شیمی فیزیک

جلد سوم

مکانیک کوانتومی و طیف‌سنجی مولکولی

ویرایش ششم

ایرا لوین

مترجمان:

دکتر غلامرضا اسلامپور

عضو هیئت علمی دانشگاه تربیت معلم

دکتر غلامعباس پارسافر

عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی مقاری

عضو هیئت علمی دانشگاه تهران

دکتر بیژن نجفی

عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی اصفهان

انتشارات فاطمی

www.fatemi.ir

www.ketab.ir

شیمی فیزیک/ جلد سوم: مکانیک کوانتومی و طیف‌سنجی مولکولی

ویرایش ششم

مؤلف: ایرا لوین
مترجمان: غلامرضا اسلامپور، غلامعباس پارسافر، علی مقاری، بیژن نجفی
ناشر: انتشارات فاطمی
چاپ اول، ۱۳۹۰
شابک ۳_۶۶۲_۳۱۸_۹۶۴_۹۷۸ (جلد ۳)
ISBN 978-964-318-662-3 (v.3)
شابک دوره ۰_۶۶۳_۳۱۸_۹۶۴_۹۷۸
ISBN 978-964-318-663-0 (set)
تیراژ: ۲۰۰۰ نسخه
قیمت: ۱۴۵۰۰ تومان
آماده‌سازی پیش از چاپ: واحد تولید انتشارات فاطمی
- مدیر تولید: فرید مصلحی
- اجرای جلد: زهرا قورچیان
- حروفچینی و صفحه‌بندی (LaTeX-پارک): زهره امینی، زهره تاجیک
- آماده‌سازی تصاویر: فاطمه ثقفی
- نمونه‌خوان: مهدی ملک‌زاده، شکوفه صراف
- نظارت بر چاپ: علی محمدپور
لیتوگرافی: صاحب
چاپ و صحافی: خاشع

کلیهٔ حقوق برای انتشارات فاطمی محفوظ است.

انتشارات فاطمی تهران، میدان دکتر فاطمی، خیابان جویبار، خیابان میرهادی، شمارهٔ ۱۴، کدپستی ۱۴۱۵۸۸۴۷۴۱، تلفن: ۸۸۹۴۵۵۴۵ (۲۰ خط)
www.fatemi.ir • info@fatemi.ir

لوین، آیرا ان.، ۱۹۳۷- م.
Levine, Ira N.
شیمی فیزیک (جلد سوم)/ ایرا لوین؛ مترجمان غلامرضا اسلامپور ... [و دیگران]. - تهران: فاطمی، ۱۳۹۰.
۳ ج.: مصور، جدول، نمودار.
ISBN 978-964-318-662-3 (ج.۳).
ISBN 978-964-318-659-3 (ج.۱).
ISBN 978-964-318-660-9 (ج.۲).
ISBN 978-964-318-663-0 (دوره).
فیپا.
چاپ اول: ۱۳۹۰.
عنوان اصلی: Physical chemistry, 6th ed, c2009.
مندرجات: ج.۱. ترمودینامیک - - ج.۲. ترمودینامیک محلولها و سینتیک شیمیایی - - ج.۳. مکانیک کوانتومی و طیف‌سنجی مولکولی.
۱. شیمی فیزیک. الف. اسلامپور، غلامرضا، ۱۳۳۰- ، مترجم. ب. پارسافر، غلامعباس، مترجم. ج. مقاری، علی، مترجم. د. نجفی، بیژن، مترجم. هـ. عنوان.
QD۴۵۳/۲/ل۹ف۹
۱۳۹۰
۵۴۱/۳
کتابخانهٔ ملی ایران
۲۲۱۰۰۲۶

www.ketab.ir

فهرست

پیشگفتار مترجمان پنج
پیشگفتار مؤلف هفت

فصل ۱۷ مکانیک کوانتومی ۸۳۱
۱۷ـ۱ تابش جسم سیاه و کوانتش انرژی ۸۳۲
۱۷ـ۲ اثر فوتوالکتریک و فوتونها ۸۳۵
۱۷ـ۳ نظریهٔ بور در مورد اتم هیدروژن ۸۳۷
۱۷ـ۴ فرضیهٔ دوبروی ۸۳۹
۱۷ـ۵ اصل عدم قطعیت ۸۴۱
۱۷ـ۶ مکانیک کوانتومی ۸۴۳
۱۷ـ۷ معادلهٔ مستقل از زمان شرودینگر ۸۵۰
۱۷ـ۸ ذره در جعبهٔ یک‌بعدی ۸۵۲
۱۷ـ۹ ذره در جعبهٔ سه‌بعدی ۸۵۸
۱۷ـ۱۰ چندحالتی ۸۶۱
۱۷ـ۱۱ عملگرها ۸۶۱
۱۷ـ۱۲ نوسانگر هماهنگ یک‌بعدی ۸۶۹
۱۷ـ۱۳ مسایل دوذره‌ای ۸۷۲
۱۷ـ۱۴ چرخندهٔ صلب دوذره‌ای ۸۷۴
۱۷ـ۱۵ روشهای تقریبی ۸۷۵
۱۷ـ۱۶ عملگرهای هرمیتی ۸۸۰
۱۷ـ۱۷ خلاصه ۸۸۴

فصل ۱۸ ساختار اتمی ۸۹۵
۱۸ـ۱ واحدها ۸۹۵
۱۸ـ۲ زمینهٔ تاریخی ۸۹۶
۱۸ـ۳ اتم هیدروژن ۸۹۷
۱۸ـ۴ اندازه‌حرکت زاویه‌ای ۹۰۸
۱۸ـ۵ اسپین الکترون ۹۱۰
۱۸ـ۶ اتم هلیم و قضیهٔ آمار اسپین ۹۱۲
۱۸ـ۷ اندازه حرکتهای زاویه‌ای اوربیتالی و اسپینی کل ۹۱۹
۱۸ـ۸ اتمهای چند الکترونی و جدول تناوبی ۹۲۲
۱۸ـ۹ توابع موج هارتری-فاک و برهم‌کنش آرایشی ۹۳۰
۱۸ـ۱۰ خلاصه ۹۳۳

فصل ۱۹ ساختار الکترونی مولکولی ۹۴۳
۱۹ـ۱ پیوندهای شیمیایی ۹۴۳
۱۹ـ۲ تقریب بورن-اپنهایمر ۹۴۹
۱۹ـ۳ یون مولکول هیدروژن ۹۵۵
۱۹ـ۴ روش سادهٔ MO برای مولکولهای دواتمی ۹۶۱
۱۹ـ۵ توابع موج SCF و هارتری-فاک ۹۶۹
۱۹ـ۶ روش اوربیتال مولکولی برای مولکولهای چنداتمی ۹۷۱
۱۹ـ۷ روش پیوند-والانس ۹۸۴
۱۹ـ۸ محاسبهٔ خواص مولکولی ۹۸۶
۱۹ـ۹ محاسبهٔ دقیق توابع موج الکترونی و خواص مولکولی ۹۹۱
۱۹ـ۱۰ نظریهٔ تابعی-چگالی (DFT) ۹۹۶
۱۹ـ۱۱ روشهای نیم-تجربی ۱۰۰۴
۱۹ـ۱۲ چگونگی انجام محاسبات شیمی کوانتومی ۱۰۰۹
۱۹ـ۱۳ روش مکانیک-مولکولی (MM) ۱۰۱۴
۱۹ـ۱۴ دورنمای آینده ۱۰۲۰
۱۹ـ۱۵ خلاصه ۱۰۲۰

فصل ۲۰ طیف‌سنجی و فتوشیمی ۱۰۳۱
۲۰ـ۱ تابش الکترومغناطیسی ۱۰۳۱
۲۰ـ۲ طیف‌سنجی ۱۰۳۵
۲۰ـ۳ چرخش و ارتعاش مولکولهای دو اتمی ۱۰۴۴
۲۰ـ۴ طیفهای چرخشی و ارتعاشی مولکولهای دو اتمی ۱۰۵۳

www.ketab.ir

۲۰ـ۵ تقارن مولکولی ۱۰۶۰
۲۰ـ۶ چرخش مولکولهای چنداتمی ۱۰۶۲
۲۰ـ۷ طیف‌سنجی کهموج ۱۰۶۶
۲۰ـ۸ ارتعاش مولکولهای چنداتمی ۱۰۶۹
۲۰ـ۹ طیف‌سنجی فروسرخ ۱۰۷۴
۲۰ـ۱۰ طیف‌سنجی رامان ۱۰۸۱
۲۰ـ۱۱ طیف‌سنجی الکترونی ۱۰۸۴
۲۰ـ۱۲ طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای ۱۰۹۱
۲۰ـ۱۳ طیف‌سنجی رزونانس اسپین الکترون ۱۱۱۰
۲۰ـ۱۴ پخش چرخش نوری و دورنگی نمایی دورانی ۱۱۱۲
۲۰ـ۱۵ فوتوشیمی ۱۱۱۴
۲۰ـ۱۶ نظریهٔ گروه ۱۱۲۰
۲۰ـ۱۷ خلاصه ۱۱۳۴

فصل ۲۱ مکانیک آماری ۱۱۴۷
۲۱ـ۱ مکانیک آماری ۱۱۴۷
۲۱ـ۲ مجموعه سیستمهای بنادی ۱۱۴۹
۲۱ـ۳ تابع تقسیم بنادی برای سیستمی از ذرات بدون برهم‌کنش ۱۱۶۰
۲۱ـ۴ تابع تقسیم بنادی یک گاز ایده‌آل ۱۱۶۵
۲۱ـ۵ قانون توزیع بولتسمن برای مولکولهای بدون برهم‌کنش ۱۱۶۷
۲۱ـ۶ ترمودینامیک آماری گازهای دواتمی و یک‌اتمی ایده‌آل ۱۱۷۳
۲۱ـ۷ ترمودینامیک آماری گازهای چنداتمی ایده‌آل ۱۱۸۷
۲۱ـ۸ خواص ترمودینامیکی گاز ایده‌آل و تابعهای تعادل ۱۱۹۱
۲۱ـ۹ آنتروپی و قانون سوم ترمودینامیک ۱۱۹۶
۲۱ـ۱۰ نیروهای بین‌مولکولی ۱۲۰۰
۲۱ـ۱۱ مکانیک آماری سیالات ۱۲۰۷
۲۱ـ۱۲ خلاصه ۱۲۱۲

فصل ۲۲ نظریه‌های سرعتهای واکنش ۱۲۲۳
۲۲ـ۱ نظریهٔ برخورد کُرهٔ سخت در واکنشهای فازگازی ۱۲۲۳
۲۲ـ۲ سطوح انرژی پتانسیل ۱۲۲۷
۲۲ـ۳ دینامیک واکنش مولکولی ۱۲۳۶
۲۲ـ۴ نظریهٔ حالت گذار برای واکنشهای گاز ایده‌آل ۱۲۴۵
۲۲ـ۵ فرمول‌بندی ترمودینامیکی TST برای واکنشهای فازگازی ۱۲۵۹
۲۲ـ۶ واکنشهای تک‌مولکولی ۱۲۶۱
۲۲ـ۷ واکنشهای سه‌مولکولی ۱۲۶۴
۲۲ـ۸ واکنشها در محلول ۱۲۶۵
۲۲ـ۹ خلاصه ۱۲۷۰

فصل ۲۳ جامدات و مایعات ۱۲۷۵
۲۳ـ۱ جامدات و مایعات ۱۲۷۵
۲۳ـ۲ پلیمرها ۱۲۷۶
۲۳ـ۳ پیوند شیمیایی در جامدات ۱۲۷۷
۲۳ـ۴ انرژیهای چسبندگی در جامدات ۱۲۸۰
۲۳ـ۵ محاسبات نظری انرژیهای چسبندگی ۱۲۸۲
۲۳ـ۶ فاصله‌های بین اتمی در بلورها ۱۲۸۷
۲۳ـ۷ ساختارهای بلوری ۱۲۸۹
۲۳ـ۸ نمونه‌هایی از ساختارهای بلوری ۱۲۹۶
۲۳ـ۹ تعیین ساختارهای بلوری ۱۳۰۱
۲۳ـ۱۰ تعیین ساختار سطوح ۱۳۰۹
۲۳ـ۱۱ نظریهٔ نوار برای جامدات ۱۳۱۲
۲۳ـ۱۲ مکانیک آماری بلورها ۱۳۱۵
۲۳ـ۱۳ نقایص در جامدات ۱۳۲۲
۲۳ـ۱۴ مایعات ۱۳۲۳
۲۳ـ۱۵ خلاصه ۱۳۲۹

پیوست پ۱
جدولهای پیوست پ۱
پاسخهای مسائل انتخابی پ۸
کتابنامه پ۱۳
فرهنگ واژه‌ها پ۱۸
نمایه پ۲۴

www.ketab.ir

به‌نام خدا

پیشگفتار مترجمان

حمد و سپاس خداوند منّان را که توفیق عنایت فرمود تا کتاب شیمی‌فیزیک تألیف لوین (چاپ ششم، ۲۰۰۹) را ترجمه کنیم و در سه مجلد در اختیار دانشجویان، دانش‌پژوهان و سایر علاقه‌مندان فارسی‌زبان قرار دهیم. این کتاب که یکی از مهمترین کتابهای مطرح در سطح جهان در زمینهٔ شیمی‌فیزیک است می‌تواند به‌عنوان کتاب درسی دروس مختلف (شیمی‌فیزیکهای ۱، ۲ و ۳، ترمودینامیک شیمیایی، سینتیک شیمیایی، شیمی کوانتومی و طیف‌سنجی مولکولی) دانشجویان علوم پایه، فنی و مهندسی، پزشکی و کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد. به‌علاوه به‌دلیل ارجاعهای بسیار دقیق و بنیادی مباحث این کتاب به منابع و ماخذهای مهم، می‌توان از آن به‌عنوان یک کتاب مقدماتی برای ورود به موضوعات تحقیقاتی در زمینه‌های مختلف شیمی‌فیزیک استفاده کرد.

یکی از علل انتخاب این کتاب برای ترجمه، شیوهٔ بیان توصیفی و بسیار دقیق مباحث آن است که با بیانی روان و جذاب به طرح موضوعات شیمی‌فیزیک پرداخته است. از ویژگیهای دیگر این کتاب آن است که نویسنده در ارائهٔ مطالب هم استاد و هم دانشجو را مدّنظر داشته است، به‌گونه‌ای که در بسیاری از مباحث کتاب این احساس حاصل می‌شود که گویی بحثی دو طرفه بین استاد و دانشجو در جریان است. ارائهٔ مطالب با چنین شیوهٔ دوگانه همراه با مثالها، تمرینها و کاربردهای متعدد آن به‌گونه‌ای است که از این کتاب تا حد زیادی می‌توان به‌عنوان یک خودآموز دروس شیمی‌فیزیک نیز استفاده کرد. از ویژگیهای دیگر این کتاب، تعاریف دقیق واژه‌های کلیدی، هدایت دانشجو در نحوهٔ به‌کارگیری معادلات و عاری از اشتباه بودن متن آن است.

در پایان از انتشارات فاطمی برای قبول انتشار این کتاب و همکاران خوب این مؤسسه به‌ویژه جناب آقای مهدی ملک‌زاده و جناب آقای فرید مصلحی، مدیر تولید، که تلاش‌های فراوانی برای بالا بردن کیفیت آن مبذول داشته‌اند صمیمانه سپاسگزاریم.

غلامرضا اسلامپور، غلامعباس پارسافر،
علی مقاری، بیژن نجفی
۱۳۹۰

www.ketab.ir

پیشگفتار مؤلف

این کتاب درسی برای درس شیمی‌فیزیک دورهٔ کارشناسی است.

در نگارش این کتاب، روشنی، دقّت، و عمق مطالب را مدنظر داشته‌ام. برای آنکه مطالب به آسانی دنبال شوند، در این کتاب تعاریف و توضیحات دقیق مفاهیم، جزئیات مبسوط اغلب اشتقاق‌ها، و مروری از مباحثی را که در ارتباط با ریاضی و فیزیک‌اند، ارائه می‌دهم. از بررسی‌های سطحی که دانشجویان را به درک اندکی از شیمی‌فیزیک هدایت می‌کند، اجتناب کرده‌ام. به جای آن، بررسی‌ای که دقیق، بنیادی، و به‌روز باشد، به‌طوری که به‌آسانی بتواند در سطح کارشناسی ارائه شود، مورد توجه قرار داده‌ام.

راهنمایی‌های یادگیری

شیمی‌فیزیک یک درس مشکل برای بسیاری از دانشجویان است. برای کمک به دانشجویان، این کتاب راهنمایی‌های یادگیری بسیاری دارد.

- هر فصل خلاصه‌ای از نکات کلیدی دارد. خلاصه‌ها محاسبات، به‌خصوصی را که انتظار می‌رود دانشجویان چگونگی انجام آنها را فراگیرند، فهرست‌بندی می‌کنند.

۹-۳ خلاصه

بیان کلوین-پلانک از قانون دوم ترمودینامیک را که بیان می‌دارد در یک فرایند چرخه‌ای، تبدیل کامل گرما به کار غیرممکن است، حقیقت فرض کردیم. از قانون دوم، ثابت کردیم که dq_{rev}/T دیفرانسیل یک تابع حالت است که آن را آنتروپی S نامیدیم. تغییر آنتروپی در فرایندی از حالت ۱ به حالت ۲ عبارت است از $\Delta S = \int_1^2 dq_{rev}/T$، که آنتگرال باید با به کار بردن یک مسیر برگشت‌پذیر از ۱ به ۲ حساب شود. روشهای محاسبهٔ ΔS در بخش ۳-۴ توضیح داده شده‌اند.

قانون دوم برای اثبات اینکه آنتروپی یک سیستم منزوی باید ضمن فرایند برگشت‌ناپذیر افزایش یابد به کار برده شد. متعاقب آن وقتی آنتروپی سیستم ماکریمم می‌شود تعادل ترمودینامیکی در سیستم منزوی حاصل می‌شود. چون سیستمهای منزوی به‌طور خودبه‌خودی به حالتهای محتملتر تغییر می‌کنند، افزایش آنتروپی به افزایش احتمال، p، تعلق دارد. پیدا کردیم: $S = k\ln p + a$، که ثابت بولتسمن k عبارت است از $k = R/N_A$ و a یک ثابت است.

محاسبات مهمی که در این فصل ذکر شد شامل موارد زیر است:

- محاسبهٔ ΔS برای فرایند برگشت‌پذیر با به کار بردن $dS = dq_{rev}/T$.
- محاسبهٔ ΔS برای فرایندی برگشت‌ناپذیر با پیدا کردن مسیر برگشت‌پذیری با همان حالتهای اولیه و نهایی (بخش ۳-۴، پاراگرافهای ۵، ۷ و ۹).
- محاسبهٔ ΔS برای تغییر فاز برگشت‌پذیر با به کار بردن $\Delta S = \Delta H/T$.
- محاسبهٔ ΔS برای گرم کردن در فشار ثابت یا به کار بردن

$$dS = dq_{rev}/T = (C_P/T)dT$$

- محاسبهٔ ΔS برای تغییر حالت گاز کامل با به کار بردن معادلهٔ (۳-۳۰).
- محاسبهٔ ΔS برای مخلوط کردن گازهای کامل در T و P ثابت با به کار بردن معادلهٔ (۳-۳۳).

www.ketab.ir

- معادلاتی که دانشجویان باید حفظ کنند با علامت ستاره مشخص شده‌اند. اینها معادلات بنیادی‌اند و دانشجویان از روی بی‌توجهی از حفظ کردن معادلات بدون ستاره اجتناب کنند.

چون انتگرال dq_{rev}/T حول هر چرخهٔ برگشت‌پذیر صفر است، لذا مطابق بخش (۲-۱۰) مقدار انتگرال خط $\int_1^2 dq_{rev}/T$ مستقل از مسیر طی‌شده بین حالتهای ۱ و ۲ است و فقط به حالتهای اولیه و نهایی بستگی دارد. در این صورت dq_{rev}/T دیفرانسیل یک تابع حالت است: این تابع حالت آنتروپی S نامیده می‌شود:

$$dS \equiv \frac{dq_{rev}}{T} \qquad \text{سیستم بسته، فرایند برگشت‌پذیر} \qquad (۲۰-۳)^*$$

تغییر آنتروپی از حالت ۱ به حالت ۲ برابر انتگرال (۲۰-۳) است:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \qquad \text{سیستم بسته، فرایند برگشت‌پذیر} \qquad (۲۱-۳)^*$$

- تعداد قابل توجهی مثال حل شده در متن گنجانده شده است. به دنبال اغلب مثال‌ها یک تمرین با جواب ارائه شده تا دانشجویان بتوانند درک خود را آزمایش کنند.

مثال ۲-۶ محاسبهٔ ΔH

$C_{P,m}$ ماده‌ای در فاصلهٔ دمایی ۲۵۰ K تا ۵۰۰ K در فشار ۱ bar توسط رابطهٔ $C_{P,m} = b + kT$ داده شده است که b و k ثابتهای معلومی هستند. اگر n مول از این ماده از T_1 تا T_2 در ۱ bar گرم شود (که T_1 و T_2 در فاصلهٔ ۲۵۰ K تا ۵۰۰ K هستند)، عبارتی برای ΔH پیدا کنید.

با به کار بردن (۲۹-۲) داریم

$$\Delta H = q_P = \int_1^2 nC_{P,m}dT = n\int_{T_1}^{T_2}(b+kT)dT = n\left(bT + \tfrac{1}{2}kT^2\right)\Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H = n\left[b(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2}k(T_2^2 - T_1^2)\right]$$

تمرین: وقتی n مول از ماده‌ای با $C_{P,m} = r + sT^{1/2}$ که r و s ثابت هستند، در فشار ثابت از T_1 به T_2 گرم می‌شود، عبارتی برای ΔH پیدا کنید. [جواب: $nr(T_2 - T_1) + \frac{2}{3}ns(T_2^{3/2} - T_1^{3/2})$.]

- این کتاب مسائل بسیار متنوعی دارد. و دانشجویان علاوه بر اینکه قادرند مسائل محاسباتی را حل کنند، می‌توانند درک مفهومی خوبی از موضوع داشته باشند. از این نظر، تعداد قابل توجهی پرسش‌های کیفی، از جمله پرسش‌های غلط / صحیح و پرسش‌هایی که دانشجویان باید مثبت، منفی یا صفر بودن یک کمیت را مشخص کنند، درج شده‌اند. دریافته‌ام بسیاری از این پرسش‌ها ناشی از سوء تفهیمی است که دانشجویان دارند.

حساب انتگرال

اغلب می‌خواهیم تابعی مثل $y(x)$ را که مشتق آن تابع $f(x)$ است، $dy/dx = f(x)$، پیدا کنیم. کلیترین تابع y را که در این معادله صدق می‌کند انتگرال نامعین $f(x)$ می‌نامند و با $\int f(x)dx$ نشان می‌دهند.

$$y = \int f(x)dx \qquad \text{اگر} \quad dy/dx = f(x) \quad \text{آنگاه} \qquad (۵۲-۱)^*$$

تابع $f(x)$ که در (۵۲-۱) روی آن انتگرال‌گیری می‌شود را «انتگراند» می‌نامند.

- گرچه دانشجویان شیمی‌فیزیک درس حساب دیفرانسیل و انتگرال را گذرانیده‌اند، بسیاری از آنها در دروس علمی‌ای که از حساب دیفرانسیل وانتگرال استفاده می‌کنند، تجربهٔ کافی پیدا نکرده‌اند و از این‌رو بسیاری از مطالب آموخته شده را فراموش کرده‌اند. این کتاب بخش‌های ذیربط حساب دیفرانسیل و انتگرال (بخش‌های ۱-۶، ۱-۸ و ۸-۹) را مرور می‌کند. همین‌طور، مرورهایی از موضوعات مهم فیزیک گنجانده شده‌اند (مکانیک کلاسیک در بخش ۲-۱، الکتروستاتیک در بخش ۱۳-۱، دوقطبی‌های الکتریکی در بخش ۱۳-۱۴ و میدان‌های مغناطیسی در بخش ۲۰-۱۲).

www.ketab.ir

- بخش ۱-۹ روش‌های مؤثر مطالعه را مورد بحث قرار می‌دهد.

۱-۹ پیشنهادات برای مطالعه

عکس‌العمل طبیعی دانشجو در درس شیمی‌فیزیک این است که فکر می‌کند، «این درس به نظر دشوار می‌رسد، طوری‌که بهتر است تمام معادلات را حفظ کنم، در غیر این صورت نمی‌توانم آن را به‌خوبی یاد بگیرم». چنین عکس‌العملی قابل فهم است، بویژه وقتی بسیاری از ما معلمهایی داریم که بر حفظ کردن مطالب تأکید دارند.

واقعاً، در مجموع، تعداد معادلات کمی نیاز به حفظ کردن دارند (این معادلات با ستاره نشاندار شده‌اند)، و اکثر این معادلات به اندازه‌ای ساده هستند که برای حفظ آگاهانهٔ آنها تلاش کمی نیاز است. داشتن توانایی در به‌دست آوردن معادلات، تضمین‌کنندهٔ به کار بردن آنها در حل مسائل نیست. برای استفادهٔ مناسب از یک معادله، باید آن را فهمید. درک مطلب نه فقط به معنی دانستن نمادهاست، بلکه به دانستن اینکه چه وقت معادله را به کار ببریم و چه وقت به کار نبندیم نیز مربوط است. هرکسی معادلهٔ گازایده‌آل $PV = nRT$ را می‌شناسد، اما جای تعجب است که چگونه اغلب دانشجویان این

- بخش ۲-۱۲ راهنمایی‌هایی را برای حل مسائل شیمی فیزیک شامل می‌شود.

۲-۱۲ حل مسئله

تلاش برای آموختن شیمی‌فیزیک، صرفاً با خواندن یک کتاب درسی و بدون کارکردن بر روی مسائل تقریباً همان اثری را دارد که در یادگیری فیزیک صرفاً با خواندن کتاب و بدون انجام تمرین مؤثر است.

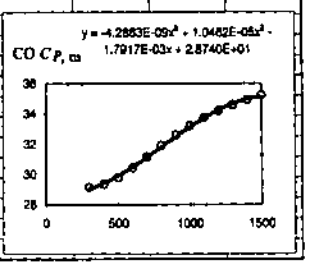
چنانچه شما جگونگی کارکردن بر روی یک مسئله را نمی‌دانید، مراحل زیر در انجام این کار مفید است:

۱. تمام اطلاعات داده شده را فهرست کنید.
۲. کمیتهای محاسبه شده را فهرست کنید.
۳. از خودتان بپرسید چه معادلات، قوانین، یا نظریه‌هایی میان آنچه معلوم است و آنچه مجهول است ارتباط برقرار می‌کنند.
۴. معادلات مناسب را برای محاسبهٔ آنچه مجهول است از روی آنچه داده شده است به کار برید.

- اشتقاقها با تفصیل کامل ارائه شده‌اند، به‌طوری که دانشجویان به سهولت می‌توانند آنها را دنبال کنند. فرضیّات و تقریبهای وارد شده به روشنی بیان شده‌اند، به‌طوری که دانشجویان متوجه خواهند شد که چه موقع به‌کار می‌روند و چه موقع قابل استفاده نیستند.
- خطاهای بسیاری از دانشجویان در ترمودینامیک در این است که معادلات را برای مواردی به‌کار می‌برند که قابل استفاده نیستند. برای کمک به پرهیز از آن، درکنار معادلات ترمودینامیکی مهم شرایط کاربرد آنها ذکر شده‌اند.
- فهرست‌بندی اصولی روشهای محاسبهٔ q، w، ΔU، ΔH و ΔS (بخش‌های ۲-۹ و ۳-۴) برای انواع متداول فرایندها ارائه شده‌اند.
- روشهای مبسوط برای استفاده از یک صفحه‌گستر برای حل مسائلی مانند برازش داده‌ها به یک چندجمله‌ای (بخش ۵-۶)، حل هم‌زمان تعادل‌ها (بخش ۶-۵)، برازش‌های خطی و ناخطی داده‌ها (بخش ۷-۳)، استفاده از یک معادلهٔ حالت برای محاسبهٔ فشارهای بخار و حجم‌های مولی مایعات و بخارهای تعادلی (بخش ۸-۵)، و محاسبهٔ نمودار فاز مایع-مایع با حداقل کردن G (بخش ۱۲-۱۱) ارائه شده‌اند.

www.ketab.ir

	A	B	C	D	E	F	G
1	CO Cp polynomial fit			a	b	c	d
2	T/K	Cp	Cpfit	28.74	-0.00179	1.05E-05	-4.29E-09
3	298.15	29.143	29.022				
4	400	29.342	29.422				
5	500	29.794	29.923				
6	600	30.443	30.504				
7	700	31.171	31.14				
8	800	31.899	31.805				
9	900	32.577	32.474				
10	1000	33.183	33.12				
11	1100	33.71	33.718				
12	1200	34.175	34.242				
13	1300	34.572	34.667				
14	1400	34.92	34.987				
15	1500	35.217	35.115				



شکل ۵-۷ برازش چندجمله‌ای مکعبی برای $C_{P,m}$ گاز CO.

- گرچه بررسی‌ها عمیق‌اند، اما سطح ریاضیات کتاب منطقی است و از ریاضیات پیشرفته که دانشجویان با آن آشنایی ندارند پرهیز شده است.
- ارائهٔ شیمی کوانتومی بین یک بررسی به حدّ افراطی ریاضی‌گونه، که ایده‌های فیزیکی را برای اغلب دانشجویان دورهٔ کارشناسی می‌پوشاند، و یک بررسی کاملاً کیفی، که اندکی ورای تکرار آن چیزی است که دانشجویان در درس قبلی آموخته‌اند، قرار می‌گیرد. روش‌های مدرن ab initio، تابعی چگالی، نیم‌ـتجربی، و مکانیک مولکولی مورد بحث قرار می‌گیرد، به‌گونه‌ای که دانشجویان بتوانند ارزش این قبیل محاسبات را برای شیمیدانان نظری درک کنند.

بهبودها در ویرایش ششم

- دانشجویان اغلب درمی‌یابند که می‌توانند مسائل یک بخش را حل کنند، اگر بلافاصله پس از مطالعهٔ آن بخش روی مسائل کار کنند. اما هنگامی که آنها با امتحانی روبه‌رو می‌شوند که مسائل چند فصل را شامل می‌شود، به زحمت می‌افتند. برای رفع این مشکل، در انتهای فصل‌های ۳، ۶، ۹، ۱۲، ۱۶، و ۲۱، مسائل مروری‌ای را ارائه داده‌ام، که هر مجموعه از مسائل مروری حدود سه فصل را می‌پوشاند.

مسائل مروری

م۳-۱ برای یک سیستم بسته، در هر یک از موارد زیر مثالی بزنید. چنانچه ارائهٔ مثالی برای فرایند میسر نباشد، آن را بیان کنید. (الف) یک فرایند همدما با $q \neq 0$. (ب) یک فرایند بی‌دررو با $\Delta T \neq 0$. (ج) یک فرایند همدما با $\Delta U \neq 0$. (د) یک فرایند چرخه‌ای با $\Delta S \neq 0$. (ه) یک فرایند بی‌دررو با $\Delta S \neq 0$. (و) یک فرایند چرخه‌ای با $w \neq 0$.

م۳-۲ بیان کنید که برای محاسبهٔ هر یک از کمیتهای زیر چه داده‌های تجربی نیاز است. در این توضیح نقط حداقل داده‌های مورد نیاز را ذکر نمایید. محاسبات را انجام ندهید. (الف) ΔU و ΔH انجماد ۶۵۳ g آب مایع در ۰°C و ۱ atm. (ب) ΔS ذوب ۷۵ g سدیم (Na) در ۱ atm و نقطهٔ ذوب عادی. (ج) ΔU و ΔH وقتی ۲٫۰۰ mol گاز O_2 (با فرض گاز کامل) از ۳۲۲ K و ۲۲۴ kPa به ۳۷۵ K و ۱۱۵ kPa تغییر یابد. (د) ΔS فرایند مذکور در (ج). (ه) ΔU، ΔH و ΔS اتانل مایع که از ۲۰°C و ۱ atm به ۵۰°C و ۱ atm تغییر یابد.

- یکی از اهداف ویرایش ششم آن بوده است که از افزایش حجم کتاب که معمولاً در هر ویرایش جدید رخ می‌دهد، و در نهایت یک کتاب بدقواره حاصل می‌شود، پرهیز شود. از این نظر، فصل ۱۳ حذف شده است. قسمت‌هایی از این فصل به فصل‌های تعادل فاز (فصل ۷) و سینتیک شیمیایی (فصل ۱۹) منتقل شده، و بقیه حذف شده‌اند. بخش‌های ۴-۲

www.ketab.ir

(خواص ترمودینامیکی سیستم‌های غیرتعادلی) و ۲۱-۱۵ (طیف‌سنجی فوتوالکترون) نیز حذف شده‌اند. برخی از مطالب این بخش‌ها اکنون در مسائل آورده شده‌اند. چندین بخش دیگر کوتاه شده‌اند.

- برای توسعه و به‌روز کردن کتاب، مطالبی روی نانوذرات (بخش ۷-۶)، نانو لوله‌های کربن (بخش ۲۳-۳)، چندریختی در داروها (بخش ۷-۴)، واکنش‌های آنزیمی کنترل نفوذی (بخش ۱۶-۱۷)، پیش‌بینی زاویه‌های دووجهی (بخش ۱۹-۱)، تابعی‌های جدید در نظریهٔ تابعی چگالی (بخش ۱۹-۱۰)، روش‌های نیم-تجربی جدید RM1، PM5، و PM6 (بخش ۱۹-۱۱)، اثر اسپین هسته‌ای روی درجهٔ چندحالتی تراز-چرخشی (بخش ۲۰-۳)، استفاده از طیف‌های IR پروتئین برای دنبال کردن سینتیک تا شدن پروتئین (بخش ۲۰-۹)، نظریه‌ی حالت-گذار تغییری (بخش ۲۲-۴)، و Folding @ home project (بخش ۲۳-۱۴)، افزوده شده است.

قدردانی‌ها

افراد زیر ویرایش ششم را مرور کرده‌اند:

Jonathan E. Kenny, Tufts University; Jeffrey E. Lacy, Shippensburg University; Clifford LeMaster, Boise State University; Alexa B. Serfis, Saint Louis University; Paul D. Siders, University of Minnesota, Duluth; Yan Waguespack, University of Maryland, Eastern Shore; and John C. Wheeler, University of California, San Diego.

مرورکننده‌های ویرایش‌های قبلی عبارت‌اند از:

Alexander R. Amel, S. M. Blinder, C. Allen Bush, Thomas Bydalek, Paul E. Cade, Donald Campbell, Gene B. Carpenter, Linda Casson, Lisa Chirlian, Jefferson C. Davis, Jr.Allen Denio, James Diamond, Jon Draeger, Michael Eastman, Luis Echegoyen, Eric Findsen, L. Peter Gold, George D. Halsey, Drannan Hamby, David O. Harris, James F. Harrison, Robert Howard, Darrell Iler, Robert A. Jacobson, Raj Khanna, Denis Kohl, Leonard Kotin, Willem R. Leenstra, Arthur Low, John P. Lowe, Jack McKenna, Howard D. Mettee, Jennifer Mihalick, George Miller, Alfred Mills, Brian Moores, Thomas Murphy, Mary Ondrechen, Laura Philips, Peter Politzer, Stephan Prager, Frank Prochaska, John L. Ragle, James Riehl, Roland R. Roskos, Sanford Safron, Thedore Sakano, Donald Sands, George Schatz, Richard W. Schwenz, Robert Scott, Paul Siders, Agnes Tenney, Charles Trapp, Michael Tubergen, George H. Wahl, Thomas H. Walnut, Gary Wshington, Michael Wedlock, John C. Wheeler, Grace Wieder, Robert Wiener, Richard E. Wilde, John R. Wilson, Robb Wilson, Nancy Wu, Peter E. Yankwich, and Gregory Zimmerman.

افراد زیر پیشنهادات سودمندی در این ویرایش و ویرایش‌های قبلی ارائه داده‌اند:

Thomas Allen, Fitzgerald Bramwell, Dewey Carpenter, Norman C. Craig, John N. Cooper, Thomas G. Dunne, Hugo Franzen, Darryl Howery, Daniel

www.ketab.ir

J. Jacob, Bruno Linder, Madan S. Pathania, Jay Rasaiah, J. L. Schrieber, Fritz Steinhardt, Vicki Steinhardt, John C. Wheeler, Grace Wieder, and my students.

از اظهارنظر پروفسور Wheeler در سال‌های اخیر قدردانی می‌شود.

از تمامی این افراد، برای کمک‌های قابل توجهی که کرده‌اند، تشکر می‌کنم.

از ویراستار توسعه‌ای Shirley Oberbroeckling و هماهنگ کنندهٔ پروژه، Melissa Leick در McGraw-Hill به دلیل کمکی که از او دریافت کرده‌ام، صمیمانه قدردانی می‌کنم.

از هرگونه پیشنهادی برای بهبود بخشیدن به کتاب استقبال می‌شود.

ایرا ان. لوین

www.ketab.ir