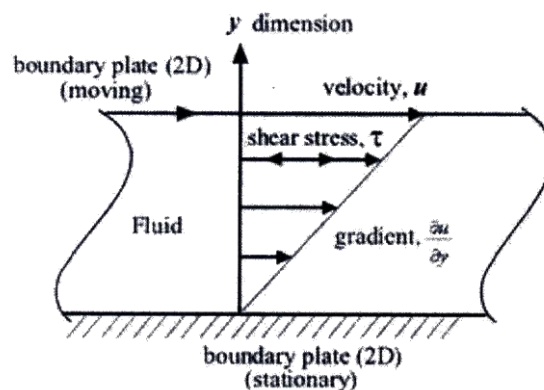


آزمایش 1: بررسی گرانیروی مایعات

هدف: تعیین گرانیروی یک یا چند مایع با استفاده از ویسکومتر استوالد و بررسی تغییرات ویسکوزیته آنها بر اثر تغییر دما

تعیین ضریب ویسکوزیته مایعات و تغییرات آن با درجه حرارت

ویسکوزیته، مقاومت یا اصطکاک داخلی است که مایعات هنگام جریان از خود نشان می‌دهند. مایعی را بین دو صفحه افقی به فاصله L از یکدیگر در نظر می‌گیریم. اگر به یکی از صفحات در راستای افق نیروی برابر F وارد شود که آن را با سرعت V حرکت دهد طبقه‌ای از مایع در مجاورت صفحه متحرک قرار گرفته به علت چسبندگی با صفحه با سرعت V به حرکت در می‌آید در حالی که مایع مجاور صفحه ساکن بی حرکت باقی می‌ماند. طبقات مایع بین این دو صفحه سرعت‌های مختلفی بین V و صفر پیدا می‌کنند. طبقات که با سرعت‌های کمتر از V حرکت می‌نمایند به علت نیروی جاذبه مولکول‌ها از حرکت طبقات سریع مایع جلوگیری می‌نمایند.



شکل (1): شمای گرادین سرعت در سیال

اگر یک ورقه از مایعی بخواهد در میان ورقه‌های دیگر مایع به طور افقی حرکت کند از طرف طبقات ساکن به آن نیرو وارد می‌شود. این نیروی مقاومت، نیروی چسبندگی نام دارد. عکس نیروی چسبندگی نیروی روانی (Fluidity) نامیده می‌شود. اگر سطح دو صفحه موازی S فرض شود نیروی F که لازم است یک ورقه از مایع (به مساحت S) با اختلاف سرعت dv در بین ورقه‌های دیگر مایع کشیده شود از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{dV}{dL} \quad (1)$$

یا

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{V}{L} \quad (2)$$

η در رابطه (1) که ضریب تناسب می‌باشد ضریب گرانیروی نام دارد. عکس η را که با θ نمایش می‌دهند ضریب روانی می‌گویند. η ضریب گرانیروی مایع (ضریب اصطکاک) برای مایعات معمولی به سرعت بستگی ندارد بلکه به نوع مایع، فشار و درجه حرارت بستگی دارد.

واحد η در دستگاه C.G.S پواز نامیده می‌شود و دیمانسیون آن به طریق زیر به دست می‌آید.

$$\eta = \frac{F \cdot L}{S \cdot V} \quad \text{یا} \quad \eta = \frac{F \cdot dL}{S \cdot dv} \quad \text{یا} \quad \eta = \frac{\text{dyne} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}} \quad \text{یا} \quad \eta = \text{فشار} \times \text{زمان}$$

لذا پواز، گرانیروی مایعی است که چون نیرویی برابر 1 دین بر سانتی متر مربع در جهت جریان به آن وارد کنیم سطح لایه مجاورش را با سرعتی برابر یک سانتی متر بر ثانیه به اندازه 1 سانتی متر تغییر مکان دهد.

بنا به همین رابطه، سرعت جریان یک سیال در استوانه‌ای به شعاع R و در فاصله‌ی r از مرکز استوانه با ضخامت dr را می‌توان به دست آورد. در داخل استوانه، لایه نازک در جدار استوانه ثابت بوده و سرعت آن صفر است و حرکت مایع برخلاف

نیروی اصطکاکی است که لایه ها اعمال می کنند به طوری که هر چه از کنار لوله دورتر به مرکز استوانه نزدیک شویم، در واقع نیروی اصطکاک برخلاف جریان کم خواهد شد.

$$(3) \quad \text{نیروی اصطکاک} = \eta(2\pi rL) \left(\frac{-dv}{dr} \right) = \eta \cdot s \cdot \left(\frac{-dv}{dr} \right)$$

در این رابطه $S = 2\pi r \cdot L$ سطح هر ورق از مایع است.

از طرف دیگر یک نیروی رانش وجود دارد که با فشار (P) و سطح مقطع $(\pi r)^2$ استوانه متناسب بوده و برابر $F = p \cdot s = p \pi r^2$ می باشد و بنابر قوانین مکانیک اگر جسمی تحت تأثیر هیچ نیرویی قرار نگیرد اگر ساکن باشد ساکن و اگر متحرک باشد با سرعت یکنواخت به حرکت ادامه خواهد داد و اگر تحت تأثیر نیروی ثابت قرار گیرد حرکتی متشابه تغییر پیدا خواهد کرد.

لذا در سرعت ثابت سیال، برآیند نیروها صفر خواهد بود. بنابراین

$$(4) \quad p \pi r^2 = \eta (2\pi rL) \left(\frac{dv}{dr} \right) \quad \text{یا} \quad p \cdot r = 2\eta \cdot L \cdot \left(-\frac{dv}{dr} \right)$$

$$(5) \quad dv = \frac{-p}{2\eta L} (r \cdot dr) \quad \text{یا} \quad \int_0^V dv = \int_R^r \frac{-p}{2\eta L} r \cdot dr$$

$$(6) \quad V = \frac{+p}{2\eta L} \left(\frac{R^2}{2} - \frac{r^2}{2} \right) \quad \text{یا} \quad V = \frac{p}{4\eta L} (R^2 - r^2)$$

سرعت جریان یک سیال را با استفاده از فرمول (6) می توان تعیین کرد.

با در نظر گرفتن حرکت یکنواخت سیال در استوانه می توان انتظار داشت که در هر نقطه مشخص، جریان دارای سرعت

ثابت و خطی است، لذا می توان نوشت:

$$(7) \quad \text{سرعت جریان حجمی سیال} = \int_0^R 2\pi r dr V = \int_0^R 2\pi r dr \frac{p}{4\eta L} (R^2 - r^2) = \int_0^R \frac{\pi p}{2\eta L} (R^2 - r^2) r dr$$

$$(8) \quad \text{سرعت جریان حجمی} = \int_0^R \frac{\pi p}{2\eta L} (R^2 r dr - r^3 dr) = \frac{\pi p}{2\eta L} \left| \frac{R^2 r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right|_0^R$$

$$(9) \quad \text{سرعت جریان حجمی} = V = \frac{\pi p R^4}{8\eta L} \quad \text{یا} \quad \eta = \frac{\pi P \cdot R^4}{8LV}$$

این رابطه به رابطه پوازکی معروف است از این رابطه برای تعیین ویسکوزیته مایعات استفاده می شود. چون اندازه گیری ویسکوزیته مطلق کاری مشکل است بنابراین ویسکوزیته را به طور نسبی اندازه گیری می نمایند و برای این کار زمان عبور دو مایع را از داخل لوله موئین (ویسکوزیتر استوالد) اندازه گیری کرده و با استفاده از دو رابطه زیر ویسکوزیته یک مایع معین را نسبت به یک مایع شاهد تعیین می نمایند. شاهد معمولاً آب مقطر انتخاب می شود.

$$(10) \quad \eta_1 = \frac{\pi P_1 R^4}{8LV_1}, \quad P_1 = hgd_1$$

$$(11) \quad \eta_2 = \frac{\pi P_2 R^4}{8LV_2}, \quad P_2 = hgd_2$$

d_1 و d_2 به ترتیب دانسیته های مایع 1 و 2 و g شتاب جاذبه زمین و h ارتفاع می باشد که اگر به جای V_1 و V_2 که سرعت های حجمی هستند بر حسب حجم مایع ریخته شده تقسیم بر زمان قرار دهیم خواهیم داشت.

$$(12) \quad \eta_1 = \frac{\pi P_1 R^4}{8LV/t_1} = \frac{\pi P_1 t_1 R^4}{8LV}$$

$$(13) \quad \eta_2 = \frac{\pi P_2 R^4}{8LV/t_2} = \frac{\pi P_2 t_2 R^4}{8LV}$$

با جای گذاری مقدار P_1 و P_2 برحسب دانستیه از روابط (10) و (11) حجم V از مایع 1 با دانسیته d_1 در زمان t_1 سقوط می کند و از طرف دیگر حجم V از مایع 2 با دانسیته d_2 در زمان t_2 در ویسکوزیتر استوالد سقوط می نماید لذا با اندازه گیری زمان سقوط و دانستیه برای هر دو محلول می توان ویسکوزیته نسبی را حساب کرد.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \quad (14)$$

t_1 و t_2 زمان های عبور دو مایع از درون لوله موئین ویسکوزیتر استوالد می باشد بنابراین با مشخص بودن ویسکوزیته یک مایع می توان ویسکوزیته مایعات دیگر را نیز حساب کرد.

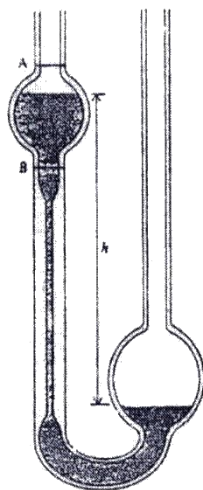
معمولاً از آب در 25°C به عنوان مایع مبنا استفاده می شود، بنابراین گرانیوی نسبی عبارت است از نسبت گرانیوی مطلق یک مایع به گرانیوی مطلق آب در 25°C . این رابطه برای تعیین ویسکوزیته یک مایع معین در دماهای مختلف با در دست داشتن ویسکوزیته همان مایع در یک دمای معین نیز کاربرد دارد.

اگر چه معمولاً ویسکوزیته را به طور نسبی اندازه گیری می نمایند برای تعیین ویسکوزیته مطلق به راحتی می توان از فرمول زیر استفاده کرده و متغیرها را از طریق آزمایش تعیین نمود.

$$\eta = \frac{\pi \cdot P \cdot R^4 \cdot t}{L \cdot 8 \cdot V} \quad (15)$$

لازم به ذکر است که در این فرمول R شعاع لوله موئین دستگاه، P فشار هیدرواستاتیکی وارد بر مایع (متناسب با دانسیته)، t زمان عبور سیال بر حسب ثانیه، V حجم مایع بر حسب سانتی متر مکعب و L طول لوله موئین بر حسب سانتی متر است.

گرانیوی مایعات معمولی خیلی کمتر از یک پواز است. مثلاً گرانیوی آب در 25 درجه سانتی گراد $0/00894$ و گرانیوی روغن زیتون در 10 درجه سانتی گراد $1/38$ پواز است.



شکل (2): ویسکومتر استوالد

ب) تغییرات گرانیوی با دما

نظریه مولکولی گرانیوی مبحثی پیچیده است. با پیشرفت های اخیر مکانیک آماری، محاسبه گرانیوی مایعات بر حسب نیروی بین مولکول ها ممکن شده است. مطابق نظریه آیرینگ و همکارانش، تغییرات گرانیوی به صورت زیر بیان شده است:

$$\eta = \left(\frac{hN}{V}\right) e^{\Delta G^*/RT} \quad (16)$$

که h ثابت پلانک، N عدد آووگادرو، V حجم یک مولکول گرم از ماده در نظر گرفته شده (برابر با جرم مولکولی ماده تقسیم بر جرم مخصوص آن)، ΔG^* اختلاف انرژی آزاد استاندارد بین حالت تعادل و برانگیخته، R ثابت گازها، و T دمای مطلق است.

مطابق این نظریه، برای آنکه مولکول ها امکان حرکت در کنار مولکول های دیگر را داشته باشند، باید مقداری انرژی برابر با ΔG^* داشته باشند. در حقیقت، برای آنکه مولکول مفروض بتواند از میان مولکول های دیگر اطرافش بگذرد و بر جاذبه مولکول های دیگر غلبه کند، باید دارای ΔG^* انرژی باشد. چنین مولکولی را **مولکول برانگیخته** می نامند. در این آزمایش مقدار ΔG^* یا ممانعت مولکول های مجاور اندازه گیری خواهد شد. به این منظور، گرانیوی آب مقطر را در چند دمای مختلف اندازه گیری و سپس منحنی تغییرات $\ln \eta$ یا لگاریتم زمان عبور را بر حسب $1/T$ رسم می کنیم. می توان از رابطه (17) لگاریتم گرفت، در این صورت خواهیم داشت.

$$\log \eta = \left(\frac{\Delta G^*}{2.302R} \right) \frac{1}{T} + \log \left(\frac{hN}{V} \right) \quad (17)$$

نمودار تغییرات لگاریتم گرانیوی مایع بر حسب عکس دما، خطی مستقیم است که شیب آن برابر است با:

$$\text{شیب خط} = \frac{\Delta G^*}{2.302R} \quad (18)$$

براساس نظریه، رابطه زیر بین گرانیوی هر محلول و گرانیوی حلال آن در دمای ثابت برقرار است:

$$\frac{\eta_{\text{محلول}}}{\eta_{\text{حلال}}} = 1 + 2.5 \varphi \quad (19)$$

$$\varphi = \frac{\text{حجم ماده حل شده}}{\text{حجم محلول}} \quad (20)$$

که φ **کسر حجمی** ماده حل شده در محلول نامیده می شود.

با استفاده از دو رابطه (19) و (20) می توان حجم مولکول های ماده حل شده را در محلول محاسبه کرد. به این ترتیب که ابتدا از رابطه (20) نسبت گرانیوی محلول و حلال را در دمای ثابت با روش استوالد پیدا می کنیم. با قرار دادن φ در رابطه (20) حجم کل ماده حل شده در محلول به دست می آید.

φ حجم یک مولکول ماده و برابر با حجم کل ماده تقسیم بر تعداد مولکول های آن است. مثلاً از انحلال 3/42 گرم ساکارز در مقداری آب که حجم کل آن یک لیتر شود، محلول 0/01 مولار به دست می آید. تعداد مولکول های ساکارز در محلول فوق برابر با $6/02 \times 10^{21}$ است، زیرا در هر مول ماده برابر با عدد آووگادرو مولکول وجود دارد.

وسایل و مواد لازم:

ویسکومتر استوالد با زمان عبور $t \geq 100$ s، حمام آب، زمان سنج یا ساعت ثانیه شمار، پیکنومتر، دماسنج، آب مقطر، اتیل استات، اتیلن گلیکول، تتراکلریدکربن و محلول 1٪. مولار ساکارز.

روش آزمایش:

ابتدا ویسکومتر را با محلول پاک کننده نظیر مایع ظرفشویی شستشو داده و پس از تمیز شدن چهار تا پنج مرتبه با آب مقطر آب کشیده و در حمام آب 25°C قرار دهید. سپس مقداری آب مقطر در ویسکومتر ریخته و سعی کنید که مخزن پائینی تا نیمه پر شود و سطح آب در وسط آن باشد، تا اختلاف ارتفاع مایع در لوله موئین نسبت به سطح آن در مخزن، در طول زمان جریان مایع به حداقل برسد. زمان لازم برای عبور مایع از علامت بالایی نشان داده شده در شکل 2 تا علامت پائینی را اندازه گرفته و این کار را سه بار دیگر انجام دهید. مقادیر به دست آمده نباید بیش از یک درصد با یکدیگر اختلاف داشته باشند. چون ویسکوزیته تابع دماست، تغییرات دمائی مایع تنها در محدوده $\pm 0/2^\circ \text{C}$ قابل اغماض است. اندازه گیری را برای آب مقطر در دماهای 20، 30، 35، 40 و 45°C انجام دهید و در جدول مربوط ثبت کنید. توجه داشته باشید که در

تمام آزمایش ها حجم محلول مورد استفاده یکسان باشد. اندازه گیری ها را برای استات اتیل، اتیلن گلیکول و ساکارز در دمای 20 و یا 25°C انجام دهید و جدول های زیر را کامل کنید.

جدول 1: تعیین ویسکوزیته آب در دماهای مختلف

شماره آزمایش	دما °C	متوسط زمان جاری شدن / ثانیه	چگالی $g \cdot cm^{-3}$	η_1/η_2	η_1 /poise
1	20		0/998		
2	25		0/997		008937 0
3	30		0/996		
4	35		0/994		
5	40		0/992		
6	45		0/990		

تعیین چگالی یک مایع

روش تعیین چگالی در پیکنومتر (چگالی سنج) بر پایه محاسبه جرم یک حجم مشخص قرار گرفته است. برای این منظور پیکنومتر تمیز و خشک شده را تا دقت $\pm 0/001$ گرم وزن می کنند، با مایع آزمایشی پر می کنند و سرپوش شیشه ای مجهز به لوله مویی را با فشار جزئی روی محل نشان دار پیکنومتر قرار می دهند.

جدول 2: تعیین ویسکوزیته استات اتیل، استون و تتراکلریدکربن در دمای 20 و 25°C

ماده مورد آزمایش	شماره آزمایش	دما °C	متوسط زمان جاری شدن / ثانیه	چگالی $g \cdot cm^{-3}$	η_1/η_2	η_1 Poise
اتیل استات	1	20		0/901		
	2	25				
اتیلن گلیکول	1	20				
	2	25		1/0185		
محلول 0/01 مولار ساکارز	1	20				
	2	25				

باید توجه داشت که حباب هوایی باقی نماند و دما به هنگام پر کردن پیکنومتر تقریباً برابر دمای اندازه گیری شده باشد (به هیچ وجه بالاتر از آن نباشد، چرا؟) چون حجم یک مایع بسیار تابع دماست، بایستی پیکنومتر (تا دقت $\pm 0,03^\circ C$)، در دمای ثابتی قرار بگیرد. سپس مایع خارج شده اضافی را با یک کاغذ صافی تمیز با دستمال پاک کرده، پیکنومتر را خشک و وزن می کنند. این مرحله از آزمایش معمولاً دوبار سنجش می شود. چگالی ($g \cdot m^{-3}$) در دمای مربوط D_4^t از رابطه ی زیر به دست می آید.

$$D_4^t = \frac{G - G_o}{V_t} + 0.0012$$

D_4^t چگالی اندازه‌گیری شده در دمای 20°C نسبت به آب 4°C

G جرم پیکنومتر همراه با مایع مورد آزمایش پر شده در هوا

G_0 جرم پیکنومتر خالی در هوا

V_t حجم پیکنومتر در دمای آزمایش $t/^\circ\text{C}$

دقت یک چنین تعیین چگالی بیان شده‌ای در صورت استفاده از پیکنومتر و دماسنج مناسب $\pm 0.0005 \text{ g.cm}^{-3}$ است.

محاسبه و پرسش:

- 1- مقادیر ویسکوزیته به دست آمده از آزمایش تا چه حد با مقادیر ثبت شده در کتاب ثابت های فیزیکی توافق دارد؟
راجع به عامل های خطا در آزمایش بحث کنید.
- 2- نمودار تغییرات ویسکوزیته ی آب خالص را بر حسب عکس دما رسم کنید.
- 3- مقدار ΔG^* را بر اساس رابطه (17) بدست آورده و تفسیر کنید.
- 4- کسر حجمی، φ ، محلول 0/01 مولار ساکارز را با استفاده از رابطه (19) محاسبه نموده و پس از آن حجم هر مولکول ساکارز را تخمین بزنید.

نکات ایمنی:

- بخار و مایع اتیل استات قابل اشتعال است. اگر بلعیده و یا استنشاق شود بر سیستم اعصاب مرکزی اثر می گذارد. تماس با آن موجب سوزش پوست، چشم و دستگاه تنفسی می شود.
- ساکاروز ممکن است غبار قابل اشتعال درست کند که در هوا تغلیظ یابد. غبار آزار دهنده ای دارد که غلظت بالایش ممکن است سبب سوزش چشم و دستگاه تنفسی شود.
- بلعیدن اتیلن گلیکول مضر و کشنده است. استنشاق و جذب آن از طریق پوست ممکن است سبب واکنشهای پوستی آلرژیک، سوزش پوست و چشم شود و بر سیستم عصب مرکزی اثر می گذارد.

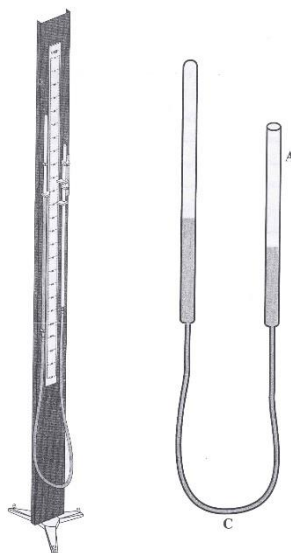
آزمایش 2: قانون بویل

هدف: تحقیق رابطه‌ی بویل، رسم نمودار $V-P$ یا $h-P$ ، رسم نمودار $1/V-P$ یا $1/h-P$ و تعیین فشار جو در آزمایش بدون استفاده از جوسنج

قانون بویل (Boyles Law)

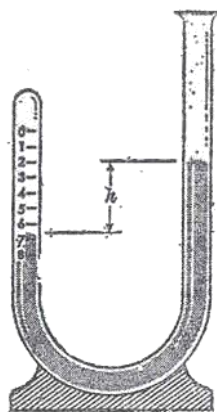
در سال 1662 برای اولین بار رابرت بویل فیزیکدان ایرلندی بطور تجربی، رابطه ریاضی موجود بین فشار و حجم گازها را در درجه حرارت ثابت کشف کرد. بویل در لوله‌ای به شکل U که شاخه طرف چپ آن مسدود بود مقداری هوا وارد نمود، سپس به تدریج آنقدر جیوه اضافه کرد تا سطح جیوه در هر دو لوله یکسان شد. در این حالت فشار وارد بر هوای داخل لوله برابر با فشار جو است. با اضافه کردن مقدار جدیدی جیوه ارتفاع دیگر ثابت باقی نمانده بلکه ارتفاع جیوه در شاخه راست بیشتر و از طرف دیگر حجم هوای محبوس کمتر می‌گردد. با اندازه‌گیری اختلاف ارتفاع جیوه به سهولت فشار اضافی وارده بر هوای لوله محاسبه می‌شود.

بویل با تغییر مقدار جیوه در هر آزمایش متوجه شد که حاصل ضرب فشار در حجم مقدار مشخصی از هوا تقریباً ثابت است و در ضمن مشاهده نمود که در فشار ثابت در اثر گرم کردن هوای موجود در لوله حجم اضافه می‌شود.



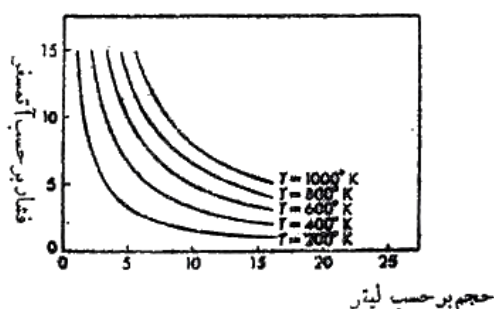
شکل (1): دستگاه بویل و ماریوت

وی تحقیق بیشتری در مورد این اثر طبیعی ننمود، شاید به این علت که در عهد بویل تعریف مشخصی جهت درجه حرارت بیان نشده بود، مع ذلک بویل خاطرنشان کرد که اثر درجه حرارت بر روی فشار و حجم گاز حائز اهمیت می‌باشد و به خصوص در مورد تعیین رابطه موجود بین فشار و حجم اظهار داشت که باید درجه حرارت محیط عمل ثابت باشد.



شکل (2): آزمایش بویل

در اغلب آزمایش های انجام شده ارزش های عددی به دست آمده جهت فشار و حجم مستقل از یکدیگر نبوده و با رابطه ای مشخص به یکدیگر مربوط می گردند. بهترین روش جهت تعیین رابطه موجود بین فشار و حجم یک گاز این است که به کمک آزمایش های متعدد حجم گاز را به ازاء فشارهای وارد بر آن اندازه گرفته و مقدارهای به دست آمده را بر روی محور عرض ها و طول ها نقل نمائیم. البته باید دقت نمود که درجه حرارت ثابت باشد. بدین ترتیب یک رابطه ریاضی موجود میان دو متغیر به وسیله یک منحنی متوالی به دست خواهد آمد. شکل (3) منحنی های به دست آمده جهت چند درجه حرارت مختلف را نشان می دهد.



شکل (3): هم دما های فشار حجم برای یک گاز حقیقی

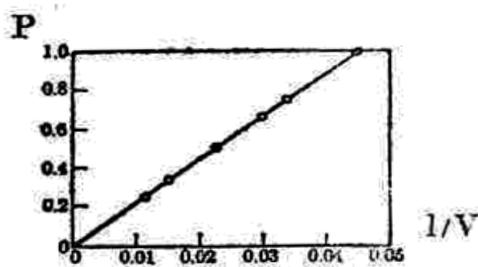
هر یک از منحنی های حاصل یک هذلولی متساوی الاضلاع است که محورهای مختصات مجانب های آن می باشد. معادله جبری هر هذلولی به صورت $xy = \text{const}$ است. از این منحنی می توان نتیجه گرفت که برای یک گاز مشخص در درجه حرارت ثابت حاصل ضرب فشار در حجم مقدار ثابتی است. با تکرار آزمایش در درجه حرارت های مختلف منحنی های دیگری حاصل می شوند که هر کدام مشخص کننده ی درجه حرارت مربوط می باشند و چون درجه حرارت برای هر منحنی ثابت است لذا منحنی های خاص هم دما Isotherms نامیده می شوند.

ترسیم منحنی تغییرات حجم بر حسب تغییرات فشار طریقه مفیدی جهت نشان دادن وضعیت گازها می باشد ولی به سادگی نمی توان دریافت که تا چه اندازه منحنی های حاصل هذلولی کامل هستند، یا به عبارت دیگر دشوار است که با یک نظر به منحنی نتیجه بگیریم که آیا گاز مورد مطالعه کاملاً از قانون بویل تبعیت می کند یا نه؟ لذا برای رفع این اشکال بدین صورت عمل می نمایند، ابتدا رابطه ی بویل به صورت زیر نوشته می شود:

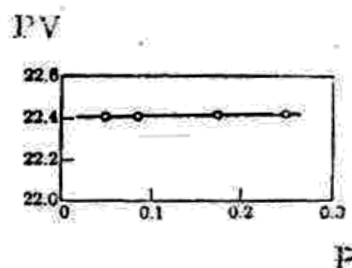
$$P = \frac{K(m, t)}{V} \quad (1)$$

یعنی فشار تابعی از عکس حجم است که در آن $K(m, t)$ مقدار ثابت مربوط به درجه حرارت t و مقدار m می باشد. بنابراین اگر منحنی حاصل از تغییرات فشار نسبت به تغییرات عکس حجم $(1/V)$ یک خط مستقیم باشد مفهوم آن این است که گاز مورد مطالعه از قانون بویل تبعیت می کند و چون تشخیص خط مستقیم به وسیله چشم به سهولت میسر است، لذا به

سادگی می‌توان فهمید که گاز تا چه اندازه از قانون بویل پیروی می‌کند شکل 3. طریقه‌ای ساده تر جهت نشان دادن مطلب فوق ترسیم منحنی حاصل ضرب فشار در حجم (PV) نسبت به تغییرات فشار یا تغییرات حجم می‌باشد.



شکل (5)



شکل (4)

شکل 4 نشان می‌دهد که، نمودار گازهایی که از قانون بویل تبعیت می‌کنند بایستی یک خط کاملاً مستقیم و موازی محور طول‌ها باشد.

آزمایش‌های متعدد نشان می‌دهند که در فشارهای محدود (پائین تر از فشار جو) گازها حقیقتاً از قانون بویل تبعیت می‌کنند. انحراف گازها از قانون بویل به علت نیروهای بین مولکولی است که مولکول‌ها نسبت به یکدیگر اعمال می‌کنند و این نیرو با کم شدن فشار، یا نزول دانسیته گاز کم می‌شود و بنابراین، در فشارهای پائین و یا در حجم زیاد با فشار کم، گازها کاملاً از قانون بویل پیروی می‌کنند.

قانون بویل ماریوت که (در آمریکا و انگلیس قانون بویل نام دارد) بارها مورد آزمایش قرار گرفته است و معلوم شده است که در فشارهایی که از چند ده اتمسفر بالاتر نباشد و در دماهای حدود دمای اتاق به خوبی صادق است، خطا بین محاسبات نظری و نتایج حاصل از آزمایش بین 1 تا 3 درصد است ولی در فشارهای صدها اتمسفر، مقداری که برای حاصل ضرب P و V با آزمایش و محاسبه به دست می‌آید تفاوت بسیار وجود دارد. به جدول زیر توجه کنید.

هلیوم			هیدروژن			اکسیژن		
$\frac{PV}{P_0V_0}$	$V \text{ (lit)}$	$P \text{ (atm)}$	$\frac{PV}{P_0V_0}$	$V \text{ (lit)}$	$P \text{ (atm)}$	$\frac{PV}{P_0V_0}$	$V \text{ (lit)}$	$P \text{ (atm)}$
1/004	2/24	10/04	1/007	2/24	10/07	0/988	2/20	10/0
1/02	0/448	51/1	1/04	0/448	51/9	0/937	0/408	51/4
1/05	0/244	105	1/08	0/224	108	0/884	0/187	106

این جدول در دمای ثابت $T_0 = 0^\circ \text{C}$ با فشار اولیه $P_0 = 1 \text{ atm}$ و حجم اولیه $V_0 = 22.4$ لیتر برای گازهای اکسیژن، هیدروژن و هلیوم به وسیله آزمایش به دست آمده است.

وسایل و مواد لازم:

دستگاه بویل ماریوت، جوسنج، قیف شیشه‌ای و کاغذ میلی متری

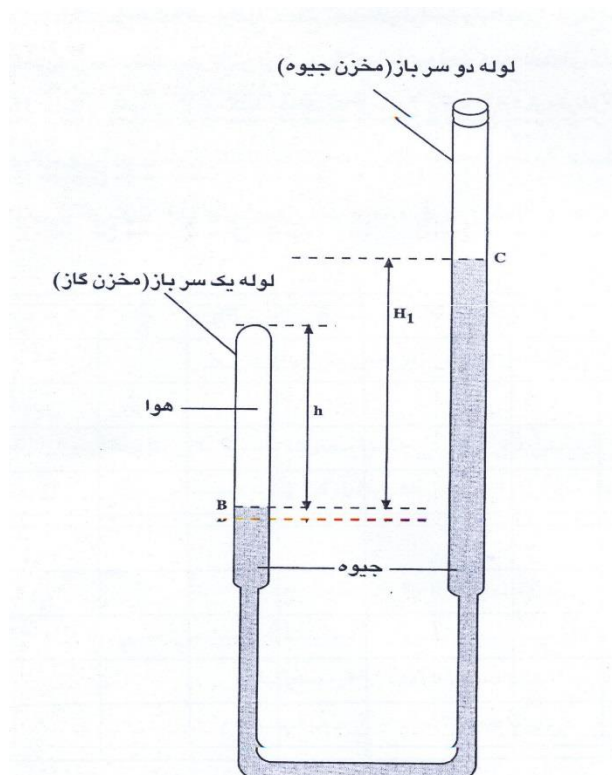
روش آزمایش:

قبل از آزمایش خوب توجه کنید که در تمام مدت آزمایش لوله‌ی دو سر باز را تا حدی پائین ببرید که در داخل لوله یک سر باز مقداری جیوه وجود داشته باشد.

- سطح مقطع لوله یک سر باز ثابت است، آن را با A نشان می‌دهیم.

- در مدت آزمایش ارتفاع ستون گاز را h می‌نامیم، بدیهی است که h در مدت آزمایش مقادیر متفاوتی خواهد داشت.
 - حجم گاز محبوس در مدت آزمایش از رابطه 2 به دست می‌آید.
- توجه کنید جرم گاز محبوس ثابت است ولی فشار و حجم آن تغییر می‌کند.

$$V_1 = A \times h \quad (2)$$



- فشار جو در آزمایشگاه را با جوسنج موجود در آزمایشگاه تعیین کنید و آن را P_a بنامید.
 - مخزن جیوه را تا حدممکن بالا ببرید، در یک حالت از آزمایش فرض کنید که سطح جیوه در مخزن جیوه با C و سطح جیوه در مخزن هوا با B نشان داده شود.
 - در این حالت فشاری که بر گاز محبوس بر حسب میلی متر جیوه وارد می‌شود، P است که از رابطه 3 به دست می‌آید.
- $$P = P_a + H_1 \quad (3)$$
- در رابطه 3، H_1 اختلاف ارتفاع سطح جیوه در دو لوله و P_a فشار جو در آزمایشگاه و P فشار وارد بر گاز محبوس است.
- مخزن جیوه را چند سانتی متر پایین تر ببرید مدتی صبر کنید تا دمای گاز محبوس با دمای محیط یکی شود. در این حالت ارتفاع سطح جیوه در هر دو لوله و ارتفاع ستون گاز تغییر کرده است.

- در حالت جدید H_2 ، یعنی اختلاف ارتفاع سطح جیوه در لوله ها و h_2 یعنی ارتفاع ستون هوا را تعیین کنید.
- باز هم مخزن جیوه را چند سانتی متر پایین تر ببرید باز هم مدتی صبر کنید تا دمای گاز به دمای تعادل برسد. در حالت جدید h_3 و h_3 را بخوانید. توجه کنید در مدت آزمایش P_a یعنی فشار جو در آزمایشگاه و A یعنی سطح مقطع لوله هوای محبوس ثابت است.

- ضمن انجام آزمایش این جدول را کامل کنید.

ردیف	T	P_a	H	$P = P_a + H$	h	hP	$\frac{1}{h}$	توضیح

توجه کنید طبق قانون بویل ماریوت برای یک مقدار ثابت گاز در دمای ثابت رابطه 3 برقرار است.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = P_3 V_3 \dots = \text{مقدار ثابت} \quad (4)$$

به جای P هر بار $P_a + H$ و به جای V هر بار $V = hA$ را قرار می‌دهید.

$$(P_a + H_1) Ah_1 = (P_a + H_2) Ah_2 = (P_a + H_3) Ah_3 = \dots = \text{مقدار ثابت} \quad (5)$$

در مدت آزمایش گاز را فقط در داخل لوله یک سر باز با A ثابت محبوس می‌کنیم. بنابراین اگر طرفین را بر مقدار ثابت A تقسیم کنیم حاصل به شرح زیر خواهد شد.

$$(P_a + H_1) h_1 = (P_a + H_2) h_2 = (P_a + H_3) h_3 = \dots = \text{مقدار ثابت} \quad (6)$$

$$P_a + H_1 = P_1, \quad P_a + H_2 = P_2, \quad \dots$$

$$P_1 h_1 = P_2 h_2 = P_3 h_3 = \dots = \text{مقدار ثابت}$$

- باتوجه به مقادیری که از جدول برای hp به دست می‌آورید درباره درستی قانون بویل ماریوت بحث کنید.
- نمودار $h - p$ را رسم کنید، p را بر حسب سانتی متر جیوه و بر روی محور Y ها و h را بر حسب سانتی متر بر روی محور X ها ببرید.
- با استفاده از نمودار درباره $P = 0$ و $h_o = 0$ بحث کنید.
- توجه داشته باشید، اگر مخزن جیوه بالاتر از مخزن هوا باشد H مثبت و اگر پایین تر باشد H منفی است.
- نمودار PV نسبت به V را رسم کنید انحراف از رفتار ایده‌آل را بررسی کنید.
- با فرض مقدار 29 gr/mol برای جرم مولکولی هوا، محاسبه کنید که چند میلی گرم هوا در دستگاه بویل محبوس شده است؟
- افزایش و کاهش دما چه تأثیری روی منحنی $P - V$ خواهد داشت.
- پرسشی قابل توجه در آزمایش بویل ماریوت این است که مقدار ثابت چقدر است. این مقدار ثابت به چه عواملی بستگی دارد؟
- بدون استفاده از جوسنج و فقط با استفاده از دستگاه آزمایش بویل ماریوت می‌توان فشار جو در آزمایشگاه را تعیین کرد. برای این کار به دو روش زیر عمل می‌شود.

روش اول: طبق آزمایش قبل، برای دو حالت متفاوت دلخواه h_1, H_1 و h_2, H_2 را اندازه می‌گیریم رابطه 6 را می‌نویسیم، با معلوم بودن h_1, H_1 و h_2, H_2 بزرگی P_a به دست می‌آید.

روش دوم: توجه دارید که نمودار $h - p$ یک نمودار خمیده است.

- چنانچه نمودار H و $\frac{1}{h}$ را رسم کنید، یک خط راست به دست می‌آید، نمودار P و $\frac{1}{h}$ را رسم کنید. نمودار را امتداد دهید تا امتداد H را قطع کند.

- در محل تقاطع نمودار را با محور H مقدار $\frac{1}{h}$ صفر است.

- در این نقطه، منهای بزرگی H با فشار اتمسفر برابر است ($P_a = -H$)

$$(P_a + H_1)h_1 = (P_a + H_2)h_2 = \text{مقدار ثابت}$$

$$(P_a + H_1)h = \text{مقدار ثابت}$$

$$(P_a + H) \times \frac{1}{h} = 0$$

$$P_a + H = 0 \quad \rightarrow \quad P_a = -H$$

به این ترتیب بزرگی فشار جو در آزمایشگاه، با استفاده از نمودار به دست می‌آید.

- با استفاده از دو روش مذکور فشار P_a را محاسبه نمایید.

نکته ایمنی:

- جیوه خطرناک و خورنده است. سبب سوختگی پوست، چشم و دستگاه تنفسی می‌گردد. ممکن است سبب

واکنشهای آلرژیک شود. اگر استنشاق یا بلعیده شود ممکن است کشنده باشد و بر سیستم عصب مرکزی اثر می

گذارد. لطفاً از جابجا کردن دستگاه و بیش از حد بالا و پایین کردن لوله حاوی جیوه بشدت پرهیزید.

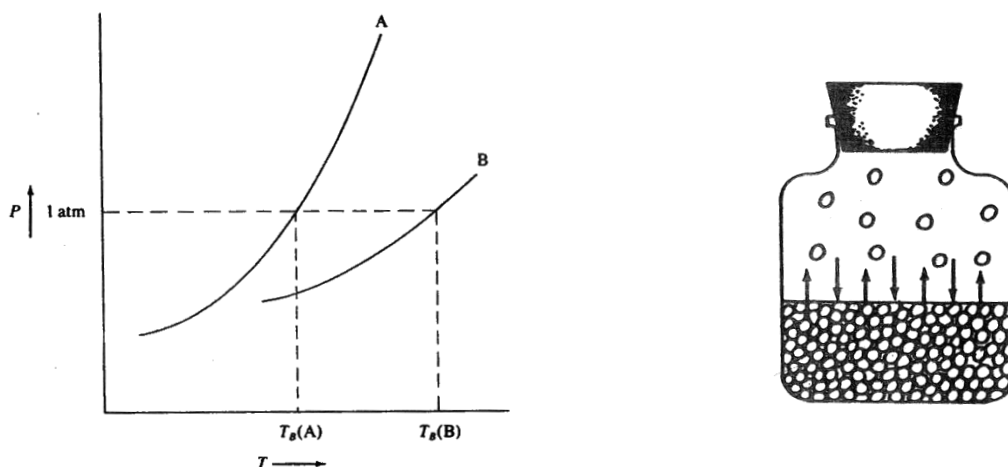
آزمایش 3: تعیین فشار بخار و آنتالپی تبخیر آب

هدف: آشنایی با معادله کلویوس کلاپیرون در انتقالات فاز مرتبه اول

تعیین فشار بخار و آنتالپی تبخیر:

همه مایعات صرف نظر از اجزای متشکله شان تمایلی به تبخیر (یعنی، تغییر از حالت مایع به بخار) نشان می‌دهند. به علاوه مایعات با سرعت‌های مختلف که بستگی به دمای مایع، تعداد مولکول‌های مایع در نواحی نزدیک سطح مایع و مساحت مایع دارد، تبخیر می‌گردند.

به نظر نمی‌رسد که مایعات در محفظه‌های بسته تبخیر گردند. این بدان معنی نیست که مولکول‌ها سطح مایع را ترک نمی‌گویند. انرژی جنبشی متوسط مولکول‌ها در نمونه فقط بستگی به دما دارد و نه اینکه ظرف بسته است یا باز است. اگر آب یا هر مایعی در ظرف بسته همانطور که در شکل 1 (الف) نشان داده شده ریخته شود، مقداری از مولکول‌های آب از مایع فرار کرده و به صورت مخلوط با هوای بالای مایع قرار می‌گیرند. در هر دمای معین مقدار آبی که می‌تواند در گاز بالای مایع موجود باشد محدود است. مولکول‌های گازی به طور نامنظمی به مولکول‌های دیگر و دیواره‌های ظرف و سرانجام به سطح آن مایع برخورد می‌کنند، بالاخره حالتی فرا می‌رسد که تعداد مولکول‌های بازگشته به مایع در واحد زمان برابر تعداد مولکول‌های ترک‌کننده از مایع می‌گردد. لذا دو فرآیند فیزیکی به طور همزمان و با سرعت یکسان در ظرف وجود دارد. این دو فرآیند طوری همدیگر را موازنه می‌کنند که هیچ تغییر نهایی وجود ندارد، هر چند دو فرآیند به عمل ادامه می‌دهند. این حالت به عنوان تعادل دینامیکی شناخته شده و به فرآیندهای فیزیکی محدود نمی‌شود. افزایش درجه حرارت آب مایع سبب می‌شود که مولکول‌های بیشتری سطح مایع را ترک کنند، لذا غلظت مولکول‌های گازی در ظرف افزایش می‌یابد و حالت تعادل جدیدی برقرار می‌شود. فشار اعمال شده به وسیله گاز در تعادل با مایع مربوطه در یک درجه حرارت ثابت فشار بخار مایع در آن درجه حرارت نامیده می‌شود. همه مایعات منحنی‌های فشار بخاری ارائه می‌کنند که ظاهر کلی و عمومی آنها در شکل 1 (ب) نشان داده شده است.



شکل 1:

(الف) تعادل مایع بخار در یک ظرف سر بسته

(ب) منحنی‌های فشار بخار نسبت به درجه حرارت برای مایعات نمونه A, B

بر اساس معادله کلاپیرون تغییر فشار بخار مایع با دما عبارتست از:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{T(\bar{V}_V - \bar{V}_L)} \quad (1)$$

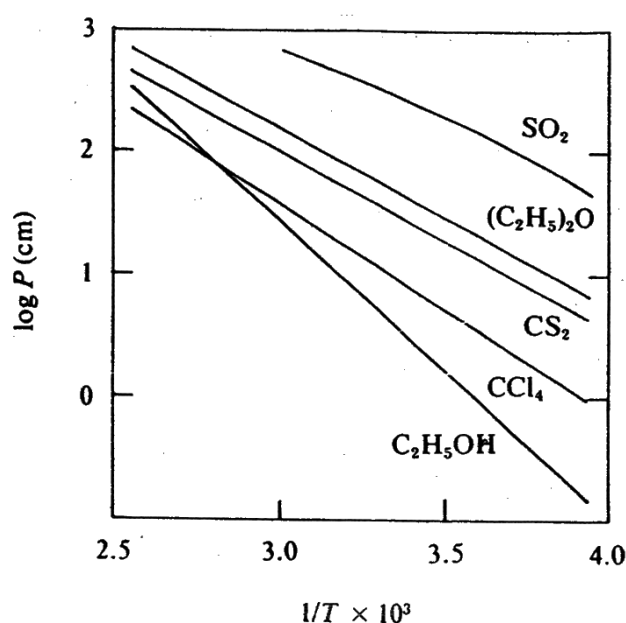
که در این رابطه $\Delta \bar{H}_{vap}$ آنتالپی تبخیر در دمای T و $\bar{V}_V$, $\bar{V}_L$ به ترتیب حجم‌های مولی مایع و بخار است.

از این معادله دقیق، معادله کلایزیوس کلایرون (معادله زیر) با در نظر گرفتن سه فرض زیر بدست می‌آید:

- 1- حجم مولی مایع در مقایسه با حجم مولی بخار در فشار اشباع آن قابل صرف نظر کردن است.
- 2- بخار مانند گاز ایده آل رفتار می‌کند.
- 3- آنتالپی تبخیر مستقل از دماست.

$$\ln p = -\frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{RT} + Constant \quad (2)$$

با اینکه رابطه (2) منجر به تفسیر بسیار ساده ای از اطلاعات تجربی می‌شود، مقادیر $\Delta \bar{H}_{vap}$ محاسبه شده از این راه گاهی تفاوت عمده‌ای با مقادیری که مستقیماً از کالریمتری بدست آمده دارند. امکان استخراج مقادیر بهتر با استفاده از معادلات کامل تر وجود دارد. شکل 3 تعدادی از منحنی‌های فشار بخار را نشان می‌دهد که بر طبق معادله کلایزیوس کلایرون رسم شده است.



شکل (3): منحنی‌های فشار بخار که با توجه به رابطه کلایزیوس کلایرون ترسیم شده است.

درجه حرارتی که در آن فشار بخار مایع اندکی بیشتر از فشار اتمسفر است، نقطه جوش مایع نامیده می‌شود. این درجه حرارتی است که در آن اغلب مولکول‌ها در سرتاسر مایع انرژی آنقدر زیادی کسب کرده‌اند که بتوانند از نیروهای جاذبه سایر مولکول‌هایی که مایع را تشکیل می‌دهند فرار کنند.

این مولکول‌های فعال حباب‌هایی حاوی جسم به حالت گازی را تشکیل می‌دهند که برخلاف جهت فشار اتمسفری فرار می‌کنند. واضح است که چون فشار اتمسفری در دنیای واقعی تغییر می‌کند، نقطه جوش نیز تغییر می‌نماید. لذا نقطه جوش نرمال یک مایع به عنوان درجه حرارتی که فشار بخار آن معادل یک اتمسفر (760 تور) است تعریف می‌شود. یک اتمسفر معمولاً فشار استاندارد است.

نقطه جوش یک مایع را به آسانی می‌توان از روی داده‌های مربوط به فشار بخار استنتاج کرد. اگر داده‌ها به طریق معمول (شکل 1 ب) رسم شوند، نقطه‌ای که در آن خط 1 اتمسفر، منحنی فشار بخار را قطع می‌کند نقطه جوش جسم است. مثلاً در شکل 1 (ب) نقاط جوش، T ، اجسام A ، B بر روی محور درجه حرارت مشخص شده‌اند. اکنون باید آشکار باشد که چرا فشار بخار و نقاط جوش مثل حرارت‌های تبخیر مشخصه کیفیت مایعات می‌باشند.

اگر مفروضات فشار بخار بر حسب رابطه کلازیوس کلاپیرون معین باشند، نقطه جوش نرمال را می‌توان با جانشین کردن یک اتمسفر (برحسب واحدهای مناسب) به جای P در عبارت LogP و حل رابطه برای T بدست آورد. فاکتور حجم در معادله کلاپیرون به صورت زیر است:

$$\bar{V}_v - \bar{V}_l = \bar{V}_v \left(1 - \frac{\bar{V}_l}{\bar{V}_v} \right) = \frac{ZRT(1 - \bar{V}_l/\bar{V}_v)}{P} \quad (3)$$

که Z فاکتور تراکم پذیری بخار می‌باشد. با قرار دادن طرف راست معادله (3) در معادله کلاپیرون و تغییر آرایش آن معادله زیر حاصل می‌شود:

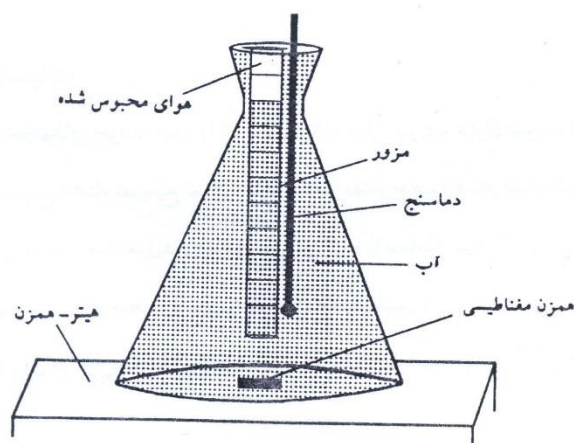
$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \frac{-\Delta \bar{H}_{vap}}{ZR \left(1 - \frac{\bar{V}_l}{\bar{V}_v} \right)} \quad (4)$$

و یا:

$$\ln p = \frac{-\Delta \bar{H}_{vap}}{ZR \left(1 - \frac{\bar{V}_l}{\bar{V}_v} \right) T} + const \quad (5)$$

که این معادله مناسب تر است و شامل سه کمیت $\frac{1}{\bar{V}_l/\bar{V}_v}$, Z, $\Delta \bar{H}_{vap}$ است که وابسته به دما است.

وقتی مقادیر PVT یک ماده مورد استفاده را داشته باشیم آنتالپی تبخیر از شیب منحنی $\ln p$ برحسب $1/T$ با استفاده از معادله 4 بدست می‌آید. اگر مقادیر PVT موجود نباشند غالباً تخمینی از کمیت های مورد نیاز توسط معادله حالت بدست می‌آید.



شکل (4) شماي دستگاه مورد استفاده در آزمایش

روش آزمایش:

مقداری از هوا را با وارونه کردن یک استوانه مدرج 10 میلی لیتری در داخل یک بشر پر از آب محبوس می‌سازد. آب تا 80°C حرارت داده می‌شود و گاز (هوا) محبوس شده از بخار آب در این دما به سرعت اشباع می‌شود. دمای حمام آب و حجم گاز هنگام سرد شدن حمام، در فواصل دمائی 80°C یا کمتر از آن خوانده می‌شود. تعداد مول های آب در فاز گازی با دما تغییر می‌کند، اما مقدار هوا ثابت است. با داشتن مول های هوا در نمونه گازی، فشار جزئی هوا در هر دما قابل محاسبه می‌باشد. فشار بخار آب از روی اختلاف فشار هوا با فشار محیط به دست می‌آید. تعداد مول های هوا در اندازه گیری حجم دما

و فشار در دمای نزدیک به صفر درجه (جائی که آب محتوی گاز کمتر از یک درصد است و فشار بخار آب قابل اغماض می‌باشد) پیدا می‌شود. آنتالپی تبخیر از روی معادله کلوزیوس کلاپیرون و رسم منحنی لگاریتم فشار بخار آب بر حسب $1/T$ محاسبه می‌گردد. خطای کوچکی در سیستم وجود دارد که در نتیجه وارونه بودن استوانه مدرج حاصل می‌شود زیرا که شکل انحناء در فصل مشترک گاز آب معکوس می‌باشد نسبت به حالت مستقیم استوانه وارونه است، (به شکل مراجعه شود) که این مقدار خطا با وارد کردن حجم های مشخصی از هوا به داخل یک استوانه مدرج کاملاً پر وارونه حدود $0/2$ میلی لیتر تخمین زده شده است، سپس این مقدار به عنوان ضریب تصحیح از هر یک از حجم های خوانده شده کم می‌شود.

روش آزمایش:

- 1- در یک استوانه مدرج 10 میلی لیتری تا $\frac{2}{3}$ حجم آن آب مقطر بریزید. دهانه آن را با انگشت بپوشانید و فوراً آن را به همین حالت وارد یک بشر بلند پر از آب نمایید. مقدار هوای محبوس شده در استوانه باید بین 4-5 میلی لیتر باشد.
- 2- اگر لازم شد در بشر بیشتر آب اضافه کنید تا مطمئن شوید که هوای محبوس شده به وسیله آب احاطه شود سپس آن را تا حدود 80°C به وسیله چراغ گاز گرم نمایید.
- 3- حجم هوای محبوس شده را تحت نظر قرار دهید و وقتی بیش از اندازه استوانه منبسط شد چراغ را کنار بکشید و بگذارید که سرد شود وقتی حجم گاز محبوس شروع به کاهش نمود حجم و دمای آب را با تقریب $0/1$ بخوانید. در این هنگام آب درون بشر را خوب هم بزنید.
- 4- با احتیاط زیاد بشر را در داخل یک طشتک بلوری قرار دهید. در حینی که آب سرد می‌شود، به ازاء هر 5°C درجه کاهش دما حجم را مثل بالا می‌خوانید تا وقتی که دما به 50°C برسد. برای زیادتیر شدن سرعت سرد شدن مقداری یخ در طشتک بریزید.
- 5- بعد از اینکه دما به 50°C رسید با اضافه کردن یخ در طشتک آن را سریع تا پائین تر از 5°C سرد نمایید. حجم گاز و دمای آب را یادداشت کنید.
- 6- فشار محیط را بخوانید.

محاسبات:

- 1- حجم های خوانده شده را با کم کردن $0/2$ میلی لیتر (به عنوان ضریب تصحیح) به علت وارونه بودن سطح انحناء تصحیح نمایید. با استفاده از مقدار حجم و دمای اندازه‌گیری شده در مرحله (5) و فشار محیط، تعداد مول های هوای محبوس شده را محاسبه کنید. (با فرض اینکه فشار بخار آب در مقایسه محیط در دمای پائین قابل اغماض است).
 - 2- برای هر دما فشار جزئی هوا را در مخلوط گاز محاسبه نمایید.
 - 3- محاسبه فشار بخار آب در هر دما $P_{H_2O} = P_{\text{محیط}} - P_{\text{هوا}}$
- (یک ضریب تصحیح کوچک اختیاری که مربوط به تصحیح اثر اختلاف فشار در سطوح مختلف آب است را نیز می‌توان در نظر گرفت).
- 4- منحنی $\log P_{H_2O}$ را بر حسب $1/T$ رسم نمایید و یک خط مستقیم از میان نقاط به دست آمده بکشید. با تعیین ضریب زاویه (شیب منحنی) و استفاده از معادله کلوزیوس کلاپیرون آنتالپی تبخیر آب ΔH_{vap} را محاسبه کنید. مقدار فشار بخار آب را در 65°C با استفاده از نمودار پیدا کنید.

آزمایش 4: تعیین ثابت گازها

هدف: تعیین ثابت گازها از طریق به دست آوردن PVT بخار یک ماده سنگین فرار

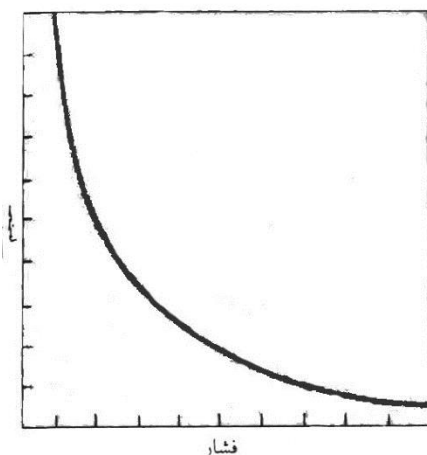
اندازه‌گیری ثابت گازها

رابطه بین فشار و حجم یک گاز در 1662 میلادی توسط رابرت بویل اندازه‌گیری شد. بویل متوجه شد که افزایش فشار وارد شده بر یک گاز با کاهش حجم آن گاز متناسب است. اگر فشار دو برابر شود، حجم به نصف کاهش می‌یابد. اگر فشار سه برابر شود، حجم به یک سوم مقدار اولیه‌اش می‌رسد. قانون بویل می‌گوید که در دمای ثابت، حجم گاز با فشار رابطه معکوس دارد:

$$V \propto \frac{1}{P} \quad (1)$$

با استفاده از ثابت K می‌توان تناسب را به تساوی تبدیل کرد:

$$PV = K \quad \text{یا} \quad V = \frac{K}{P} \quad (2)$$



شکل (1): منحنی فشار-حجم برای یک گاز ایده‌آل (قانون بویل)

مقدار این ثابت به اندازه نمونه و دما بستگی دارد. داده‌های فشار-حجم برای یک گاز ایده‌آل در شکل (1) ترسیم شده است.

رابطه بین حجم و دمای یک گاز در 1787 توسط ژاک شارل مطالعه شد و نتایج او به طور قابل ملاحظه‌ای توسط شاگردش ژوزف گیلوساک (1802) گسترش یافت.

اگر در فشار ثابت به گازی گرما داده شود، منبسط خواهد شد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که اگر در فشار ثابت، دمای یک گاز یک درجه سلسیوس بالا رود، حجم آن گاز به اندازه $1/273$ حجم آن در 0°C افزایش خواهد یافت. نمونه‌ای از یک گاز که در 0°C حجم 273 ml دارد به ازای افزایش هر درجه سلسیوس، حجم آن به اندازه $1/273$ از 273 ml یا 1 ml منبسط خواهد شد.

در 1°C ، حجم نمونه برابر با 274 ml خواهد بود. در 10°C ، افزایش حجم به 10 ml و حجم به 283 ml خواهد رسید. در دمای 273°C ، حجم گاز دو برابر خواهد شد و به 546 ml خواهد رسید. این داده‌ها در جدول (1) آمده است. گرچه افزایش حجم در اثر افزایش دما به صورت منظمی مشاهده می‌شود، اما حجم با دمای سلسیوس رابطه مستقیم ندارد. برای مثال، افزایش دما از 1°C تا 10°C باعث ده برابر شدن حجم نمی‌شود بلکه فقط آن را از 274 ml به 283 ml می‌رساند. یک مقیاس مطلق دما که دما را بر حسب کلونین اندازه‌گیری کند، به صورتی تعریف می‌شود که حجم با دمای کلونین رابطه مستقیم داشته باشد.

دمای کلونین (با T نمایش داده می‌شود) را با افزودن 273 به دمای سلسیوس (با t نماد t) می‌توان به دست آورد.

$$T = t + 273 \quad (3)$$

رابطه مستقیم بین دمای مطلق و حجم را به آسانی می‌توان از داده های جدول (1) به دست آورد، زیرا حجم گاز چنان انتخاب شده که بیانگر این رابطه باشد. برای مثال، با دو برابر کردن دمای مطلق (273 K به 546 K)، حجم دو برابر می‌شود (273 ml به 546 ml).

جدول (1): تغییر حجم نمونه‌ای از یک گاز در اثر دما

حجم (ml)	دما	
	(°C)	(K)
273	0	273
274	1	274
283	10	283
546	273	546

حجم تمام گازها، در فشار ثابت، با دمای مطلق رابطه مستقیم دارد. این تعمیم، به قانون شارل مشهور است:

$$V \propto T$$

$$V = K'T \quad (4)$$

مقدار عددی ثابت تناسب، یعنی K' ، به فشار و اندازه نمونه گاز بستگی دارد.

قانون گاز ایده‌آل

در قسمت پیش، قوانین تجربی گازها را مورد بحث قرار دادیم. در اینجا نشان خواهیم داد که این قوانین می‌توانند با یکدیگر در یک معامله موسوم به معادله گاز ایده‌آل ترکیب شوند. قبلاً قانون بویل و قانون شارل را در معادله زیر ترکیب کردیم:

$$V = \frac{T}{P} \times \text{مقدار ثابت} \quad (5)$$

جدول (2): حجم مولی چند گاز

گاز	حجم مولی در °C و 1/00 atm
He	22/40 L
H ₂	22/43 L
O ₂	22/39 L
CO ₂	22/29 L
NH ₃	22/09 L
گاز ایده آل*	22/41 L

* یک گاز ایده آل از قانون تجربی گازها پیروی می‌کند.

این مقدار ثابت مستقل از دما و فشار، اما وابسته به مقدار گاز است. برای یک مول، این مقدار ثابت، اندازه مشخصی دارد که آن را با R نشان می‌دهیم. حجم مولی، V_m عبارتست از:

$$V_m = R \times \frac{T}{P} \quad (6)$$

طبق قانون آووگادرو و حجم مولی در مقادیر مشخص T, P مقداری ثابت و مستقل از نوع گاز می‌باشد. ثابت مولی گاز، R عبارتست از ثابت تناسبی که حجم مولی یک گاز را به T/P ربط می‌دهد. مقادیر R بسته به واحدهای متفاوت در جدول (3) آورده شده است.

جدول (3): ثابت مولی گازها بر حسب واحدهای مختلف

مقدار R	
0/082058	L. atm/(K . mol)
8/3145	J/(K . mol)
8/3145	kg. m ² / (S ² . K. mol)
8/3145	Dm ³ . kPa/(K . mol)
1/9872	cal/(K . mol)*

* واحد حاصل ضرب فشار در حجم، واحد انرژی است مانند ژول (J) یا کالری (cal).

معادله زیر را می‌توان برای n مول گاز، در صورت ضرب نمودن هر دو طرف معادله در n نوشت:

$$PV = nRT \quad \text{یا} \quad nVm = \frac{nRT}{P} \quad (8)$$

از آنجا که V_m ، حجم هر مول است، nVm حجم کل، V خواهد بود. معادله $PV=nRT$ که تمام قوانین گازها را ترکیب می‌کند، قانون گاز ایده‌آل نامیده می‌شود.

$$PV = nRT \quad (9)$$

قانون گاز ایده‌آل شامل تمام اطلاعات موجود در قانون بویل، قانون شارل و قانون آووگادرو است. در واقع با شروع از قانون گاز ایده‌آل می‌توان هر یک از دیگر قوانین گازها نتیجه گرفت.

وسایل و مواد لازم:

حمام آب پیپت دو میلی لیتری، ارلن درب سمباده ای یک لیتری، ترازوی با دقت 0.001gr، کلروفرم

روش آزمایش:

یک ارلن درب سمباده ای خشک و تمیز را که حجم آن قبلاً به طور دقیق اندازه‌گیری شده است (V)، همراه با درب آن وزن کنید (m_1). دو میلی لیتر کلروفرم به داخل ارلن اضافه کرد و در حالی که درب آن باز است آن را داخل یک حمام آب قرار داده و دمای حمام را تدریجاً زیاد کنید. به محض تبخیر شدن کامل کلروفرم (ناپدید شدن قطرات مایع) درب ارلن را بسته و دمای حمام را یادداشت کنید (T). ارلن را از حمام بیرون آورده، جداره خارجی آن را تمیز و خشک نموده و مجدداً آن را وزن کنید (m_2). جرم کلروفرم گازی در دمای T به صورت $m = m_2 - m_1$ خواهد بود. آزمایش را یک مرتبه دیگر تکرار نموده تا بتوانید از نتیجه خود میانگین گیری کنید.

محاسبات:

- 1- با دانستن وزن فرمولی کلروفرم و با فرض رفتار ایده‌آل برای بخار کلروفرم، ثابت گازها (R) و ثابت بولتزمن (k) را محاسبه کنید.
- 2- درصد اختلاف و درصد خطای نسبی را در محاسبه R و k گزارش نموده و علت خطا را ذکر کنید.
- 3- دانسیته بخار کلروفرم را در دمای T محاسبه کنید ($d = \frac{PM}{RT}$) و آن را با مقدار به دست آمده از رفتار ایده‌آل ($d = \frac{PM}{RT}$) مقایسه کنید.

نکته ایمنی:

- استنشاق، بلعیدن و جذب پوست **کلروفرم** ممکن است کشنده باشد و سبب سوزش چشم، پوست و دستگاه تنفسی شود. ممکن است بر سیستم عصب مرکزی، کلیه و کبد نیز اثر گذارد.

آزمایش 5: تابعیت حلالیت از دما

هدف: اندازه‌گیری گرمای دیفرانسیلی محلول بنزوئیک اسید به وسیله روش کالری متر ساده.

آنتالپی انحلال:

عمل انحلال برخی از اجسام مانند اسید سولفوریک، سود، پتاس در آب با ایجاد گرما توأم است و چون سرعت ایجاد گرما در اثر انحلال، بیش از سرعت انتقال آن از محلول حاصله به محیط خارج می‌باشد، محلول گرم می‌شود تا آنکه با گذشت زمان گرما به محیط خارج منتقل و سرانجام به دمای محیط می‌رسد. در مقابل، عمل انحلال برخی اجسام دیگر مانند یداید پتاسیم و یا آمونیوم نیتریت در آب با جذب گرما صورت می‌گیرد و این گرما با مصرف انرژی جنبشی مولکول‌های آب تأمین می‌شود و چون سرعت مصرف گرمای لازم برای انحلال، بیش از سرعت جذب گرما توسط محلول از محیط خارج می‌باشد، محلول سرد می‌شود. محلول با گذشت زمان، به تدریج نقصان دمای خود نسبت به محیط خارج را با گرفتن گرما از آن جبران کرده و سرانجام به دمای محیط می‌رسد، بدین ترتیب ممکن است انحلال بسته به ماهیت جسم حل شده و حلال، گرمازا یا گرماگیر باشد.

گرمای انتگرالی و دیفرانسیلی انحلال:

در یک محلول دو جزئی به کمیت $\Delta H_{mix}/n_B$ ، گرمای انتگرالی انحلال به ازای یک مول جزء B در حلال A گفته می‌شود و با $\Delta H_{int,B}$ نشان داده می‌شود.

$$\Delta H_{int,B} \equiv \Delta H_{mix}/n_B$$

$\Delta H_{int,B}$ خاصیت شدتی است که به T و P و x_B (کسر مولی جزء B) بستگی دارد. از لحاظ فیزیکی، $\Delta H_{int,B}$ به طور عددی برابر است با گرمایی که جذب سیستم می‌شود موقعی که یک مول B در T و P ثابت به مقدار کافی A خالص افزوده شود تا محلولی با کسر مولی x_B مورد نظر ایجاد شود.

تغییر آنتالپی به ازای افزایش یک مول B، به طوری که B در T و P و ترکیب ثابت اضافه شود، به گرمای دیفرانسیلی انحلال B در A موسوم است که با $\Delta H_{diff,B}$ نمایش داده می‌شود. کمیت $\Delta H_{diff,B}$ خاصیت شدتی است که به T، P و ترکیب سیستم بستگی دارد.

توجه کنید که انحلال یک ماده در یک حلال حالت خاصی از یک تعادل شیمیایی است. عبارت حلالیت به منظور اندازه‌گیری غلظت جسم حل شدنی در یک محلول اشباع به کار می‌رود. غالباً این غلظت را بر حسب ملالتیه m_s نشان می‌دهند که نمایانگر ملالتیه جسم حل شدنی در محلول اشباع می‌باشد.

در حالت تعادل که مولکول‌های جسم حل شدنی از حالت رسوب به داخل محلول و بالعکس انتقال می‌یابند، بنا به ماهیت تعادل، خواهیم داشت:

$$K = \frac{a_s}{a^0}$$

که در آن a_s اکتیویته جسم حل شده در محلول اشباع و a^0 اکتیویته جسم خالص حل شدنی (Solute) می‌باشد معمولاً اکتیویته یک جسم خالص جامد را برابر واحد اختیار می‌نماییم. از طرفی اکتیویته جسم حل شدنی در محلول با ملالتیه آن به وسیله γ ، ضریب فعالیت ارتباط است. یعنی رابط بین K و ملالتیه به صورت می‌باشد:

$$K = a_s = \gamma_s \cdot m_s \quad (1)$$

اندیس S نشان دهنده شرایط اشباع است. اکتیویته جسم حل شده تابع دما و فشار می‌باشد. بنابراین با تعیین تغییرات K نسبت به درجه حرارت در فشار ثابت، چگونگی تغییرات m_s و نیز a_s را می‌توان نشان داد. در اینجا از معادله وانت هوف (Vant Hoff) داریم:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2)$$

در این معادله ΔH° تغییرات آنتالپی استاندارد ضمن عمل انحلال می‌باشد. بنابراین نباید آن را با گرمای انحلال که مستقیماً قابل اندازه‌گیری است جایگزین نمود. با قرار دادن رابطه (1) در رابطه (2) و با در نظر گرفتن این حقیقت که تغییرات γ نسبت به غلظت قابل اغماض است (دلیل این مطلب در رابطه 5 و 6 ذکر شده) خواهیم داشت:

$$\frac{d \ln m_s}{dT} = \frac{\Delta H_{D,S}(m_s)}{RT^2} \quad (3)$$

$$\frac{d \log m_s}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_{D,S}(m_s)}{2.303R} \quad (4)$$

که در آن $\Delta H_{D,S}$ گرمای انحلال دیفرانسیل محلول های اشباع مورد نظر در درجه حرارت و فشار مورد آزمایش می‌باشد. باید توجه داشت که رابطه (3) به این صورت حاصل می‌شود:

$$\frac{d \ln \gamma \cdot m_s}{dT} = \frac{d \ln m_s}{dT} + \left(\frac{d \ln \gamma}{d \ln m}\right)_{T,P,m=m_s} \times \frac{d \ln m_s}{dT} \quad (5)$$

$$\frac{d \ln \gamma \cdot m_s}{dT} = \frac{d \ln m_s}{dT} \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln m}\right) = \frac{\Delta H_{DS}}{RT^2} \quad (6)$$

با صرف نظر کردن در رابطه (6) به رابطه (3) می‌رسیم. حال برای محاسبه گرمای انحلال دیفرانسیل با فرض نمودن آنکه $\Delta H_{D,S}$ مستقل از تغییرات درجه حرارت است (این امر در مورد اجسام حل شدنی که پس از انحلال ایجاد یک محلول الکترولیت نمی‌نمایند صادق است). $\log m_s$ را بر حسب $1/T$ رسم نموده و از شیب خط ایجاد شده $\frac{\Delta H_{D,S}}{2.303R}$ و از آنجا $\Delta H_{D,S}$ را محاسبه می‌شود. گرمای انحلال که به این صورت محاسبه می‌گردد عبارت خواهد بود از گرمای جذب شده وقتی که یک مول از جسم جامد در محلولی که به اشباع رسیده، اضافه می‌گردد. در صورتی که گرمای انحلال موجود در متون علمی مربوط به انحلال یک جسم جامد در محلول فوق العاده رقیق می‌باشد.

وسایل و مواد مورد نیاز: ارلن، 1 عدد بشر 500 cc و یک عدد بشر 100 سی سی، پی پیت، چراغ گاز

روش کار:

حدود یک گرم اسید بنزوئیک را به وسیله ترازو وزن کرده و در 200 میلی لیتر آب مقطر که تا 60 درجه گرم شده باشد، حل کنید. محلول اشباع را بهم بزنید تا تعادل برقرار گردد. حال ظرف 200 میلی لیتری این اسید را داخل یک بشر 500 میلی لیتر (حمام) که دارای آب 60 درجه است، قرار دهید. درجه حرارت آب را به تدریج پائین بیاورید و پس از ثابت شدن درجه حرارت، 10 میلی لیتر از محلول اسید بنزوئیک را به وسیله پیپت برداشته و در ارلنی که قبلاً به دقت وزن شده است، بریزید. تعداد شش نمونه در فواصل درجه حرارت های 5، 10، 25، 30، 35، 40، 50 برداشته وزن کنید. در هر سری روی ارلن درجه حرارت و وزن را بنویسید. سپس وزن نمونه های 10 میلی لیتری را تعیین کرده، با سود سوزآور 0/1 نرمال در مجاورت فنل فتالین تیترا کنید.

توجه: مقدار کمی از پشم شیشه را داخل لوله‌ای که دارای فرورفتگی باشد قرار دهید تا در موقع برداشتن نمونه ها از ورود اسید بنزوئیک جامد به درون ارلن جلوگیری شود.

محاسبات:

- 1- مولاریته و ملالیت هر یک از نمونه ها را در درجه حرارت های مختلف حساب کنید.
- 2- جدولی از m_s بر حسب $1/T$ تهیه نموده، با استفاده از آن منحنی تغییرات $\log m_s$ را بر حسب $1/T$ رسم کرده از روی آن $\Delta H_{D.S}$ را محاسبه نمائید.
- 3- خطای آزمایش را محاسبه کنید.

نکات ایمنی:

- بنزوئیک اسید خطرناک است. سبب سوختگی پوست، چشم و دستگاه تنفسی می گردد. ممکن است غبار قابل اشتعال درست کند که در هوا تغلیظ یابد. لطفاً در وزن کردن آن دقت کنید.
- در هنگام استفاده از پشم شیشه حتماً از دستکش پلاستیکی استفاده نمایید.

آزمایش 6: تعیین وزن مولکولی به روش تقطیر جسم با بخار آب

هدف: محاسبه وزن مولکولی یک جسم فرار با استفاده از فشارهای جزئی به روش تقطیر جسم با بخار آب.

تعیین وزن مولکولی به روش تقطیر جسم با بخار آب:

روش های مختلفی برای تعیین وزن مولکولی وجود دارد که عبارتند از:

تعیین وزن مولکولی توسط صعود نقطه جوش، تعیین وزن مولکولی توسط نزول نقطه انجماد و تعیین وزن مولکولی به روش تقطیر جسم با بخار آب و ...

خواص جمعی و تعیین تقریبی وزن مولکولی به روش صعود نقطه جوش:

هر جسم خالص دارای خواص کاملاً معینی مثل فشار بخار (در دمای معلوم) و نقطه ذوب (در فشار معین) می باشد. وقتی مقدار کمی از یک جسم (جسم حل شونده) در مقدار زیادی از جسم دیگر (حلال) حل شود، خواص محلول (حلال و جسم حل شونده) با خواص حلال خالص کمی تفاوت دارد. در اغلب موارد این تغییرات در خواص حلال مستقل از طبیعت مولکولی حلال یا جسم حل شونده است، ولی تا حدی فقط بستگی به نسبت تعداد مول های جسم حل شونده به تعداد مول های حلال دارد چنین خواصی به عنوان جمعی شناخته شده اند. در جایی که وزن مولکولی جسم حل شده مجهول است تغییر در نقطه جوش یک حلال معین (ΔT_b) برای محلولی با جرم معین حلال و جسم حل شده، اندازه گیری می گردد. در آزمایش بعدی تغییر در نقطه انجماد (ΔT_f) تعیین می گردد. رابطه ساده بین تغییرات اندازه گیری شده و وزن مولکولی جسم مجهول به صورت زیر است:

$$\Delta T_b = k_b \frac{\text{جرم جسم حل شونده}}{\text{وزن مولکولی جسم حل شونده}} \times \frac{1000}{\text{جرم حلال}} \quad (1)$$

$$\Delta T_f = k_f m_{\text{solute}} \quad (2)$$

که در اینجا m_{solute} جرم جسم حل شونده به صورت مولالیتة محلول (مولالیتة عبارت است از مول های جسم حل شونده در هر 1000 گرم حلال) شناخته می شود. در این مورد، وزن مولکولی جسم حل شونده است که مجهول می باشد، و سایر مقادیر در روابط 1 و 2 اندازه گیری می شوند، در جدول زیر بعضی مقادیر k_f, k_b در جدول مندرج شده اند.

جدول: ثابت های صعود نقطه جوش و نزول نقطه انجماد

حلال	$T_b(C)$	k_b	$T_f(C)$	k_f
نفتالین	—	—	80/2	7/16
دی فنیل اتر	259	—	28	8/00
بنزن	80/2	2/53	5/6	5/12
کربن تتراکلرید	76/8	5/02	—	—
کلروفرم	61/2	3/63	—	—

$$\text{جرم جسم حل شونده} = \frac{k_b \times 1000}{\Delta T_b} \times \frac{\text{وزن مولکولی جسم حل شونده}}{\text{جرم حلال}} \quad (\text{الف})$$

$$\text{جرم جسم حل شونده} = \frac{k_f \times 1000}{\Delta T_f} \times \frac{\text{وزن مولکولی جسم حل شونده}}{\text{جرم حلال}} \quad (\text{ب})$$

روابط (الف) و (ب) بدون تجزیه و تحلیل بیشتر برای محاسبه ی تعیین تقریبی وزن مولکولی به کار برده می شوند. فعلاً کافی است متذکر شویم که روابط 1 و (الف) وقتی معتبرند که:

- اثرات شیمیایی یا فیزیکی شدیدی بین مولکول های حلال و جسم حل شده وجود ندارد (یعنی آنها یک محلول ایده آل را تشکیل می دهند).
- جسم حل شونده نسبت به حلال، زیاد فرار نیست (لازمه ای برای رابطه 1).
- جسم حل شونده در بلورهای حلال زیاد قابل حل نیست، به طوری که انجماد محلول تمایل به ایجاد بلورهای حلال خالص دارد (لازمه ای برای رابطه 2).

تعیین تقریبی وزن مولکولی به روش تقطیر با بخار آب:

تعیین وزن مولکولی به روش تقطیر با بخار آب در شیمی فیزیک و سایر قسمت های شیمی به کار می رود. باید توجه داشت که در این روش، جسم باید غیرقابل مخلوط شدن با آب باشد، هر چه درجه اختلاط آنها کمتر و به صفر نزدیک تر شود عمل با موفقیت زیادتری همراه و در نتیجه وزن مولکولی به مقدار حقیقی خود نزدیک تر خواهد بود. اگر دو مایع غیرقابل حل در یکدیگر باشند فشار بخار آنها مستقلاً عمل می کند، از این رو فشار کل برابر است با مجموع فشارهای دو مایع:

$$P = P_a^o + P_b^o \quad (3)$$

در نتیجه مخلوط در درجه حرارتی پائین تر از نقطه جوش هر یک از دو مایع خواهد جوشید. نسبت دو فشار جزئی ماده a و b برابر با نسبت تعداد مول آنها در فاز بخار است.

$$\frac{P_a^o}{P_b^o} = \frac{n_a}{n_b} \quad (4)$$

تعداد مول برابر با وزن برحسب گرم تقسیم بر وزن مولکولی M ، در نتیجه:

$$\frac{P_a^o}{P_b^o} = \frac{W_a/M_a}{W_b/M_b}$$

و یا

$$\frac{W_a}{W_b} = \frac{P_a^o \cdot M_a}{P_b^o \cdot M_b} \quad (5)$$

که W_a و W_b به ترتیب وزن ماده a و b برحسب گرم، M_a و P_a^o وزن مولکولی و فشار جزئی ماده a ، M_b و P_b^o به ترتیب وزن مولکولی و فشار جزئی ماده b می باشد.

فشار بخار آب را در نقطه جوش از جدول هندبوک شیمی فیزیک پیدا نموده، با دانستن فشار در محیط آزمایش و استفاده از رابطه (1) فشار جزئی ماده به دست می آید. با دانستن وزن مخصوص ماده و حجم مواد تقطیر شده وزن ماده مورد آزمایش و آب به دست می آید با قرار دادن این مقادیر در رابطه (3) وزن مولکولی ماده را می توان به دست آورد.

وسایل لازم:

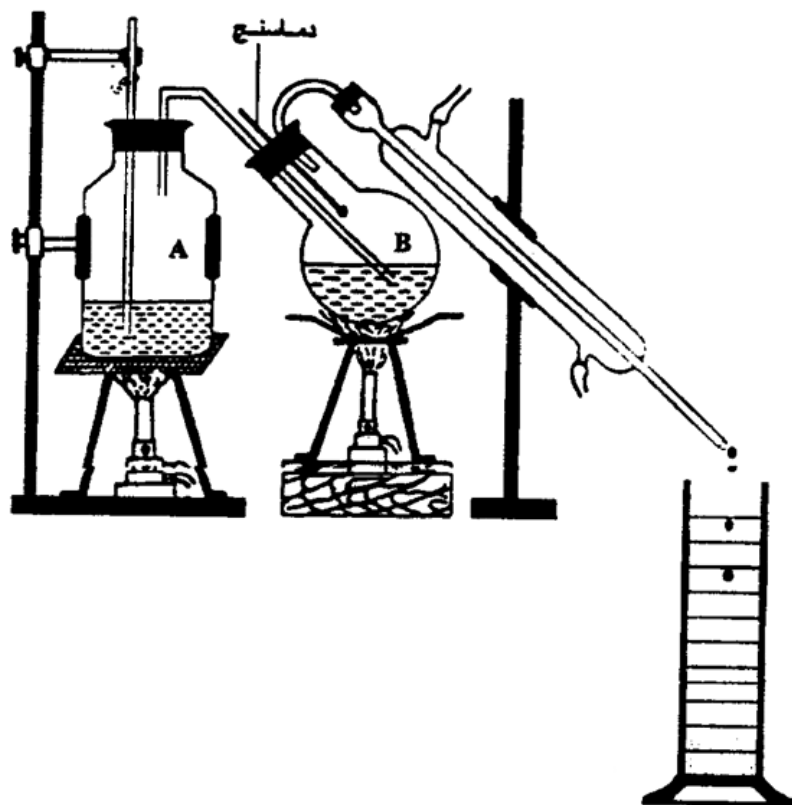
بالن یک لیتری تولید کننده بخار، بالن تقطیر، خنک کننده، ترمومتر از 70 الی 120 درجه سانتی گراد و سه عدد استوانه مدرج 25 میلی لیتر.

مواد لازم

یکی از مواد کلروبنزن، نیتروبنزن یا تولوئن

روش آزمایش:

بالن تولید بخار را تا نیمه از آب مقطر پر نمائید. طبق شکل (1) یک لوله شیشه‌ای برای اطمینان به دهانه آن وصل کنید. دستگاه تولید بخار را توسط لوله شیشه‌ای به بالن محتوی ماده وصل نمائید. جریان آب را به خنک کننده وصل نموده و دستگاه تولید بخار را حرارت دهید. حرارت وارده به دستگاه تولید بخار را به نحوی تنظیم کنید که بخار به مقدار کافی به بالن محتوی ماده (75 میلی لیتر تولوئن و 18 میلی لیتر آب) جریان پیدا کند. فشار آزمایشگاه را یادداشت نمائید.



شکل (1): شمای سیستم مورد استفاده

5 الی 10 میلی لیتر حاصل تقطیر اولیه را جداگانه جمع آوری نموده و دور بریزید تا تقطیر جریان عادی خود را طی کند. سپس 75 میلی لیتر از مایع تقطیر شده را در سه سیلندر 25 میلی لیتری جمع آوری نمائید. درجه حرارت جوش مخلوط را تعیین کنید. اگر مواد تقطیر شده کاملاً از یکدیگر جدا نشده باشند آنها را مدتی به حال سکون و چنانچه باز هم جدا نشده باشند آنها را به حالت سکون تا جلسه آینده نگهدارید. حجم دو فاز بالا و پائین را از روی درجات استوانه مدرج یادداشت نمائید.

محاسبات:

از روی حجم مواد تقطیر شده و فشار جزئی آب و ماده، وزن مولکولی ماده آلی را به دست آورید.

سؤال:

- 1- چنانچه فشار بارومتر در طول آزمایش 0/5 میلیمتر جیوه تغییر کند چه تأثیری در وزن مولکولی ماده خواهد داشت. این مسأله را با محاسبه نشان بدهید.
- 2- درصد اختلاف نسبی جرم مولکولی تجربی و تئوری را به دست آورده و روی عوامل خطا بحث کنید.
- 3- علاوه بر این روش ها چه روش های دیگری برای تعیین جرم مولکولی مواد می شناسید.

نکات ایمنی:

- مواظب لوله شیشه‌ای که برای اطمینان در بالن مخصوص آب قرار دارد باشید. در صورتی که حرارت آب زیاد باشد آب جوش از طریق این لوله به بیرون پرتاب می‌شود.
- توجه داشته باشید که: استنشاق، بلعیدن و جذب پوست **تولوئن** مضر است و سبب سوزش چشم، پوست و دستگاه تنفسی می‌شود. ممکن است بر سیستم عصب مرکزی، کلیه، کبد و خون اثر گذارد. بخار و مایع آن قابل اشتعال است

آزمایش 7: اندازه‌گیری گرمای واکنش های یونی (ترموشیمی)

هدف: تعیین آنتالپی تشکیل آب و گرمای تفکیک استیک اسید.

تئوری:

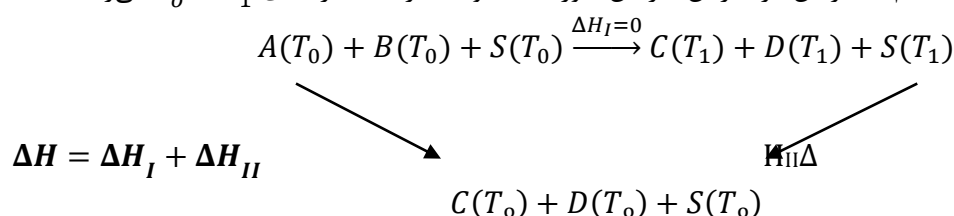
یک واکنش شیمیایی را می‌توان به صورت زیر نوشت:



در عمل واکنش در دمای ثابتی انجام نمی‌شود اما این امر مشکلی را هم به وجود نمی‌آورد زیرا (ΔH) و (ΔE) مستقل از مسیر بوده و می‌توان مسیری شامل دو مرحله در نظر گرفت.

مرحله 1: انجام واکنش به طور آدیاباتیک در ظرف گرماسنج (*Calorimeter*) که پس از انجام آن دما از T_o به T_1 می‌رسد.

مرحله 2: دادن گرما به سیستم (یا گرفتن گرما از آن) در این صورت محصولات مرحله 1 از دمای T_1 به T_o می‌رسند.



در شمای ترسیم شده، S نشانه قسمت هایی از سیستم (نظیر دیواره های داخلی ظرف کالریمتر، همزن، ترمومتر و حلال) است که دمای آن به علت شرایط آزمایش، با دمای مواد واکنش دهنده یا محصولات یکی است. روشن است که این دو مرحله، مسیرها با همان حالت های اولیه و پایانی موردنظر می‌باشند. بنابراین ΔH (یا ΔE) تغییر حالت (1) جمع مقادیر این کمیت ها برای دو مرحله نامبرده است.

$$\Delta H = \Delta H_I + \Delta H_{II} \quad (2)$$

$$\Delta E = \Delta E_I + \Delta E_{II} \quad (3)$$

مرحله I چون آدیاباتیک است بنابراین گرمای آن $q_1 = 0$ است و داریم:

$$\Delta H_I = q_p = 0, \quad \Delta E_I = q_v = 0$$

گرمای مرحله II ، q_{II} را می‌توان با افزودن مقدار معینی گرما یا انرژی الکتریکی به سیستم مستقیماً اندازه گرفت و یا می‌توان از طریق ظرفیت گرمایی سیستم حاصل، مقدار آن را از روی تغییر دمای حاصل از مرحله I محاسبه کرد. بنابراین، در صورتی که هر دو مرحله در فشار ثابت انجام شود،

$$\Delta H = \Delta H_{II}$$

و اگر هر دو مرحله در حجم ثابت انجام گیرد.

$$\Delta E = \Delta E_{II}$$

اینکه تحولی در حجم ثابت انجام بگیرد یا در فشار ثابت، بستگی به سهولت تکنیک کار دارد. تقریباً تمام تحول ها در فشار ثابت آسان تر انجام می‌شوند، مانند آزمایش های مربوط به گرمای واکنش یونی و گرمای انحلال، در صورتی که برای تعیین گرمای احتراق حتماً باید در حجم ثابت عمل نمود. به هر رو ΔH هر تحولی را می‌توان از روی ΔE (یا بالعکس) به دست آورد:

$$\Delta H = \Delta E - \Delta(pv) \quad (1)$$

روش تعیین ΔH (یا ΔE) مرحله II:

می‌توان تصور کرد که مرحله II با دادن گرما به سیستم یا گرفتن از آن انجام می‌شود و هدف اندازه‌گیری گرمای این فرآیند است. البته اندازه‌گیری کار (به خصوص کار الکتریکی) خیلی ساده‌تر از اندازه‌گیری گرما است. این در صورتی است که مرحله II (یا عکس آن را) مستقیماً انجام دهیم. ولی غالباً لازم نیست که مرحله II را عملاً انجام دهیم. اگر ظرفیت گرمایی سیستم معلوم باشد، با تعیین تغییر دمای حاصل از مرحله I، یعنی $(T_1 - T_0)$ ، می‌توان اطلاعات لازم را به دست آورد.

$$\Delta H_{II} = \int_{T_1}^{T_0} C_p (C + D + S) dT \quad (5)$$

معمولاً ظرفیت گرمایی در محدوده‌های کوچک دما تغییر چندانی نمی‌کند. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\Delta H_{II} = C_p (C + D + S)(T_0 - T_1) \quad (6)$$

یا

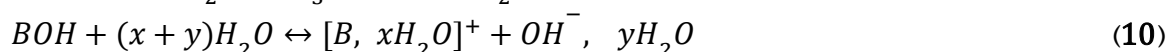
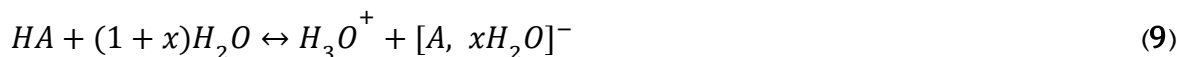
$$\Delta E_{II} = C_v (C + D + S)(T_0 - T_1) \quad (7)$$

که C_p و C_v میانگین ظرفیت‌های گرمایی در محدوده دمای موردنظر هستند و یا اینکه می‌توان آنها را تقریباً مستقل از دما فرض نمود.

$$\Delta \bar{H} = \frac{\Delta H}{n} \quad (8)$$

مبحث نظری:

وقتی که اسید یا بازی در آب حل می‌شود، دو پدیده‌ی متفاوت صورت می‌گیرد. یکی یونش و دیگری آبپوشی. پدیده‌ی یونش یک فرآیند گرماگیر و پدیده‌ی آبپوشی یک فرآیند گرماده است (چنانچه جسم حل شدنی به صورت جامد متبلور باشد مقداری انرژی نیز برای درهم شکستن شبکه بلوری جسم صرف خواهد شد). چون آبپوشی اغلب اسید و بازهای محلول، شدید است، لذا در موقع انحلال آنها در آب مقداری گرما آزاد می‌شود. اگر به طور کلی اسیدهای محلول را به صورت HA و بازهای محلول را به صورت BOH نشان دهیم در موقع انحلال هریک از آنها در آب واکنش زیر صورت خواهد گرفت:



در بعضی حالت‌ها مولکول‌های جسم حل شده با مولکول‌های آب، هیدرات‌های مختلفی را تشکیل می‌دهند که بر اثر آن نیز مقداری انرژی آزاد می‌گردد.

اکنون اگر محلول یک اسید قوی را که به اندازه کافی رقیق است با محلول یک باز قوی که آن نیز رقیق در نظر گرفته می‌شود خنثی نماییم معادله واکنش خنثی شدن آنها به صورت زیر خواهد بود (فرض می‌شود که خنثی شدن با تشکیل رسوب همراه نباشد).



در خنثی شدن اسیدها و بازهای ضعیف گرمای خنثی شدن از مقدار بالا کمتر است زیرا در این حالت مقداری انرژی

لازم است تا مولکول‌های اسید و باز ضعیف را به یون تبدیل کند و سپس یون‌های H^+ و OH^- یکدیگر را خنثی کرده و انرژی مربوط را آزاد نمایند. در نتیجه برای به دست آوردن گرمای آزاد شده‌ی فرآیند خنثی شدن باید دقت زیادی به غلظت محلول‌های اسید و باز، نوع اسید، قلیا و دمایی که در آن اندازه‌گیری انجام می‌شود، داشت. چون فرآیند تحت فشار جو انجام می‌شود و تغییرات حجمی محلول‌ها قابل توجه نیست گرمای اندازه‌گیری شده در فشار ثابت بوده و آنتالپی خنثی شدن را به دست می‌دهد. ضمناً در محدوده دمایی فرآیند ظرفیت گرمایی C_p محلول ثابت در نظر گرفته خواهد شد (رابطه 5).

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (11)$$

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} \quad (12)$$

$$Q_p = C_p(T_2 - T_1) \quad (13)$$

وسایل و مواد لازم:

گرماسنج، دماسنج، بالن حجمی 250 میلی لیتری، بالن حجمی 50 میلی لیتری، پیپت حباب دار 25 میلی لیتری، محلول سود 0/2 نرمال، محلول هیدروکلرید اسید 0/1 و 0/2 نرمال، محلول اسید استیک 0/2 نرمال، آب مقطر

روش آزمایش:

مانند هر آزمایش گرماسنج، باید ارزش آبی (حرارتی) گرماسنج معلوم باشد. ارزش آبی گرماسنج برابر با مقدار گرمای لازم جهت افزایش دمای گرماسنج بدون آب به اندازه یک درجه است و آن را با حرف A نشان می‌دهند. بنابراین دقیقاً 150 میلی لیتر آب مقطر را با استوانه مدرج در داخل گرماسنج تمیز و خشک ریخته و پس از رسیدن به تعادل دمایی دمای آن را t_1 یادداشت کنید. سپس به کمک بالن حجمی 50 میلی لیتری که از آب مقطر پر شده و در یک حمام 60 درجه سانتی گراد t_2 به تعادل رسیده است سریعاً آب را به گرماسنج افزوده کاملاً مخلوط کرده و تغییرات دما را در زمان های مختلف یادداشت کنید. با رسم نمودار تغییرات دما برحسب زمان و رسم دو مماس بر این منحنی و پیدا کردن محل تلاقی دو مماس رسم شده، دمای تعادل t را به دست می‌آورید و به کمک رابطه زیر مقدار A را محاسبه می‌کنید

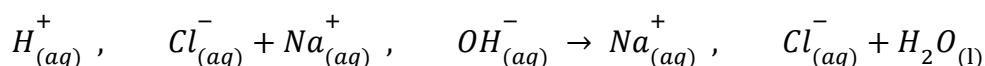
$$m_2 C_2(t_2 - t) = (m_1 C_1 + A)(t - t_1) \quad (14)$$

m_1 و m_2 به ترتیب جرم آب سرد و گرم و C_1 و C_2 گرمای ویژه آب سرد و گرم است که برابر $1 \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{cal}$ در نظر گرفته می‌شود.

150 میلی لیتر آب مقطر را در گرماسنج ریخته و دمای آن را یادداشت کنید. سپس 600 میلی گرم سود جامد را به طور دقیق و سریع توزین کرده و در آب گرماسنج حل کنید و پس از برقراری تعادل دما را یادداشت نمایید. مانند حالت قبل آزمایش را تکرار کنید و به جای آب 150 میلی لیتر محلول اسید هیدروکلریک 0/1 نرمال انتخاب کنید. در مرحله سوم آزمایش را با 75 میلی لیتر محلول سود 0/2 نرمال شروع کرده و پس از برقراری تعادل 75 میلی لیتر محلول اسید هیدروکلریک 0/2 نرمال همدم با محلول اول را سریعاً به آن افزوده و به هم بزنید و پس از برقراری تعادل دما را یادداشت کنید. (دماسنج را پیش از انتقال از یک محلول به محلول دیگر بشویید و خشک کنید). در مرحله چهارم آزمایش را تکرار کنید. با این تفاوت که به جای اسید هیدروکلریک از اسید استیک با همان غلظت استفاده کنید.

محاسبه و پرسش:

- 1- در موقع حل شدن سود جامد در آب چه واکنش شیمیایی صورت می‌گیرد؟
- 2- چرا دمای محلول افزایش پیدا می‌کند؟
- 3- چنانچه گرمای ویژه محلول یک فرض شود با معلوم بودن ارزش آبی گرماسنج گرمای انحلال یک مول سود را در این شرایط حساب کنید و مول درصد سود و آب را در این آزمایش به دست آورید.
- 4- اگر به جای آب، الکل اختیار شود گرمای انحلال سود بیشتر خواهد شد یا کمتر؟
- 5- چرا گرمای انحلال سود جامد در محلول اسید هیدروکلریک از گرمای انحلال سود جامد در آب بیشتر است؟ گرمای انحلال و خنثی شدن یک مول سود را در این شرایط حساب کنید.
- 6- گرمای خنثی شدن یک مول سود را در مرحله سوم به دست آورید. این مقدار گرمای تشکیل چه جسمی است؟



7- اگر آنتالپی تشکیل یون H^+ به حالت محلول برابر صفر فرض می‌شود و آنتالپی تشکیل آب از هیدروژن و اکسیژن گازی شکل $\Delta H = -68.32 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ باشد. آنتالپی تشکیل یون OH^- را در محلول رقیق به دست آورید.

8- رابطه خنثی شدن $\Delta H_{\text{انحلال}} + \Delta H_{\text{انحلال}} = \Delta H_{\text{انحلال و خنثی شدن}}$ را مورد تحقیق قرار داده و در صورت عدم تطبیق علت را بیان کنید.

9- آنتالپی تفکیک مولی اسید استیک را محاسبه کنید.

10- باتوجه به ثابت های یونش زیر برای اسیدهای مختلف، آنتالپی انحلال و خنثی شدن سود در آنها چگونه خواهد بود؟

$$K_{H \text{ CN}} = 7.8 \times 10^{-10} \quad K_{H_2SO_4} \approx 1000$$

نکات ایمنی:

- اسید استیک سمی، خطرناک و خورنده است. مایع و بخار آن سبب سوختگی شدید بر تمام بافت بدن می شود اگر بلعیده شود ممکن است کشنده باشد. استنشاق آن ممکن است سبب تخریب ریه و دندانها شود. بخار و مایعش اشتعال زاست.
- سدیم هیدروکسید سمی، خطرناک و خورنده است. استنشاق و بلعیدن آن کشنده است. سبب سوختگی هر سطح تماسی می شود. با آب، اسید و دیگر مواد واکنش می دهد.

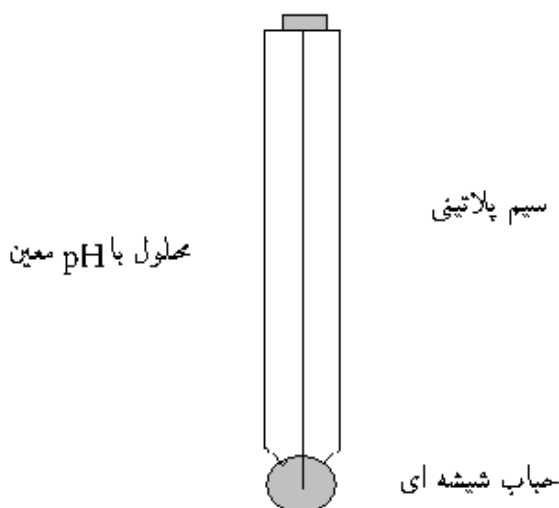
آزمایش 8: تعیین ثابت هیدرولیز هیدروکلریک آنیلین به وسیله اندازه گیری محلول

هدف: تعیین ثابت هیدرولیز کلرید آنیلین به وسیله اندازه گیر غلظت یون هیدروژن با استفاده از یک الکترود شیشه و مطالعه تغییرات K_h نسبت به درجه حرارت است.

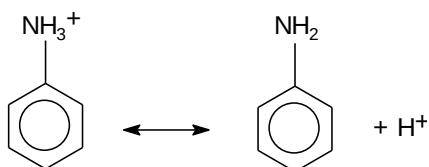
تئوری:

الکترود شیشه

برای اندازه گیری pH از محلول ها الکترود شیشه ای استفاده می شود. این نوع الکترود در اثر عوامل خارجی خراب نمی شود. این نوع الکترود برای اندازه گیری های بین صفر تا 10 مربوط به pH در هر نوع محلول قابل استفاده می باشد. اگر دو محلول با غلظت یون هیدروژن مختلف به وسیله جدار نازک شیشه ای (به ضخامت 0/2 میلی متر) از یکدیگر جدا گردند، جدار شیشه ای مثل یک غشاء نیمه تراوا عمل کرده و فقط یون هیدروژن را از خود عبور می دهد و در نتیجه در دو طرف غشاء شیشه ای اختلاف پتانسیلی ایجاد می شود (سل غلظتی). مطابق با شکل زیر الکترود شیشه ای از یک حباب کوچک شیشه ای نازک به قطر 5 میلی متر که جدار آن بسیار نازک (به ضخامت 0/2 میلی متر) و حاوی یک محلول با pH محلول مانند یک محلول تامپون و یا HCl با pH معلوم است تشکیل شده است. در این محلول یک سیم پلاتین پلاتینه قرار دارد.



مقاومت داخلی الکترود شیشه بسیار زیاد است و در نتیجه، شدت جریان الکتریکی خیلی ضعیف است (حدود 10^{-12} آمپر) به این جهت برای اندازه گیری در دستگاه های به طور کلی پتانسیومتری که به تقویت کننده الکترونیک مجهز هستند مورد استفاده قرار می گیرند. هیدروکلریک آنیلین در محیط آبی هیدرولیز می شود:



ثابت هیدرولیز K_h برابر است با:

$$K_h = \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+}} \cong \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} \quad (2)$$

در این رابطه فرض شده است که ضریب فعالیت برابر یک است که برای محلول رقیق صحیح می‌باشد. اگر درجه هیدرولیز را برابر α بگیریم معادله (2) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$K_h = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (3)$$

C مولاریته هیدروکلرید آنیلین است.

pH یک محلول عبارت است از:

$$pH = -\log a_{H^+} \approx -\log[H^+] \quad (4)$$

چون $[H^+] = \alpha c$ است بنابراین $pH = -\log \alpha - \log c$

با اندازه‌گیری pH یک محلول با غلظت معین می‌توان α را به دست آورد. تغییرات ثابت تعادل نسبت به درجه حرارت از معادله زیر به دست می‌آید.

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (5)$$

از ترسیم $\ln K$ بر حسب $1/T$ می‌توان $\Delta H/R$ (ضریب زاویه خط) را به دست آورد.

روش کار:

250mL محلول استاندارد یک مولار هیدروکلرید آنیلین تهیه کنید. غلظت این محلول باید دقیقاً مشخص باشد. از رقیق کردن این محلول 100mL از محلول‌های 0.01، 0.025، 0.05، 0.1M (از پیپت استفاده کنید) تهیه نمائید. 50mL از هر کدام از محلول‌ها را در چهار بشر تمیز و خشک 100mL مختلف بریزید. در بشرها را ببندید و با برچسب آنها را مشخص کنید. در دو بشر دیگر محلول بافر استاندارد بریزید و هر شش بشر را در حمام آب $25^\circ C$ قرار دهید تا کاملاً به تعادل دمایی برسند. pH متر را توسط محلول‌های بافر تنظیم کنید و pH محلول‌ها را اندازه‌گیری نمایید. همین کار را برای دماهای $30^\circ C$ ، 35، 40 و 45 انجام دهید. اندازه‌گیری pH بهتر است از محلول رقیق شروع شود. در هر بار اندازه‌گیری الکترودها حتماً شسته و خشک گردند.

محاسبات:

- 1- برای هر محلول در هر درجه حرارت α و K_h را محاسبه کنید.
- 2- $\ln K_h$ را بر حسب $1/T$ رسم کرده و مقدار ΔH را محاسبه کنید.
- 3- میانگین K_h را برای هر دما محاسبه کنید.

نکته ایمنی:

- استنشاق، بلعیدن و جذب پوست آنیلین هیدروکلراید ممکن است کشنده باشد و سبب سوزش چشم، پوست و دستگاه تنفسی شود.

آزمایش 9: پیش بینی ترمودینامیک انحلال نفتالین در بنزن

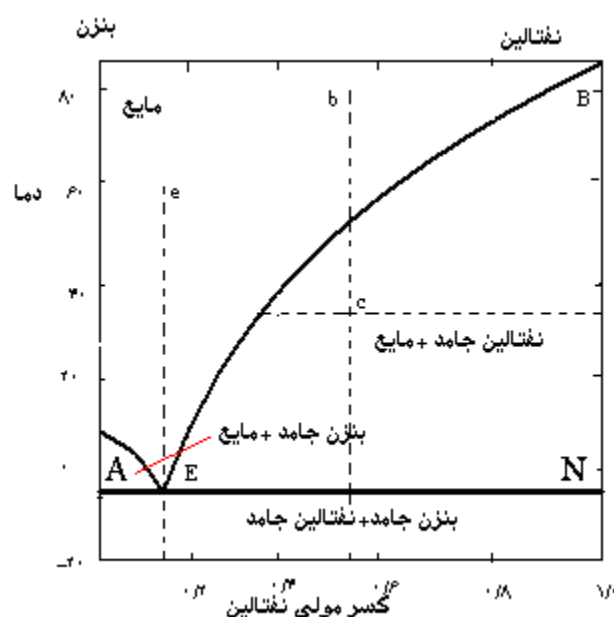
هدف: استفاده از دیاگرام های فازی در پیش بینی حلالیت نفتالین در بنزن و محاسبه گرمای انحلال

تئوری:

در یک سیستم دوتایی که در آن فازهای جامد و مایع در حال تعادل هستند شرایط تعادل را می توان از دو نظر بررسی کرد. اگر فاز جامد در حال تعادل با محلول از سازنده ای باشد که به مقدار زیادتر موجود است (حلال) در این صورت محلول در نقطه انجماد خود بوده و منحنی نمایش تغییرات درجه حرارت برحسب ترکیب درصد، منحنی نقطه انجماد نام دارد. از طرف دیگر اگر فاز جامد در حال تعادل با محلول حاوی سازنده ای باشد که به مقدار کمتر موجود است (جسم حل شده) در این صورت محلول اشباع بوده و منحنی نمایش تغییرات درجه حرارت برحسب ترکیب درصد منحنی حلالیت نام دارد.

اصولاً تفاوت اساسی بین حلال و جسم حل شده و نیز منحنی های حلالیت و نقطه انجماد وجود ندارد. اگر دو سازنده سیستم از نظر شیمیایی شبیه به هم بوده (مثلاً هر دو فلز یا هر دو اکسید باشند) یا در هر دو اجسام آلی با نقطه ذوب نزدیک به هم باشند امکان تشخیص حلال و جسم حل شده از هم وجود ندارد. بنابراین منحنی های نمایش شرایط تعادل بین فاز جامد و مایع در درجه حرارت های مختلف را منحنی های نقاط انجماد می نامند بدون در نظر گرفتن اینکه فاز جامد از کدام جسم تشکیل شده است. اگر یکی از اجسام با دیگری از نظر شیمیایی تفاوت داشته باشند (مثلاً آب و نمک) یا سیستم مرکب از دو جسم آلی با نقاط ذوب کاملاً متفاوت باشد (مثل بنزن و نفتالین) معمولاً می توان حلال و جسم حل شده را از هم تشخیص داد.

در سیستم هایی که مایعات در یکدیگر کاملاً محلول بوده و تنها فازهای جامدی که دیده می شوند بلورهای خالص دو جزء می باشند، وضع ساده ای حاکم است. این خصوصیات در نمودار زیر مشاهده می شود.



خطوط خمیده AE و BE دماهایی را که محلول ها با ترکیب های مختلف به ترتیب با بنزن جامد خالص و نفتالین جامد خالص در حال تعادل هستند نشان می دهد. خط مستقیم افقی دمای را مشخص می کند که زیر آن دما فاز مایع وجود نخواهد داشت.

بررسی تغییراتی که در جریان سرد شدن محلول ها با غلظت های مختلف اتفاق می افتد در مطالعه فازها نقش سازنده ای دارد.

اطلاعاتی که به این طریق به دست می‌آید دمای یک سیستم را به عنوان تابعی از زمان نشان می‌دهد. این اطلاعات به صورت منحنی های سرد شدن ترسیم می‌شود. در واقع این منحنی های سرد شدن هستند که در به دست آوردن اطلاعات کافی برای ترسیم نمودار فازی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. ارتباط این منحنی ها سرد شدن و اطلاعات منعکس در نمودار فازی را می‌توان با بررسی یکی از منحنی های سرد شدن، به عنوان مثال نقطه b در شکل قبل، نشان داد.

سیستم مایع تا رسیدن به منحنی BE سرد می‌شود و در نقطه تقاطع، انجماد نفتالین که با محلول در حال تعادل است شروع می‌شود. در صورت ادامه‌ی سرد شدن مقدار بیشتری از نفتالین منجمد می‌شود و محلول از بنزن غنی تر شده و ترکیب آن همراه با دما در امتداد خط BE به سمت پایین متمایل می‌شود.

این مرحله در بخشی از منحنی سرد شدن نشان داده است که دما در آن به آرامی کاهش می‌یابد و نقاط انجماد محلول هایی که غلظت آنها در حال تغییر است با دماهای منحنی مطابقت دارند.

باید توجه داشت با وجود اینکه مقادیر ma و ترکیب کل، سیستم را در منطقه‌ای زیر منحنی BE قرار می‌دهند لیکن یک فاز با چنین ترکیبی وجود ندارد. در آنجا دو فاز پیدا می‌شود یکی در سمت راست و دیگری در سمت چپ نقطه‌ای که ترکیب ناخالص را مشخص می‌کند.

سرد شدن سیستم و خروج نفتالین جامد از آن تا رسیدن ترکیب محلول به نقطه E ادامه می‌یابد. در اینجا محلول با بنزن جامد خالص و همچنین با نفتالین جامد خالص به حال تعادل در می‌آید. ترکیب محلول و دمای آن ثابت باقی می‌ماند تا سیستم رفته رفته به کلی تغییر حالت داده و به این دو جسم جامد تبدیل شود. نقطه E را نقطه اوتکتیک (به معنی خوب گذار) می‌گویند و محلول جدا شده در این نقطه را مخلوط اوتکتیک می‌نامند.

به کار بردن قاعده فاز در نقطه اوتکتیک یک سیستم که در آن دو فاز جامد و یک فاز مایع در حال تعادل هستند نتیجه زیر را در بر خواهد داشت.

$$\Phi = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

چون این یک درجه آزادی هم با گزینش دلخواه فشار حذف شده است، ملاحظه می‌شود در یک فشار معلوم خواص شدتی سیستم در نقطه اوتکتیک ثابت می‌ماند. ثابت بودن نقطه انجماد در یک سیستم اوتکتیکی این مفهوم را نمی‌رساند که در آن نقطه فقط یک جسم منجمد می‌شود زیرا آزمایش این حقیقت را به اثبات رسانده است که مخلوط اوتکتیک در فشارهای مختلف ترکیبات مختلفی دارد.

منحنی های شکل بالا را ممکن است نشان دهنده‌ی حلالیت نفتالین در بنزن و یا یک تعبیر ابتدایی حلالیت بنزن در محلول بنزن- نفتالین دانست.

افزایش نفتالین در دمای $20^{\circ}C$ به مقداری بنزن را مورد توجه قرار دهید. این عمل به منزله‌ی حرکت در روی خط افقی $20^{\circ}C$ از سوی بنزن خالص در سمت چپ شکل می‌باشد.

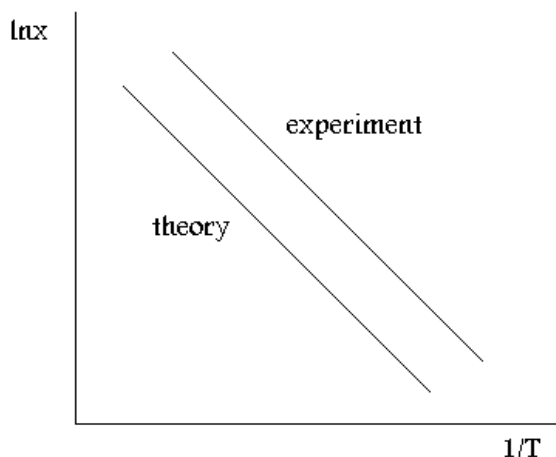
مقدار نفتالین اضافه شده تا رسیدن به خط تعادل نفتالین جامد- محلول حل می‌شود. محلول در نقطه تقاطع با این خط در دمای $20^{\circ}C$ که در آن جزء مولی نفتالین $0/26$ است، نسبت به نفتالین اشباع می‌باشد. منحنی EB در شکل بالا نشان دهنده حلالیت نفتالین در بنزن است. اگر محلول ایده‌آل باشد، این تعادل رابطه زیر را توصیف می‌کند.

$$\frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_{fp}} - \frac{1}{T} \right) = \ln x_A$$

جسمی که در اینجا مقادیر ΔH_{fus} و T_{fp} آن باید به کار رود جسم A می‌باشد یعنی آن جسمی که منجمد می‌شود. رابطه بالا در درس شیمی فیزیک 2 اثبات شده است.

که T_{fp} نقطه انجماد نرمال نفتالین برحسب کلون و ΔH_{fus} نیز آنتالپی ذوب نفتالین و T نقطه انجماد محلول نفتالین در بنزن برحسب کلون و x_N کسر مولی نفتالین در محلول ایده آل می باشند.

از رسم تغییرات $\ln x_N$ برحسب $1/T$ شکل (2) به دست می آید. بدین ترتیب که دیاگرام تجربی با استفاده از اطلاعات تجربی و دیاگرام تئوری با استفاده از اطلاعات تئوری به دست آمده از رابطه (1) رسم می شود.



از موازی بودن و نزدیک بودن دو منحنی تئوری و تجربی، ایده آل بودن محلول تحقیق می شود.

در رابطه (1) فاز جامد در حال تعادل با محلول نفتالین خالص است بنابراین با توجه به شکل (1) نتیجه می شود که رابطه (1) فقط برای محلول هایی که غلظت کلی آنها در شکل (1) بین E و N باشد صادق است به این معنی که دامنه تغییرات مول جزئی نفتالین (x_N) در فاصله E و N خواهد بود زیرا فقط در این فاصله در ابتدای انجماد نفتالین خالص را سبب می شود.

روش عمل

مقدار 15 گرم نفتالین را با دقت 0/05 گرم وزن نموده و در یک لوله آزمایش 8 اینچی بریزید و با یک بورت 6 میلی لیتر بنزن به آن اضافه کنید. سپس لوله آزمایش را در یک بشر آب گرم ($70C^{\circ}$ - $75C^{\circ}$) قرار داده و محتوی آن را با ترمومتر بهم بزنید تا موقعی که تمام جامد ذوب شود و مخلوط یک فازی گردد. حالا یک عدد مگنت (1cm) داخل لوله آزمایش انداخته، لوله را روی دستگاه بهم زن مغناطیسی سوار کنید.

در این حالت محتوی لوله ضمن بهم خوردن مداوم در مجاورت هوا خنک می گردد. محلول باید کاملاً بهم بخورد تا از پدیده تأخیر در انجماد جلوگیری شود. به وسیله ترمومتری که داخل لوله آزمایش و به فاصله حداقل 2cm بالای مگنت (به منظور جلوگیری از شکستن ترمومتر) در محلول قرار داده اید درجه حرارتی را که اولین کریستال نفتالین در محلول ظاهر می شود یادداشت نمایید. سپس 2 میلی لیتر بنزن به لوله اضافه کرده و پس از گرم کردن محتوی لوله و یک فازی شدن آن آزمایش را به منظور به دست آوردن دمای شروع انجماد محلول تکرار کنید. توجه داشته باشید که این دما از درجه حرارت مرحله قبل کمتر است. اضافه کردن مقادیر 2 میلی لیتر بنزن و خواندن دمای شروع انجماد را به همین ترتیب ادامه دهید تا اینکه رویهم رفته 8 درجه حرارت کریستالیزه شدن برای محلول های مختلف (15 گرم نفتالین + حجم های مختلف بنزن) به دست آورید.

در مراحل مختلف آزمایش ضمن کنترل دما به وسیله ترمومتر قرار داده شده در محلول بهتر است محلول را ضمن اینکه به وسیله مگنت بهم می خورد با ترمومتر هم بهم بزنید.

محاسبات

در این آزمایش دیاگرام تجربی و تئوری، تغییرات $\ln x_N$ برحسب $1/T$ رسم می‌شود:

الف: برای رسم منحنی تجربی $\ln x_N$ و $\frac{1}{T}$ را از اطلاعات به دست آمده از آزمایش محاسبه کنید.

$$n_N = \frac{\text{جرم نفتالین}}{\text{جرم مولکولی نفتالین}} = \frac{m_N}{M_N}$$

$$n_N = \frac{\text{دانسیته بنزن} \times \text{حجم بنزن}}{\text{جرم مولکولی بنزن}} = \frac{V_B \cdot d_B}{M_B}$$

سانتیمتر مکعب/ گرم $d_B = 0.879$

$$x_N = \frac{n_N}{n_N + n_B}$$

به این ترتیب $\ln x_N$ را برای منحنی تجربی می‌توان برای مراحل مختلف آزمایش به دست آورد. البته باید توجه داشت که چون m_N در تمام مراحل ثابت (15 گرم) است. بنابراین n_N در تمام مراحل ثابت بوده و تغییر حجم بنزن سبب تغییر x_N در مراحل مختلف می‌شود. چون T برحسب کلوین است برای محاسبه $1/T$ تجربی دماهای شروع انجماد به دست آمده از آزمایش را باید به درجه حرارت کلوین تبدیل کرد. با استفاده از مقادیر $\ln x_N$ و $1/T$ که در این مرحله به دست آورده‌اید دیاگرام تجربی را رسم کنید.

ب: برای رسم منحنی تئوری، با استفاده از نقطه ذوب نفتالین خالص ($T_{fp} = 353K$) مقادیر $\ln x_N$ و $1/T$ را محاسبه

نمود، از این نقطه خطی با شیب $-\frac{\Delta H_{fp}}{R}$ در روی همان دستگاه محورهای مختصات اولی رسم کنید.

$$\Delta H_{fus} (\text{نفتالین}) = 19.29 \text{ kJ/mole}$$

روش دیگر برای رسم منحنی تئوری این است که سه مقدار از $\ln x_N$ به دست آمده برای منحنی تجربی را در رابطه

(1) قرار دهید و با داشتن ΔH_f و R و T_{fp} مقادیر $1/T$ مربوط را از طریق رابطه به دست آورید و منحنی تغییرات $\ln x_N$ را برحسب $1/T$ رسم نمایید.

دیاگرام تجربی در حالت ایده‌آل بودن محلول باید نزدیک و موازی دیاگرام تئوری باشد. در ضمن شیب منحنی تجربی را

با استفاده از دیاگرام تجربی به دست آورده، با شیب تئوری $(-\frac{\Delta H_{fp}}{R})$ مقایسه نمایید.

نکته ایمنی:

- بنزن خطرناک است. بی نهایت قابل اشتعال است. سبب سوزش چشم و پوست می‌شود. استنشاق آن سبب سردرد، سرگیجه، خواب آلودگی و تهوع می‌شود، حتی ممکن است منجر به غش شود. اگر مایع آن وارد ریه ها شود مضر و کشنده است. سرطان زاست. وقتی از طریق پوست جذب شود مضر است.

آزمایش 10: تعیین ثابت تعادل برای تشکیل یون تری یدید (I₃) به روش اسپکتروسکوپی

هدف: استفاده از طیف سنجی UV-Vis در تعیین ثابت تعادل

تئوری:

قانون تاثیر غلظت ها: در یک تعادل شیمیایی نسبت حاصل ضرب اجسام اولیه به توان ضرایب مربوطه شان در واکنش، به حاصل ضرب اجسام واکنش دهنده به توان ضرایب شان در واکنش، مقدار ثابتی است. مقدار این ثابت را **ثابت تعادل واکنش** و این قانون را **قانون تأثیر غلظت ها** می گویند؛ که اولین بار توسط دانشمند نروژی «گوله برگ دولک» کشف گردید. برای توجیه این مطلب واکنش تعادلی زیر را در حالت عمومی در نظر می گیریم:



در حقیقت هر واکنش تعادلی، نتیجه ای از دو واکنش یک طرفه است. یکی واکنش رفت یا مستقیم (forward) که در آن مواد اولیه روی هم اثر کرده و مواد محصول را می دهند و دیگری واکنش برگشت یا معکوس (backward) که مواد حاصل روی هم اثر کرده و مواد اولیه را می دهند.

سرعت واکنش رفت، در هر لحظه، V_f ، به ثابت سرعت، k_f وابسته است و به صورت زیر ارائه می شود:

$$V_f = K_f [A]^a [B]^b \quad (2)$$

واکنش برگشت نیز در هر لحظه سرعتی مانند V_b دارد که به ثابت سرعت k_b ، به صورت زیر وابسته است:

$$V_b = K_b [C]^c [D]^d \quad (3)$$

حالت تعادل زمانی فرا می رسد که سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر شود و به عبارت ساده تر به همان نسبتی که مواد عمل کننده از بین می روند و محصولات تولید می شوند، محصولات نیز از بین رفته و مواد اولیه تولید شوند. پس در حالت تعادل داریم:

$$V_b = V_f \quad (4)$$

و یا:

$$K_f [A]^a [B]^b = K_b [C]^c [D]^d \quad (5)$$

و از آنجا:

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (6)$$

به $\frac{k_f}{k_b}$ که نسبت ثابت سرعت واکنش

رفت به برگشت است، **ثابت تعادل**

واکنش می گویند و به صورت زیر

نمایش داده می شود:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (7)$$

k_f و k_b در یک درجه حرارت ثابت، مستقل از غلظت ها بوده و مقادیر ثابتی هستند. پس نسبت آنها یعنی ثابت تعادل، K ، هم مستقل از غلظت ها بوده و به نوع کاتالیزور وابسته نیست.

قانون توزیع:

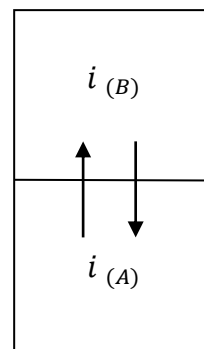
هر گاه جسمی در دو حلال غیرقابل امتزاج حل شده و در حال تعادل باشد، نسبت غلظت آن در این دو حلال، در یک دمای معین، مقدار ثابتی است.

اثبات:

می دانیم دو حلال غیرقابل امتزاج تشکیل دو فاز می دهند، اگر جسمی در هر دو حلال قابل حل باشد، شرط تعادل طبق قوانین ترمودینامیک این است که پتانسیل شیمیایی جسم در هر دو فاز یکی باشد. یعنی $\mu_A^i = \mu_B^i$ و چنانچه محلول ها را ایده آل فرض کنیم، خواهیم داشت:

$$\mu_A^i = \mu_A^{\circ i} + RT \ln a_A \quad (8)$$

$$\mu_B^i = \mu_B^{\circ i} + RT \ln a_B$$



«تعادل شیمیایی جزء i بین دو فاز B و A »

a_A و a_B به ترتیب فعالیت های جسم موردنظر در دو فاز B و A ، R ثابت گازها و T ، درجه حرارت مطلق (کلوین) و $\mu_A^{\circ i}$ ، $\mu_B^{\circ i}$ به ترتیب پتانسیل شیمیایی استاندارد جسم با فعالیت واحد در دو فاز A و B می باشند. بر طبق شرط تعادل خواهیم داشت:

$$\mu_A^i + RT \ln a_A = \mu_B^i + RT \ln a_B \quad (9)$$

$$\ln \frac{a_A}{a_B} = \frac{\mu_B^{\circ i} - \mu_A^{\circ i}}{RT} \quad (10)$$

و در درجه حرارت ثابت، چون $\mu_A^{\circ i}$ و $\mu_B^{\circ i}$ ثابت اند، داریم:

$$\frac{a_A}{a_B} = \exp\left(\frac{\mu_B^{\circ i} - \mu_A^{\circ i}}{RT}\right) = \text{const} = K \quad (11)$$

چنانچه محلول جسم در دو حلال به اندازه کافی رقیق باشند، ضرایب فعالیت واحد بوده و نسبت فعالیت ها با نسبت غلظت ها جانشین می شود. یعنی:

$$\frac{C_A}{C_B} = K \quad (12)$$

K ، ضریب تقسیم (partition coefficient)، ضریب پخش، یا ضریب توزیع (distribution coefficient)، نامیده می‌شود.

شرایطی که در آن قانون تقسیم صادق است به ترتیب زیر است:

- 1- درجه حرارت در تمام مدت آزمایش باید ثابت باشد.
- 2- غلظت جسم حل شده در دو حلال تا آنجا که ممکن است کم انتخاب شود. به عبارت دیگر قانون تقسیم در محلول های رقیق صادق است.
- 3- دو حلال باید غیرقابل امتزاج بوده یا لافل انحلال آنها در هم جزئی باشد و با افزودن جسم حل شدنی تغییرات محسوسی در آنها داده نشود.
- 4- حالت مولکولی جسم حل شدنی در هر دو فاز باید یکسان باشد. در صورتی که در وضع مولکولی جسم حل شده تغییراتی از قبیل تجمع و تفکیک ایجاد شود، در این صورت قانون تقسیم فقط برای فرم ساده مولکولی جسم حل شده صادق خواهد بود.

جدول 1: غلظت برمورمرکوریک و ضریب تقسیم آن را بین دو فاز آب و بنزن

غلظت در آب C_I	0/0032	00634/ 0	01147/ 0	0/017
غلظت در بنزن C_{II}	00353/ 0	00715/ 0	01303/ 0	0/0194
ضریب تقسیم C_A/C_B	0/090	0/89	0/89	0/88

باتوجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت، قانون تقسیم صادق بوده و برمورمرکوریک در آب و بنزن به فرم ساده است. معمولاً ضریب تقسیم یک جسم بین دو حلال را به وسیله اندازه‌گیری غلظت جسم در هر یک از حلال ها به دست می‌آورند. اینک روش دیگری را با استفاده از خاصیت جذب نور جسم مورد بررسی قرار می‌دهیم.

اندازه‌گیری ضریب توزیع به روش طیف سنجی:

فرض می‌کنیم، می‌خواهیم ضریب توزیع جسم i ، را بین دو حلال غیرقابل امتزاج M و N ، پیدا کنیم. می‌دانیم که جسم i ، در حلال بی اثر M (inert)، دارای جذب ماکزیمم در طول موج مشخص λ است. ضریب توزیع همان طور که دیدیم برابر است با:

$$\frac{C_M^i}{C_N^i} = \alpha \quad (13)$$

چنانچه حجم V_M از حلال M ، را که غلظت اولیه i ، در آن برابر C_M^{i0} است با حجم V_N ، از حلال N (بدون جسم i) به

تعادل رسیده باشد و پس از تعادل غلظت جسم i ، در آن برابر C_M^i و در حلال N برابر با C_N^i باشد، تغییر غلظت جسم در حلال M برابر $(C_M^{i0} - C_M^i)$ ، و حاصل ضرب آن در حجم آن $(C_M^{i0} - C_M^i)V_M$ ، نماینده مقدار جسم منتقل شده از حلال M به N است. میزان جسم i ، در لایه N ، برابر حاصل ضرب غلظت در حجم لایه است و داریم:

$$\text{جرم جسم از دست رفته از حلال } M = \text{جرم به دست آمده در حلال } N$$

$$C_N^i \cdot V_N = (C_M^{i0} - C_M^i)V_M \quad (14)$$

$$C_N^i = \frac{(C_M^o - C_M^i)V_M}{V_N} \quad (15)$$

اگر در ضریب توزیع به جای C_N^i مقدار مساویش از رابطه را جای گذاری کنیم، داریم:

$$\alpha = \frac{C_M^i}{C_N^i} = \frac{C_M^i}{(C_M^o - C_M^i)V_M/V_N} \quad (16)$$

چنانچه در طول موج مشخص λ جذب جسم i ، در حلال M ، برابر A باشد، براساس قانون بیر- لامبرت داریم:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C_M^i \Rightarrow C_M^i = \frac{1}{\varepsilon b} A \quad (17)$$

$$A_o = \varepsilon \cdot b \cdot C_M^o \Rightarrow C_M^o = \frac{1}{\varepsilon b} A_o \quad (18)$$

که در آن A_o ، جذب جسم i در حلال M ، در حالت اولیه (قبل از مخلوط شدن) و A ، جذب جسم در حلال M پس از رسیدن به تعادل با حلال N است. حال به جای C_M^i و C_M^o در معادله α ، مقادیر مساوی شان را قرار دهیم:

$$\alpha = \frac{(1/\varepsilon b) \cdot A \cdot V_A}{((1/\varepsilon b)A_o - (1/\varepsilon b)A)V_M} = \frac{AV_N}{(A_o - A)V_M} = \frac{C_M^i}{C_N^i} \quad (19)$$

پس ضریب تقسیم بین حلال M و حلال N ، $\left(\frac{C_M^i}{C_N^i}\right)$ برابر حاصل ضرب عکس نسبت حجم ها در نسبت جذب بعد از اختلاط به کاهش جذب است:

$$\alpha = \frac{C_M^i}{C_N^i} = -\frac{A}{\Delta A} \cdot \frac{V_N}{V_M} \quad (20)$$

(علامت منفی به علت کاهش جذب است و به α مقداری مثبت می دهد).

موارد استفاده: ضریب تقسیم ید بین آب و تتراکلریدکربن

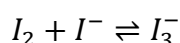
ید در حلال تتراکلریدکربن در 540nm دارای جذب ماکزیمم است. با استفاده از گفتار قبل، ضریب توزیع بین تتراکلریدکربن و آب برابر:

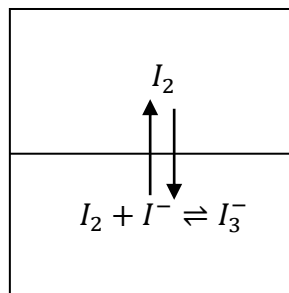
$$\alpha = \frac{C_{CCl_4}^I}{C_{H_2O}^I} = \frac{AV_{H_2O}}{(A_o - A)V_{CCl_4}}$$

که در آن A_o و A ، به ترتیب جذب ید در تتراکلریدکربن قبل و بعد از مخلوط شدن با آب و α ضریب توزیع و V ها حجم های مربوطه اند. یادآوری این نکته مهم است که بنابر قانون توزیع، α ، باید همواره مقدار ثابتی باشد. البته ید در آب به سختی حل می شود و به همین علت α ، عدد نسبتاً بزرگی است.

ضریب تقسیم حقیقی ید بین تتراکلریدکربن و محلول آبی پتاسیم یدید:

ید در محلول آبی پتاسیم یدید به خوبی حل می شود، زیرا با یون یدید طبق واکنش تعادلی زیر ترکیب شده و یون تری یدید می دهد:





فاز CCl_4

فاز آبی

و ثابت تعادل آن به شکل زیر است:

$$K_c = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$$

می‌دانیم ضریب تقسیم برابر غلظت ید در تتراکلریدکربن به غلظت ید در لایه آبی یدید است و مطابق آنچه که قبلاً در قانون تقسیم شرح داده شد، باتوجه به اینکه در اینجا نیز دو فاز ما، آب و دیگری تتراکلریدکربن است (اگر چه فاز آبی دارای I^-) است، ولی تغییری در اصل موضوع نخواهد داد، همواره ثابت خواهد ماند. در حقیقت ضریب تقسیم یک فرم مولکولی بین دو حلال مستقل از مولکول های دیگری است که می‌تواند وجود داشته باشند:

$$\frac{C_{CCl_4}^I}{C_{H_2O(KI)}^I} = \frac{C_{CCl_4}^I}{C_{H_2O}^I} = \alpha$$

می‌دانیم:

$$[I_2]_T = [I_3^-]_{aq} + [I_2]_W + [I_2]_{CCl_4}$$

که در آن $[I_2]_W$ ، غلظت ید آزاد در تعادل آبی است.

$[I_2]_W$ را می‌توان با استفاده از غیر قابل امتزاج بودن محلول تتراکلریدکربن با آب به دست آورد، زیرا میان اجزاء تعادل فقط، آن هم به مقدار مشخصی، در تتراکلریدکربن حل می‌شود. پس می‌توان $[I_2]_W$ را در تعادل جدید آن، با استفاده از ضریب تقسیم α و سنجش غلظت ید در تتراکلریدکربن به دست آورد:

$$[I_2]_W = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{\alpha}$$

با داشتن $[I_2]_W$ ، خواهیم داشت:

$$[I_3^-]_{aq} = [I_2]_T - [I_2]_W - [I_2]_{CCl_4}$$

و برای تعیین غلظت I^- ، می‌توان نوشت:

$$[I^-]_{aq} = C - [I_3^-]_{aq}$$

که C غلظت اولیه پتاسیم یدید بوده و از سنجش فاز آبی معلوم می‌شود. با معلوم کردن مقادیر $[I_2]_W$ ، $[I_3^-]_{aq}$ و $[I^-]_{aq}$ بر اساس سه معادله اخیر امکان محاسبه K_c فراهم می‌شود.

روش آزمایش:

- 1- ابتدا محلول مادر I_2CCl_4 ، $2 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$ را تهیه کنید (محلول A)
- 2- از محلول A، محلول های 0/0012، 0/001، 0/0008 و 0/0004 مولار را به کمک رقیق کردن به وسیله تتراکلریدکربن در بالن ژوژه های مختلف تهیه نمایید.
- 3- اسپکتروفوتومتر را در طول موج یاد شده تنظیم نموده و سپس به وسیله تتراکلریدکربن در این طول موج صفر نمائید. چرا؟
- 4- جذب محلول های مراحل (1) و (2) را از رقیق به غلیظ در این طول موج بخوانید.
- 5- 10 میلی لیتر از محلول A را در یک شیشه 2 لیتری تیره رنگ ریخته، به آن 750 میلی لیتر آب مقطر بیفزاید. به مدت 45 دقیقه آن را به شدت تکان دهید. حال لایه آبی را دکانته کرده و مقداری از لایه ی تتراکلرور کربن آن را

داخل دستگاه اسپکترومومتر بریزید و در طول موج یاد شده جذب آن را بخوانید. این عمل جهت به دست آوردن K توزیع صورت می‌گیرد.

6- حال 3 عدد ارلن 250cc برداشته، در هر یک 10cc از محلول A ریخته و آنها را با علامت 1 و 2 و 3 مشخص نمایید و به ترتیب به هر کدام 20 و 30 و 40 میلی لیتر محلول KI (0.1 مولار) که قبلاً تهیه کرده‌اید بیفزایید و هر کدام را به مدت 30 دقیقه به شدت تکان دهید. سپس غلظت ید در تتراکلرید کربن را چون حالت قبل به وسیله دکانته کردن و خواندن جذب محلول آنها به دست آوردید.

محاسبات:

- 1- ابتدا منحنی جذب بر حسب غلظت را به وسیله عملی که در مرحله 4 انجام دادید رسم کنید (منحنی استاندارد).
 - 2- ضریب خاموشی ϵ را محاسبه کنید.
 - 3- ثابت تعادل واکنش یون تری یدید را محاسبه نمایید.
 - 4- از مرحله 5 به کمک منحنی که رسم کردید غلظت ید در تتراکلرید کربن را به دست آوردید. این همان $(I_2)CCL_4$ است که باید در به دست آوردن K توزیع به کار برید (آن را A بنامید).
 - 5- مقدار $[I_2]_{H_2O}$ و نهایتاً K توزیع را به وسیله رابطه $K = \frac{[I_2]_{CCL_4}}{[I_2]_{H_2O}}$ به دست آوردید.
 - 6- حال به طور مثال ارلن 1 مرحله I دستور کار را در نظر بگیرید.
- $$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$
- 0.002 M ید در 10CC + 20CC KI (0.1 M)
- جذب خوانده شده برای این ارلن را روی منحنی استاندارد ببرید و $(I_2)CCL_4$ را به دست آورید (جذب فاز آلی)
- جذب بقیه محلول ها را نیز به دست آورید.
- 7- ثابت تعادل واکنش زیر را برای هر محلول حساب کنید.
- $$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

نکات ایمنی:

- استنشاق، بلعیدن و جذب پوست **کربن تتراکلراید** ممکن است کشنده باشد و سبب سوزش چشم، پوست و دستگاه تنفسی می‌شود. می‌تواند ریه شده و سبب زیان گردد، بر روی جگر، کلیه و دستگاه عصبی اثر می‌گذارد. سبب تخریب لایه ازن می‌شود و چون لایه ازن را خراب می‌کند نور فرابنفش بیشتری به جو رسیده و موجب سرطان پوست و آب مروارید می‌شود.
- **آیدین (I_2)** سمی، خطرناک و خورنده است. سبب سوزش شدید یا سوختگی هر چیز در تماس می‌شود. بلعیدن و استنشاق بخارش مهلك است. سبب سوزش چشم، پوست و دستگاه تنفسی می‌شود. اکسید کننده قوی است. تماس آن با هر ماده دیگری ممکن است سبب آتش سوزی شود. بر سیستم عصبی و رگهای خونی اثر می‌گذارد. سبب اثرات آلرژیک پوست و دستگاه تنفسی می‌شود.
- **پتاسیم یداید** ممکن است سبب سوزش پوست، چشم و دستگاه تنفسی شود.

آزمایش 11: تعیین مقادیر $\Delta^\circ H$ ، $\Delta^\circ S$ و $\Delta^\circ G$ از طریق اندازه‌گیری K_p در یک فاصله حرارتی معین

هدف: محاسبه‌ی مقادیر $\Delta^\circ H$ ، $\Delta^\circ S$ و $\Delta^\circ G$ با استفاده از ثابت تعادل در دماهای مختلف.

تئوری:

در مطالعات تغییرات انرژی که در حین واکنش‌های شیمیایی ایجاد می‌گردند با مواد شیمیایی متعدد و نیز تبدیلات زیاد بین آنها سر و کار داریم. این تبدیلات در شرایط گوناگونی انجام می‌گیرند. جهت سهولت امر معمولاً دو حالت موردنظر می‌باشد. این دو حالت عبارتند از حالتی که حجم سیستم ثابت می‌باشد و دیگر آنکه فشار سیستم ثابت نگه داشته شود برای مثال حالت فشار ثابت، فعل و انفعالات یا فرآیندهایی را می‌توان ذکر نمود که در ظرف باز و تحت فشار یک اتمسفر صورت می‌گیرند. فرآیندهایی که در فشار ثابت انجام می‌گیرند از آن نظر متفاوت می‌باشند که در آنها حجم سیستم تغییر نموده و بدین صورت کار از طرف و یا بر روی محیط انجام شده است که این سبب پیدایش تغییراتی در خازن مکانیکی می‌گردد. به خصوص اگر سیستم در مقابل یک فشار خارجی ثابت p منبسط شده تغییرات و حجمی برابر ΔV ایجاد گردد، یک مقدار انرژی برابر $P\Delta V$ به وسیله محیط خارجی کسب می‌گردد بنابراین برای فرآیندهایی که در فشار ثابت انجام می‌پذیرند خواهیم داشت:

$$\Delta E = -\Delta E_{\text{خازن حرارتی}} - P\Delta V \quad (1)$$

اگر فرآیند عبارت از یک عمل انبساط در فشار ثابت باشد $P\Delta V$ مثبت و علاوه بر انرژی حرارتی که احیاناً به محیط انتقال یافته است، به اندازه $P\Delta V$ انرژی مکانیکی به محیط انتقال خواهد یافت. در یک عمل تراکم که $P\Delta V$ منفی است و سیستم این مقدار انرژی از محیط کسب می‌نماید. به طور کلی برای کلیه واکنش‌هایی که در فشار ثابت یک اتمسفر انجام می‌گیرند رابطه (1) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta E + P\Delta V = -\Delta E_{\text{خازن حرارتی}}$$

آنتالپی برابر است با: $H = E + PV$ و تغییرات آنتالپی عبارت است از:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P \quad (2)$$

برای هر فرآیند در فشار ثابت عبارت $V \cdot \Delta P$ در معادله (2) برابر صفر بوده و لذا داریم:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = -\Delta E_{\text{خازن حرارتی}} = q$$

بنابراین گرمای جذب شده در یک فرآیند در فشار ثابت، برابر تغییرات آنتالپی است در صورتی که تنها کار انجام شده عبارت از $P \cdot V$ باشد.

آنتروپی: آنتروپی S یک تابع حالت سیستم می‌باشد: مانند انرژی داخلی ΔE وقتی که سیستم در یک حالت معینی است آنتروپی آن نیز دارای یک مقدار معینی است. دیفرانسیل آن ds به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$ds \equiv \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3)$$

برای یک تغییر ناچیز برگشت پذیر که در آن T درجه حرارتی است که به وسیله این رابطه تعریف شده است. استفاده از dq به جای dq بدین معنی است که q یک تابع حالت نبوده بلکه به راهی که تغییر رخ می‌دهد بستگی دارد. به هر حال برای فرآیند برگشت پذیر dq/T یک دیفرانسیل کامل است. همان طوری که در ذیل خواهیم دید T درجه حرارت موجود در رابطه (3) با درجه حرارت مقیاس گازهای ایده‌آل یکسان است، لذا از همان علامت استفاده شده است. تغییر آنتروپی که در اثر تغییر در حالت یک سیستم ایجاد می‌گردد مستقل از راهی است که سیستم برای رسیدن از حالت اولیه به حالت نهایی پیموده است.

باتوجه به اینکه در یک سیستم منزوی انرژی آن در یک فرآیند ثابت می‌ماند، تنها فرآیندهایی به صورت خود به خود پیش می‌روند که آنتروپی آنها افزایش یابد. از آنجا که تمام تحولات طبیعی خود به خود هستند، باید همراه با افزایش آنتروپی به انجام برسند، بنابراین جمع کل آنتروپی در جهان تقریباً در حال افزایش است.

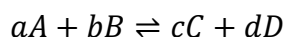
انرژی آزاد تابعی است برای تعیین جهت خودبه‌خود یک واکنش شیمیایی و همچنین روشن کننده وضع تعادل‌های شیمیایی. تابع گیبس را می‌توان به صورت $G = H - TS$ تعریف کرد. که این تابع در طول تغییرات مادی در T و P ثابت بطور پیوسته کاهش می‌یابد $d(H - TS) \leq 0$ ، تا سیستم به تعادل برسد و در نقطه تعادل به مینیمم مقدار خود می‌رسد که در این نقطه $dG = 0$ است. از آنجایی که H و S کمیت‌هایی مقداری هستند، G نیز مقداری است. صفر شدن dG در حالت تعادل در یک فرایند ترمودینامیکی همانند صفر شدن انرژی پتانسیل در یک سیستم مکانیکی بعد از سقوط یک جسم از ارتفاع h و رسیدن به زمین یا مرجع می‌باشد؛ یعنی نقش G در یک فرآیند ترمودینامیکی همانند نقش V در یک سیستم مکانیکی است. بر همین اساس در یک فرآیند لازم نیست $G_{sys} + G_{surr}$ ثابت و پایسته باشند.

برای بررسی خودبه‌خودی بودن یا نبودن یک فرآیند بایستی $\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = \Delta S_{univ}$ را محاسبه کنیم، اما باتوجه به اینکه اندازه‌گیری ΔS_{surr} همیشه به آسانی امکان پذیر نیست، بایستی تمرکز خود را فقط بر روی سیستم معطوف کنیم.

برای این منظور بایستی تابعی تعریف کرد که سهم محیط را به طور خودکار در خود داشته باشد. این تابع همان G یا انرژی آزاد گیبس است.

برای این کار بایستی رابطه‌ای میان شرط تعادلی مینیمم شدن G در T و P ثابت و شرط تعادل برای ΔS_{univ} پیدا کرد. واکنش‌های شیمیایی به سمت تعادل دینامیکی پیش می‌روند که در آنجا با وجودی که مواد اولیه و محصولات هر دو موجودند ولی هیچ کدام تمایلی به تغییر وضعیت ندارند. منظور از تعادل دینامیکی، واکنش در سطح میکروسکوپی است و در سطح ماکروسکوپی تغییر مشاهده نمی‌شود.

یک واکنش تعادلی را می‌توان به صورت نمادین روبرو نمایش داد:



برای هر واکنش تعادلی می‌توان یک ثابت تعادل تعریف کرد، که این ثابت معیاری از پیشرفت یک واکنش به هنگام

تعادل می‌باشد. این ثابت تعادل را معمولاً با K نشان داده می‌شود و برای یک واکنش مانند بالا به شکل $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[B]^b [A]^a}$ تعریف می‌شود. تعادلات شیمیایی می‌توانند شامل تعادلات اسید-باز، رسوبی، کمپلکس و... باشند.

رابطه کمی ΔG° با ثابت تعادل:

از آنجایی که ΔG جهت حالت تعادلی را یک واکنش مشخص می‌کند که این با میزان ثابت تعادل در یک واکنش مترادف است می‌توان رابطه‌ای بین K و ΔG به وجود آورد.

شرط تعادل برای واکنش (چهار گاز ایده‌آل). $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, $\sum v_i \mu_i = 0$ است:

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D \rightarrow -a\mu_A - b\mu_B + c\mu_C + d\mu_D = 0$$

هر پتانسیل شیمیایی در مخلوط گاز ایده‌آل: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)$

با جای گذاری پتانسیل شیمیایی هر جزء در شرط تعادلی واکنش:

$$c\mu^{\circ}_C + CRT \ln\left(\frac{P_C}{P^{\circ}}\right) + d\mu^{\circ}_D + dRT \ln\left(\frac{P_D}{P^{\circ}}\right) - a\mu^{\circ}_A - aRT \ln\left(\frac{P_A}{P^{\circ}}\right) - b\mu^{\circ}_B$$

$$\Rightarrow c\mu^{\circ}_C + d\mu^{\circ}_D - a\mu^{\circ}_A - b\mu^{\circ}_B = -RT \left[c \ln\left(\frac{P_C}{P^{\circ}}\right) + d \ln\left(\frac{P_D}{P^{\circ}}\right) - a \ln\left(\frac{P_A}{P^{\circ}}\right) - b \ln\left(\frac{P_B}{P^{\circ}}\right) \right]$$

$$- bRT \ln\frac{P_B}{P^{\circ}} \Rightarrow \Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^{\circ}}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^{\circ}}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^{\circ}}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^{\circ}}\right)^b} \rightarrow \Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p^{\circ}$$

اصل لوشاتلیه: چنانکه روی سیستم در حال تعادل تنشی اعمال گردد، تغییر غلظت سیستم از محصولات به مواد واکنش دهنده به گونه‌ای اعمال خواهد شد که تنش حاصل تعدیل گردد. مثلاً اگر واکنشی گرماگیر باشد، با افزایش دما سیستم در جهتی پیش می‌رود که این اثر دمایی را خنثی کند و این باعث افزایش K_p° می‌شود. یعنی K_p° به دما وابسته است.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T}\right)_P = -\Delta S^{\circ}$$

وابستگی دمایی ثابت تعادل:

$$\frac{d \ln K_p^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta G^{\circ}}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G^{\circ})}{dT} \Rightarrow \frac{d \ln K_p^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta G^{\circ}}{RT^2} + \frac{\Delta S^{\circ}}{RT^2} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (4)$$

معادله (4) به معادله وانت هوف مشهور است.

$$d \ln K_p^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} dT \rightarrow \frac{\ln K_p^{\circ}(T_2)}{\ln K_p^{\circ}(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-\Delta H^{\circ}(T)}{RT^2} dT \quad (5)$$

اگر در رابطه (5) ΔH° را مستقل از دما فرض کنیم:

$$\frac{\ln K_p^{\circ}(T_2)}{\ln K_p^{\circ}(T_1)} \cong \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6)$$

با اندازه گیری K_p° در دماهای متفاوت در (6) می‌توان ΔH° را تعیین کرد.

با استفاده از مقدار K_p° اندازه‌گیری شده می‌توان ΔH° را تعیین کرد.

سپس با استفاده از $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta S^{\circ}$ می‌توان ΔS° را محاسبه کرد.

طریقه های اندازه‌گیری K_p° در سیستم:

$$1- \ln K = \frac{nF\mathcal{E}^{\circ}}{RT} \text{ با استفاده از داده های الکتروشیمی:}$$

2- در سیستم تعادلی اسید- باز با استفاده از یک pH متر می‌توان غلظت H^+ را محاسبه کرد و با جایگزینی در رابطه ثابت

تعادل K_p° را به دست آورد.

3- در سیستم های گازی با استفاده از اندازه‌گیری فشار در دماهای متفاوت می‌توان K_p° را محاسبه کرد.

وسایل مورد نیاز: لوله باریک، خط کش، قطره چکان، کش، بشر، همزن، آمونیوم کاربامات و جیوه

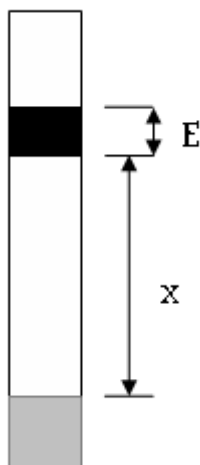
روش آزمایش:

حدود یک سانتی متر آمونیوم کاربامات را در لوله نازکی بریزید. حال با یک قطره چکان به اندازه 5 تا 10 میلی متر جیوه در آن ریخته به طوری که فاصله جیوه (E) تا سطح نمونه در حدود 3 سانتی متر باشد. در زیر جیوه فضایی که شامل هوا، آمونیاک و دی اکسید کربن حاصل از تجزیه آمونیوم کاربامات می‌باشد، وجود دارد. هر چقدر درجه حرارت افزایش یابد،

قسمت جیوه‌ای در اثر انسباط گاز (طبق قانون چارلز) بالا می‌رود و همچنین فشارهای جزئی NH_3 و CO_2 افزایش می‌یابد. در اثر تجزیه آمونیوم کاربامات فشار کل (فشار هوا + CO_2 + NH_3) تغییری حاصل نگردیده و ثابت می‌ماند.

$$P_T = P_A + E \quad (7)$$

P_A فشار اتمسفر (سانتی متر جیوه) و E طول قسمت جیوه می‌باشد.



ثابت کنید P یعنی مجموع فشارهایی جزئی NH_3 و CO_2 در درجه حرارت T بر طبق رابطه زیر می‌باشد.

$$P = P_T \left(1 - \frac{Tx_o}{273x}\right) \quad (8)$$

که x_o و x به ترتیب فواصل بین نمونه و جیوه در $273K$ و TK می‌باشد. لوله نازک و یک ترمومتر را با چسب به یک خط کش وصل کرده و داخل یک بشر یک لیتری محتوی آب و یخ قرار دهید به طوری که قسمت جیوه بالای آب قرار گیرد. حال طول x را برحسب سانتی متر اندازه‌گیری کنید (در دمای صفر درجه سانتی گراد). بعداً یخ داخل بشر را خالی کرده و در آن آب بریزید و x را بین درجات صفر و $55^\circ C$ به ازاء هر 5 درجه سانتی گراد اندازه‌گیری کنید. آب داخل بشر را مرتباً به هم بزنید و مطمئن شوید که در مورد هر درجه حرارت زمان کافی برای حالت تعادل موجوداست. بعد x را با پائین آمدن درجه حرارت اندازه‌گیری کنید.

محاسبات:

آمونیوم کربامات در $130^\circ C$ طبق واکنش زیر تجربه می‌گردد:



لیکن در درجات حرارت پایین تر، این جسم جامد به طور قابل برگشت پذیر به آمونیاک گاز کربنیک تجزیه می‌شود:



ثابت تعادل برای معادله بالا به صورت زیر است:

$$K_P = [P_{NH_3}^2] \cdot [P_{CO_2}] \quad (11)$$

چون آمونیوم کاربامات یک جسم جامد است P_{CO_2} ، $P_{NH_3}^2$ فشارهای جزئی N_{H_3} و CO_2 می باشد و فشار کلی P به وسیله رابطه زیر به دست می آید:

$$P = P_{NH_3} + P_{CO_2} \quad (12)$$

با به کار بردن معادلات (10)، (11) و (12) نشان دهید که:

$$K_P = \frac{4}{27} \frac{P^3}{P_3^\circ}, \quad P^\circ = 1 \text{ bar} \quad (13)$$

با استفاده از معادلات (8) و (13)، $\Delta^\circ G = -nRTK_P$ را برای هر درجه حرارت محاسبه نمایید. تغییرات $\Delta^\circ G = -nRTK_P$ نسبت به درجه حرارت طبق رابطه زیر داده می شود:

$$\frac{\ln K_P}{dT} = \frac{\Delta^\circ H}{RT^2} \quad (14)$$

با انتگرال گیری از معادله بالا چنین خواهد شد:

$$\ln K_P = \frac{\Delta^\circ H}{RT} + \text{ثابت}$$

بنابراین با رسم منحنی $\ln K_P$ نسبت به $1/T$ ضریب زاویه آن برابر با $(-\Delta H^\circ)/R$ می شود که $\Delta^\circ H$ حرارت استاندارد واکنش تجزیه معادلات (7) و R ثابت گازها می باشد (منحنی 1).
تغییرات انرژی آزاد استاندارد ($\Delta^\circ G$) برای واکنش چنین است:

$$\Delta^\circ G = \Delta^\circ H - T\Delta^\circ H \quad (15)$$

و همچنین

$$\Delta^\circ G = -RT \ln K_P \quad (16)$$

$$RT \ln K_P = T\Delta^\circ S - \Delta^\circ H \quad (17)$$

بنابراین رسم منحنی $T \ln K_P$ نسبت به T ضریب زاویه آن برابر با $(\Delta^\circ S)/R$ خواهد بود که $\Delta^\circ S$ تغییرات آنتروپی واکنش می باشد (منحنی 2) با به کار بردن معادلات (15) و (12) مقادیر $\Delta^\circ H$ و $\Delta^\circ S$ را محاسبه کنید و هم چنین $\Delta^\circ G$ را به دست آورید. برای سهولت می توانید در محاسبات از جدول زیر استفاده نمایید.

T(°C)	T(K)	1/T	x	$P = P_T(1 - \frac{T x_o}{273x})$	$K_P = \frac{4}{27} P^3$	ln K _p	T ln K _p

نکته ایمنی:

- **جيوه** خطرناک و خورنده است. سبب سوختگی پوست، چشم و دستگاه تنفسی می‌گردد. ممکن است سبب واکنشهای آلرژیک شود. اگر استنشاق یا بلعیده شود ممکن است کشنده باشد و بر سیستم عصب مرکزی اثر می‌گذارد.

آزمایش 12: بررسی ثابت دیسوسیاسیون ترمودینامیکی به روش اسپکتروسکوپی جذبی

هدف:

- 1- آشنایی با طیف سنجی جذبی با استفاده از دستگاه UV-Vis
- 2- تفسیر طیف جذبی و اندازه‌گیری‌های مربوط و در نهایت تعیین ثابت تفکیکی ترمودینامیکی براساس اندازه‌گیری‌های طیفی

تئوری:

طیف جذبی الکترونی در مولکول‌ها نتیجه انتقال الکترون از یک اربیتال به اربیتال دیگر (ضدپیوندی) می‌باشد که به صورت کوانتیزه صورت می‌گیرد (در ترکیبات آلی این عمل در اثر ارتقاء الکترون‌های موجود در اربیتال‌های n ، σ و π حالت پایدار، به اربیتال‌های ضدپیوندی σ^* و π^* انجام می‌شود). طیف الکترونی مولکول‌های چند اتمی در فاز گازی طیف پیچیده‌ای است که حاصل انتقال الکترونی همراه با انتقال در بین سطوح ظرفیت مرتبط به ارتعاشات و چرخش مولکول می‌باشد.

ولی در فاز مایع (و تا حدودی جامد) این ساختمان ظرفیت جای خود را به نوار جذبی می‌دهد. بحث کامل در مورد چگونگی انتقال الکترونی و به ویژه بررسی قواعد گزینش (Selection rules)، تقارن حالت الکترونی و غیره از محدوده این تئوری کوتاه خارج بوده و تنها خلاصه‌ای از آن در این بخش ذکر می‌شود. اصولاً در عمل جذب یک (یا چند) فوتون از تابش الکترومغناطیس به وسیله مولکولی که در حالت پایدار بوده و به وسیله تابع موج ویژه که با انرژی معینی (E') مشخص شده است، جذب می‌شود. طی این عمل مولکول از حالت پایدار اولیه به حالت دیگر که با تابع موج ویژه‌ای مشخص شده و دارای انرژی بالاتر از انرژی حالت اولیه است، (E'')، انتقال می‌یابد. کل انرژی در این فرآیند ثابت می‌ماند.

$$\Delta E = E'' - E' = h\nu \quad (1)$$

در این رابطه (E'')، انرژی حالت برانگیخته، (E')، انرژی حالت پایدار و $h\nu$ ، انرژی فوتون جذب شده است (ν ، فرکانس فوتون تابشی و h ، ثابت پلانک است).

انرژی کل E_{tot} ، یک مولکول، حاصل جمع چهار نوع انرژی الکترونی E_{ele} ، ارتعاشی E_{vib} ، چرخشی E_{rot} و انتقالی E_{tra} می‌باشد که در طیف سنجی با سه نوع اول سروکار داریم و مجموع این سه انرژی، E_{tot} ، را با در نظر گرفتن تقریب بورن اینها می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2)$$

در حالت کلی که مولکول تحت تابش تحریک می‌شود، ممکن است همه این حالات انرژی تغییر یافته و در نتیجه خواهیم داشت

$$\Delta E = (E''_{ele} - E'_{ele}) + (E''_{vib} - E'_{vib}) + (E''_{rot} - E'_{rot}) = h\nu$$

در عمل انرژی‌های سه گانه فوق به شرح زیر از یکدیگر متمایز می‌شوند:

فاصله سطوح انرژی چرخشی >> فاصله سطوح انرژی ارتعاشی >> فاصله سطوح انرژی الکترونی

$$E''_{ele} - E'_{ele} \gg E''_{vib} - E'_{vib} \gg E''_{rot} - E'_{rot} \quad (3)$$

جذب الکترونی به دلیل انرژی بالاتر، معمولاً در ناحیه مرئی و فرابنفش امواج الکترومغناطیسی انجام یافته و بررسی جذب ارتعاش و چرخشی به ترتیب در ناحیه مادون قرمز و ریز موج (micro wave) انجام می‌گیرد. اما می‌دانیم، جذب فوتون و انتقال بین سطوح انرژی کوانتیزه زمانی مجاز است که ممان انتقال که به صورت زیر تعریف می‌شود، مخالف صفر باشد:

$$R_{kn} = \int \Psi_k^* \mu \Psi_n d\tau \quad (4)$$

که در این رابطه R ، ممان انتقال، برای انتقال از حالت پایدار با عدد کوانتومی n و تابع Ψ_n ، به حالت برانگیخته با عدد کوانتومی k و تابع موج Ψ_k می‌باشد.

اکنون چگونگی عمل جذب و روابط مربوط به اندازه‌گیری جذب را مورد بررسی قرار می‌دهیم:

اگر محلولی، با غلظت C ، نسبت به یک نمونه داشته باشیم و مولکول‌های این نمونه قادر به جذب فوتون باشند، وقتی نوری به شدت I_0 به محلول برسد، پس از طی مسیری به طول l ، شدت آن به I می‌رسد، (بدیهی است که به دلیل جذب نور، شدت نور از I_0 به I کاهش می‌یابد).

احتمال جذب فوتون در یک محلول متناسب با غلظت مولکول‌ها و ضخامت نمونه می‌باشد. از نظر زمانی، می‌توان آن را به صورت زیر نشان داد:

$$\frac{dI}{I} = -kcdx \quad (5)$$

که در آن I ، شدت نور تابشی با طول موج مشخص (برحسب تعداد فوتون بر واحد سطح بر واحد زمان)، dI ، تغییر در شدت نور، C غلظت مولکول‌های جذب کننده و dx ضخامت نمونه می‌باشد.

اگر شدت نور اولیه را با I_0 نشان دهیم، در این صورت داریم:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -kc \int_0^l dx \quad (6)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = 2.303 \log \frac{I}{I_0} = -kcl \quad (7)$$

$$\log \frac{I}{I_0} = \frac{-k}{2.303} cl \quad (8)$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon cl \quad (9)$$

رابطه (9)، قانون بیر لامبرت (Beer-Lambert) نامیده می‌شود و در آن A ، تحت عنوان جذب (Absorbance)، C ، غلظت برحسب مول برسانتیمتر مکعب، l ، طول سل (ضخامت نمونه) برحسب سانتی متر و ϵ ، ضریب جذب مولار (ضریب خاموشی) می‌باشد. همچنین پارامتر T ، به عنوان میزان عبور، (Transmittance)، به صورت زیر تعریف می‌شود:

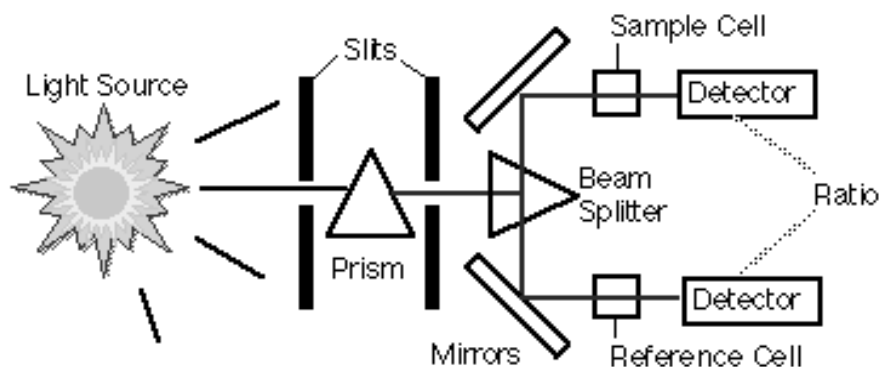
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (10)$$

با مقایسه میزان عبور و جذب داریم:

$$A = -\log T \quad (11)$$

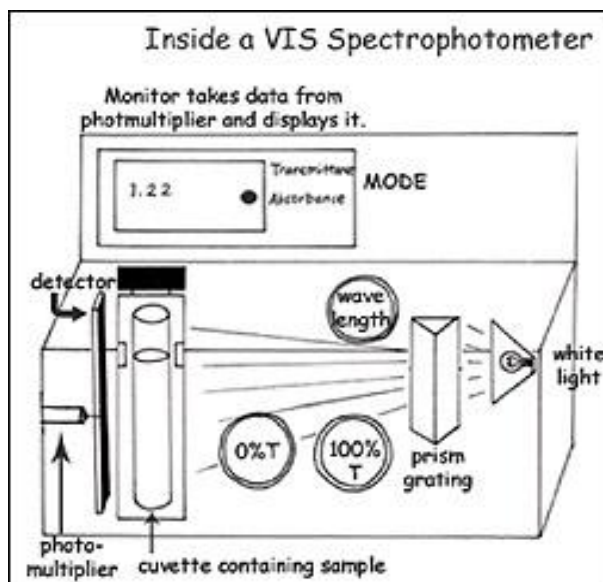
قانون بیر لامبرت اساس اندازه‌گیری غلظت در آزمایشگاه می‌باشد. در یک نمونه مشخص، ϵ ، به جنس مولکول‌ها بستگی داشته و با ثابت بودن l (طول سل) خواهیم داشت:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1}{c_2} \quad (12)$$

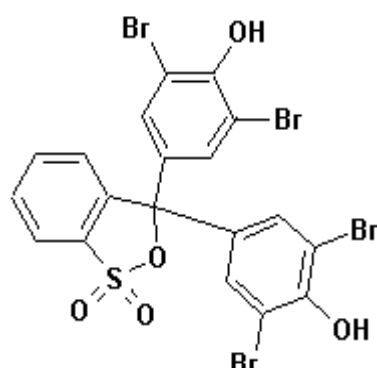


شکل (1)

یعنی با اندازه‌گیری مقدار A می‌توان عملاً غلظت را با دقت اندازه‌گیری کرد.
 طیف سنجی مولکولی (طیف الکترونی) کاربردهای وسیعی در زمینه‌های ساختمان مولکولی و غیره دارد.
 در این آزمایش، از این روش، جهت تعیین ثابت تفکیک معرف رنگی برموفنل آبی استفاده می‌شود. در ساختار این معرف دو نوع گروه اسیدی وجود دارد.

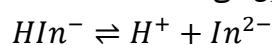


شکل (2): درون طیف سنج مرئی

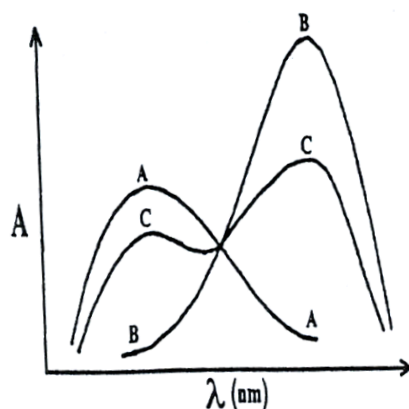


[3',3'',5',5''-Tetrabromophenolsulfonphthalein]

شکل (3): برموفنول آبی



غلظت HIn^- و In^{2-} را می‌توان با طیف سنجی جذبی مولکولی (الکترونی) اندازه گرفت.



شکل (4): طیف برموفنول آبی

گروه $-SO_3H$ مانند دیگر سولفونیک اسیدها در محلول آبی، به طور کامل یونیزه می‌شود.
 گروه $-OH$ با وجود اینکه در فنل از قدرت اسیدی ضعیف برخوردار است، در اینجا به خاطر اینکه فرم بازی ترکیب در اثر تأثیر اتم‌ها برم پایدارتر می‌گردد، از قدرت تفکیک بیشتری برخوردار است. اگر مولکول برموفنل آبی (که گروه $-SO_3H$ آن تفکیک شده است) را با HIn^- نشان دهیم، می‌توان نوشت:

در شکل (4)، طیف جذبی برموفنل نشان داده شده است، طیف A مربوط به HIn^- (برموفنل در محلول اسیدی)، طیف B غلظت In^{2-} (برموفنل در محلول بازی) و طیف C نشان دهنده غلظت مخلوط HIn^- و In^{2-} (برموفنل در محلول بافر با pH مشخص). اکنون فرض کنید که غلظت کل برموفنل در هر سه محلول مساوی بوده و در محلول بافر به اندازه α از برموفنل در فرم بازی In^{2-} و به اندازه $(1 - \alpha)$ در فرم اسیدی، HIn^- وجود داشته باشد. بنابراین در هر طول موج λ می توان نوشت:

$$\begin{aligned} (A \text{ طیف}) \quad \log \frac{I_0}{I} &= A_A = \varepsilon_{HIn^-} l [HIn^-] = \varepsilon_{HIn^-} l c \\ (B \text{ طیف}) \quad A_B &= \varepsilon_{In^{2-}} l [In^{2-}] = \varepsilon_{In^{2-}} l c \\ (C \text{ طیف}) \quad A_C &= \varepsilon_{HIn^-} l [HIn^-] + \varepsilon_{In^{2-}} l [In^{2-}] \\ &= \varepsilon_{In^-} l (1 - \alpha) c + \varepsilon_{In^{2-}} l \alpha c \\ &= \varepsilon_{HIn^-} l c + \alpha (\varepsilon_{In^{2-}} l c - \varepsilon_{HIn^-} l c) \end{aligned} \quad (13)$$

از آنجا خواهیم داشت:

$$\frac{A_C}{l} = \frac{A_A}{l} + \alpha \left(\frac{A_B}{l} - \frac{A_A}{l} \right) \quad (14)$$

و سپس چنین به دست می آوریم:

$$\alpha = \frac{A_C - A_A}{A_B - A_A} \quad (15)$$

ثابت تعادل در واکنش $HIn^- \rightleftharpoons H^+ + In^{2-}$ از رابطه زیر به دست می آید:

$$K_C = \frac{[H^+][In^{2-}]}{[HIn^-]} = [H^+] \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (16)$$

در حقیقت یون ها در داخل محلول کاملاً مستقل نبوده و با هم برهمکنش دارند (یون های غیرهمنام همدیگر را جذب و یون های همنام همدیگر را دفع می کنند).

بنابراین غلظت ترمودینامیکی یا غلظت مؤثر (activity) تعریف می شود، که با رابطه زیر با غلظت تجزیه ای C ارتباط دارد:

$$a = f \cdot c \quad (17)$$

که در آن a فعالیت، C غلظت تجزیه ای و f ضریب فعالیت می باشد.

(در محلول های خیلی رقیق، $f = 1$ بوده و فعالیت، همان غلظت تجزیه ای خواهد بود).

ثابت تفکیک ترمودینامیکی K ، براساس فعالیت، چنین بیان می شود:

$$K = \frac{[H^+][In^{2-}]}{[HIn^{2-}]} = [H^+] \frac{\alpha}{\alpha - 1} \cdot \frac{f_{In^{2-}}}{f_{HIn^{2-}}} \quad (18)$$

ضرایب فعالیت را در محلول هایی که قدرت یونی آنها مشخص باشد، می توان از تئوری دبای هوکل (Debye-Huckel Theory)، محاسبه نمود. فعالیت یون هیدروژن را می توان با در دست داشتن pH محلول به دست آورد.

روش کار:

قبل از شروع کار، چگونگی کار با دستگاه اسپکترومتر UV-Vis را با استفاده از راهنمای دستگاه به دقت مطالعه نمائید. (در آزمایشگاه مسئول آزمایشگاه طرز کار با دستگاه را به شما نشان خواهد داد).

0/02 گرم برموفنل آبی را در 100 میلی لیتر آب مقطر حل نمائید، سپس با استفاده از این محلول، محلول های زیر را تهیه نمائید.

1- 1/20 میلی لیتر از محلول بالا را به یک بالن ژوژه 25 mL دیگر انتقال دهید و آن را با اسیدکلریدریک 0/1 M به حجم برسانید.

2- 1/20 میلی متر از محلول بالا را به یک بالن ژوژه 25 mL دیگر انتقال دهید و آن را با محلول سود 0/1 نرمال به حجم برسانید.

3- 1/20 میلی لیتر از محلول بالا را به یک بالن ژوژه 25 mL دیگر انتقال دهید و آن را با محلول بافر پتاسیم هیدروژن فتالات 0/05 نرمال ($\text{pH} = 4.01$) به حجم برسانید.

سپس طیف جذبی این محلول ها را با استفاده از دستگاه رسم UV-Vis نمائید. از آن جا که این محلول ها (به خصوص محلول شماره 2) پایدار نیستند، لذا بایستی آنها را درست قبل از شروع کار با دستگاه تهیه نمود.

محاسبات:

با استفاده از طیف های حاصل (C, B, A) موارد زیر را بررسی می نمائید.

1- λ_{max} هر یک از طیف ها را به دقت اندازه گیری نمائید.

2- علت تغییر مکان λ_{max} تغییر شدت طیف را تفسیر نمائید.

3- علت اینکه هر سه منحنی از یک نقطه می گذرند چیست؟ (این نقطه را نقطه *Isobestic* می گویند).

4- مقادیر α را در سه طول موج مناسب به دست آورید. با در نظر گرفتن $\text{pH} = 4.01$ و اینکه ضرایب اکتیویته Hln^- و

In^{2-} به ترتیب مساوی 0/84 و 0/50 می باشد، مقدار ثابت دیسوسیاسیون ترمودینامیکی K را محاسبه نمائید.

5- با استفاده از قانون بیر- لامبرت مقدار ضریب جذب مولار (ϵ) را در طول موج ماکزیمم (λ_{max}) برای Hln^- و In^{2-} حساب نمائید.

آزمایش 13: کشش سطحی مایعات

هدف: آشنایی مقدماتی با پدیده کشش سطحی و روشهای اندازه گیری آن.

تئوری:

نیروهای جاذبه مولکولی، در فشار بخار مایع و در نقطه جوش مایع تأثیر می گذارد. هر چه این نیروها بیشتر باشد فشار بخار مایع پائین تر و نقطه جوش مایع بالاتر خواهد بود. اثر دیگر این نیروها تحت عنوان کشش سطحی مورد مطالعه قرار می گیرد. دو نوع نیروی جاذبه را در مایعات می توان مورد بررسی قرار داد، نیروهای بین مولکولی در خود مایع و دیگر نیروهای بین مایع و جامد مجاور یا ظرفی که در آن مایع قرار گرفته است. برحسب اینکه کدام بیشتر باشد. سطح مایع کاو و یا کوژ خواهد بود. اگر وابستگی های بین مایع و جداره ظرف بیشتر از وابستگی های بین مولکولی مایع با مولکول های خود باشد، سطح مایع مقعر و در صورت عکس سطح مایع محدب خواهد بود. به ترتیب، آب و شیشه برای حالت اول و جیوه و شیشه برای حالت دوم.

هر گاه مولکولی مانند A را در داخل مایع فرض کنیم نیروهای وارد به این مولکول از طرف مولکول های مجاور یکدیگر را خنثی نموده و در نتیجه نیروی وارده بر آن مساوی صفر است. اگر A خیلی نزدیک سطح مایع باشد این نیروها یکدیگر را خنثی ننموده و در نتیجه مولکول با نیرویی به طرف پایین کشیده می شود. هر چه به سطح آزاد مایع نزدیک تر شویم مقدار نیروی کشش زیادتر می شود و در سطح آزاد مایع به ماکزیمم حد خود میل می نماید. در حقیقت در اثر این نیروها سطح آزاد مایع مانند لاستیکی که کشیده شده باشد در حال کشش می باشد. در حقیقت مولکولی که در درون مایع در نظر گرفته می شود، به وسیله قشری از مولکول های مایع احاطه می شود که این قشر از مولکول های مایع که روی قشر اول قرار می گیرند نسبت به مولکول مرکزی در مقام مقایسه با اولین قشر کمتر جهت یابی شده اند و نیروی کمتری به مولکول مرکزی وارد نمایند و باز برآیند صفر است.

هر چه از مولکول مرکزی دورتر می شویم جاذبه الکترواستاتیکی با مولکول مرکزی کمتر می شود این جاذبه تا فاصله ای نسبت به مولکول مرکزی وجود خواهد داشت (فاصله $R - R$ شعاع کره ای که مولکول های درون آن به مولکول مرکز کره نیز وارد می نمایند). خارج از این فاصله مولکول ها به مولکول مرکزی نیرو وارد نمی کنند. اگر کره موردنظر سطح مایع را قطع کند، دیگر برآیند نیروها صفر نبوده و نیروهای سمت پایین بیشتر از جهت سطحی است مولکول به سمت پایین کشیده می شود. نیروی جهت سطح، زمانی که مولکول در سطح مایع قرار می گیرد به حداقل یعنی صفر میل می نماید و مولکول در لایه سطحی با نیروی بزرگی بسته به نوع مایع به سمت پایین کشیده می شود و روی همین اصل سطح مایع به حداقل میل می نماید. تمایل به کم شدن سطح را می توان تظاهری از انرژی آزاد دانست زیرا تغییرات خودبخود در درجه حرارت و فشار ثابت به سمت کم شدن انرژی پیش می رود.

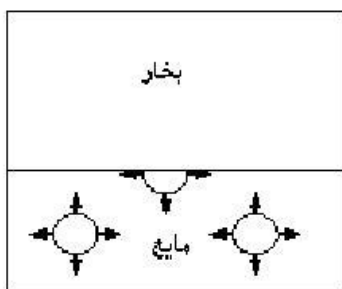
کشش سطحی معیاری از این نیروی کشش است که از درون به سطح وارد می شود. نیرویی که باید بر آن غلبه کرد تا مساحت سطح مایع گسترش یابد. کشش سطحی برای تمام مایعات با افزایش درجه حرارت کاهش می یابد زیرا افزایش اغتشاش مولکولی سبب کاهش تأثیر نیروهای پیوستگی مولکول می شود.

کشش سطحی به ساختمان مولکولی جسم بستگی دارد. کشش سطحی در آب زیاد است که به نظر می رسد به علت پیوندهای هیدروژنی قوی در آب می باشد. گلیسرین نیز به علت پیوندهای هیدروژنی کشش سطحی قابل اهمیت است. مولکول های مایع یکدیگر را به وسیله پیوندهای بین مولکولی جذب می نمایند و به همین علت است که اجزای مایع بهم پیوسته و توده بزرگ قابل مشاهده ای را به وجود می آورند که در صورت نبودن این پیوندها مولکول ها از هم جدا و با چشم قابل مشاهده نبودند. به علت همین کشش سطحی، سطح مایعات افقی، مساحت سطح حداقل و شکل قطرات نیز در جهت حداقل سطح کروی است. وزن قطرات نیز رابطه نزدیکی با نیروی کشش سطحی دارد. اگر حلقه ای پلاتینی را بر سطح آب قرار دهیم برای بلند کردن حلقه نیرویی لازم است و هنگام جدا شدن از سطح آب ورقه ای از آب همراه حلقه جدا می شود که

نشان می‌دهد مولکول‌های مایع با نیرویی بهم پیوند دارند بطوریکه بدون اعمال نیرو اجزای سطحی گسیختگی پیدا نمی‌کنند.

کشش سطحی از نظر کمی

برای افزایش مساحت سطح مشترک مایع بخار شکل (1) باید کار انجام داد، زیرا چنین افزایشی به معنی تعداد مولکول کمتری در فاز توده‌ای و تعداد مولکول بیشتری در لایه سطح مشترک است. عموماً این واقعیت دارد که برای افزایش مساحت سطح مشترک بین دو فاز به کار مثبت نیاز داریم. به همین دلیل است که سیستم‌ها تمایل دارند که آرایشی با کمترین سطح را به خود بگیرند. از آنجایی که نسبت سطح به حجم در کره کمترین است، قطره مایع منزوی به صورت کره در می‌آید.



شکل (1): نیروهای جاذبه بر روی مولکول‌های درون مایع

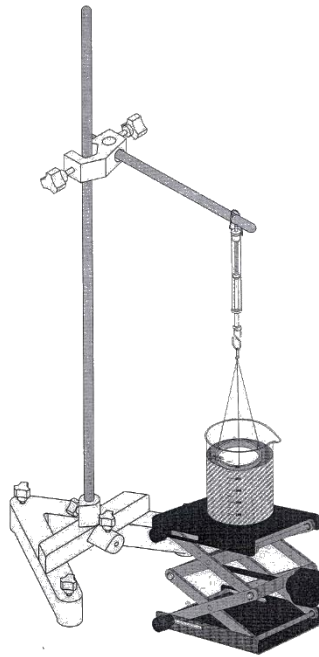
فرض کنید A ، مساحت سطح مشترک بین فازهای α ، β باشد. تعداد مولکول‌ها در ناحیه دو رویه متناسب با A است. فرض کنید یک فرآیند برگشت پذیر مکانیکی را انجام دهیم که مساحت سطح مشترک را به اندازه dA افزایش دهد. افزایش تعداد مولکول‌ها در ناحیه دورویه متناسب با dA است و لذا کار لازم برای افزایش مساحت سطح مشترک با dA متناسب است.

فرض کنید $\gamma^{\alpha\beta}$ ثابت تناسب باشد، که شاخص‌های بالا مؤید این است که مقدار ثابت به ماهیت فازهایی بستگی دارد که در تماس اند. در این صورت کار لازم برای افزایش مساحت سطح مشترک برابر با $\gamma^{\alpha\beta} dA$ است. به کشش سطح مشترک یا کشش سطحی موسوم است. موقعی که یکی از فازها گاز باشد غالباً از واژه کشش سطحی استفاده می‌شود. چون برای افزایش A کار مثبت لازم است در این صورت $\gamma^{\alpha\beta}$ مثبت است. جاذبه‌های بین مولکولی قوی تر در مایع، کار بیشتری لازم دارد تا مولکول‌ها را از کپه مایع به سطح مایع منتقل کند و بنابراین $\gamma^{\alpha\beta}$ بزرگتر خواهد بود. کشش سطحی در یک لایه از مایع کشش به صورت نسبت نیروی F به L یعنی طولی که نیرو در آن طول اثر می‌کند، تعریف می‌شود.

$$\gamma = \frac{F(N)}{L(m)} = \frac{\text{برآیند نیروها در راستای عمود بر طول}}{\text{طول اثر نیرو}} \quad (1)$$

دیمانسیون کشش سطحی در دستگاه بین المللی واحدها (SI) نیوتون بر متر است.

توجه داشته باشید که نیروی کشش سطحی بسته به جنس ناخالصی و دمای مایع تغییر می‌کند. وسیله‌ای که برای اندازه‌گیری نیروی کشش سطحی به کار می‌رود در شکل (2) نشان داده شده است. در این شکل حلقه‌ای با لبه بسیار باریک که طول محیط آن L است به کمک یک نیروسنج با دقت حدود هزارم نیوتون از داخل مایع بیرون کشیده می‌شود. هنگام بالا کشیدن، وقتی که حلقه از داخل مایع بیرون می‌رود لایه‌ای از مایع سطح داخلی و خارجی حلقه را به سوی پایین می‌کشد.



شکل (2): وسیله ای برای اندازه گیری کشش سطحی

مایع بالا آمده به وسیله مایع موجود در سطح مایع به طرف داخل کشیده می‌شود. نیروسنج نیروی لازم برای غلبه بر کشش سطحی مایع را نشان می‌دهد. در این حالت طولی از سطح مایع که لایه مایع و در نتیجه حلقه را به پایین می‌کشد، با دو برابر طول محیط حلقه برابر است $L = 2l$. نیروی که نیروسنج نشان می‌دهد (F) نیز با مجموع نیروی کشش سطحی و وزن حلقه برابر است. اگر از این مقدار نیرو، نیروی وزن حلقه را کم کنیم ($F = f - W$) نیروی کشش سطحی وارد بر طول $2L$ به دست می‌آید. طبق تعریف، با استفاده از رابطه زیر γ به دست می‌آید:

$$\gamma = \frac{F}{L} \Rightarrow \frac{f - W}{2l} = \gamma \quad (2)$$

گفته شد با بالا رفتن دما، γ کاهش پیدا می‌کند، علت این است که در یک مایع گرم، مولکول‌ها نسبت به هم بستگی کمتری دارند، ضمناً گفتیم با ایجاد ناخالصی می‌توان γ را کاهش داد. با افزودن مقداری صابون مایع، یا مایع ظرفشویی در داخل آب کشش سطحی آب کم می‌شود. در اثر کاهش γ آب و صابون در تار و پود لباس‌ها نفوذ کرده و آنها را بهتر از آب خالص تمیز می‌کند.

انرژی آزاد سطح یا کشش سطحی:

تحت فشار و درجه حرارت معین، حالت تعادل هر سیستم حالتی است که انرژی آزاد G به پایین‌ترین مقدار خود برسد. در این شرایط ماکزیمم کاری که سیستم (به جز کار انبساط) در هر تغییر حالتی انجام می‌دهد برابر کاهش انرژی آزاد $-\Delta G$ است. یک محلول با سطح آزاد گرانش دارد شکلی به خود گیرد که در یک درجه حرارت و فشار معین کمترین انرژی آزاد ممکن را داشته باشد. می‌توان انرژی آزاد سیستمی که شامل سطح متغیر است را به صورت زیر نشان داد:

$$G = G^{\circ} + \sum \gamma_i A_i \quad (3)$$

که در آن $\gamma_i = \bar{G}_{Ai}$ انرژی آزاد سطح مخصوص یا کشش سطحی i است که می‌تواند یک سطح آزاد (در معرض با هوا یا بخار یا خلاء) یا سطح مشترک با مایع یا جامد دیگر باشد. در حالتی که سطح، یک سطح مشترک است این کمیت، **کشش بین سطحی** نامیده می‌شود. مسلماً کشش سطحی یک مایع آزاد و پایدار، باید مثبت باشد. کشش سطحی γ_i برابر

است با مصرف کار لازم جهت افزایش مساحت سطح i به اندازه واحد سطح مثلاً یک سانتیمتر مربع یعنی اگر افزایش مساحت سطح با حرکت میله‌ای به طول یک سانتی متر در جهت عمود بر میله انجام پذیرد γ_i برابر است با نیرو، یا کشش بر حسب دین که با حرکت میله مقابله می‌نماید، لذا کشش سطحی معمولاً بر حسب آحاد دین بر سانتی متر یا ارگ بر سانتی متر مربع بیان می‌گردد. تغییرات کشش سطحی با درجه حرارت در اینجا بحث نمی‌گردد، به جز آن که اشاره داریم که کشش سطحی با درجه حرارت کاهش یافته و سرعت این کاهش آنقدر بزرگ است که ایجاب می‌نماید درجه حرارت اندازه‌گیری کشش سطحی به وسیله ترموستات تا $\pm 0.1^\circ \text{C}$ ثابت نگه داشته شود.

ایزوترم گیبس:

معلوم شده است که معمولاً کشش سطحی محلول‌ها با کشش سطحی حلال‌های خالص مربوط متفاوت است. همچنین معلوم شده است که اجسام حل‌شونده که اضافه نمودن آنها سبب کاهش کشش سطحی می‌گردد تمایل دارند مقداری در حوالی سطح تجمع نمایند (غلظت سطحی مثبت). حل‌شونده‌هایی که اضافه نمودن آنها سبب افزایش کشش سطحی می‌گردد، تمایل دارند کمتر در حوالی سطح تجمع نمایند (غلظت سطحی منفی). مهاجرت حل‌شونده به طرف یا به دور از سطح همواره طوری است که کشش سطحی محلول (و لذا انرژی آزاد سیستم) را کمتر از حالتی نماید که غلظت حل‌شونده در داخل محلول یکنواخت است (غلظت سطحی برابر صفر باشد). وقتی به تعادل می‌رسیم که تمایل کاهش انرژی آزاد سبب افزایش عدم یکنواختی غلظت حل‌شونده در نزدیکی سطح موازنه گردد. محلولی را در نظر بگیرید که حجم آن V ، مساحت سطح آن A ، غلظت داخلی آن C و فشار اسمزی آن در درجه حرارت T و فشار خارجی P برابر π باشد. تغییرات انرژی آزاد برابر تغییرات اختیاری dA و dV در مساحت و حجم محلول را می‌توان چنین نوشت:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_V dA + \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_A dV \quad (4)$$

ولی طبق تعریف کشش سطحی داریم $\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_V = \gamma$ و نیز $\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_A = -\pi$ لذا:

$$dG = \gamma \cdot dA - \pi dV \quad (5)$$

تذکره: تغییر را می‌توان نتیجه حرکت پیستونی که شامل یک نیم تراوا است در مقابل فشار اسمز π در نظر گرفت.

طبق معادله (5) که معادله دیفرانسیل دقیق است می‌توان چنین نوشت:

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_A = \left(\frac{\partial \pi}{\partial A}\right)_V \quad (6)$$

علت صادق بودن معادلات دیفرانسیل بالا آن است که در درجه حرارت و فشار ثابت، فشار اسمزی و کشش سطحی

کاملاً به وسیله غلظت تعیین می‌شود. اکنون می‌توان برای تعداد کل مول‌های جسم حل‌شونده N چنین نوشت:

$$N = C \cdot V + u \cdot A \quad (7)$$

که در آن u غلظت سطحی و A سطح محلول است معادله (7) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$C = \frac{N - u \cdot A}{V} \quad (8)$$

با دیفرانسیل‌گیری از معادله (8) داریم:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)_A &= -\left(\frac{N - u \cdot A}{V^2}\right) = -\frac{C}{V} \\ \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_V &= -\frac{u}{V} \end{aligned} \quad (9)$$

ضمناً برای یک جسم حل شونده که به طور ایده‌آل عمل می‌نماید داریم:

$$\pi = \frac{N}{V}RT = CRT \quad (10)$$

و یا

$$\frac{d\pi}{dC} = R \quad (11)$$

با تلفیق کردن معادلات (6) و (9) و (11) خواهیم داشت:

$$\frac{u}{C} = \frac{-1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dC} \quad (12)$$

این معادله اولین بار به وسیله ویلارد گیبس به دست آمد و **ایزوترم گیبس** نامیده می‌شود. این معادله را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$u = \frac{-1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln C} = \frac{-1}{RT \cdot 2.303} \cdot \frac{d\gamma}{d \log C} \quad (13)$$

اندازه‌گیری نیروی کشش سطحی γ به وسیله لوله های موئین:

اگر یک سر لوله موئین را در مایعی فرو کنیم به طور که انتهای لوله قدری از مایع پائین تر قرار گیرد، قشری از مایع سطح لوله را پوشانده و باعث صعود در لوله موئین می‌شود. بسته به اینکه وابستگی بین (مایع مایع) از (مایع جداره ظرف) بیشتر و کمتر باشد، سطح مایع در لوله موئین، حالت کاو و یا کوژ را به خود می‌گیرد. اگر وابستگی مایع با جداره از وابستگی بین مایع مایع بیشتر باشد سطح مایع در لوله موئین بالاتر از سطح مایع در ظرف اصلی خواهد بود زیرا

$$\frac{2\pi r}{2\pi R} > \frac{\pi r^2}{\pi R^2}$$

r شعاع دایره مقطع لوله موئین و R شعاع دایره سطح مایع در ظرف اصلی است (آب و شیشه) و اما برای مایعاتی که نیروی بین مولکولی (مایع مایع) از (مایع جداره ظرف) بیشتر است مانع صعود سطح مایع در لوله موئین محدب بوده و سطح مایع در لوله موئین از سطح مایع در ظرف اصلی پایین تر است. چون $\frac{2\pi r}{2\pi R} > \frac{\pi r^2}{\pi R^2}$ می‌باشد.

این نابرابری سطح مایع در لوله موئین و ظرف را **اثر لوله های موئین** می‌نامند

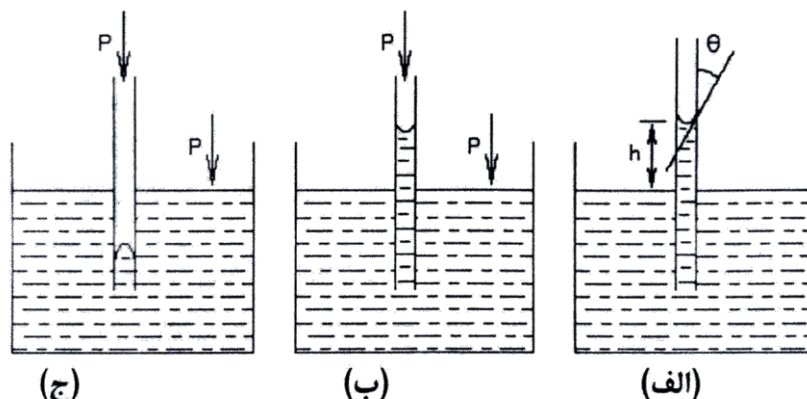
تعیین کشش سطحی با استفاده از لوله های موئین مطابق شکل از برابری نیروها به دست می‌آید. وزن ستون مایع در

لوله موئین تا سطح مایع ظرف اصلی، $\pi r^2 h \rho g$ ، که به سمت پائین است و نیروی $2\pi r \gamma \cos \theta$ (تصویر قائم نیروی کشش سطحی در امتداد قائم) حاصل از کشش سطحی که به سمت بالا می‌باشد. (نیروی که در خط مجاورت مایع و شیشه در نتیجه کشش سطحی وجود دارد).

$$2\pi r(\gamma \cos \theta) = \pi r^2 h \rho \quad \text{یا} \quad \gamma = \frac{1}{2} h \rho g r / \cos \theta \quad (14)$$

γ نیروی کشش سطحی، r شعاع لوله موئین، g شتاب ثقل، h اختلاف سطح مایع در ظرف و لوله موئین، ρ دانسیته

مایع و Φ زاویه بین دیواره لوله موئین با خط مماس بر سطح مقعر شکل در نقطه تماس با دیواره لوله می‌باشد.



اگر لوله خیلی موئین باشد در این صورت Φ برای مایعات ترکنده به سمت صفر میل می نماید، لذا $\cos\Phi$ برابر یک خواهد شد و خواهیم داشت:

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho g r h$$

در حالتی که نیروی جاذبه بین مولکولی، مولکول های مایع با هم از نیروی جاذبه بین مایع جداره بیشتر باشد مایع در لوله موئین سطح مقعر می گیرد و مطابق شکل سطح مایع در لوله موئین پایین تر از سطح در ظرف اصلی است و خواهیم داشت.

$$-\pi r^2 \rho g h = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad (15)$$

θ منفرجه و $\cos\theta$ منفی است و اگر لوله خیلی موئین باشد θ به سمت 180 میل می کند و $\cos\theta$ به سمت -1

میل می نماید و خواهیم داشت:

$$\gamma = -\frac{1}{2} \rho g h / \cos \theta \quad \text{یا} \quad \gamma = \frac{1}{2} \rho g r h \quad (16)$$

ناگفته نماند که h عبارت است از فاصله سطح مایع در ظرف اصلی تا ارتفاع $\frac{2}{3}$ شعاع مقعر از مرکز دایره و یا $\frac{1}{3}$ شعاع از سمت پائین مطابق شکل. به وسیله لوله موئین می توان کشش سطحی نسبی دو مایع را تعیین نمود. با یک لوله موئین دو آزمایش انجام می دهیم. یک مرتبه برای مایع A و دفعه دوم برای مایع B و مطابق فرمول کشش سطحی نسبی را تعیین می کنیم.

$$\gamma_1 = 1/2 h_1 \rho_1 g r \quad \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{h_1 \rho_1}{h_2 \rho_2} \quad (17)$$

$$\gamma_2 = 1/2 h_2 \rho_2 g r$$

اگر در رابطه (16)، h را ارتفاع سطح مایع تا ته تقعر سطح مایع درون لوله ی موئین بگیریم رابطه ی صحیح تر برای

کشش سطحی عبارت است از :

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(h + \frac{r}{3} \right) \rho g r \quad (18)$$

که $\frac{r}{3}$ برای تصحیح مقدار مایع بالای ته تقعر سطح مایع درون لوله وارد شده است.

جدول زیر گویای کشش سطحی چند ماده در درجات مختلف است.

کشش سطحی بر حسب $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$	دما (سانتیگراد)	مایع در تماس با هوا
28/9	20	بنزن
26/8	20	تتراکلرید کربن
63/1	20	گلیسرین

جیوه	20	465
روغن زیتون	20	32
آب	20	75/6

تعیین کشش سطحی با لوله ی موئین:

- 1- ارتفاع h لوله موئین را برای آب خالص در 25°C تعیین کنید (حداقل 4 مرتبه بخوانید).
- 2- قسمت 1 را برای محلول های 5٪، 10٪، 15٪، 20٪ و 25٪ الکل اتیلیک در آب تکرار کنید.
- 3- قسمت 1 را برای محلول های 5٪، 10٪، 15٪، 20٪ و 25٪ NaCl تکرار کنید.

تذکر:

می توان لوله های موئین را با سولفوکرمیک یا در اسید نیتریک داغ بشوئید و سپس با آب مقطر مجدداً آن را شستشو دهید.

محاسبات:

- 1- از داده های به دست آمده برای آب خالص شعاع لوله ی موئین r را محاسبه کنید و از r به دست آمده در قسمت 1 برای محاسبه ی کشش سطحی محلول های قسمت 2 و 3 استفاده کنید.
- 2- کشش سطحی محلول های الکل اتیلیک و محلول های NaCl را به دست آورید.
- 3- کشش سطحی در مقابل غلظت را برای هر دو سری محلول رسم نمائید و آنها را با یکدیگر مقایسه نمائید.

تعیین کشش سطحی به طریق حلقه:

در این طریق اندازه گیری از وسیله ای مطابق شکل 2 استفاده می شود که به وسیله آن می توان به سهولت نیروئی را که برای جدا کردن حلقه ای که به سطح مایع چسبیده است تعیین نمود (نیروی سطح). حلقه از پلاتین انتخاب شده و مقاوم بوده و به وسیله اغلب مایعات تر می شود هنگام جدا شدن حلقه از سطح مایع قشری از مایع یا خطی از مایع به طول $2\pi r$ از بقیه مایع جدا می گردد. نیرو از دو طرف بر خط $2\pi r$ وارد می شود لذا اگر کل نیرو برای جدا کردن حلقه مساوی f باشد نیروی کشش سطحی خواهد شد.

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r}$$

r مساوی نصف مجموع شعاع داخلی و خارجی حلقه می باشد.

در بعضی از انواع، عددی که روی دستگاه خوانده می شود مستقیماً کشش سطحی می باشد و انواع دیگر، اعدادی که متناسب با کشش سطحی است خوانده می شود که برای این نوع دستگاه اعداد خوانده شده برحسب کشش سطحی رسم و با خواندن عدد مایعی که کشش سطحی آن نامعلوم است و بردن روی خط فوراً می توان کشش سطح مایع را به دست آورد (طرز کار با دستگاه را از مسئول آزمایشگاه یاد بگیرید).

روش آزمایش: پس از آموزش کار با دستگاه اندازه گیری کشش سطحی، کشش سطحی محلول های 5٪، 10٪، 15٪، 20٪ و 25٪ الکل اتیلیک و نمک طعام را اندازه بگیرید.

محاسبه:

نمودار کشش سطحی در مقابل غلظت را برای محلول های الکل و محلول های نمک رسم نمائید و این دو نمودار را با همدیگر مقایسه نمائید.

آزمایش 14: اندازه‌گیری نسبت ظرفیت‌های گرمایی (γ) گاز‌ها در یک انبساط بی‌دررو

هدف: اندازه‌گیری نسبت ظرفیت‌های گرمایی γ برای گازهای یک اتمی، دو اتمی و سه اتمی در یک انبساط بی‌دررو (آدیاباتیک) و توجیه نتایج به دست آمده با تعداد درجات آزادی هر یک از آنها.

وسایل و مواد لازم:

کپسول گاز حاوی آرگون، نیتروژن و دی‌اکسیدکربن، رگولاتور، ظرف (پیپت) پلاستیکی 20 لیتری، درب لاستیکی سه سوراخ، لوله شیشه‌ای U شکل و گلیسیرین (روغن) به عنوان فشارسنج، لوله لاستیکی مقاوم در برابر فشار، سه عدد گیره و خط کش بلند یا متر نواری.

مبحث نظری:

وقتی که یک گاز گرم می‌شود انرژی آن افزایش می‌یابد و این افزایش یا باعث افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها و یا موجب انجام کار به علت افزایش حجم در مقابل یک فشار خارجی گشته و یا تغییرات هر دو عامل مذکور را توأم موجب می‌شود. برای انجام کار لازم است که گاز منبسط شود و چون کار انجام شده برابر حاصل ضرب فشار در مقدار جابه‌جایی است، لذا اگر حجم ثابت نگهداشته شود، جابه‌جایی صورت نگرفته بنابراین کاری انجام نمی‌شود. در این صورت، افزایش انرژی، در حجم ثابت، فقط به صورت افزایش انرژی جنبشی (افزایش دما) در مولکول ظاهر می‌شود. برحسب تعریف نسبت گرمایی داده شده به افزایش دما در حجم ثابت یعنی $\frac{dq_v}{dT}$ یا $\frac{dU}{dT}$ را ظرفیت گرمایی در حجم ثابت گویند (C_v) و چون $dU = dq_v$ پس:

$$dU = C_v dT \quad (1)$$

اما اگر افزایش درجه‌ی حرارت تحت فشار خارجی ثابت صورت گیرد، $\frac{dq_v}{dT}$ را ظرفیت گرمایی در فشار ثابت گویند (C_p) و چون $dq_p = dH$ است بنابراین:

$$dH = C_p dT \quad (2)$$

در نتیجه dq_p به اندازه‌ی $P\Delta V$ از dq_v بیشتر بوده و C_p عموماً بزرگتر از C_v است. بطوری که برای گاز ایده‌آل داریم:

$$C_p - C_v = nR \quad (3)$$

ظرفیت گرمایی برحسب مشتقات جزئی به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$C_v = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_v, \quad C_p = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p \quad (4)$$

ظرفیت گرمایی برای یک مول را ظرفیت گرمایی مولی گویند و با $\bar{C}_p$ و $\bar{C}_v$ نشان می‌دهند و نسبت آنها را با γ نشان می‌دهند.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (5)$$

مقدار γ به روش انبساط آدیاباتیک و یا روش سرعت صوت قابل تعیین است. چندین گاز مورد آزمایش قرار خواهد گرفت و نتایج به دست آمده باتوجه به اصل هم بخشی انرژی مورد بحث قرار می‌گیرد. توجه داشته باشید که فرآیندها برگشت پذیر و گازها ایده‌آل فرض می‌شوند. معمولاً گازها در یک انبساط بی‌دررو سرد می‌شوند زیرا در اثر انبساط مقداری گاز فشار-حجم توسط گاز انجام می‌گیرد و چون سیستم با محیط خارج گرما مبادله نمی‌کند، انرژی لازم برای انجام این کار از انرژی داخلی گاز تأمین می‌شود و در نتیجه دمای آن کاهش می‌یابد. در تحول انبساط بی‌دررو یک گاز ایده‌آل $dq = 0$ است و بنابراین:

$$dU = -PdV = -\frac{nRT}{V}dV = -nRTd \ln V \quad (6)$$

می‌دانیم که انرژی داخلی یک گاز ایده‌آل تنها به دمای آن بستگی دارد و از رابطه زیر پیروی می‌کند.

$$dU = C_v dT \quad (7)$$

از تلفیق رابطه (6) و (7) رابطه زیر به دست می‌آید.

$$C_v dT = -\frac{nRT}{V}dV \quad (8)$$

می‌توان C_v را در یک محدوده‌ی دمایی، ثابت فرض نمود و از رابطه (8) انتگرال گرفت.

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{یا} \quad \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \quad (9)$$

ملاحظه می‌کنیم که اگر $\frac{V_2}{V_1} > 0$ باشد یعنی گاز منبسط گردد، $\ln \frac{T_2}{T_1} < 0$ و در نتیجه $T_2 < T_1$ خواهد بود و گاز

ایده‌آل در اثر انبساط بی‌دررو سرد خواهد شد.

آزمایش به این صورت انجام می‌شود که فشار گاز موردنظر (P_1) که دمای آن T_1 و حجم آن V_1 است در ظرف پلاستیکی (شیشه‌ای) کمی بیشتر از فشار محیط است. مرحله اول با برداشتن و دوباره گذاشتن درپوش لاستیکی دهانه ظرف به طور ناگهانی انجام می‌شود و در این مرحله فشار گاز از P_1 به P_2 (فشار محیط) و دمای آن از T_1 به T_2 کاهش می‌یابد. این مرحله را می‌توان یک مرحله انبساطی بی‌دررو در نظر گرفت. در مرحله دوم که درب ظرف بسته است به گاز فرصت داده می‌شود که در حجم ثابت به دمای محیط (T_1) برسد. در نتیجه فشار آن از P_2 به P_3 خواهد رسید. این فرایند دو مرحله‌ای برای گازی مانند A به صورت صفحه بعد نشان داده می‌شود:

$$\begin{aligned} A(P_1, \bar{V}_1, T_1) &\xrightarrow{\text{انبساط بی درو}} A(P_2, \bar{V}_2, T_2) && \text{مرحله اول} \\ A(P_2, \bar{V}_2, T_2) &\xrightarrow{\text{رسیدن به دمای محیط در اثر گرم شدن}} A(P_3, \bar{V}_2, T_1) && \text{مرحله دوم} \end{aligned}$$

برای مرحله اول با استفاده از قانون گازهای کامل می‌توان معادله زیر را نوشت:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 \bar{V}_2}{P_1 \bar{V}_1} \quad (10)$$

با قراردادن معادله (10) در معادله (9) می‌توان نوشت:

$$\begin{aligned} \bar{C}_v \ln \frac{P_2}{P_1} \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} &= -R \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \\ \bar{C}_v \ln \frac{P_2}{P_1} &= -\bar{C}_v \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} - R \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \\ \bar{C}_v \ln \frac{P_2}{P_1} &= -(\bar{C}_v + R) \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} = -\bar{C}_p \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}$$

برای مرحله دوم نیز می توان نوشت که:

$$\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} = \frac{P_1}{P_3} \quad (12)$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V} \ln \frac{P_1}{P_3} \quad (13)$$

رابطه بالا را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\gamma = \frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V} = \frac{\ln P_1 - \ln P_2}{\ln P_1 - \ln P_3} = \frac{\log P_1 - \log P_2}{\log P_1 - \log P_3} \quad (14)$$

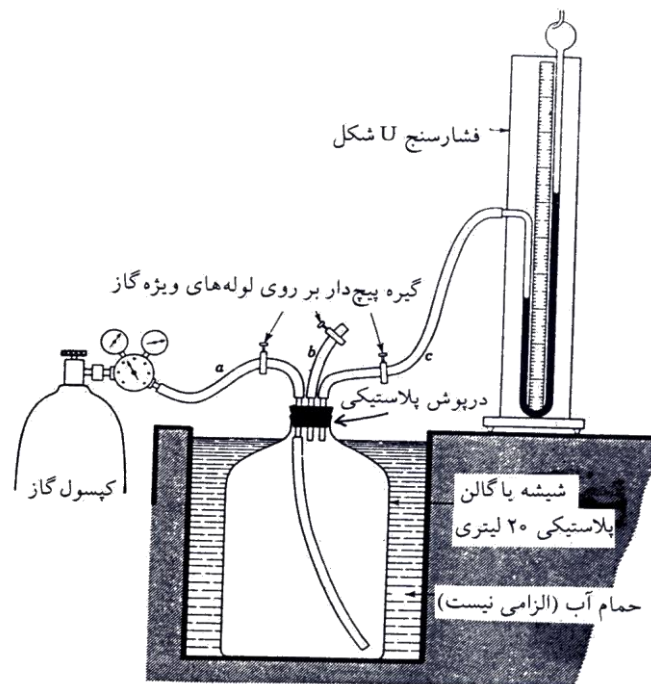
روش آزمایش:

دستگاه مورد استفاده در شکل 1 نشان داده شده است. شاخه سمت راست فشارسنج باز است و بنابراین فشاری که اندازه گیری می شود برابر اختلاف فشار محیط است. برای تعیین فشار گاز درون ظرف، فشاری که از روی فشارسنج خوانده می شود باید با فشار محیط (P_2 که از بارومتر خوانده می شود) جمع شود.

1- درپوش لاستیکی را محکم کرده و گیره های a و b را باز کنید و گیره c را بسته نگه دارید. اگر گاز مورد آزمایش سبک تر از گاز درون ظرف باشد لوله های لاستیکی a و b را جابه جا کنید. به آرامی شیر کپسول را باز کنید و بگذارید گاز مورنظر برای مدت 15 دقیقه و با سرعت 6 لیتر در هر دقیقه در ظرف جریان یابد و آن را شستشو دهد.

2- ورود گاز از کپسول را با گیره ی a کم کنید. به آرامی گیره ی c را باز کنید و سپس با دقت زیاد و در حالی که فشارسنج را زیرنظر دارید گیره b را ببندید. وقتی که اختلاف سطح روغن در دو شاخه فشارسنج برابر $600mm$ (4 cmHg) شد، گیره ی a را ببندید و 15 دقیقه صبر کنید تا گاز با محیط همدم شود و دیگر تغییری در ارتفاع روغن مشاهده نشود. اختلاف ارتفاع Δh_1 را یادداشت نموده و با تبدیل آن به واحد اتمسفر، آن را با فشار هوای محیط جمع و P_1 را به دست آورید. در آزمایشگاه بارومتر وجود دارد (آزمایش 1)، فشار هوای محیط P_2 را خوانده و یادداشت کنید.

$$P = P_{\text{محیط}} + \rho(\Delta h) \quad (15)$$



شکل 1: دستگاه اندازه گیری γ برای گازها

Δh اختلاف ارتفاع روغن در دو بازوی فشارسنج برحسب mm و ρ چگالی روغن نسبت به جیوه است. محیط P و P هر دو برحسب mmHg خواهند بود.

3- درپوش لاستیکی را به طور کامل بردارید و در کوتاه ترین مدت ممکن دوباره سر جای خود به طور محکم بگذارید. بعد از آن گاز به تدریج گرم شده و با محیط همدمای می شود در این حالت فشار به مقدار ثابتی رسیده که با خواندن اختلاف ارتفاع روغن Δh_3 و اضافه کردن آن به فشار هوای محیط، P_3 به دست می آید. کارهای انجام شده را برای گاز مورد آزمایش مجدداً تکرار کنید. برای تکرار آزمایش لازم نیست که شستشوی ظرف به مدت زیادی انجام شود. در صورت امکان آزمایش را برای سایر گازهای در دسترس نظیر آرگون، نیتروژن و دی اکسید کربن انجام دهید و نتایج را در جدول زیر ثبت کنید.

گاز	شماره آزمایش	Δh_1 (mm)	Δh_3 (mm)	P_1 (mmHg)	P_3 (mmHg)	γ	γ متوسط
آرگون							
نیتروژن							
دی اکسید کربن							

محاسبه و پرسش:

- 1- با استفاده از رابطه (14) مقدار ضریب γ را برای گازهای مورد آزمایش تعیین کنید و مقدار متوسط آن را برای هر گاز گزارش نمایید.
- 2- مقادیر نظری γ را با استفاده از اصل هم بخشی انرژی برای گازهای مورد آزمایش تعیین نموده و با مقادیر تجربی خود مقایسه کنید.
- 3- مقادیر نظری و تجربی برای کدام گاز اختلاف بیشتری دارند؟ چرا؟