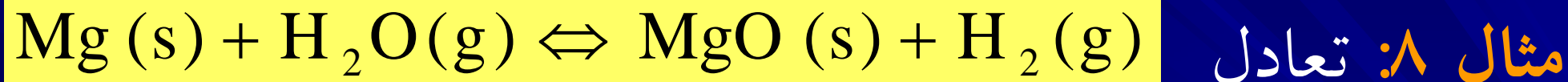
- الف) ۲ و ۲ ب) ۲ و ۳ ج) ۳ و ۲ د) ۳ و ۱

مثال ۶: تعداد درجات آزادی یک سیستم یک جسمی سه فازی در نقطه سه گانه چیست؟

- (الف) صفر
 (ب) ۱
 (ج) ۲
 (د) ۳

مثال ۷: تعداد درجات آزادی یک سیستم دو جسمی دو فازی که در یک دمای ثابت قرار دارد و هیچ واکنشی بین آنها رخ نمی دهد چیست؟

- (الف) ۱
 (ب) ۲
 (ج) ۳
 (د) صفر



در فشار معین از قرار دادن منیزیم در تماس با بخار آب بوجود آمده است. تعداد سازنده های مستقل و درجه آزادی سیستم به ترتیب چیست؟

- (الف) ۱ و ۲ (ب) ۱ و ۱ (ج) ۲ و ۲ (د) ۳ و ۲

سیستم یک جزئی

$$F = 3 - P$$

حداکثر تعداد فاز در حال تعادل = 3

حداکثر واریانس = 2

- یک سیستم یک جزئی سه فازی هیچ درجه آزادی ندارد یعنی هیچ عامل قابل تغییری موجود نیست (نقطه سه گانه).

- یک سیستم یک جزئی تک فازی دارای دو درجه آزادی دما و فشار است.

- تغییرات فشار بر حسب دما برای سیستم یک جزئی با توجه به فازهای در حال تعادل، نمودار فاز اینگونه سیستم ها محسوب میشوند. جهت رسم اینگونه نمودارها از منحنی های تبرید استفاده میگردد.

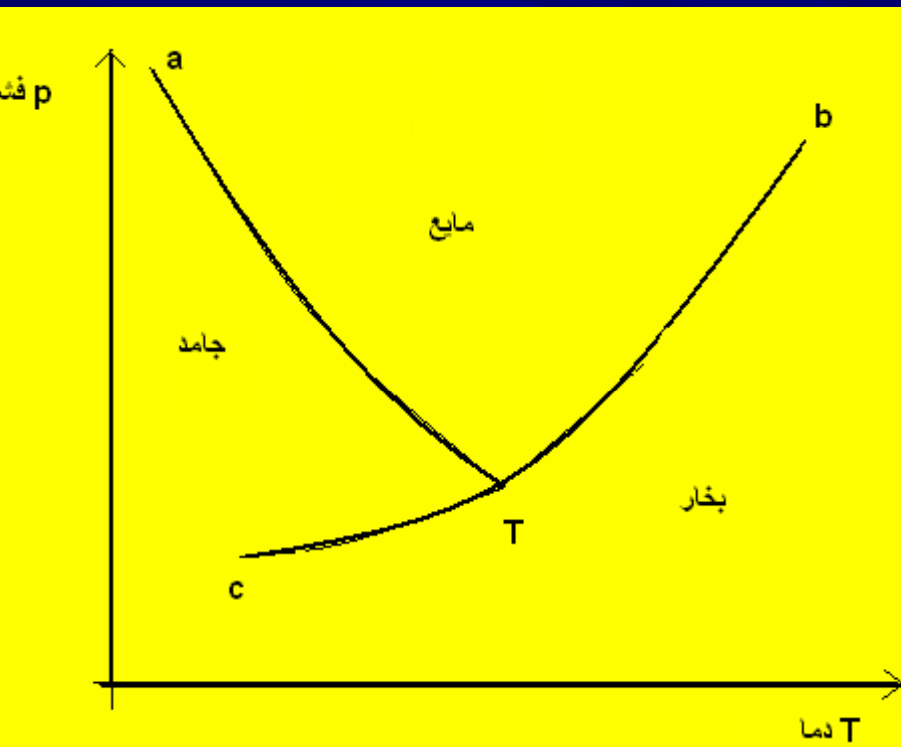
نمودار فاز سیستم یک جزئی آب

نمودار aT = نمودار تعادل جامد-مایع

نمودار bT = نمودار تعادل مایع-بخار

نمودار cT = نمودار تعادل جامد-بخار

نقطه T = نقطه سه گانه



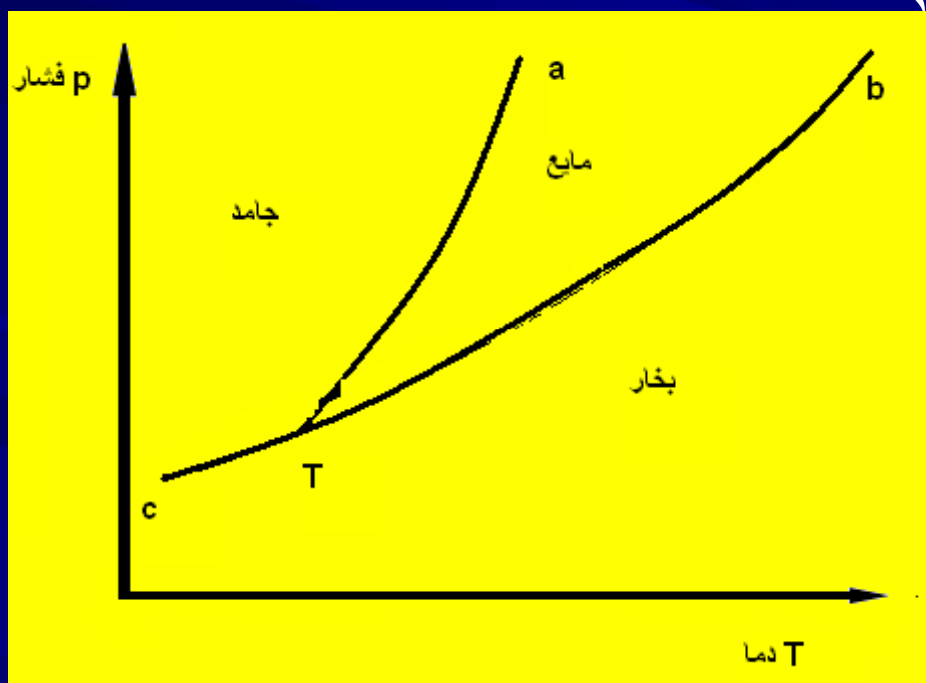
CO₂ نمودار فاز سیستم یک جزئی

نمودار aT = نمودار تعادل جامد-مایع

نمودار bT = نمودار تعادل مایع-بخار

نمودار cT = نمودار تعادل جامد-بخار

نقطه T = نقطه سه گانه



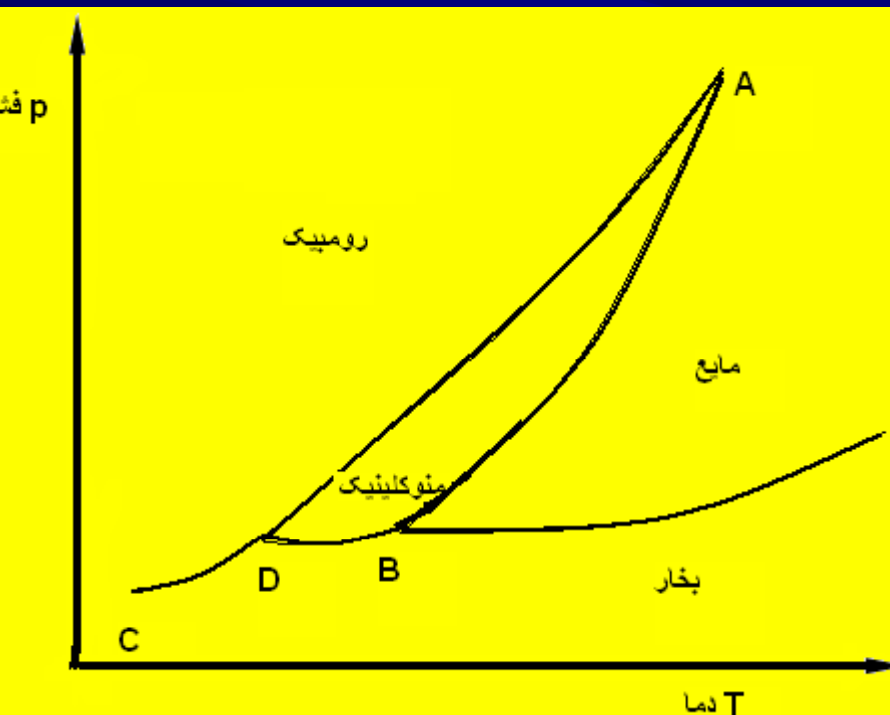
دیاگرام فاز گوگرد

دارای سه نقطه سه گانه است.

تعادل سه فازی رومبیک - منوکلینیک - مایع

تعادل سه فازی رومبیک - منوکلینیک - بخار

تعادل سه فازی منوکلینیک - بخار - مایع



دیاگرام فاز آب در فشارهای بالا

در فشارهای بالا شکلهای دیگری از یخ به غیر از یخ معمولی نیز حاصل میشود.

آلوتروپی های شش گانه یخ I، II، III، V، VI، و VII موجب ایجاد هفت نقطه سه گانه در این نمودار میشود

معادله کلاپیرون - کلازیوس

- نمودار فازی جسم خالص را بطور کمی به بحث می گذارد.

- شیب منحنی های موجود در نمودار فازی اجسام خالص را پیش بینی می کند.

- با توجه به تعادل زیر و وجود رابطه تساوی بین پتانسیل های جزء A در دو فاز آلفا و بتا میتوان این معادله را بدست آورد:

$$A(\alpha) \Leftrightarrow A(\beta) \quad \text{in} \quad T, P = \text{given}$$

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$$

$$dG_A^\alpha = dG_A^\beta$$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{tr}}{\Delta V_{tr}}$$

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} \Delta V_{tr}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} \Delta V_{tr}}$$

کاربرد معادله کلاپیرون - کلازیوس در تعادل مایع بخار

با فرض های زیر این معادله به فرم مشهور آن بدست می آید.

۱- از حجم مایع در برابر حجم بخار صرف نظر میشود.

۲- رفتار بخار ایده آل میباشد

۳- گرمای تبخیر در فاصله دمائی مورد نظر مستقل از دما است.

$$\ln \frac{P}{P^0} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right]$$

از رسم لگاریتم نپرین فشار بر حسب معکوس دمای کلوین و به کمک شیب و عرض از مبدأ میتوان گرمای تبخیر و تغییرات آنترופی را در این تبدیل فازی بدست آورد.

$$\text{slope} = - \frac{\Delta H_{vap}}{R}$$

$$\text{int ercept} = \frac{\Delta S_{vap}}{R}$$

معادله کلاپیرون - کلازیوس در تعادل جامد - بخار

به فرض همان تقریبهای مربوط به تعادل مایع - بخار این معادله نیز قابل استنتاج است:

$$\ln \frac{P}{P^0} = - \frac{\Delta H_{sub}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right]$$

معادله کلاپیرون - کلازیوس در تعادل جامد - مایع

تقریبهای در نظر گرفته شده قبلی قابل استفاده نمی باشد. لذا این معادله به صورت زیر است:

$$P - P^0 = \Delta P = \frac{\Delta H_f}{T_f} \ln \frac{T}{T^0}$$

معادله کلاپیرون - کلازیوس در تعادل جامد - مایع

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} \Delta V_{tr}}$$

انواع تبدیلات فازی

۱- **تبدیلات فازی نوع اول:** تغییر حجم و تغییر آنترופی در نقطه تبدیل به طور فاحش تغییر میکنند. متند تبدیلات نقطه جوش، نقطه ذوب، ...

۲- **تبدیلات فازی نوع دوم:** تغییر حجم و تغییر آنترופی در نقطه تبدیل تقریباً صفر است یعنی در آنها حجم مولی و آنترופی مولی فازهایی که به هم تبدیل می شوند در نقطه تبدیل با هم یکسان هستند. مانند تبدیل فرو مغناطیس به پارامغناطیس، تبدیل مایع هلیوم I به مایع هلیوم II.

در **تبدیلات فازی نوع اول** کمیت هائی که در نقطه تبدیل تغییر میکنند با مشتق مرتبه اول انرژی آزاد رابطه دارند در حالیکه در **تبدیلات نوع دوم** خواصی نظیر گرمای ویژه، ضرایب انبساط پذیری با مشتق مرتبه دوم انرژی آزاد در ارتباط هستند.

مثال ۱: علامت dP/dT در فرایند ذوب آب چیست؟ چرا؟

(ف) منفی بدلیل مثبت بودن آنتروپی ذوب
● منفی بدلیل تغییر حجم منفی فرایند

(ج) مثبت بدلیل تغییر حجم منفی آب

(د) مثبت بدلیل منفی بودن آنتالپی ذوب

مثال ۲: مقدار dP/dT را در تصعید یخ در نزدیکی های نقطه سه گانه آب محاسبه کنید؟ گرمای تصعید یخ 11200 کالری بر مول، فشار بخار یخ $0.603/0$ اتمسفر است.

جواب: $3.44 * 10^6$

مثال ۳: نقطه جوش نرمال بنزن $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ است. آنتالپی تبخیر آن $76/30\text{ KJ/mol}$ می باشد. فشار بخار بنزن در $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ بر حسب اتمسفر چقدر است؟

(د) $52/0$

(ج) $75/0$

(ب) $36/1$

(الف) $3/2$

مثال ۴: هر گاه در یک دیگ زودپز فشار بخار آب در حال تعادل با آب در حدود ۵ اتمسفر باشد، دمای آب بر حسب کلوین در آن چیست؟ گرمای مولی تبخیر آب ۹۸۰۰ کالری است.

(د) ۶۴۵

(ج) ۴۰۵

(ب) ۵۴۰

(ا) ۴۲۵ 

مثال ۵: وقتی بنزن در $5/5\text{ }^{\circ}\text{C}$ منجمد می شود، چگالی آن از $879/0\text{ g/cm}^3$ به $891/0\text{ g/cm}^3$ افزایش می یابد. آنتالپی ذوب آن $59/10\text{ KJ/mol}$ است. نقطه ذوب بنزن را در 1000 atm بر حسب سانتی گراد تخمین زنید؟

(د) ۶/۷

(ج) ۵/۶

(ب) ۷/۸

(الف) ۷/۷

مثال ۶: حجم مولی یک جسم در حالت جامد و مایع در نقطه ذوب نرمال آن ($۷۵/۳۵۰\text{ K}$) به ترتیب ۱۶۱ cm^3 و $۳/۱۶۳$ می باشد. دمای ذوب این جسم در فشار ۱۰۰ اتمسفر برابر $۲۶/۳۵۱\text{ K}$ است. آنتالپی مولی این جسم را تخمین زنید؟

الف) $5.57 \cdot 10^3\text{ KJ/mol}$

ب) 15.9 KJ/mol

ج) 123.2 KJ/mol

د) $2.75 \cdot 10^3\text{ KJ/mol}$

مثال ۷: در مثال ۶ آنترופی مولی ذوب بر حسب کالری بر مول کلورین چیست؟

الف) ۴۵

ب) ۷۷/۱۲

ج) ۲۱

د) ۸/۲۲



مثال ۸: در یک گستره دمائی مناسب از رسم لگاریتم نپری فشار بخار یک مایع بر حسب معکوس دمای کلوین خط راستی با شیب 2000 K^{-1} و عرض از مبدأ 6 بدست می آید. تغییر آنروپی این فرآیند چیست؟

(الف) $2000R$

(ب) $-6R$

(ج) $6R$

(د) $-2000R$

مثال ۹: به کمک اطلاعات زیر برای آنکه بتوان گرافیت را در $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ به الماس تبدیل نمود، چه فشاری باید اعمال گردد؟ انتالی مولی تبدیل الماس به گرافیت برابر 1900 J/mol ، انتروپی مولی تبدیل الماس به گرافیت برابر $3/3\text{ J/mol.k}$ ، چگالی گرافیت در این دما $22/2\text{ g/cm}^3$ و برای الماس $515/3\text{ g/cm}^3$ می باشد. در دمای 3000 K و فشار 100 atm گرافیت و الماس در حال تعادل هستند.

$$\Delta P = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{T \Delta V_{\text{tr}}} dT \Rightarrow \Delta P = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{\Delta V_{\text{tr}}} \ln \frac{3000}{298} = (100 - p) \times 101325$$

$$p = \frac{-1900}{(2.22 - 3.515) \times 10^{-6}} \ln \frac{3000}{298} = 33438 \times 10^6$$

$$p = 330100\text{ Pa} = 2.5\text{ atm}$$

فصل دوم

بررسی ترمودینامیکی سیستم های دو جزئی

- محلولها و رفتارهای مختلف آنها
- تغییر توابع ترمودینامیکی به هنگام تشکیل محلولها
- تغییرات فشار بخار اجزای محلول در محلولهای غیر ایده آل
- قانون هنری
- کمیت های مولی جزئی
- معادله گیبس - دوهم و کاربردهای آن
- خواص وابسته به غلظت جسم حل شده در محلولها-
- خواص کولیگاتیو
- مثالها
- تمرین ها

سیستم های دو جزئی

قاعده فاز برای سیستم های دو جزئی =

$$F = 4 - P$$

ماکزیمم تعداد فازهای در تعادل = ۴

ماکزیمم تعداد درجه آزادی یا واریانس = ۳

متغیرهای توصیف کننده سیستم = دما ، فشار و غلظت یک از اجزا

نمودار فاز سه بعدی بوده که برای سهولت بررسی آنها معمولاً اینگونه سیستم ها یا در فشار ثابت و یا در دمای ثابت مورد مطالعه قرار گرفته و لذا نمودار فازی آنها دو بعدی میشود.

محلول = مخلوطی از دو یا چند جسم شیمیائی که با هم یک فاز همگن را تشکیل میدهند. میتئاند به حالت گازی ، مایع و یا جامد باشد. مخلوط گازی نمونه ای از محلولها هستند

شرط تشکیل محلولهای جامد با انحلال پذیری نامحدود = به هم
نزدیک بودن ابعاد اتمی اجزاء تشکیل دهنده آن

محلول های ایده آل

محلولی که در آن برهم کنشهای بین مولکوی اجزاء آن متوسطی از برهم کنشهای بین اجزاء در حالت خالص آنها باشد:

$$E(A-B)=[E(A-A)+E(B-B)]/2$$

$$E(A-B)=E(A-A)=E(B-B)$$

محلول کاملاً ایده آل:

مانند مخلول دو یا چند ایزوتوپ از یک عنصر

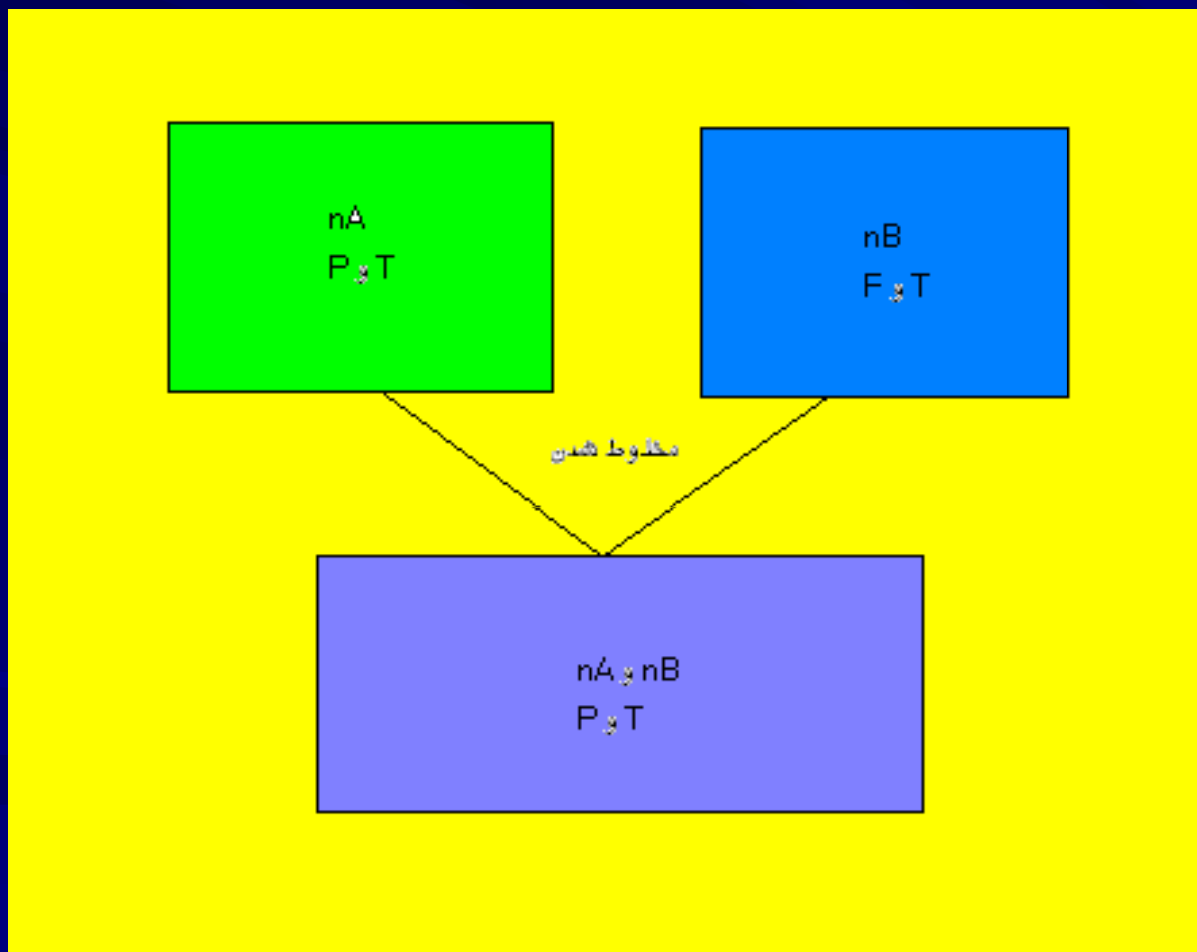
محلول گازی ایده آل:

$$E(A-B) - E(A-A) - E(B-B) - 0$$

فشار کل گازها در مخلوط با فشار هر یک از گازها در پیش از مخلوط شدن مساوی است زیرا حجم مخلوط دو گاز درست مساوی مجموع حجم گاز A و حجم گاز B پیش از اختلاط است.

قانون دالتون: فشار هر یک از اجزاء گازی در مخلوط به طور مستقل عمل می نماید و متناسب با کسر مولی آن جزء است.

تغییر انرژی آزاد گیبس به هنگام تشکیل محلول گازی ایده آل



$$dG_B = -S_B dT + V_B dP$$

$$dG_A = -S_A dT + V_A dP$$

در دمای ثابت:

$$dG_A = V_A dP$$

$$dG_B = V_B dP$$

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

$$dG_i = n_i RT \frac{dP_i}{P_i}$$

$$\Delta G_i = n_i RT \ln \frac{P_i}{P} = n_i RT \ln X_i$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta G_A + \Delta G_B = n_A RT \ln \frac{P_A}{P} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P} = n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B$$

$$\Delta G_{mix}^M = (\Delta G_A + \Delta G_B) / (n_A + n_B) = X_A RT \ln X_A + X_B RT \ln X_B$$

این تغییر انرژی آزاد به هنگام تشکیل شدن محلولهای گازی ایده آل منفی است لذا فرآیند اختلاط چند گاز یک فرآیند خود به خود است.

تغییر دیگر توابع در تشکیل محلولهای ایده آل

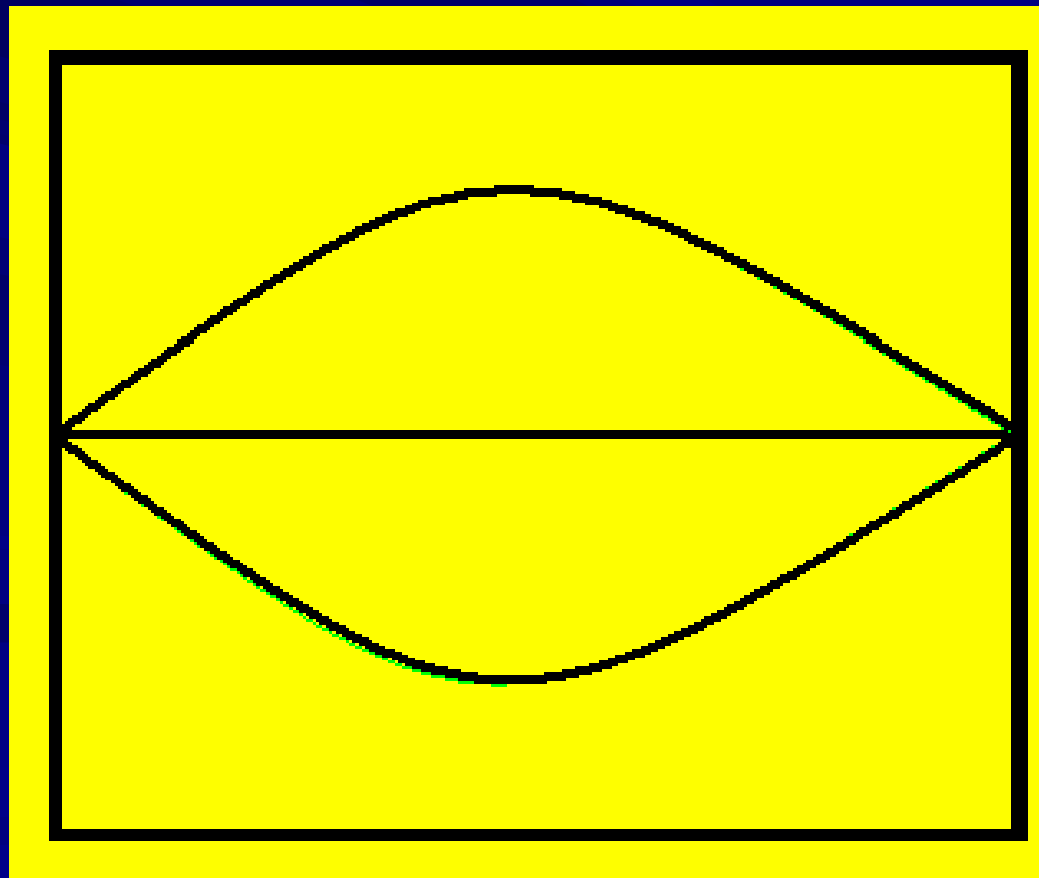
$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \Delta V_{mix}^M = 0$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \Delta S_{mix}^M = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

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

$$\Delta E = \Delta H - P \Delta V \Rightarrow \Delta E_{mix} = 0$$

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S \Rightarrow \Delta A_{mix}^M = RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$



بررسی ترمودینامیکی تشکیل محلولهای مایع

محلول ایده آل = محلولی که فشار بخار آن از قانون راولت تبعیت نماید.

فشار بخار = فشار بخار در حال تعادل با مایع

فشار بخار خالص جزء A = فشار بخار اجزاء یک محلول

قانون راولت = فشار بخار هر یک از اجزاء متناسب با کسر مولی

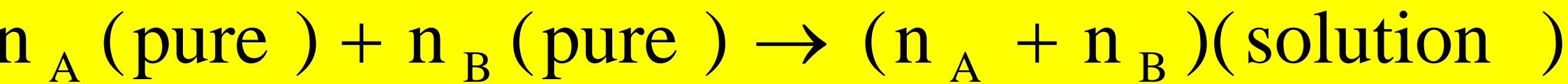
اجزاء در محلول می باشد.

تغییر انرژی آزاد گیبس به هنگام تشکیل محلولهای ایده آل =

nA مول از مایع خالص $A + nB$ مول از مایع خالص B با هم مخلوط شده و $(nA+nB)$ مول از محلول ایده آل را تشکیل میدهند. با استفاده از سیکل بورن-هابر میتوان تغییرات انرژی آزاد را محاسبه نمود.

n_A Pure $\rightarrow n_A$ Solution

n_B Pure $\rightarrow n_B$ Solution



$$\Delta G_A = n_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^0}$$

$$\Delta G_B = n_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^0}$$

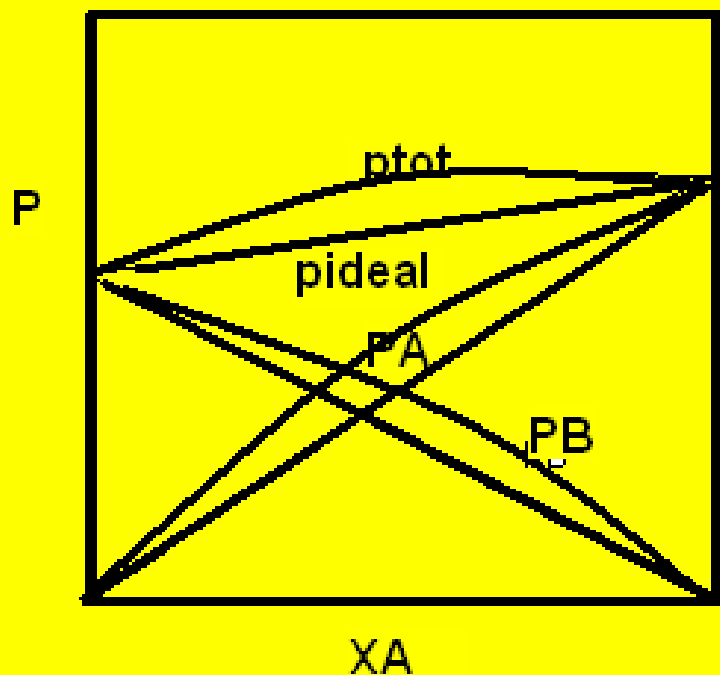
$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^0}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B$$

محلولهای غیر ایده آل

فشار بخار اجزاء یک محلول از قانون راولت تبعیت نمی کند.

فعالیت هر جزء در محلول با کسر مولی آن برابر نمی باشد
ضریب اکتیویته هر جزء برابر واحد نیست.



$$\frac{P_A}{P_A^0} \neq X_A \quad \frac{P_B}{P_B^0} \neq X_B \quad \frac{P_A}{P_A^0} = a_A \quad \frac{P_B}{P_B^0} = a_B$$

$$a_i = X_i \gamma_i$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln a_A + n_B RT \ln a_B$$

$$\Delta G_{\text{mix}}^M = RT (X_A \text{Lna}_A + X_B \text{Lna}_B) = RT (X_A \text{Ln}X_A \gamma_A + X_B \text{Ln}X_B \gamma_B) =$$

$$RT (X_A \text{Ln}X_A + X_B \text{Ln}X_B) + RT (X_A \text{Ln} \gamma_A + X_B \text{Ln} \gamma_B) = \Delta G_{\text{mix}}^M (\text{ideal}) + \Delta G_{\text{mix}}^M (\text{excess})$$

$$\Delta S_{\text{mix}}^M = -R (X_A \text{Lna}_A + X_B \text{Lna}_B) = -R (X_A \text{Ln}X_A + X_B \text{Ln}X_B) - R (X_A \text{Ln} \gamma_A + X_B \text{Ln} \gamma_B)$$

$$= \Delta S_{\text{mix}}^M (\text{ideal}) + \Delta S_{\text{mix}}^M (\text{excess})$$

$$\Delta H_{\text{mix}}^M = -T^2 \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}^M / T}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta V_{\text{mix}}^M = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}^M}{\partial P} \right)_T$$

قانون هنری

در محلول های رقیق غیر ایده آل فشار بخار جزء حل شونده متناسب با کسر مولی جزء حل شونده بوده که ضریب ثابت آن، **ثابت هنری** می باشد. در این صورت حلال از قانون راولت تبعیت می نماید.

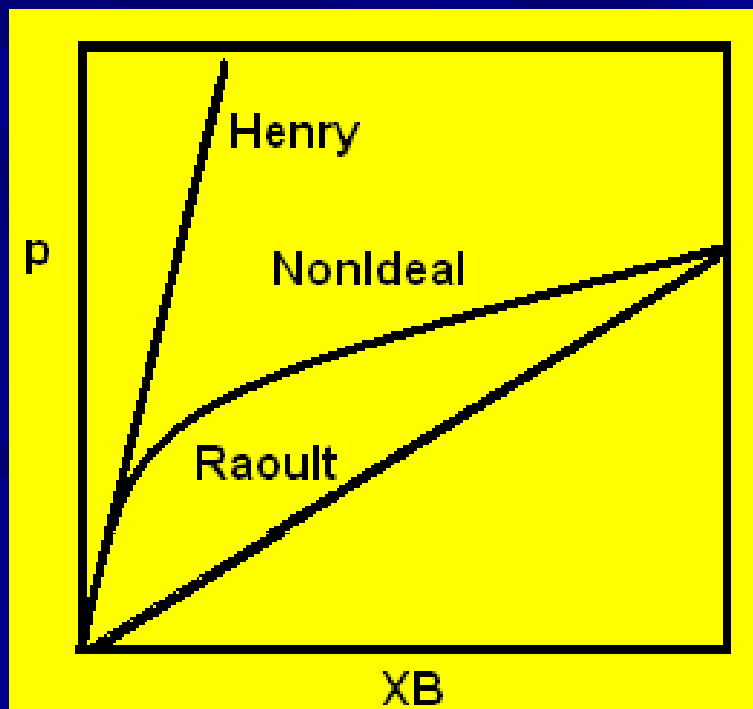
به عبارت دیگر شیب خط مماس بر منحنی تغییرات فشار بخار جزء حل شونده بر حسب کسر مولی حل شونده همان ثابت هنری است.

مثال مشهودی از این نوع رفتار برای انحلال گازها در مایعات بوده که ثابت هنری معرف **حلالیت گاز در مایع** می باشد.

$$P_A = P_A^0 X_A \quad P_B = K_B X_B$$

بیان ساده قانون هنری بدین نحو است که در محلولهای رقیق، فشار بخار جزء حل شده از روی خطی که بر منحنی فشار بخار B در مماس می شود، بدست می آید.

$$X_B \rightarrow 0$$



کمیت های مولی جزئی

کمیت مولی = کمیت مورد نظر به ازاء یک مول از یک جسم \bar{X}
 کمیت مولی خالص = کمیت مورد نظر به ازاء یک مول از ماده خالص

$$\bar{X}_A^0$$

کمیت مولی جزئی = تغییر کمیت مورد نظر به ازاء یک مول از
 جزء مورد نظر به هنگام اضافه نمودن به یک محلول به شرط

$$\bar{X}_A$$

ثابت ماندن غلظت آن جزء در محلول

بررسی ترمودینامیکی سیستم های دو جزئی

بررسی ترمودینامیکی سیستم های دو جزئی

کمیت های مولی جزئی نظیر حجم مولی جزئی، انرژی آزاد مولی جزئی، آنتروپی مولی جزئی و آنتالپی مولی جزئی و... به کمک کمیت های مولی جزئی می توان تغییر کل کمیت را به هنگام تشکیل محلول مورد نظر بدست آورد

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

$$\Delta G = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B$$

$$\Delta S = n_A \bar{S}_A + n_B \bar{S}_B$$

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T,P,ni \neq A} \quad \bar{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,ni \neq A} \quad \bar{S}_A = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A} \right)_{T,P,ni \neq A}$$

روشهای اندازه گیری کمیت های مولی جزئی

۱- روش مشتق

۲- روش عرض از مبدأ

در روش مشتق ابتدا برای کمیت مورد نظر تابعی بر حسب غلظت جزء مورد نظر بدست آورده سپس از این تابع در شرایط ثابت دما، فشار و غلظت گونه های دیگر مشتق گرفته می شود.

$$X = X(T, P, n_A, n_B, \dots)$$

روش عرض از مبدأ

این روش بر اساس معادله گیبس - دوهم می باشد.

$$X = X(T, P, n_A, n_B, \dots)$$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B, \dots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B, \dots} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial n_A}\right)_{T, P, n_B, \dots} dn_A + \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_A, \dots} dn_B + \dots =$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B, \dots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B, \dots} dP + \bar{X}_A dn_A + \bar{X}_B dn_B + \dots$$

$$X = n_A \bar{X}_A + n_B \bar{X}_B + \dots$$

$$dX = n_A d\bar{X}_A + \bar{X}_A dn_A + n_B d\bar{X}_B + \bar{X}_B dn_B +$$

$$n_A d\bar{X}_A + n_B d\bar{X}_B + \dots = 0$$

$$\sum_i n_i d\bar{X}_i = 0$$

معادله گیبس - دوهم برای کمیت حجم مولی جزئی در یک محلول

$$n_A d\bar{V}_A + n_B d\bar{V}_B = 0$$

دو جزئی

میتوان آن را بر حسب کسر مولی اجزاء باز نویسی کرد. حال به کمک رابطه حجم مولی کل محلول و معادله گیبس - دوهم داریم:

$$x_A d\bar{V}_A + x_B d\bar{V}_B = 0$$

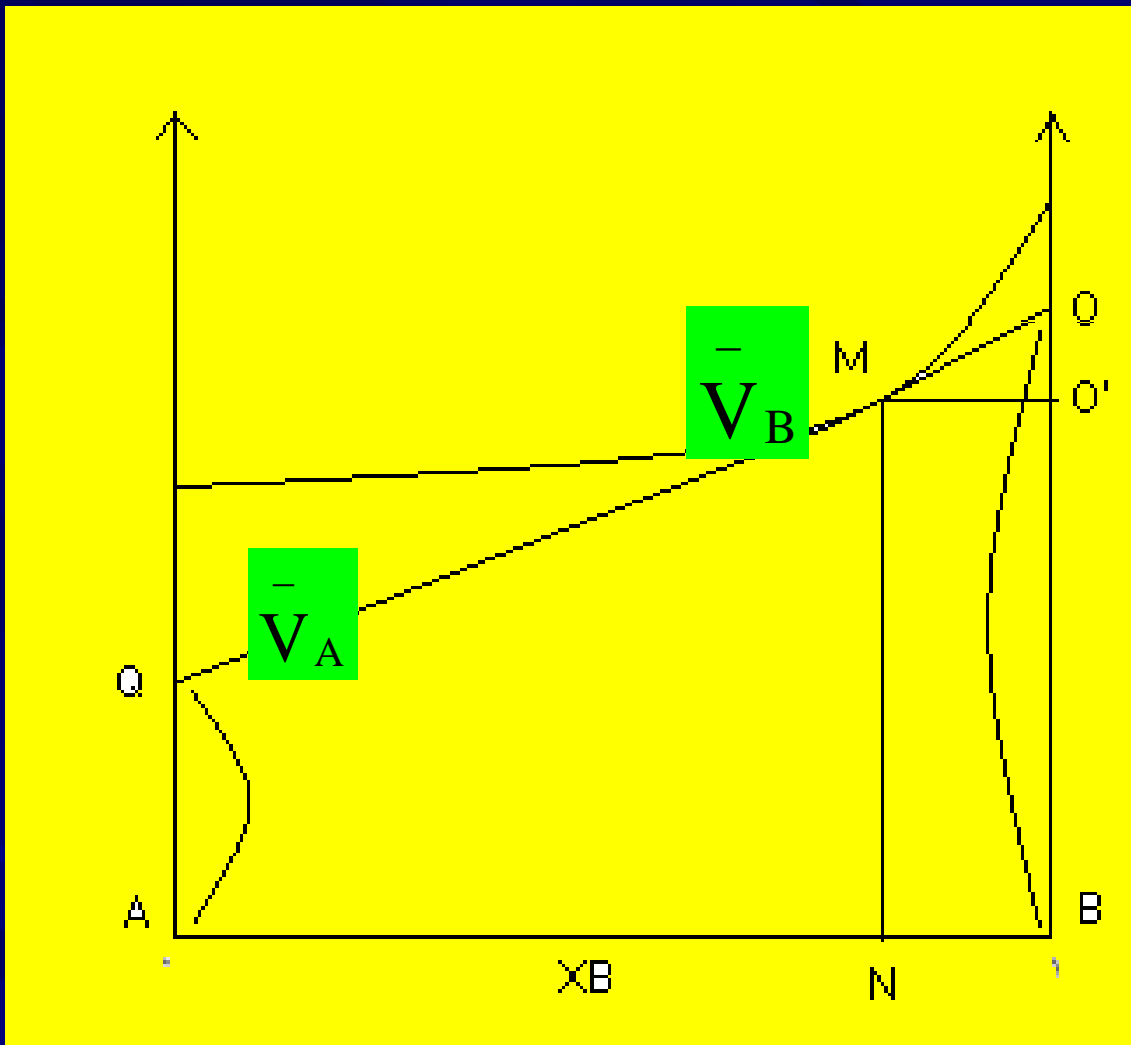
$$\bar{V} = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B \Rightarrow d\bar{V} = x_A d\bar{V}_A + x_B d\bar{V}_B + \bar{V}_A dx_A + \bar{V}_B dx_B$$

$$d\bar{V} = \bar{V}_A dx_A + \bar{V}_B dx_B \quad dx_A = -dx_B \Rightarrow \frac{d\bar{V}}{dx_B} = \bar{V}_B - \bar{V}_A$$

$$\bar{V}_B = \bar{V} + x_A \frac{d\bar{V}}{dx_B} \quad \bar{V}_A = \bar{V} + x_B \frac{d\bar{V}}{dx_A}$$

روش عرض از مبدأ (ادامه)

معنای آخرین معادله این است که اگر حجم مولی محلول دو جزئی را بر حسب کسر مولی یکی از اجزاء رسم کنیم ، به کمک شیب خط مماس بر این منحنی که همان عرض از مبدأ این خط مماس میباشد، میتوان حجم مولی جزئی حلال و جزء حل شونده را بدست آورد.



$$\bar{V}_B = \bar{V} + x_A \frac{d\bar{V}}{dx_B} =$$

$$MN + MO' \frac{OO'}{MO'} =$$

$$MN + OO' = OB$$

$$\bar{V}_A = \bar{V} + x_B \frac{d\bar{V}}{dx_A} = QA$$

پتانسیل شیمیائی

انرژی آزاد گیبس مولی جزئی = پتانسیل شیمیائی جزء مورد نظر

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{G}_A$$

بستگی پتانسیل شیمیائی با غلظت

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} = \bar{G}_A - G_A^0$$

$$\bar{G}_A = G_A^0 + RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} \Rightarrow \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A = \mu_A(\text{ideal}) + \mu_A(\text{excess})$$

$$\mu_A(\text{excess}) = \mu_A(\text{nonideal}) + \mu_A(\text{ideal})$$

ه کمک معادله گیبس - دوهم در مورد پتانسیل شیمیائی می توان

اکتیویته جزء حل شونده را به اندازه گیری اکتیویته حلال و از

طریق سطح زیر نمودار $\frac{x_A}{x_B}$ بر حسب Lna_A

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

$$d\text{Lna}_B = -\frac{x_A}{x_B} d\text{Lna}_A \Rightarrow \int d\text{Lna}_B = \int -\frac{x_A}{x_B} d\text{Lna}_A$$

خواص کولیگاتیو

تعیین برخی خواص محلولها فقط به وسیله غلظت جسم حل شونده

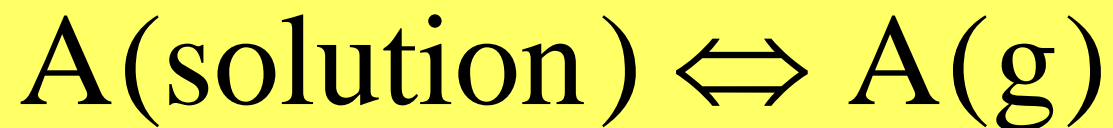
تبعیت این گونه خواص از غلظت نسبی جسم حل شده

و بطور تقریب عدم بستگی به نوع و ساختار شیمیائی جسم حل شده

بر اساس بستگی پتانسیل شیمیائی با غلظت، با حل شدن جسم دوم در یک حلال، پتانسیل شیمیائی حلال کاهش می یابد **[کاهش فشار بخار حلال]** لذا این محلول در دمای بیشتری به جوش آمده **[افزایش دمای جوش]** و در دمای کمتری منجمد می گردد **[کاهش نقطه انجماد]**. اگر چنین محلولی در مجاور حلال خالص قرار گیرد، مولکولهای حلال تمایل دارند که از طرف حلال به محلول نفوذ یابند **[فشار اسمزی]**

روابط کمی در محاسبه خواص کولیگاتیو

$$P_A = P_A^0 X_A = P_A^0 (1 - X_B) = P_A^0 - P_A^0 X_B \Rightarrow \Delta P = P_A^0 - P_A = P_A^0 X_B$$



$$\mu_A(\text{solution}) = \mu_A^0(\text{g})$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln X_A \quad \text{in dilut solution}$$

$$RT \ln X_A = \mu_A^0(g) - \mu_A^0(l) = \Delta G_{\text{vap}}^0 \Rightarrow R \ln X_A = \frac{\Delta G_{\text{vap}}^0}{T} \Rightarrow R \frac{d \ln X_A}{dT} = \left(\frac{d \frac{\Delta G_{\text{vap}}^0}{T}}{dT} \right)_P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{T^2}$$

$$\int_{X_A=1}^{X_A} d \ln X_A = - \int_{T^0}^T \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{T^2} dT$$

$$\ln X_A = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad \ln(1-X) = -X - \frac{X^2}{2} - \frac{X^3}{3} - \frac{X^4}{4} - \dots \cong -X \Rightarrow$$

$$-X_B = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \Rightarrow \Delta T_b = \frac{RTT^0}{\Delta H_{\text{vap}}^0} X_B = \frac{RT^{02}}{\Delta H_{\text{vap}}^0} X_B = K' X_B$$

$$X_B \cong \frac{m}{n_A} = \frac{m}{1000 / M_A} = \frac{M_A}{1000} m$$

$$\Delta T_b = K' \frac{M_A}{1000} m = k_b m$$

$$k_b = \frac{RT^0 \Delta H_{\text{vap}}}{1000 M_A}$$

خواص کولیگاتیو (ادامه)

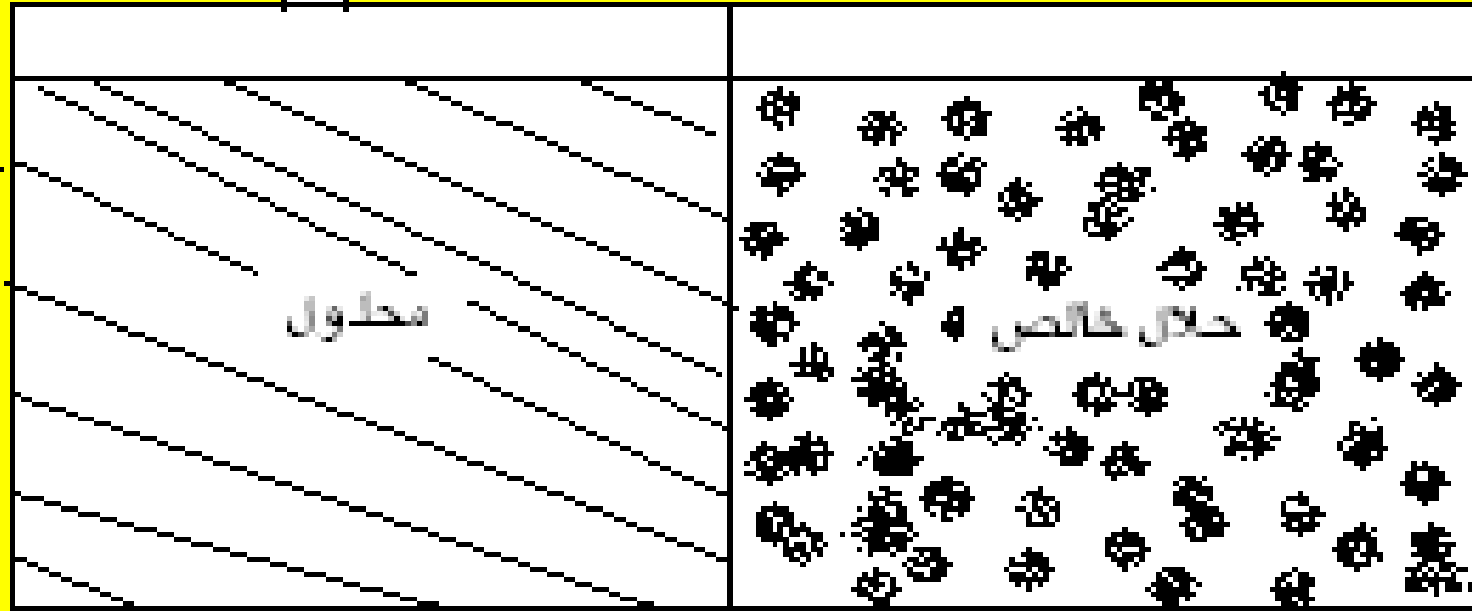
به همین ترتیب برای کاهش نقطه انجماد داریم:

$$\Delta T_f = K' \frac{M_A}{1000} m = k_f m$$

$$k_f = \frac{RT_f^0{}^2 M_A}{1000 \Delta H_{fus}^0}$$

جدار حجم تراوا

P



برای محاسبه فشار اسمزی داریم:

$$\mu_A^0(p) = \mu_A(X_A, P, \pi)$$

$$\mu_A(X_A, P, \pi) = \mu_A^0(P, \pi) + RT \ln X_A$$

$$d\mu_A^0(P, \pi) = V_A^0 dP \Rightarrow \int_{\mu(P)}^{\mu(P+\pi)} d\mu_A^0(P, \pi) = V_A^0 \int_P^{P+\pi} dP$$

$$\mu_A^0(P, \pi) = \mu_A^0(P) + \pi V_A^0 \Rightarrow -RT \ln X_A = \pi V_A^0 = RT X_B$$

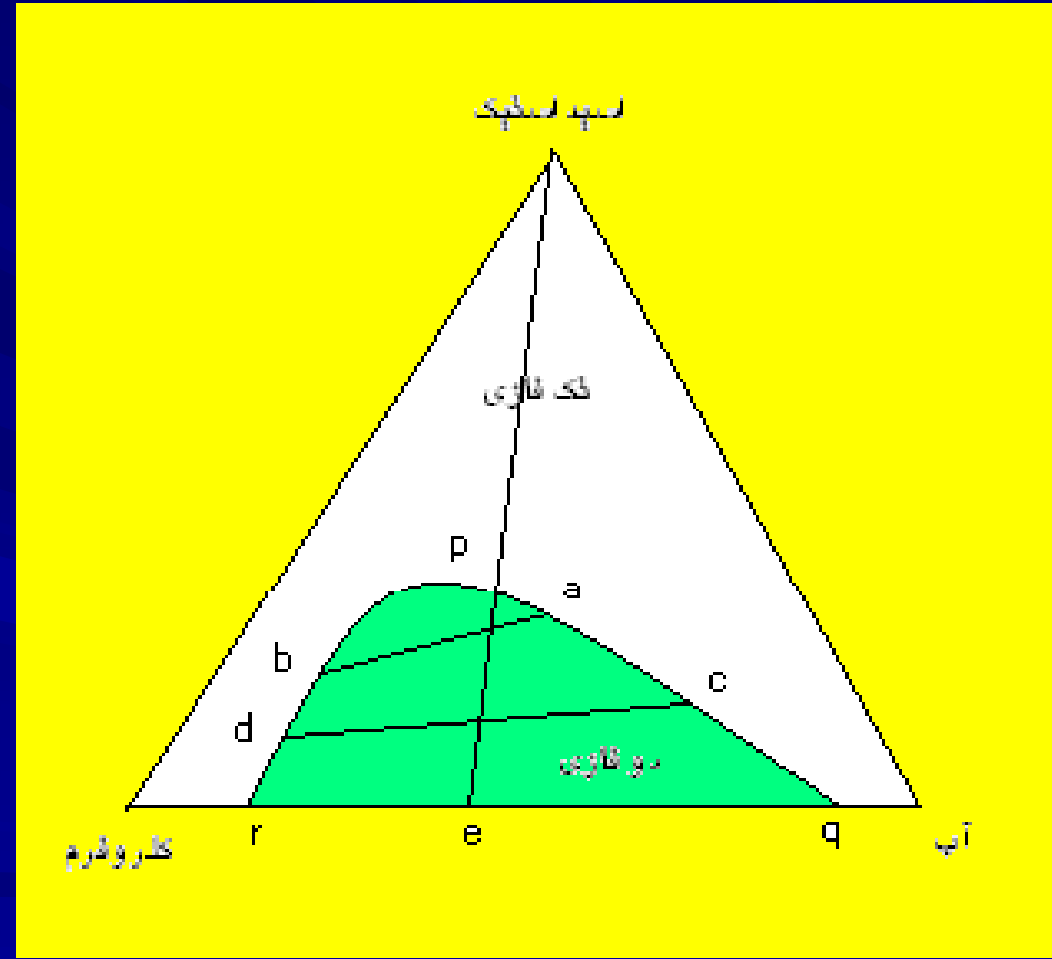
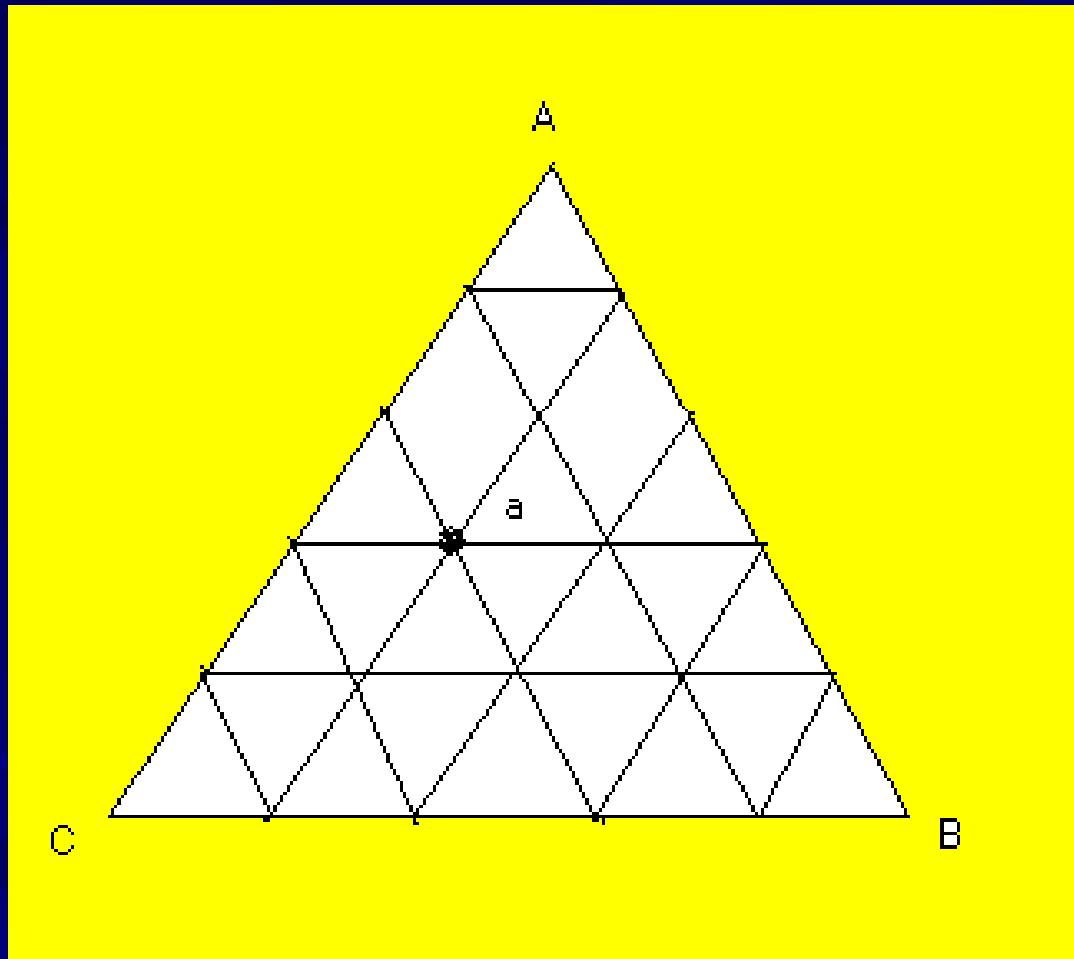
$$X_B \cong \frac{n_B}{n_A}$$

$$\pi V_A^0 n_A = RT n_B = \pi V \Rightarrow \pi = \text{MRT}$$

در استنتاج تمامی روابط فوق فرض بر نسبتاً رقیق بودن محلول و غیر فرار بودن جسم حل شونده رعایت شده است. همچنین گرماهای تبخیر و انجماد مستقل از دما فرض شده اند. رفتار این چنین محلول هائی ایده آل می باشد. در صورت غیر ایده آل بودن باید از معادلات حالت خاص خود استفاده گردد.

سیستم های سه جزئی

$$F = 5 - P$$



- ماکزیمم تعداد فاز در حال تعادل = ۵

- ماکزیمم درجه آزادی = ۴

- برای ساده شدن ترسیم دیاگرام فازی، این گونه سیستم ها در دما و فشار ثابت بررسی شده و لذا درجه آزادی به ۲ تقلیلی می یابد.

- از یک نمودار مثلثی جهت نشان دادن نسبت اجزای سازنده استفاده می شود.

- گوشه های مثلث نشان دهنده سه جزء خالص

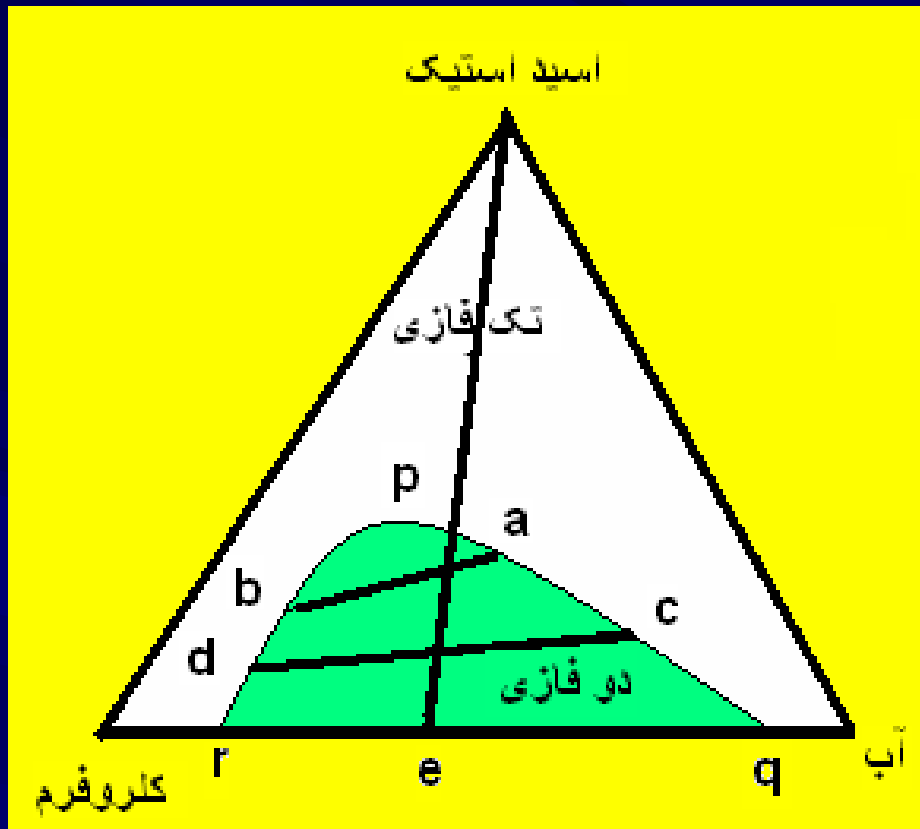
- نقطه a با ترکیب درصد $A=40\%$, $B=20\%$, $C=40\%$

ساده ترین سیستم سه جزئی آنهایی هستند که در آنها دو فاز مایع با هم در حال تعادل هستند. مانند آب- اسید استیک - کلروفرم. در این سیستم دو زوج مایع امتزاج پذیرنا محدود (آب- اسید و اسید- کلروفرم) و یک زوج محدود (آب- کلروفرم) وجود دارد.

- ناحیه دوفازی و تک فازی به وسیله منحنی از یک یکدیگر متمایز هستند.

- خطوط گره خطوط تجربی هستند و قاعده خاصی در ترسیم آنها وجود ندارد.

- وسعت منطقه دو فازی تابع دما بوده که ممکن است در دمای بالا این ناحیه بسیار محدود گردد و سیستم به سوی انحلال پذیری کامل سارنده ها در هم میل کند.

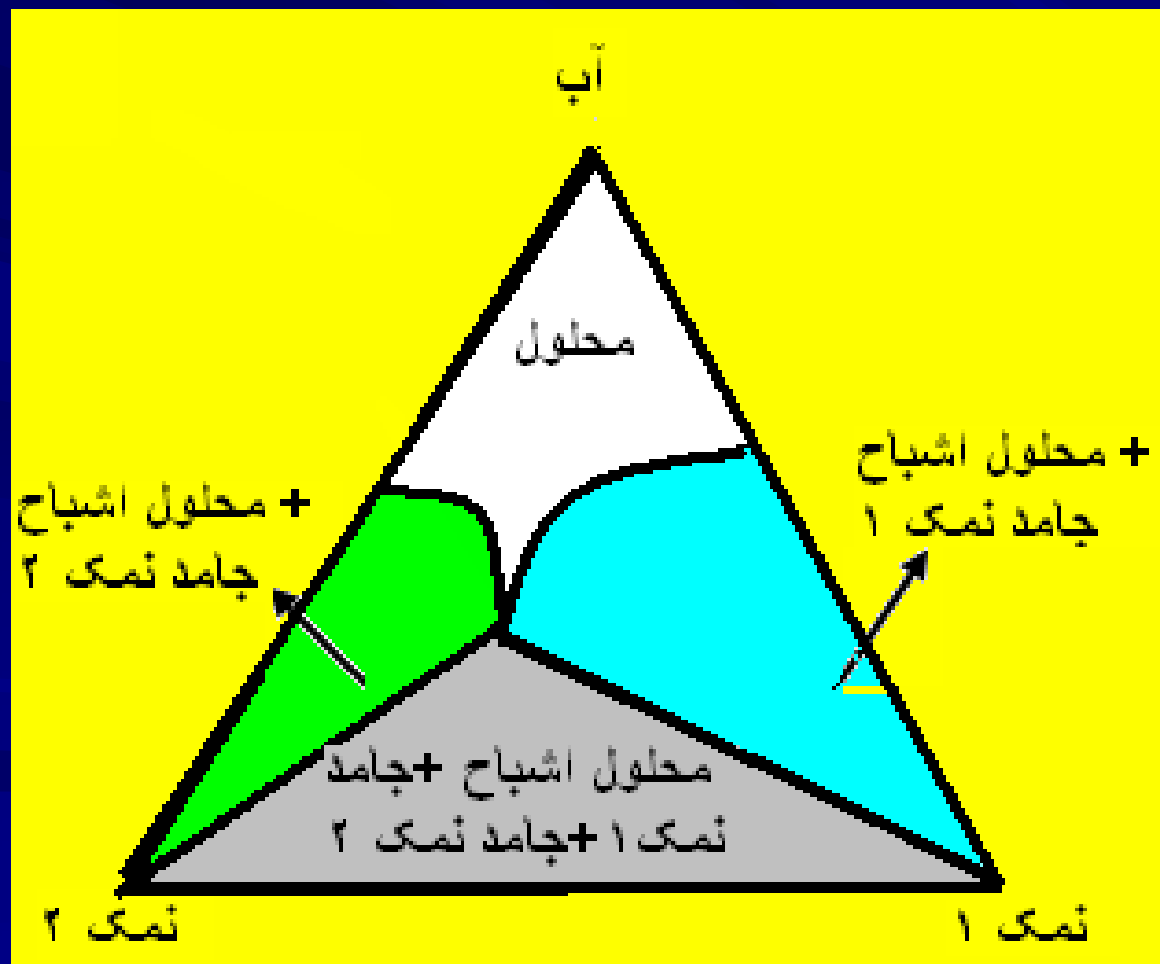


- نقطه q حد انحلال کلروفرم در آب
- نقطه r حد انحلال آب در کلروفرم
- خطوط ab و cd دو خط گره که به صورت تجربی رسم شده اند.

نقطه e مخلوطی از آب و کلروفرم است که دو فازي بوده و با افزایش تدریجی اسید در آنها این دو فاز در نقطه p به صورت تک فازي تبدیل می شود.

سیستم های سه جزئی شامل فازهای مایع و جامد

مانند انحلال دو نمک در یک حلال مثل آب



بخش دوم

الکترونیکی

معرفی الکترولیتها

محلول های آبی ترکیباتی مانند نمک ها ، اسیدها و بازها
با قابلیت رسانایی جریان برق

نظریه تفکیک الکترولیتها به یون

خلاصه نظریه آرنیوس

۱- یونها ، ذرات بار دار حاصل از تفکیک الکترولیت های حل شده در آب یا در یک حلال مناسب

کاتیون ، یون دارای بار مثبت

آنیون ، یون دارای بار منفی

۲- به طور کامل یونیده نشدن الکترولیت ها در محلول
(باقی ماندن کسری از آن به صورت یونیده نشده و باقی
ماندن آنها مثلا به شکل مولکول در محلول)

۳- نبود هیچ گونه نیروی برهم کنشی بین یونها در
محلولهای الکترولیت مانند گازهای کامل

درجه تفکیک یونی برای بیان میزان قوی یا ضعیف بودن الکترولیت ها

$$\alpha = \frac{\text{تعداد مولکول های تفکیک شده به یون}}{\text{تعداد کل مولکول های الکترولیت حل شده}}$$

رسانای الکتریکی محلول های الکترولیت

مقاومت الکتریکی R یک محلول الکترولیت

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

رسانای الکتریکی ، L ، معکوس مقاومت الکتریکی

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

ثابت سلول، $\frac{A}{I}$ مقدار ثابتی برای هر سلول رسانشی

● محلول KCl به عنوان استاندارد در غلظت های مختلف

رسانائی هم ارز

رسانایی حجمی از محلول با محتوی یک هم ارز گرم (اکیوالان گرم) لکترولیت

$$V_{eq} = \frac{1}{N}$$

حجم هم ارز بر حسب لیتر

$$V_{eq} = \frac{1000}{N}$$

حجم هم ارز بر حسب سانتیمتر

رسانائی هم ارز

حجم هم ارز بر حسب متر مکعب

$$V_{eq} = \frac{1}{1000N}$$

N در هر سه تساوی بالا تعداد هم ارز گرم های الکتروولت
حل شده در یک لیتر محلول

با توجه به تعریف رسانائی هم ارز

$$\Lambda = V_{eq} K$$

$$\Lambda = \frac{1000}{N} K \Omega^{-1} cm^2$$

$$\Lambda = \frac{1}{1000} K \Omega^{-1} m^2$$

اندازه گیری رسانائی هم ارز تعداد قابل توجهی از
الکترولیها در فاصله سالهای ۱۸۶۰-۱۸۸۰ توسط کهلروش

● متناسب بودن تعداد یون های حاصل از تفکیک یک هم ارز از یک الکتروولت ضعیف در محلول

● درجه تفکیک یونی هر الکتروولت ضعیف در محلول تابع غلظت آن در محلول

رسانائی هم ارز (ادامه)

اندازه خلط الکترولیت در محلول کمتر درجه تفکیک آن به یون بزرگتر

$$\alpha = 1$$



برای هر الکترولیت ضعیف در محلول بی نهایت رقیق
یعنی تفکیک کامل
لذا:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

خواص وابسته به غلظت الکترولیت ها در محلول

خواص کولیگاتیو: خواص فقط وابسته به مولالیته جسم حل شده و نه به ماهیت آن

به بیان دیگر خواص وابسته به تعداد ذرات حل شده در یک مقدار معین از حلال

$$\Delta T_b = k_b \cdot m$$

$$\Delta T_f = -k_f \cdot m$$

$$\pi = RTm$$

در محلول الکترولیت میزان ΔT_b و ΔT_f بیش از مقادیر

پیش بینی شده در تساویهای فوق الذکر

ضریب وان ت هف برای بیان بالا بودن میزان خواص
کولیگاتیو

وان ت هف اعلام داشت که میزان خواص کولیگاتیو محلول
الکترولیتها برابر مقدار آن خواص در محلول غیرالکترولیتهای
هم مولار با آنها

$$\Delta T_b = (im)k_b \quad \Delta T_f = -(im)k_f \quad \pi = (im)RT$$

im مولاریته ظاهری الکتروولیت، مولالیت ی به دست
آمده براساس خواص کولیگاتیو

در الکتروولیت‌های قوی انتظار می رود برای ۲،۳،۴ و غیره
به دست آید

$$\text{مولالیته کلی ذرات} = m(1 - \alpha) + a\alpha m + b\alpha m$$

$$v = a + b$$

مولالیته کلی ذرات برای الکترولیتی که به طور جزئی یونیده شده

$$m(1 - \alpha) + \alpha v m$$

$$im = m(1 - \alpha) + \alpha v m$$

$$i = 1 - \alpha + \alpha v$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}$$

الکترولیز و فرآیند های الکترولیدی

الکترولیز شامل انجام واکنش های شیمیایی در الکتروود ها در نتیجه اعمال یک اختلاف پتانسیل الکتریکی در میان آنها

سلول الکترولیتی یا دستگاه الکترولیز متشکل از دو الکتروود (دو هادی فلزی) و یک محلول الکترولیت

اتصال این دو الکتروود از سر بالائی خود به وسیله رابط های فلزی
به دو سر یک باطری چند ولتی

شکل ۱۶۶

چند قرار داد:

کاتد الکترودی که نیم واکنش کاهش (احیا) در سطح آن رخ میدهد

آند الکترودی که نیم واکنش اکسایش (اکسیداسیون) در سطح آن رخ میدهد .

قطب منفی الکتروودی که منفی تر است نسبت به الکتروود دیگر از نظر ذخیره بار الکتریکی (بیشتر بودن ذخیره الکترونی آن به طور نسبی از قطب دیگر

قطب مثبت الکتروودی که در سلول در مقابل الکتروودی که دارای قطب منفی است .

لذا در یک سلول الکترولیتی یا در یک دستگاه الکترولیز:

کاتد یا همان قطب منفی (الکترودی که بسته به قطب منفی باتری و سرازیر شدن الکترون به آن از قطب منفی)

آند همان قطب مثبت (الترودی که متصل به قطب مثبت باتری و از راه آن سرازیر شدن الکترون به قطب مثبت)

قوانین کمی در الکترولیز

قانون اول فارادی مقدار تولید شده هر یک از مواد در الکتروودها (مقدار ماده تجزیه شونده) متناسب با مقدار الکتریسیته گذرا از محلول

$$m = k (It) = k q$$

قانون دوم فارادی :

$$\frac{m_1}{A_1} = \frac{m_2}{A_2} = \dots = \text{مقدار ثابت}$$

$$m = \frac{It}{96286} \times \frac{M}{m}$$

عدد انتقال يون ها:

$$\text{مقدار الكترسيته مثبت} = q^+ = N_+ Z_+ e^+$$

$$\text{مقدار الكترسيته منفي} = q^- = N_- Z_- e^-$$

$$\text{مقدار كل الكترسيته} = q = q^+ + q^- = N_+ Z_+ e^+ + N_- Z_- e^-$$

$$t_{+} = \frac{q^{+}}{q}$$

$$t_{-} = \frac{q^{-}}{q}$$

$$t_{+} + t_{-} = 1$$

دو روشی مورد استفاده برای تعیین عدد انتقال کاتیون و آنیون

۱- روش مرز متحرک

۲- روش هیتروف

شکل ۱۷۳

شکل ۱۷۴

رساناییهای یونی

عدد انتقال یک نوع یون کسری از کل جریان تامین شده
توسط آن یون

$$I = \frac{E}{R} = EL$$

الکترولیتهای قوی و فعالیت و ضریب فعالیت یونی

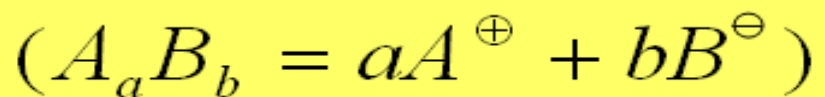
فعالیت به صورت حاصلضرب غلظت و متغیری به نام ضریب فعالیت، γ

$$a_M = \gamma_M^M; a_m = \gamma_m^m, a_x = \gamma_x^X$$

عدم امکان تعیین فعالیت یک یون در الکترولیتها

فعالیت به دست آمده از روی تجربه متعلق به یون های مثبت
و منفی روی هم

برای یک الکترولیت قوی فعالیت متوسط a_{\pm} مانند



بنا به قرار داد:

$$a_{\pm} = (a_+^a a_-^b)^{1/v}$$

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}$$

به ترتیب یون مثبت و یون منفی

a_- و a_+

در محلول

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}$$

$$m_{\pm} = (m_{+}^a m_{-}^b)^{1/v} \quad \text{and} \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^a \gamma_{-}^b)^{1/v}$$

تعیین ضریب فعالیت از راه تجزیه

تعیین ضریب فعالیت به روش های تجربی

مهمترین آنها که از شرایط تعادل هم برخوردارند عبارتند از اندازه گیری فشار اسمزی، افزایش نقطه جوش محلول، کاهش نقطه انجماد محلول، نیروی محرکه الکتریکی و.....

در هر یک از این روش ها

$$\log \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + DI$$

نظریه دبای-هوکل

شکل ۱۹۴

پس از انجام محاسبات نسبتاً طولانی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، در محلول آبی بسیار رقیق

$$\log^{m_{\gamma i}} = -0.509Z_i^2 \sqrt{I}$$

قانون حدی دبای-هوکل، m_{γ} نشان دهنده ضریب فعالیت مولالی یک یون

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \Rightarrow \gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$$

$$\nu \log \gamma_{\pm} = \nu_+ \log \gamma_+ + \nu_- \log \gamma_-$$

$$\nu \log \gamma_{\pm} = \nu_+ (-0.509 Z_+^2 \sqrt{I}) + \nu_- (-0.509 Z_-^2 \sqrt{I})$$

$$\nu \log \gamma_{\pm} = -0.509 \sqrt{I} (\nu_+ Z_+^2 + \nu_- Z_-^2)$$

$$v_+ Z_+ = v_- |Z_-|$$

چون داریم:

$$\log^{m_{\gamma^{\pm}}} = -0.509 |Z_+ Z_-| \sqrt{I}$$

$$\log^{m_{\gamma^{\pm}}} = - \frac{A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}}$$

فصل ۵

دسته بندی سلول های الکتروشیمی

۱- سلول های الکترولیتی

۲- سلولهای ولتایی یا سلول های گالوانی

کار ناشی از یک سلول ولتایی

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = q_p^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$q_p^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G_{cell}^\circ = W_{elec}^\circ (rev)$$

بستگی نیروی محرکه الکتریکی با غلظت

$$Q_a = \frac{a_{\text{Red } r} a_{\text{OX } l}}{a_{\text{Red } l} a_{\text{OX } r}} \quad 232$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_a$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q_a$$

معادله نرنست

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q_a$$

دما را 298K گرفته و لگاریتم نپری هم تبدیل به لگاریتم اعشاری

کرده و مقدار $\frac{RT}{F}$ را به ولت بیان کنیم به معادله نرنست

درمورد بستگی ولتاژ سلول E با غلظت میرسیم.

به دست آوردن معلومات ترمودینامیکی از نیروهای محرکه
الکتریکی

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta S^\circ = nF\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p \text{ , } \Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta H^\circ = nF\left(T\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p - E^\circ\right)$$

$$\Delta C_p = nFT \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_p$$

$$\Delta V = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T$$

انواع الکتروود

تقسیم الکتروود ها بر حسب شرکت گونه ها در نیم واکنش الکتروودی به الکتروود نوع اول و دوم و سوم

در الکتروود های نوع اول نیم واکنش الکتروودی با شرکت یک یون و یک گونه خنثی

در الکتروود های نوع دوم نیم واکنش الکتروودی با شرکت
یک یون ویک گونه شیمیایی

در الکتروود های نوع سوم شرکت سه شرکت کننده دیگر علاوه
بر یون در ساختار الکتروود

برخی الکترودهای ویژه که از نظر کاربردی اهمیت دارند

الف- الکترودهای گازی

ب- الکترودهای کالومل

ج- الکترودهای فلزی - اکسید فلزی

بخش ۳

سنیتیک شیمیایی

۱-۶ معرفی سنیتیک شیمیایی

سنیتیک شیمیایی : بررسی سرعت واکنش شیمیایی و عوامل موثر در آن

رتباط نزدیک چگونگی سرعت واکنش های شیمیایی و نکات وابسته به آن با مسائل جاری زندگی

اهمیت سرعت واکنش هایی که منجر به تهیه محصولات غذایی ، داروئی ، بهداشتی ، و صنعتی

شرط تعادل از قوانین سرعت توسط گولدبرگ و واگ در سال ۱۸۶۷

پیشرفت سینتیک شیمیایی پیرامون چگونگی تاثیر دما بر روی سرعت
واکنش های شیمیایی در سایه مطالعات آرنیوس در سال ۱۸۸۹

شیمیدانها در سایه تجزیه و تحلیل روابط و نتایج به دست آمده سعی می کنند تا مکانیسم واکنش و جزئیات مراحل مربوط به آن می باشد را تعیین نمایند.

مکانیسم یک واکنش

نوجه به تعیین تعداد مولکول هایی که در هر یک از مراحل بنیادی برای تشکیل محصول به یکدیگر برخورد می کند

به طور خلاصه مکانیسم واکنش :

● تعیین مراحل بنیادی واکنش

● تشخیص نوع برخورد های مولکول های واکنش دهنده در مراحل مختلف با هم

● بررسی شکل فضائی مولکول ها و تاثیر آن در سرعت واکنش

سنتیک شیمیایی یکی از قلمرو های جالب توجه شیمی فیزیک

تقسیم بندی سیستم های سینتیکی

تقسیم بندی سیستم های سینتیکی به دو دسته ساکن و جاری

همگن یا ناهمگن بودن هر یک از سیستم های ساکن و جاری

ثابت یا متغیر بودن در هر یک از سیستم های مورد بحث

تقسیم بندی واکنش های شیمیایی

تقسیم بندی از دیدگاههای مختلف

تقسیم بندی واکنش های شیمیایی به دو دسته **بنیادی** و **کلی**

از دید دیگر تقسیم واکنش های شیمیایی به واکنش های **سریع** و **تند**

زمان انجام واکنش در واکنش های شیمیایی تابع **شرایط** آزمایش و

ماهیت مواد شرکت کننده در واکنش

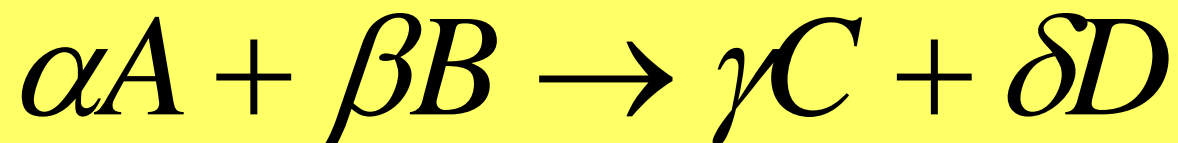
به دلیل آسان بودن اندازه گیری های سینتیکی در واکنش های کند
بیشتر مطالعات در خصوص آنها به عمل آمده

تقسیم واکنش های شیمیایی از دید دیگر به واکنش های برگشت
پذیر و برگشت نا پذیر

تقسیم واکنش های شیمیایی به واکنش های ساده ، پیچیده ، متوالی ،
موازی و غیره

دو نوع تقسیم بندی دیگر در سینتیک شیمیایی : یکی بر اساس **مرتبه**
واکنش و دیگری بر پایه **مولکولاریته**

تعریف سرعت واکنش



$$\text{(سرعت متوسط تشکیل C)} = + \frac{n_2(C) - n_1(C)}{(t_2 - t_1)} = + \frac{\Delta n(C)}{\Delta t}$$

$$\text{(سرعت متوسط از بین رفتن A)} = \frac{n_2(A) - n_1(A)}{(t_2 - t_1)} = - \frac{\Delta n(A)}{\Delta t}$$

$$\text{(سرعت از بین رفتن A)} = -\frac{dnA}{dt}$$

$$\text{(سرعت تشکیل C)} = +\frac{dnC}{dt}$$

مرتبه واکنش

$$\text{سرعت واکنش} = R = k [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

مدتها عقیده داشتند که نماد های n_1 و n_2 در همه احوال بایستی

با ضرایب α و β برابر بوده و غالباً اعداد درستی هم باشند

ما تجربه های مختلف نادرست بودن آن را ثابت نمود و تنها در

واکنش های بنیادی با غلظت های کم یا متوسط است مه این شرط می

تواند برقرار باشد

تقسیم واکنش های شیمیایی بر حسب مرتبه کلی : واکنش های مرتبه اول، مرتبه دوم و غیره

همیت مرتبه هر واکنش دهنده :

● آشکار سازی چگونگی وابستگی سرعت واکنش با غلظت آن واکنش دهنده

● و دیگری کسب اطلاعات جالب و مفیدی پیرامون چگونگی انجام واکنش

مرتبہ کلی بیان کنندہ چگونگی بستگی سرعت واکنش با غلظت کلی

ابعاد ثابت سرعت

$$|k| = (\text{زمان})^{-1} \times (\text{غلظت})^{(1-n)}$$

مولکولاریته واکنش

مولکولاریته یک واکنش بنیادی بیانگر تعداد مولکول های شرکت کننده در هر برخورد موثر برای به وجود آمدن محصول واکنش

در واکنش های یک مولکولی یک ذره نظیر مولکول ، یون ، اتم و غیره به عنوان واکنش دهنده وارد فعل و انفعال می شود و از آن ذرات سبکتری حاصل می گردد.

در واکنش های دو مولکولی محصول واکنش حاصل از برخورد موثر دو مولکول متفاوت یا مشابه با یکدیگر

عدم به دست آوری اطلاعات لازم برای تعیین مولکولاریته واکنش ها از تجارب عادی سینتیکی

واکنش های برگشت پذیر و بحث ترمودینامیکی آنها

$$(R_f) = k_f [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

سرعت واکنش معکوس

$$(R_r) = k_r [C]^{n'_1} [D]^{n'_2}$$

در موقع تعادل :

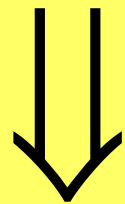
سرعت واکنش معکوس = سرعت واکنش

$$K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^{n'1} [D]^{n'2}}{[A]^{n1} [B]^{n2}}$$

نا به قانون دوم ترمودینامیک : شرط برقراری تعادل : تساوی سرعت واکنش های مستقیم و معکوس هر یک از مراحل

$$dG_{T,P} < 0$$

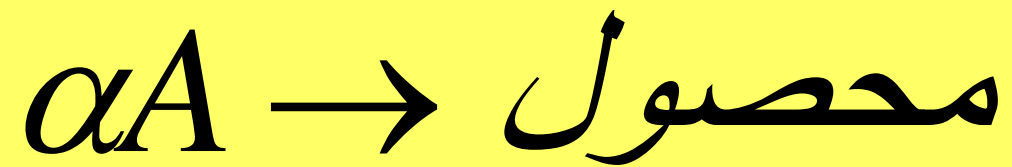


سرعت واکنش معکوس > سرعت واکنش مستقیم

فصل ۷

واکنش های برگشت ناپذیر و واکنش های برگشت پذیر

واکنش های برگشت ناپذیر مرتبه اول



در واکنش های مرتبه اول بنیادی :



رابطه دیفرانسیلی برای واکنش های مرتبه اول

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-\alpha kt}$$

با در نظر گرفتن تعریف زمان نیمه عمر

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_{0.2}} = \alpha k t_{\frac{1}{2}}$$

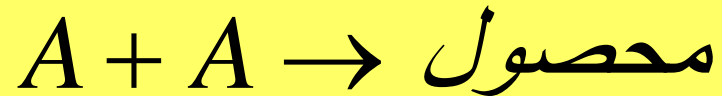
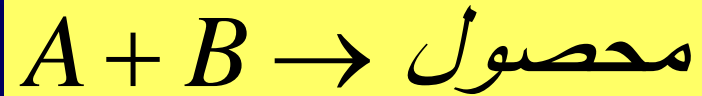
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\alpha k}$$

عمر متوسط :

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t dN^*}{N_0}$$

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t e^{-kt} dt = \frac{1}{k}$$

واکنش های برگشت ناپذیر مرتبه دوم



رابطه دیفرانسیلی سرعت برای آنها

$$\frac{-1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

انتگرال رابطه دیفرانسیلی

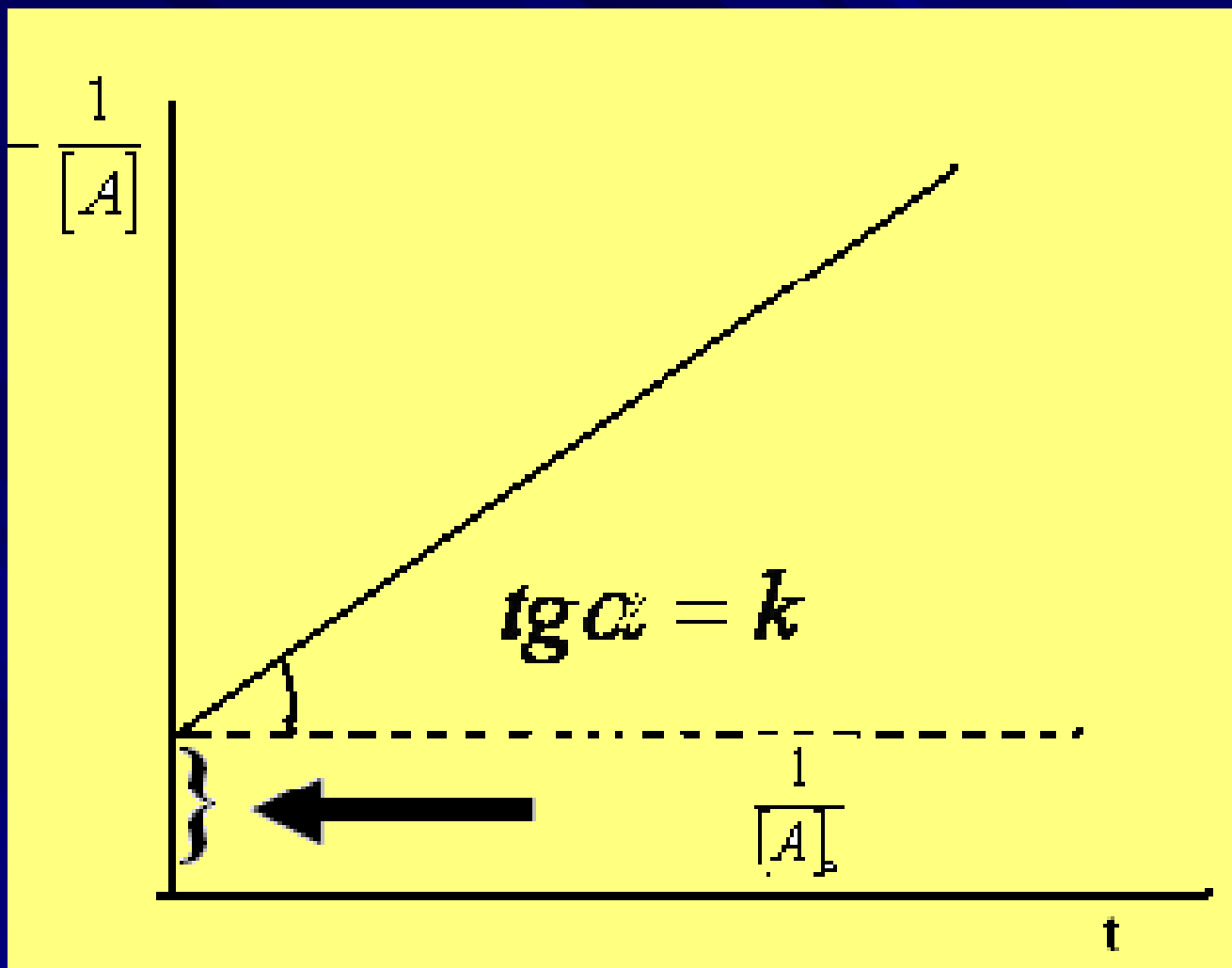
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

زمان نیمه عمر واکنش مرتبه دوم

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

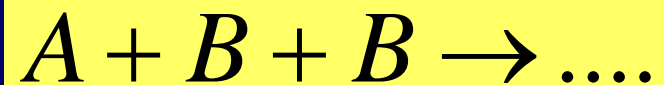
اگر غلظت های اولیه واکنش دهنده ها برابر نباشد

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} = kt$$



تغییرات عکس غلظت با زمان در واکنش های برگشت ناپذیر مرتبه دوم با غلظت مساوی

واکنش های برگشت ناپذیر مرتبه سوم و بالاتر



معادله دیفرانسیلی برای این واکنش

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{-d[C]}{dt} = k[A][B][C]$$

با فرض مساوی بودن غلظت اولیه واکنش دهنده ها

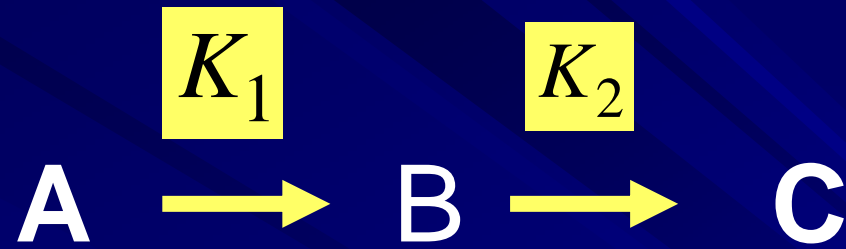
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

و اگر واکنش از مرتبه n ام باشد

$$\frac{1}{[A]^{(n-1)}} - \frac{1}{[A]_0^{(n-1)}} = (n-1)kt$$

زمان نیمه عمر چنین واکنشی

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)k[A]_0^{(n-1)}}$$



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$$

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right)$$

$$[C] = [A]_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

واکنش های برگشت پذیر مرتبه اول

$$R_{\text{کل}} = R_f - R_r = -\frac{d[A]}{dt} = k_f[A] - k_r[B]$$

$$\ln \frac{X_e}{X_e - X} = (k_f + k_r)t$$

فصل ۸

ثر دما روی سرعت واکنش های شیمیایی

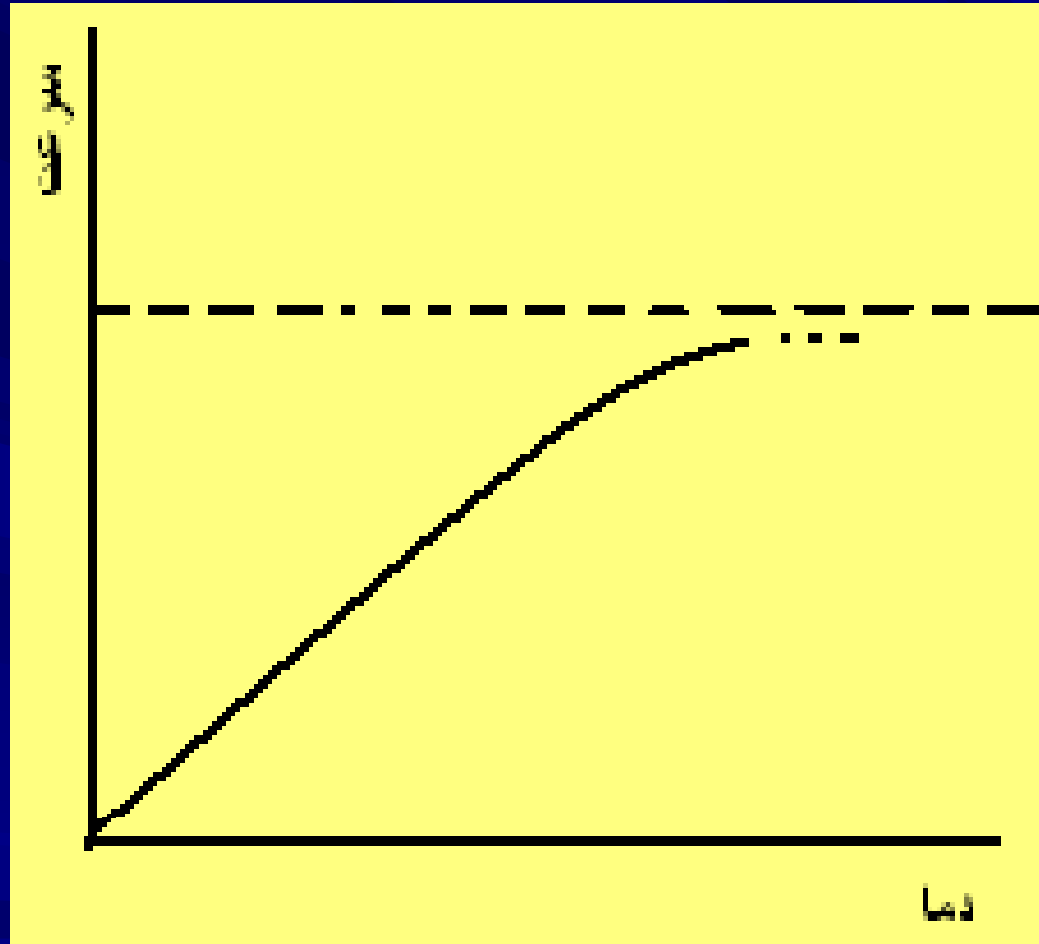
دما : از عوامل موثر در سرعت واکنش های شیمیایی

افزایش دما سبب افزایش سرعت واکنش

دو یا سه برابر شدن سرعت بسیاری از واکنش های شیمیایی با افزایش

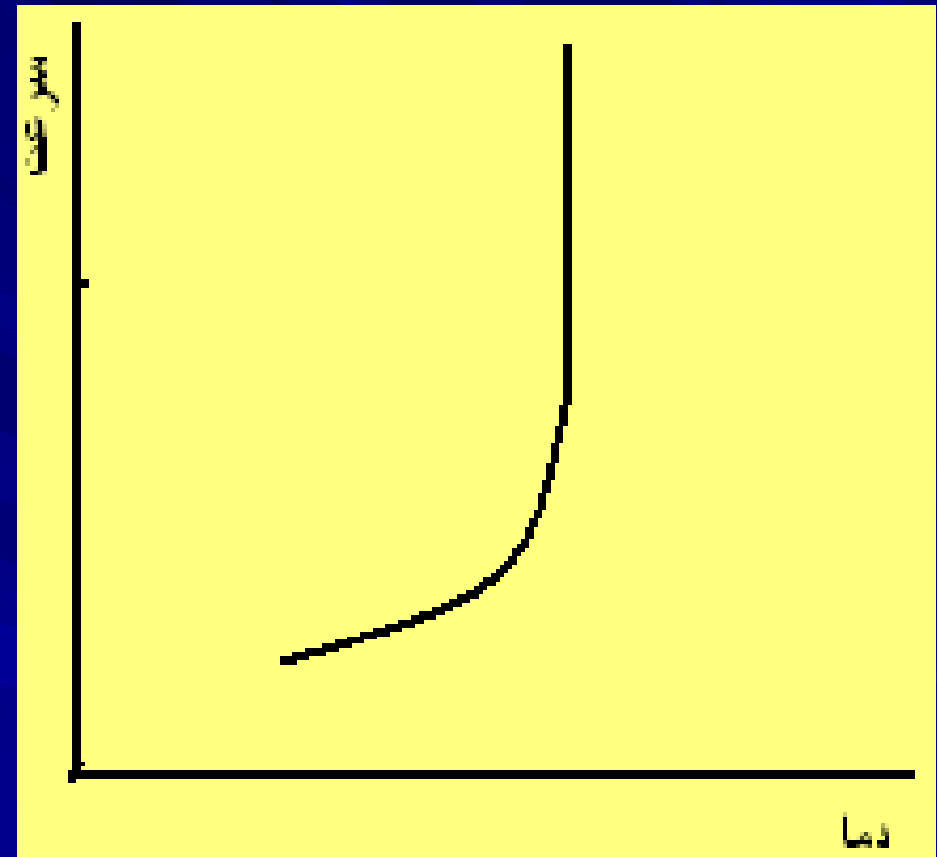
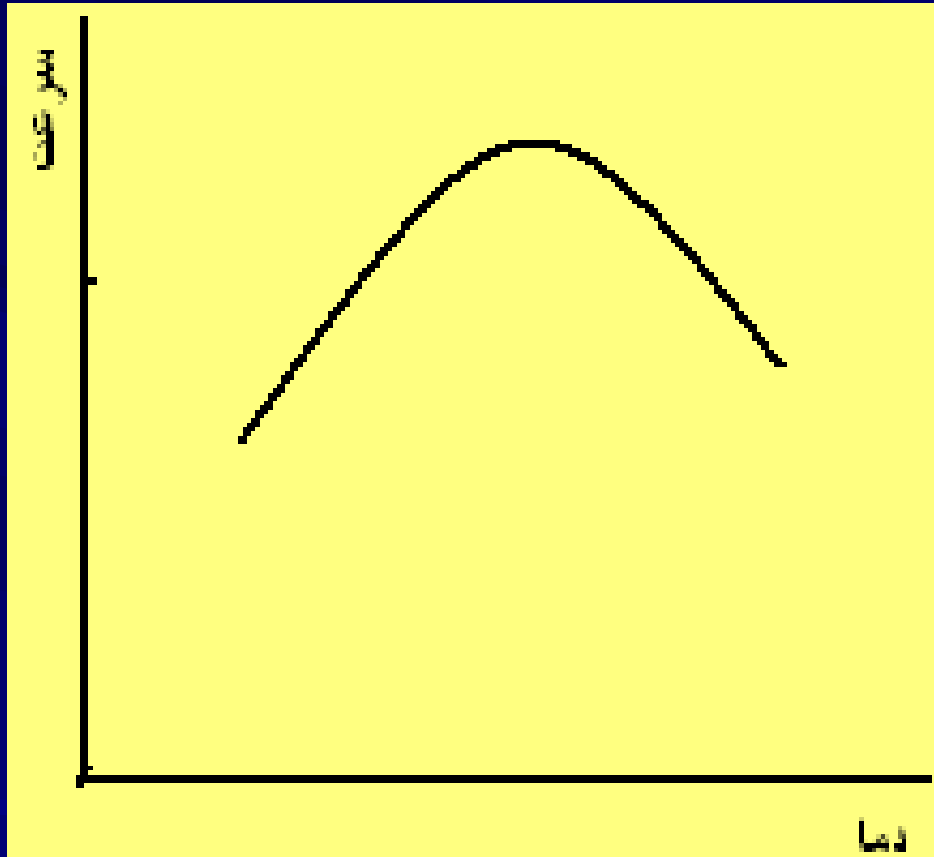
هر $10C^{\circ}$ دما

بستگی سرعت واکنش های انفجاری با دما



منحنی تغییرات سرعت واکنش با دما

چگونگی بستگی سرعت با دما



واکنشهای تیروژن دار کردن ، واکنش های کاتالیز شده ، واکنشهای آنزیمی

واکنشهای انفجاری

رابطه آرنیوس در مورد بستگی ثابت سرعت واکنش با دما

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

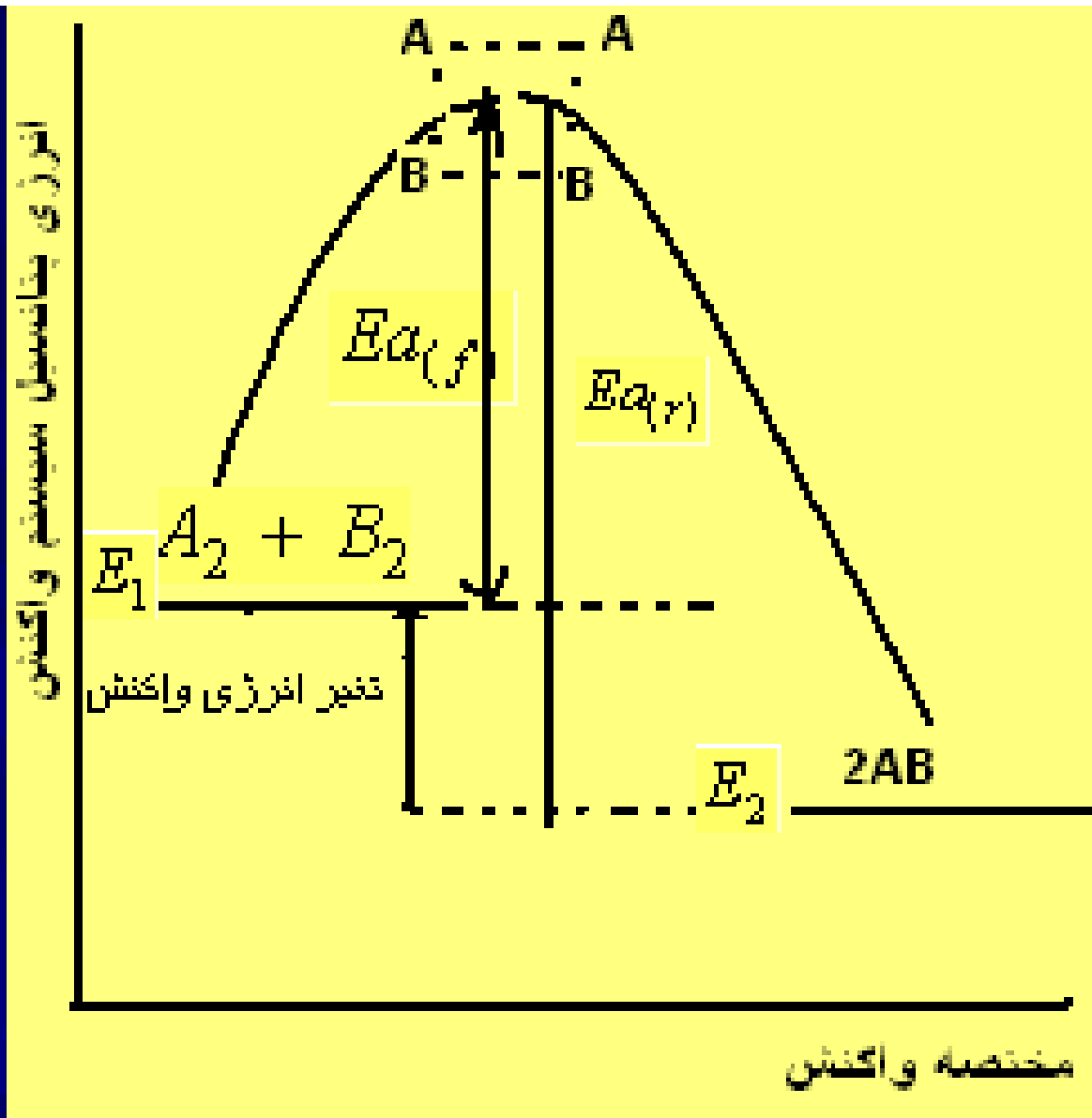
گفتگوی بیشتر درباره انرژی فعالسازی

انرژی فعالسازی براساس پیشنهاد اولیه آرنیوس : میزانی از مقدار انرژی لازم برای انجام واکنش

دشواری تجزیه و تحلیل انرژی فعالسازی در واکنش های غیر بنیادی نسبت به واکنش های بنیادی

در واکنش های غیر بنیادی انرژی فعالسازی ممکن است در ارتباط با چند مرحله مختلف قرار گیرد.

در یک واکنش بنیادی انرژی فعالسازی = انرژی لازم برای تشکیل کمپلکس فعال بسیار ناپایدار از مواد واکنش دهنده



نمودار تغییر انرژی در یک واکنش بنیادی

انرژی فعالسازی و سطوح انرژی پتانسیل

کسب اطلاعات بسیار مفیدی درباره انرژی فعالسازی واکنش به کمک انرژی پتانسیل سیستم واکنش و بررسی تغییرات آن بر حسب فاصله بین گونه های شرکت کننده در واکنش

فاکتور فرکانس A

فاکتور فرکانس ، A ، هر واکنش عامل مهمی در تعیین مقدار ثابت سرعت ، k ؛ آن واکنش

یکی بودن دیمانسیون A با دیمانسیون k

مقدار ثابت سرعت هر واکنش همواره برابر با کسری از فاکتور فرکانس آن

ارتباط E_a با ΔH° با A واکنش و ΔS° واکنش

$$K_c = \frac{K_f}{K_r}$$

$$K_c = \frac{A_f e^{-\frac{E_a(f)}{RT}}}{A_r e^{-\frac{E_a(r)}{RT}}} = \frac{A_f}{A_r} e^{-\left(\frac{E_{a(f)} - E_{a(r)}}{RT}\right)}$$

در صورت گاز بودن مواد واکنش دهنده و پیروی از قوانین گاز
پایده آل :

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n(g)}$$
$$= e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} (RT)^{-\Delta n(g)}$$

$$K_c = e^{\frac{-\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} (RT)^{-\Delta n(g)}$$

$$\frac{A_f}{A_r} e^{-\frac{E_{a(f)} - E_{a(r)}}{RT}} = e^{\frac{-\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} (RT)^{-\Delta n_{(g)}}$$

$$\ln \frac{A_f}{A_r} - \frac{(E_{a(f)} - E_{a(r)})}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} - \Delta n_{(g)} \ln(RT)$$

$$E_{a(f)} - E_{a(r)} = \Delta H^\circ - \Delta n_{(g)} RT = \Delta E^\circ$$

$$\frac{A_f}{A_r} = e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} e^{-\Delta n(g)} (RT)^{-\Delta n(g)}$$

$$k = BT^n e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

انرژی آزاد فعالسازی ، آنتالپی فعالسازی و آنتروپی فعالسازی

انرژی آزاد فعالسازی : انرژی آزاد لازم برای تشکیل کمپلکس فعال از مواد تشکیل دهنده

انرژی آزاد فعالسازی بیشتر از مواد واکنش دهنده و مواد حاصل

نرژی آزاد فعالسازی شامل آنتالپی و آنتروپی فعالسازی

$$\Delta G^{\circ}_{\neq} = \Delta H^{\circ}_{\neq} - T\Delta S^{\circ}_{\neq}$$

مقدار ΔS°_{\neq} در واکنش های یک مولکولی که از هر مولکول واکنش دهنده یک مولکول کمپلکس فعال به وجود می-آید تقریباً ناچیز است و ممکن است برای بتوان نوشت

$$\Delta G^{\circ}_{\neq} \cong \Delta H^{\circ}_{\neq}$$

فصل ۹

چگونگی پیش بینی سرعت برخی واکنش های ساده

برای پیش بینی k باید مقادیر A و E_a را پیش بینی نمود.

دو نظریه ساده برای پیش بینی A

نظریه برخوردی سرعت واکنش های شیمیایی

نظریه تشکیل کمپلکس فعال یا نظریه حالت گذار

نظریه برخوردی سرعت واکنش های شیمیایی

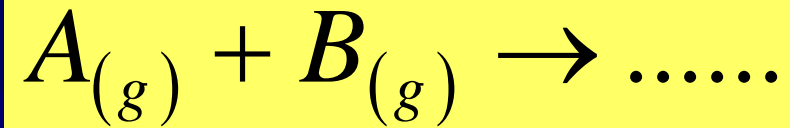
ز فرض های نظریه برخوردی : مولکول های واکنش دهنده در جریان برخورد های دائمی خود با یکدیگر انرژی لازم برای شرکت در واکنش را به دست آورده و از همین راه وارد واکنش می شوند

تعداد کل برخورد مولکول ها در واحد حجم و واحد زمان *

سرعت واکنش =

کسری از برخورد ها که دارای انرژی کافی هستند

محاسبه تعداد برخوردها



$$Z_{1,2} = N_1^* N_2^* \sigma_{1,2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$Z_{1,2}$ = تعداد برخوردهای میان A و B در واحد حجم و واحد زمان

$N^*_1 =$ تعداد مولکولهای گاز شماره ۱ در واحد حجم

$N^*_2 =$ تعداد مولکولهای گاز شماره ۲ در واحد حجم

$\sigma_{1,2} =$ قطر متوسط مولکولی $\sigma_{1,2} = \frac{d_1 + d_2}{2}$ در حالی که σ

قطر مولکول مورد نظر است

$K =$ ثابت بولتزمن

$T =$ دما در مقیاس کلوین

$\mu =$ جرم کاسته

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ جرم مولکولی مورد نظر است m در حالی که

عبارت ثابت سرعت در نظریه برخورد

$$Z_{1.2} = \sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_1^* N_2^*$$

$$Z_{1.2}^m = Z_{1.2} \div N_A = \sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{N_1^*}{N} N_2^*$$

$$Z_{1.2}^m = N \sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{N_1^*}{N} \cdot \frac{N_2^*}{N}$$

$$Z_{1.2}^m = N \sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} [A][B]$$

$$R = P Z_{1.2}^m e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

$$= P N \sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} [A][B]$$

$$k = P N \sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

$$B = N\sigma_{1.2}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$k = PBT^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-Ec}{RT}}$$

مقایسه عبارت ثابت سرعت در نظریه آرنیوس و در نظریه
برخوردی سرعت با هم

$$k = A e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

$$K = PBT^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Ee}{RT}}$$

$$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$$

$$A = PBe^{\frac{1}{2}T^{\frac{1}{2}}}$$

نارسایی های نظریه برخوردی سرعت واکنش

نظریه برخوردی سرعت فقط می تواند با برخی از داده های سینتیکی واکنش های بسیار ساده سازگار در آید .

در حالی که در موارد دیگر اختلاف نتایج تجربی با محاسبات نظری پیش از پیش آشکار می شود .

نظریه تشکیل کمپلکس فعال

نا به نظریه تشکیل کمپلکس فعال در هر واکنش شیمیایی ، مولکولها یا تمهای واکنش دهنده در جریان برخوردهای خود با یکدیگر ، نخست کمپلکس بسیار ناپایداری به نام کمپلکس فعال را تشکیل می دهند .

مکان تجزیه شدن این کمپلکس هم به محصول واکنش ، وهم به واکنش دهنده های اولیه

تشکیل کمپلکس فعال از نظر انرژی ، در قله انرژی فعالسازی و سرعت واکنش تابع سرعت عبور آن از قله مذکور است .

روش ایرینگ



ثابت تعادل کمپلکس فعال

$$K^{\neq} = \frac{[ABC]}{[A][BC]}$$

$$v_c [ABC] = \text{سرعت تشکیل محصول}$$

$$[ABC] = K^{\neq} [A][BC]$$

$$\text{سرعت واکنش} = \nu_c K^\ddagger [A][BC]$$

$$\frac{kT}{h\nu_c} \times K^\ddagger$$

ثابت K^\ddagger در ترمودینامیک آماری به صورت حاصلضرب می باشد

$K =$ ثابت بولتزمن

$$\text{سرعت واکنش} = v_c K^{\neq} [A][BC]$$

=h ثابت پلانک

T = دما در مقیاس کلوین

= فرکانس آن شیوه ارتعاشی کمپلکس فعال که طی آن مولکول کمپلکس به محصولات و واکنش دهنده ها تجزیه می شود.

v_c

$$\text{سرعت واکنش} = \frac{kT}{h} K_{\neq} [A][BC]$$

$$k = \frac{kT}{h} K_{\neq}$$

$$K_{\neq} = C'T^{n'} e^{-\frac{E^{\circ}}{RT}}$$

ارتباط میان ثابت های به کار رفته در رابطه آرنوس و ثابتهای به کار رفته در رابطه ثابت سرعت در نظریه تشکیل کمپلکس فعال

$$Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = CT^n e^{-\frac{E^\circ}{RT}}$$

$$\ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln C + n \ln T - \frac{E^\circ}{RT}$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{n}{T} + \frac{E^\circ}{RT^2}$$

$$E_a = E^\circ + nRT$$

$$\ln A = \ln C + n \ln T + n$$

$$A = CT^n e^n$$

بحث ترمودینامیکی نظریه تشکیل کمپلکس فعال

ثابت سرعت از دید آرنیوس :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

ثابت سرعت از دید ترمودینامیکی :

$$k = \frac{kT}{h} (RT)^{-\Delta n(g)} e^{\frac{-\Delta H_{\neq}^{\circ}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{\neq}^{\circ}}{R}}$$

$$Ae^{\frac{-E_a}{RT}} = \frac{kT}{h} (RT)^{-\Delta n(g)} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

$$\ln A - \frac{E_a}{RT} = \ln \frac{k}{h} = \ln T - \Delta n \ln R - \Delta n \ln T - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} - \frac{\Delta n(g)}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}$$

برای واکنش در فاز محلول :

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

$$\ln A = \ln \frac{kT}{h} - \Delta n \ln(RT) + \frac{\Delta S_{\neq}^{\circ}}{R} + (1 - \Delta n_{(g)})$$

$$A = \frac{kT}{h} (RT)^{-\Delta n_{(g)}} e^{(1 - \Delta n_{(g)})} e^{\frac{\Delta S_{\neq}^{\circ}}{R}}$$

$$A = \frac{KT}{h} e^{\frac{R + \Delta S_{\neq}^{\circ}}{R}}$$

کاربرد نظریه تشکیل کمپلکس فعال در مورد واکنش
دهنده های یونی (اثر قدرت یونی بر روی سرعت واکنش)

$$K_c^\ddagger = \frac{[ABC]}{[A][BC]}$$

$$K_a^\ddagger = \frac{a_{ABC}}{a_A a_{BC}}$$

$$K_a^{\neq} = \frac{[ABC]}{[A][BC]} \cdot \frac{\gamma_{ABC}}{\gamma_A \gamma_{BC}}$$

$$\text{سرعت واکنش} = v_c K_a^{\neq} \frac{\gamma_A \gamma_{BC}}{\gamma_{ABC}} [A][BC]$$

$$K = v_c K_a^{\neq} \frac{\gamma_A \gamma_{BC}}{\gamma_{ABC}}$$

$$K = K_o \frac{\gamma_A \gamma_{BC}}{\gamma_{ABC}}$$

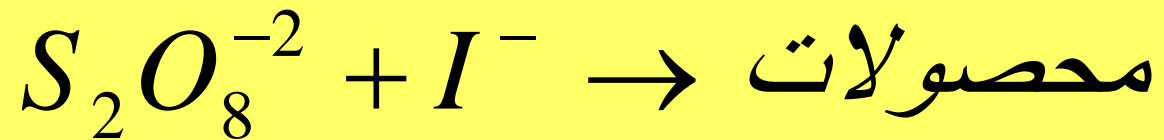
قانون حدی دبای - هوکل

$$\log \gamma_i = -0.51 Z_i^2 \sqrt{I}$$

سه حالت مشخص دربارهٔ اثر قدرت یونی بر روی سرعت واکنش های یونی با کمک رابطه

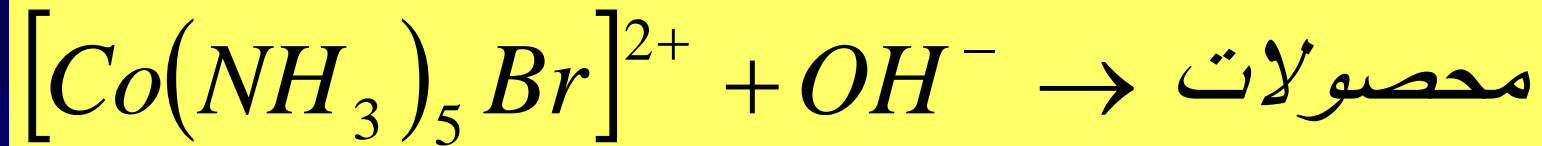
$$\text{Log}k = \text{Log}K_o + 1.02Z_A Z_{BC} \sqrt{I}$$

الف : هم علامت بودن یونهای A و BC . مانند واکنش



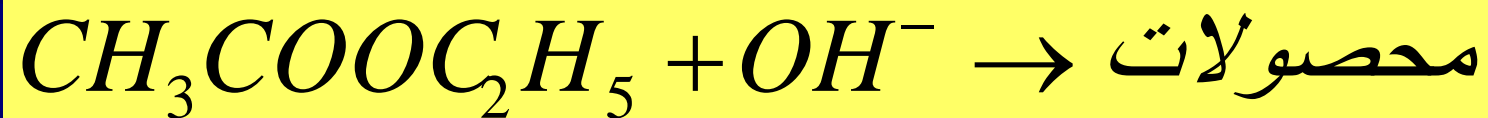
در این حالت با افزایش قدرت یونی ، a ، ثابت سرعت واکنش ، k ،
بزرگتر ؛ و در نتیجه سرعت واکنش با افزایش قدرت یونی افزایش
می یابد .

ب: هم علامت نبودن یونهای واکنش دهنده. مانند واکنش



در این حالت با افزایش قدرت یونی ، l ، ثابت سرعت واکنش ، k ، کوچکتر ؛ و در نتیجه سرعت واکنش با افزایش قدرت یونی کاهش می یابد .

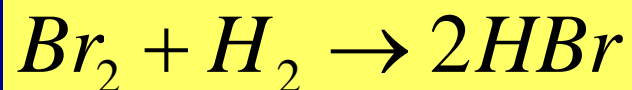
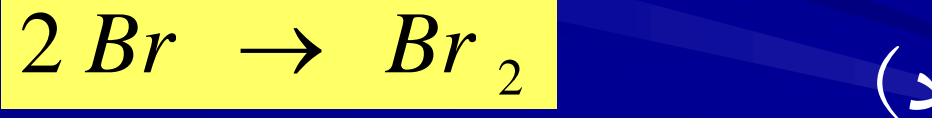
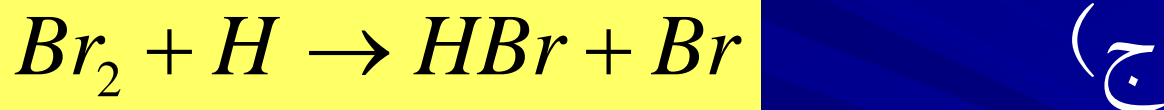
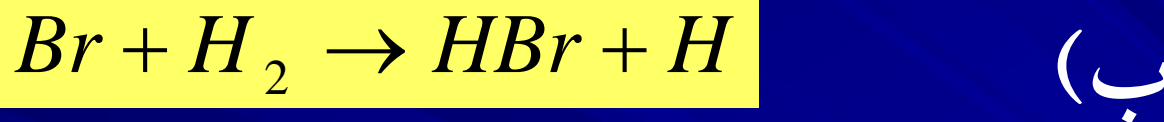
ج: بدون بار بودن یکی یا هر دو از دو واکنش دهنده. مانند واکنش



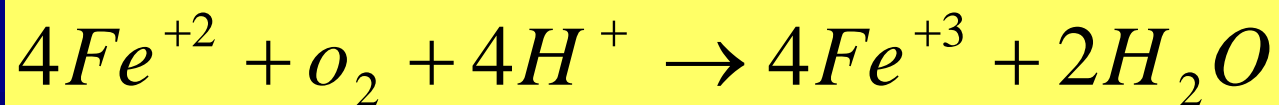
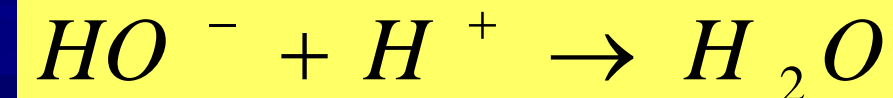
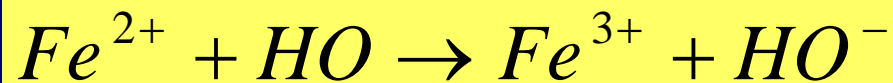
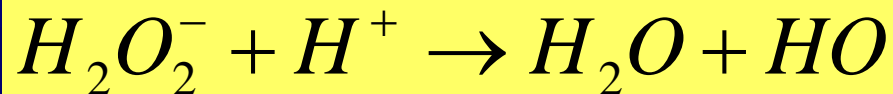
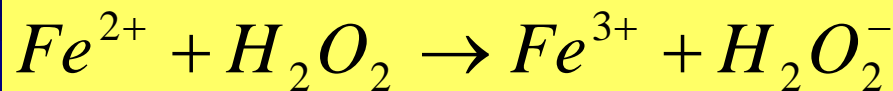
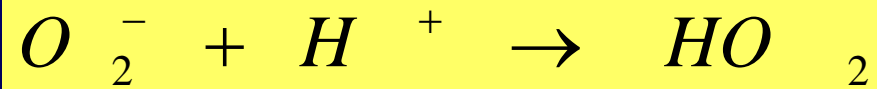
ی تاثیر بودن افزایش قدرت یونی بر روی ثابت سرعت .

فصل ۱۰

مکانیسم یک واکنش کلی و عبارت سرعت برای آن



واکنش کلی



واکنش کلی

شرایط یک مکانیسم عبارت است از :

الف) سازگاری مکانیسم با شرایط تجربی .

ب) مراعات نقطه نظر های مربوط به انرژی در مکانیسم .

ج) مراعات شرط برگشت پذیری میکروسکوپی در هر یک از مراحل مکانیسم .

د) قابل مقایسه بودن مکانیسم پیشنهادی با واکنش های مشابه

بحث قانون سرعت و مکانیسم واکنش

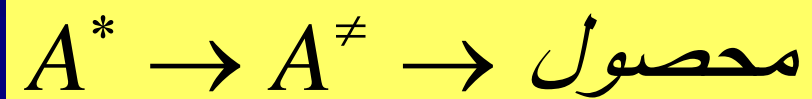
قابل پیش گویی بودن قانون سرعت یا عبارت سرعت یک واکنش بنیادی از روی معادله شیمیایی آن .

غیر قابل پیش گویی بودن قانون سرعت یا عبارت سرعت واکنش های کلی از روی معادله شیمیایی آنها و محاسبه قانون سرعت آنها از راه تجربی

پیشگویی مکانیسم مناسب برای انجام یک واکنش از روی عبارت سرعت تجربی آن واکنش .

واکنشهای یک مولکولی با مرتبه متغیر در فاز گاز

لیندمن



$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]}$$

$$\text{سرعت} = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_2 + k_{-1} [A]}$$

$$\text{سرعت} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [A]$$

میزان برخورد ها

بیشتر بودن سرعت برخورد های بین مولکولی در محلولها نسبت به گازها

به دلیل حضور حلال در محلولها ممکن است تعداد برخوردها بیشتر از مقداری باشد که بر اساس نظریه برخوردی برای آن، در فاز گاز و در غلظتهای یکسان به دست می آید

کند تر بودن حرکت مولکولهای مایع در اطراف خود نسبت به حالت گاز

بر خلاف حالت گاز که در هر بار نزدیک شدن مولکولها به هم ، فقط امکان یک برخورد است ، در حال مایع ، به دلیل کند بودن جابه جایی مولکولها ، در صورتی که مولکولی در برخورد اول وارد واکنش نشود ، در پی آن ممکن است بتواند برخورد های فوری دیگری نیز به عمل آورد .

با توجه به این دو نکته به طور تقریب می توان حدود تعداد
در خوردنها در فاز مایع و گاز در شرایط یکسان را با هم مساوی
گرفت .

واکنش های یونی در محلولها

واکنش های یونی در محلولها بیشتر معمول است تا در گازها .

استگی نزدیک فرآیند آبیوشی (حلالپوشی) با میزان بار الکتریکی موجود در واحد سطح

هر اندازه یونی کوچکتر بوده و یا بار الکتریکی آن بیشتر، عمل آبیوشی آن شدیدتر

نتیجتاً شدیدترین جاذبه بین یونهای جسم حل شده و مولکولهای حلال قطبی برقرار می شود .

نظریه کمپلکس فعال در محلولها

کاربرد نظریه کمپلکس فعال در محلولها و گازها، اساساً تفاوت چندانی با هم ندارد، حتی در محلولها به دلیل وجود انواع برخوردهای بین مولکولی که می توانند تعادل انرژی را زودتر برقرار کنند، موقعیت نظریه ممکن است بهتر از حالت گاز باشد.