



دستور کار شیمی فیزیک ۱

تهیه و تنظیم: گروه شیمی دانشگاه قم

عناوین آزمایشها

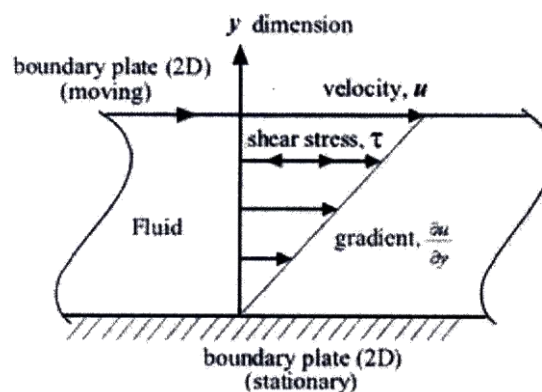
- آزمایش ۱: بررسی گرانروی مایعات ۳
- آزمایش ۲: تعیین فشار بخار و آنتالپی تبخیر آب ۹
- آزمایش ۳: تعیین ثابت گاز ها ۱۳
- آزمایش ۴: تابعیت حلالیت از دما ۱۷
- آزمایش ۵: اندازه گیری گرمای واکنش های یونی (ترموشیمی) ۲۰
- آزمایش ۷: بررسی ثابت تفکیک ترمودینامیکی به روش اسپکتروسکوپی جذبی ۲۷
- آزمایش ۸: کشش سطحی مایعات ۳۱
- آزمایش ۹: بمب کالریمتر ۳۸

آزمایش ۱: بررسی گرانیوی مایعات

هدف: تعیین گرانیوی 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 (۱): شمای گرادیان 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 (۱) که ضریب تناسب می‌باشد ضریب گرانیوی نام دارد. عکس η را که با θ نمایش می‌دهند ضریب روانی می‌گویند. η ضریب گرانیوی 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، گرانیوی مایعی است که چون نیرویی برابر ۱ 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 ۱ 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

اصطكاكى است كه لايه ها اعمال مى كنند به طوري كه هر چه از کنار لوله دورتر به مركز استوانه نزديك شويم، در واقع نيروي اصطكاك برخلاف جريان كم خواهد شد.

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

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

از طرف ديگر يك نيروي رانش وجود دارد كه با فشار (P) و سطح مقطع $(\pi r)^2$ استوانه متناسب بوده و برابر $F = p \cdot S = p\pi r^2$ مى باشد و بنا بر قوانين ميكانيك اگر جسمي تحت تأثير هيچ نيرويي قرار نگيرد اگر ساكن باشد ساكن و اگر متحرك باشد با سرعت يكنواخت به حركت ادامه خواهد داد و اگر تحت تأثير نيروي ثابت قرار گيرد حركتي متشابه التغير پيدا خواهد كرد.

لذا در سرعت ثابت سيال، برآيند نيروها صفر خواهد بود. بنا بر اين

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

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

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

سرعت جريان يك سيال را با استفاده از فرمول (6) مى توان تعيين كرد.

با در نظر گرفتن حركت يكنواخت سيال در استوانه مى توان انتظار داشت كه در هر نقطه مشخص، جريان داراي سرعت ثابت و خطي است، لذا مى توان نوشت:

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

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

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

اين رابطه به رابطه پوازكي معروف است از اين رابطه براي تعيين ويسكوزيته مايعات استفاده مى شود. چون اندازه گيري ويسكوزيته مطلق كاري مشكل است بنا بر اين ويسكوزيته را به طور نسبي اندازه گيري مى نمايند و براي اين كار زمان عبور دو مايع را از داخل لوله موئين (ويسكوزيمتر استوالد) اندازه گيري کرده و با استفاده از دو رابطه زير ويسكوزيته يك مايع معين را نسبت به يك مايع شاهد تعيين مى نمايند. شاهد معمولاً آب مقطر انتخاب مى شود.

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

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

d_1 و d_2 به ترتيب دانسيته هاي مايع 1 و 2 و g شتاب جاذبه زمين و h ارتفاع مى باشد كه اگر به جاي V_1 و V_2 كه سرعت هاي حجمي هستند برحسب حجم مايع ريخته شده تقسيم بر زمان قرار دهيد خواهيم داشت.

$$\eta_1 = \frac{\pi P_1 R^4}{8LV_1/t_1} = \frac{\pi P_1 t_1 R^4}{8LV} \quad (12)$$

$$\eta_2 = \frac{\pi P_2 R^4}{8LV_2/t_2} = \frac{\pi P_2 t_2 R^4}{8LV} \quad (13)$$

با جای گذاری مقدار P_1 و P_2 بر حسب دانسیته از روابط (۱۰) و (۱۱) حجم V از مایع ۱ با دانسیته d_1 در زمان t_1 سقوط می‌کند و از طرف دیگر حجم V از مایع ۲ با دانسیته d_2 در زمان t_2 در ویسکوزیتر استوالد سقوط می‌نماید لذا با اندازه‌گیری زمان سقوط و دانسیته برای هر دو محلول می‌توان ویسکوزیته نسبی را حساب کرد.

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

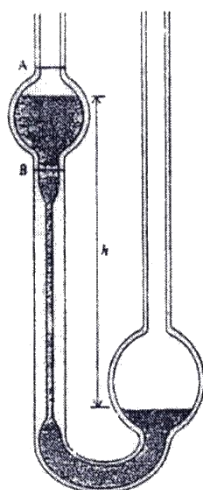
t_1 و t_2 زمان های عبور دو مایع از درون لوله موئین ویسکوزیتر استوالد می‌باشد بنابراین با مشخص بودن ویسکوزیته یک مایع می‌توان ویسکوزیته مایعات دیگر را نیز حساب کرد.

معمولاً از آب در 25°C به عنوان مایع مبنا استفاده می‌شود، 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 اندازه‌گیری می‌نمایند برای تعیین ویسکوزیته مطلق به راحتی می‌توان 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 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 (۲): 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، گرانشی 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 (۱۷) 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 گرانشی 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 گرانشی هر محلول و گرانشی حلال آن در دمای ثابت بر قرار 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 (۱۹) و (۲۰) می توان حجم مولکول های ماده حل شده را در محلول محاسبه کرد. به این ترتیب که ابتدا از رابطه (۲۰) نسبت گرانشی محلول و حلال را در دمای ثابت با روش استوالد پیدا می کنیم. با قرار دادن φ در رابطه (۲۰) 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 $10^{21} \times 6/02$ 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، تتراکلرید کربن و محلول $0/1$ 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 $25^\circ C$ 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 ۲ 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 $\pm 0/2^\circ C$ قابل اغماض است. اندازه گیری را برای آب مقطر در دماهای 20 ، 30 ، 35 ، 40 و $45^\circ C$ 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 ۲۰ و ۲۵°C انجام دهید و جدول های زیر را کامل کنید.

جدول ۱: 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
۱	۲۰		۰/۹۹۸		
۲	۲۵		۰/۹۹۷		۰/۰۰۸۹۳۷
۳	۳۰		۰/۹۹۶		
۴	۳۵		۰/۹۹۴		
۵	۴۰		۰/۹۹۲		
۶	۴۵		۰/۹۹۰		

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 ± 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 ۲: تعیین ویسکوزیته استات اتیل، استون و تتراکلریدکربن در دمای ۲۰ و ۲۵°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	۱	۲۰		۰/۹۰۱		
	۲	۲۵				
اتیلن گلیکول	۱	۲۰				
	۲	۲۵		۱/۰۱۸۵		
محلول ۰/۰۱ مولار ساکارز	۱	۲۰				
	۲	۲۵				

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 ± 0.001 °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.

$$D_4^t = \frac{G - G_0}{V_t} + 0.0012$$

D_4^t چگالی اندازه گیری شده در دمای ۲۰°C نسبت به آب ۴°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 $g \cdot cm^{-3}$ ± 0.0005 است.

محاسبه و پرسش:

- ۱- 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.
- ۲- نمودار تغییرات ویسکوزیته‌ی آب خالص را بر حسب عکس دما رسم کنید.
- ۳- مقدار ΔG^* را بر اساس رابطه (۱۷) بدست آورده و تفسیر کنید.
- ۴- کسر حجمی، φ ، محلول ۰/۰۱ مولار ساکارز را با استفاده از رابطه (۱۹) 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 واکنش های پوستی آلرژیک، سوزش پوست و چشم شود و بر سیستم عصب مرکزی اثر می گذارد.

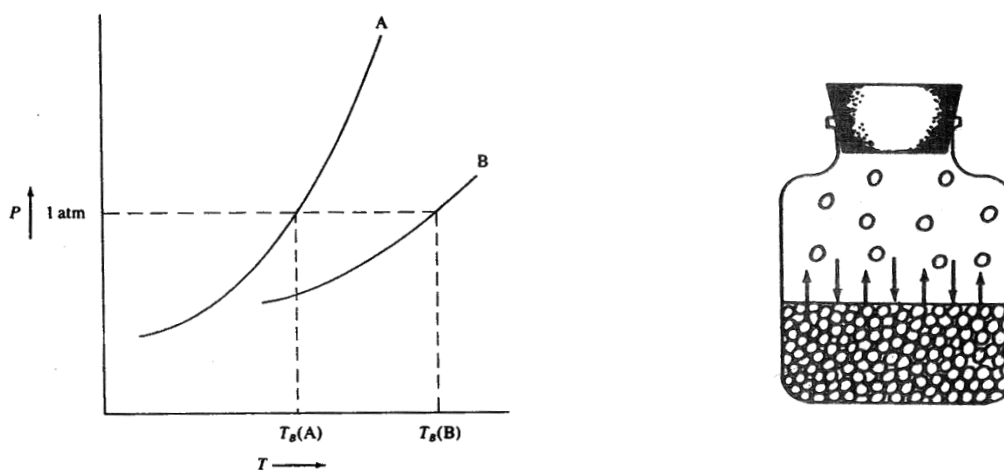
آزمایش ۲: تعیین فشار بخار و آنتالپی تبخیر آب

هدف: آشنایی با معادله کلوزیوس 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 ۱ (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 ترک کننده 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 تغییری 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 ۱ (ب) نشان داده شده است.



شکل ۱:

(الف) تعادل مایع بخار در یک ظرف سربسته

(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 حجم های مولی مایع و بخار است.

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

۱- حجم مولی مایع در مقایسه با حجم مولی بخار در فشار اشباع آن قابل صرف نظر کردن است.

۲- بخار مانند گاز ایده آل رفتار می کند.

۳- آنتالپی تبخیر مستقل از دماست.

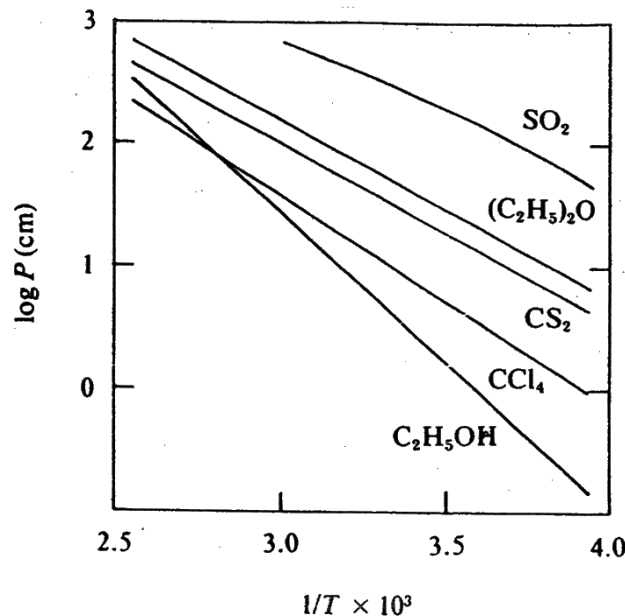
$$\ln p = -\frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{RT} + Constant \quad (2)$$

با اینکه رابطه (۲) منجر به تفسیر بسیار ساده ای از اطلاعات تجربی می شود، مقادیر $\Delta \bar{H}_{vap}$ محاسبه شده از این راه

گاهی تفاوت عمده ای با مقادیری که مستقیماً از کالریمتری بدست آمده دارند.

امکان استخراج مقادیر بهتر با استفاده از معادلات کامل تر وجود دارد.

شکل ۳ تعدادی از منحنی های فشار بخار را نشان می دهد که بر طبق معادله کلایزیوس کلایرون رسم شده است.



شکل (۳): منحنی های 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 می شود. این درجه حرارتی است که در آن اغلب مولکول ها در سرتاسر مایع انرژی آنقدر زیادی کسب کرده اند که بتوانند از نیروهای جاذبه سایر مولکول هایی که مایع را تشکیل می دهند فرار کنند.

این مولکول های فعال حباب هایی حاوی جسم به حالت گازی را تشکیل می دهند که برخلاف جهت فشار اتمسفری فرار می کنند. واضح است که چون فشار اتمسفری در دنیای واقعی تغییر می کند، نقطه جوش نیز تغییر می نماید. لذا نقطه جوش نرمال یک مایع به عنوان درجه حرارتی که فشار بخار آن معادل یک اتمسفر (۷۶۰ تور) است تعریف می شود. یک اتمسفر معمولاً فشار استاندارد است.

نقطه جوش یک مایع را به آسانی می توان از روی داده های مربوط به فشار بخار استنتاج کرد. اگر داده ها به طریق معمول (شکل ۱ ب) رسم شوند، نقطه ای که در آن خط ۱ اتمسفر، منحنی فشار بخار را قطع می کند نقطه جوش جسم است. مثلاً

در شکل ۱ (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 حرارت های 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 (بر حسب واحدهای مناسب) به جای P در عبارت $\text{Log}P$ و حل رابطه برای T بدست آورد. فاکتور حجم در معادله کلاپیرون به صورت زیر است:

$$\bar{V}_v - \bar{V}_l = \bar{V}_v \left(1 - \frac{\bar{V}_l}{\bar{V}_v} \right) = \frac{ZRT(1 - \bar{V}_l/\bar{V}_v)}{P} \quad (۳)$$

که Z فاکتور تراکم پذیری بخار می‌باشد. با قرار دادن طرف راست معادله (۳) در معادله کلاپیرون و تغییر آرایش آن معادله زیر حاصل می‌شود:

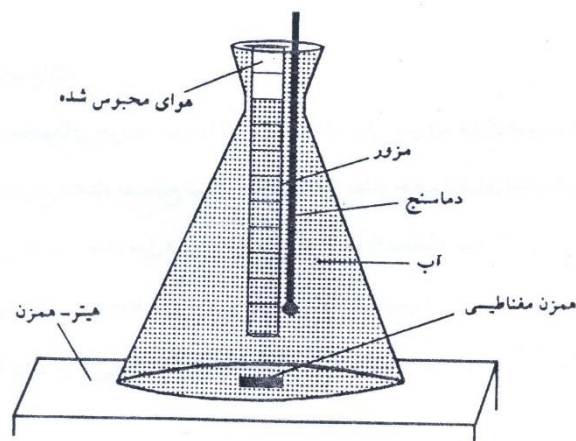
$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \frac{-\Delta \bar{H}_{vap}}{ZR \left(1 - \frac{\bar{V}_l}{\bar{V}_v} \right)} \quad (۴)$$

ویا:

$$\ln p = \frac{-\Delta \bar{H}_{vap}}{ZR \left(1 - \frac{\bar{V}_l}{\bar{V}_v} \right) T} + const \quad (۵)$$

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

وقتی مقادیر PVT یک ماده مورد استفاده را داشته باشیم آنتالپی تبخیر از شیب منحنی $\ln p$ بر حسب $1/T$ با استفاده از معادله ۴ بدست می‌آید. اگر مقادیر PVT موجود نباشند غالباً تخمینی از کمیت های مورد نیاز توسط معادله حالت بدست می‌آید.



شکل (۴) شمای دستگاه مورد استفاده در آزمایش

روش آزمایش:

مقداری از هوا را با وارونه کردن یک استوانه مدرج ۱۰ 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 مول‌های 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 مول‌های هوا در اندازه‌گیری 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 حجم‌های 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 حجم‌های خوانده شده کم می‌شود.

روش آزمایش:

- ۱- در یک استوانه مدرج 10 میلی لیتری تا $\frac{2}{3}$ حجم آن آب مقطر بریزید. دهانه آن را با انگشت ببوشانید و فوراً آن را به همین حالت وارد یک بشر بلند پر از آب نمائید. مقدار هوای محبوس شده در استوانه باید بین $5-4$ میلی لیتر باشد.
- ۲- 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 نمائید.
- ۳- 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.
- ۴- با احتیاط زیاد بشر را در داخل یک طشتک بلوری قرار دهید. در حینی که آب سرد می‌شود، به ازاء هر 5 درجه کاهش دما حجم را مثل بالا می‌خوانید تا وقتی که دما به 50°C برسد. برای زیاده شدن سرعت سرد شدن مقداری یخ در طشتک بریزید.
- ۵- بعد از اینکه دما به 50°C رسید با اضافه کردن یخ در طشتک آن را سریع تا پائین تر از 5°C سرد نمائید. حجم گاز و دمای آب را یادداشت کنید.
- ۶- فشار محیط را بخوانید.

محاسبات:

۱- حجم‌های خوانده شده را با کم کردن 0.2 میلی لیتر (به عنوان ضریب تصحیح) به علت وارونه بودن سطح انحناء تصحیح نمائید. با استفاده از مقدار حجم و دمای اندازه‌گیری شده در مرحله (۵) و فشار محیط، تعداد مول‌های هوای محبوس شده را محاسبه کنید. (با فرض اینکه فشار بخار آب در مقایسه محیط در دمای پائین قابل اغماض است).

۲- برای هر دما فشار جزئی هوا را در مخلوط گاز محاسبه نمائید.

$$P_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}} R \cdot T}{V} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{محیط}} - P_{\text{هوا دما}}$$

(یک ضریب تصحیح کوچک اختیاری که مربوط به تصحیح اثر اختلاف فشار در سطوح مختلف آب است را نیز می‌توان در نظر گرفت).

۴- منحنی $\log P_{\text{H}_2\text{O}}$ را بر حسب $1/T$ رسم نمائید 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 ۳: تعیین ثابت گازها

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

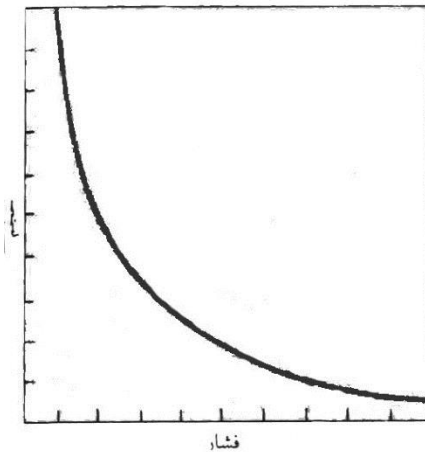
اندازه‌گیری ثابت گازها

رابطه بین فشار و حجم یک گاز در ۱۶۶۲ 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:

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



شکل (۱): 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 (۱) ترسیم شده است. رابطه بین حجم و دمای یک گاز در ۱۷۸۷ توسط ژاک شارل مطالعه شد و نتایج او به طور قابل ملاحظه‌ای توسط شاگردش ژوزف گیلوساک (۱۸۰۲) 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 $\frac{1}{273}$ حجم آن در 0°C افزایش خواهد یافت. نمونه‌ای از یک گاز که در 0°C حجم ۲۷۳ ml دارد به ازای افزایش هر درجه سلسیوس، حجم آن به اندازه $\frac{1}{273}$ از ۲۷۳ ml یا ۱ ml منبسط خواهد شد.

در 1°C ، حجم نمونه برابر با ۲۷۴ ml خواهد بود. در 10°C ، افزایش حجم به ۱۰ ml و حجم به ۲۸۳ ml خواهد رسید. در دمای 273°C ، حجم گاز دو برابر خواهد شد و به ۵۴۶ ml خواهد رسید. این داده‌ها در جدول (۱) 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 ۲۷۴ ml به ۲۸۳ ml می‌رساند. یک مقیاس مطلق دما که دما را بر حسب کلوین اندازه‌گیری کند، به صورتی تعریف می‌شود که حجم با دمای کلوین رابطه مستقیم داشته باشد.

دمای کلوین (با T نمایش داده می‌شود) را با افزودن ۲۷۳ به دمای سلسیوس (با نماد t) می‌توان به دست آورد.

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

رابطه مستقیم بین دمای مطلق و حجم را به آسانی می‌توان از داده‌های جدول (۱) به دست آورد، زیرا حجم گاز چنان انتخاب شده که بیانگر این رابطه باشد. برای مثال، با دو برابر کردن دمای مطلق (۲۷۳ K به ۵۴۶ K)، حجم دو برابر می‌شود (۲۷۳ ml به ۵۴۶ ml).

جدول (۱): تغییر حجم نمونه‌ای از یک گاز در اثر دما

حجم (ml)	دما	
	(°C)	(K)
۲۷۳	۰	۲۷۳
۲۷۴	۱	۲۷۴
۲۸۳	۱۰	۲۸۳
۵۴۶	۲۷۳	۵۴۶

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

$$V \propto T$$

$$V = K'T \quad (۴)$$

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:

$$V = \text{مقدار ثابت} \times \frac{T}{P} \quad (۵)$$

(برای مقدار معین گاز)

جدول (۲): حجم مولی چند گاز

گاز	حجم مولی در °C و ۱/۰۰ atm
He	۲۲/۴۰ L
H ₂	۲۲/۴۳ L
O ₂	۲۲/۳۹ L
CO ₂	۲۲/۲۹ L
NH ₃	۲۲/۰۹ L
گاز ایده‌آل*	۲۲/۴۱ L

* یک گاز ایده‌آل 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:

$$V_m = R \times \frac{T}{P} \quad (۶)$$

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 (۳) آورده شده است.

جدول (۳): ثابت مولی گازها بر حسب واحدهای مختلف

مقدار R	
۰/۰۸۲۰۵۸	L. atm/(K . mol)
۸/۳۱۴۵	J/(K . mol)
۸/۳۱۴۵	kg. m ² / (S ² . K. mol)
۸/۳۱۴۵	Dm ³ . kPa/(K . mol)
۱/۹۸۷۲	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:

$$PV = nRT \quad \text{یا} \quad nVm = \frac{nRT}{P} \quad (۸)$$

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.

$$PV = nRT \quad (۹)$$

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:

۱- با دانستن وزن فرمولی کلروفرم و با فرض رفتار ایده‌آل برای بخار کلروفرم، ثابت گازها (R) و ثابت بولتزمن (k) را محاسبه کنید.

۲- درصد اختلاف و درصد خطای نسبی را در محاسبه R و k گزارش نموده و علت خطا را ذکر کنید.

۳- 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 ۴: 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 (۱) در رابطه (۲) و با در نظر گرفتن این حقیقت که تغییرات γ نسبت به غلظت قابل اغماض است (دلیل این مطلب در رابطه ۵ و ۶ 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 (۳) 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 (۶) به رابطه (۳) 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، ۱ عدد بشر ۵۰۰ و یک عدد بشر ۱۰۰ سی سی، پی پیت، چراغ گاز

روش کار:

حدود یک گرم اسید بنزوئیک را به وسیله ترازو وزن کرده و در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر که تا ۶۰ درجه گرم شده باشد، حل کنید. محلول اشباع را بهم بزیند تا تعادل برقرار گردد. حال ظرف ۲۰۰ میلی لیتری این اسید را داخل یک بشر ۵۰۰ میلی لیتر (حمام) که دارای آب ۶۰ درجه است، قرار دهید. درجه حرارت آب را به تدریج پائین بیاورید و پس از ثابت شدن درجه حرارت، ۱۰ 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 ۵، ۱۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۵۰ برداشته وزن کنید.

در هر سری روی ارلن درجه حرارت و وزن را بنویسید. سپس وزن نمونه های ۱۰ میلی لیتری را تعیین کرده، با سود سوزآور ۰/۱ 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:

- ۱- مولاریته و ملالیته هر یک از نمونه ها را در درجه حرارت های مختلف حساب کنید.
- ۲- 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 نمایید.
- ۳- خطای آزمایش را محاسبه کنید.

نکات ایمنی:

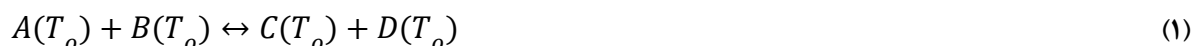
- بنزوئیک اسید خطرناک است. سبب سوختگی پوست، چشم و دستگاه تنفسی می گردد. ممکن است غبار قابل اشتعال درست کند که در هوا تغلیظ یابد. لطفاً در وزن کردن آن دقت کنید.
- در هنگام استفاده از پشم شیشه حتماً از دستکش پلاستیکی استفاده نمایید.

آزمایش ۵: اندازه‌گیری گرمای واکنش های یونی (ترموشیمی)

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

تئوری:

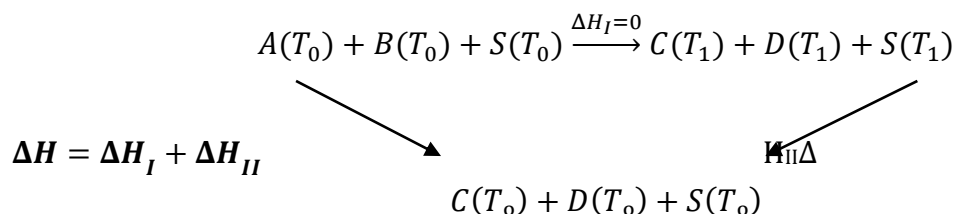
یک واکنش شیمیایی را می‌توان به صورت زیر نوشت:



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 ۱: انجام واکنش به طور آدیاباتیکی در ظرف گرماسنج (*Calorimeter*) که پس از انجام آن دما از T_0 به T_1 می‌رسد.

مرحله ۲: دادن گرما به سیستم (یا گرفتن گرما از آن) در این صورت محصولات مرحله ۱ از دمای T_1 به T_0 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 (۱) 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 آدیاباتیکی 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:

(1)

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

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

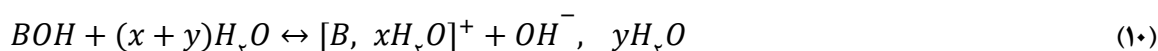
$$\Delta E_{II} = C_v (C + D + S)(T_0 - T_1) \quad (7)$$

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 هر یک 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 ۵).

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

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

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

وسایل و مواد لازم:

گرماسنج، دماسنج، بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری، بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، پیت حباب دار ۲۵ میلی لیتری، محلول سود ۰/۲ نرمال، محلول هیدروکلرید اسید ۰/۱ و ۰/۲ نرمال، محلول اسید استیک ۰/۲ 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 ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر را با استوانه مدرج در داخل گرماسنج تمیز و خشک ریخته و پس از رسیدن به تعادل دمایی آن را t_1 یادداشت کنید. سپس به کمک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری که از آب مقطر پر شده و در یک حمام ۶۰ درجه سانتی گراد t_p به تعادل رسیده است سریعاً آب را به گرماسنج افزوده کاملاً مخلوط کرده و تغییرات دما را در زمان‌های 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 $1 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ در نظر گرفته می‌شود.

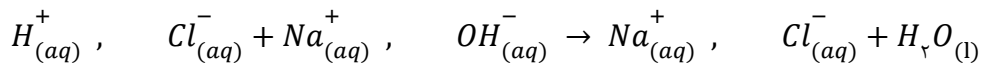
۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر را در گرماسنج ریخته و دمای آن را یادداشت کنید. سپس ۶۰۰ میلی گرم سود جامد را به طور دقیق و سریع توزین کرده و در آب گرماسنج حل کنید و پس از برقراری تعادل دما را یادداشت نمایید. مانند حالت قبل آزمایش را تکرار کنید و به جای آب ۱۵۰ میلی لیتر محلول اسید هیدروکلریک ۰/۱ نرمال انتخاب کنید. در مرحله سوم آزمایش را با ۷۵ میلی لیتر محلول سود ۰/۲ نرمال شروع کرده و پس از برقراری تعادل ۷۵ میلی لیتر محلول اسید هیدروکلریک ۰/۲ نرمال همدماً 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:

- ۱- در موقع حل شدن سود جامد در آب چه واکنش شیمیایی صورت می‌گیرد؟
- ۲- چرا دمای محلول افزایش پیدا می‌کند؟
- ۳- 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.
- ۴- اگر به جای آب، الکل اختیار شود گرمای انحلال سود بیشتر خواهد شد یا کمتر؟

۵- 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.

۶- گرمای خنثی شدن یک مول سود را در مرحله سوم به دست آورید. این مقدار گرمای تشکیل چه جسمی است؟



۷- اگر آنتالپی تشکیل یون H^+ به حالت محلول برابر صفر فرض می‌شود و آنتالپی تشکیل آب از هیدروژن و اکسیژن گازی

شکل $\Delta H = -68. Kcal_{32} \cdot mol^{-1}$ باشد. آنتالپی تشکیل یون OH^- را در محلول رقیق به دست آورید.

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

۹- آنتالپی تفکیک مولی اسید استیک را محاسبه کنید.

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

$$K_{HCN} = 7.8 \times 10^{-10} \quad K_{H_2SO_4} \approx 1000$$

نکات ایمنی:

- اسید استیک سمی، خطرناک و خورنده است. مایع و بخار آن سبب سوختگی شدید بر تمام بافت بدن می‌شود 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 می‌شود. با آب، اسید و دیگر مواد واکنش می‌دهد.

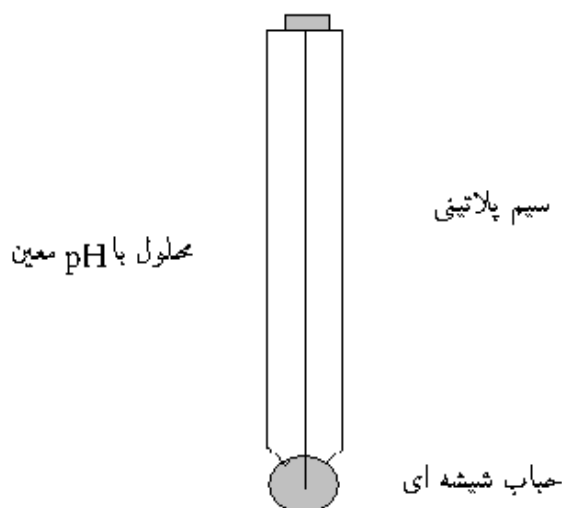
آزمایش ۶: تعیین ثابت هیدرولیز هیدروکلریک آنیلین به وسیله اندازه‌گیری محلول

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

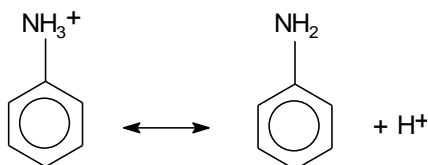
تئوری:

الکتروود شیشه

برای اندازه‌گیری pH از محلول‌ها الکتروود شیشه‌ای استفاده می‌شود. این نوع الکتروود در اثر عوامل خارجی خراب نمی‌شود. این نوع الکتروود برای اندازه‌گیری‌های بین صفر تا ۱۰ مربوط به pH در هر نوع محلول قابل استفاده می‌باشد. اگر دو محلول با غلظت یون هیدروژن مختلف به وسیله جدار نازک شیشه‌ای (به ضخامت ۰/۲ میلی متر) از یکدیگر جدا گردند، جدار شیشه‌ای مثل یک غشاء نیمه تراوا عمل کرده و فقط یون هیدروژن را از خود عبور می‌دهد و در نتیجه در دو طرف غشاء شیشه‌ای اختلاف پتانسیلی ایجاد می‌شود (سل غلظتی). مطابق با شکل زیر الکتروود شیشه‌ای از یک حباب کوچک شیشه‌ای نازک به قطر ۵ میلی متر که جدار آن بسیار نازک (به ضخامت ۰/۲ 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 الکتروود شیشه بسیار زیاد است و در نتیجه، شدت جریان الکتریکی خیلی ضعیف است (حدود 10^{-12} آمپر) به این جهت برای اندازه‌گیری در دستگاه‌های به طور کلی پتانسیومتری که به تقویت کننده‌ی الکترونیک مجهز هستند مورد استفاده قرار می‌گیرند. هیدروکلریک آنیلین در محیط آبی هیدرولیز می‌شود:



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 (۲) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$K_h = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (۳)$$

C مولاریته هیدروکلرید آنیلین است.

pH یک محلول عبارت است از:

$$pH = -\log a_{H^+} \approx -\log[H^+] \quad (۴)$$

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.

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (۵)$$

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

روش کار:

۲۵۰ mL محلول استاندارد یک مولار هیدروکلرید آنیلین تهیه کنید. غلظت این محلول باید دقیقاً مشخص باشد. از رقیق کردن این محلول ۱۰۰ mL از محلول‌های ۰/۱ M، ۰/۰۵ M، ۰/۰۲۵ M و ۰/۰۱ M (از پیت استفاده کنید) تهیه نمایید. ۵۰ mL از هر کدام از محلول‌ها را در چهار بشر تمیز و خشک ۱۰۰ mL 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 $30^\circ C$ ، $35^\circ C$ ، $40^\circ C$ و $45^\circ C$ انجام دهید. اندازه‌گیری pH بهتر است از محلول رقیق شروع شود. در هر بار اندازه‌گیری الکترودها حتماً شسته و خشک گردند.

محاسبات:

- ۱- برای هر محلول در هر درجه حرارت α و K_h را محاسبه کنید.
- ۲- $\ln K_h$ را بر حسب $1/T$ رسم کرده و مقدار ΔH را محاسبه کنید.
- ۳- 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 ۷: بررسی ثابت تفکیک ترمودینامیکی به روش اسپکتروسکوپی جذبی

هدف:

- ۱- آشنایی با طیف سنجی جذبی با استفاده از دستگاه UV-Vis
- ۲- 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 (U، 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:

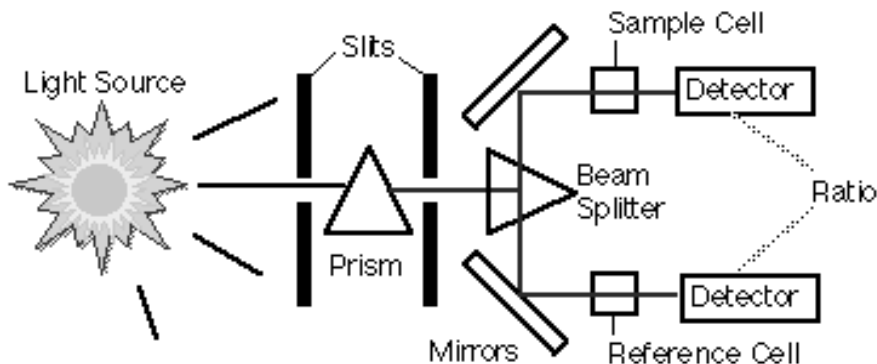
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (10)$$

با مقایسه میزان عبور و جذب داریم:

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

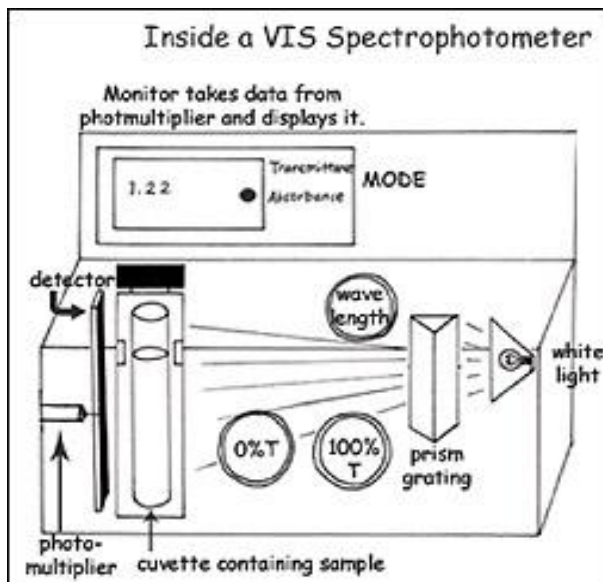
قانون بیر لامبرت اساس اندازه‌گیری غلظت در آزمایشگاه می‌باشد. در یک نمونه مشخص، ϵ ، به جنس مولکول‌ها بستگی داشته و با ثابت بودن l (طول سل) خواهیم داشت:

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

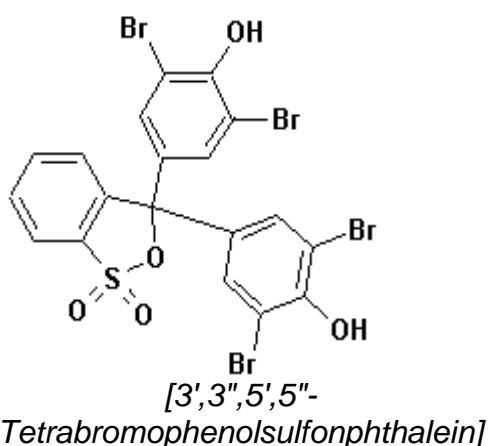


شکل (1)

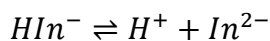
یعنی با اندازه‌گیری مقدار A می‌توان عملاً غلظت را با دقت اندازه‌گیری کرد.
 طیف سنجی مولکولی (طیف الکترونی) کاربردهای وسیعی در زمینه‌های ساختمان مولکولی و غیره دارد.
 در این آزمایش، از این روش، جهت تعیین ثابت تفکیک معرف رنگی برموفنل آبی استفاده می‌شود. در ساختار این معرف دو نوع گروه اسیدی وجود دارد.



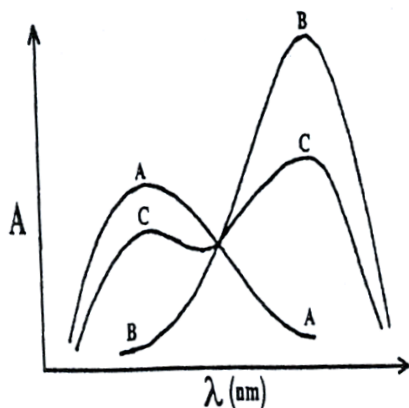
شکل (۲): درون طیف سنج مرئی



شکل (۳): برموفنول آبی



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



شکل (۴): طیف برموفنول آبی

در شکل (۴)، 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:

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

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 دبی هوکل (Deby-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 نمایید.

(در آزمایشگاه مسئول آزمایشگاه طرز کار با دستگاه را به شما نشان خواهد داد).

۰/۰۲ گرم برموفنل آبی را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل نمائید، سپس با استفاده از این محلول، محلول های زیر را تهیه نمائید.

۱ - ۱/۲۰ میلی لیتر از محلول بالا را به یک بالن ژوژه ۲۵ mL دیگر انتقال دهید و آن را با اسیدکلریدریک $0.1 M$ به حجم برسانید.

۲- ۱/۲۰ میلی متر از محلول بالا را به یک بالن ژوژه ۲۵ mL دیگر انتقال دهید و آن را با محلول سود ۰/۱ نرمال به حجم برسانید.

۳- ۱/۲۰ میلی لیتر از محلول بالا را به یک بالن ژوژه ۲۵ mL دیگر انتقال دهید و آن را با محلول بافر پتاسیم هیدروژن فتالات ۰/۰۵ 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 ۲) 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.

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

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

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

۴- 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 ۰/۸۴ و ۰/۵۰ می باشد، مقدار ثابت دیسوسیاسیون ترمودینامیکی K را محاسبه نمائید.

۵- 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 ۸: کشش سطحی مایعات

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

تئوری:

نیروهای جاذبه مولکولی، در فشار بخار مایع و در نقطه جوش مایع تأثیر می‌گذارد. 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 می‌گیرد. دو نوع نیروی جاذبه را در مایعات می‌توان 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 می‌شود. هر چه به سطح آزاد مایع نزدیک تر شویم مقدار نیروی کشش زیادتر می‌شود و در سطح آزاد مایع به ماکزیمم حد خود میل می‌نماید. در حقیقت در اثر این نیروها سطح آزاد مایع مانند لاستیکی که کشیده شده باشد در حال کشش می‌باشد. در حقیقت مولکولی که در درون مایع در نظر گرفته می‌شود، به وسیله قشری از مولکول های مایع احاطه می‌شود که این قشر از مولکول های مایع که روی قشر اول قرار می‌گیرند نسبت به مولکول مرکزی در مقام مقایسه با اولین قشر کمتر جهت یابی شده‌اند و نیروی کمتری به مولکول مرکزی وارد نمایند و باز برآیند صفر است.

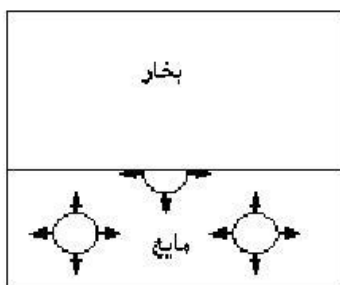
هر چه از مولکول مرکزی دورتر می‌شویم جاذبه الکترواستاتیکی با مولکول مرکزی کمتر می‌شود این جاذبه تا فاصله‌ای نسبت به مولکول مرکزی وجود خواهد داشت (فاصله $R - R$ شعاع کره‌ای که مولکول های درون آن به مولکول مرکز کره نیز وارد می‌نمایند). خارج از این فاصله مولکول ها به مولکول مرکزی نیرو وارد نمی‌کنند. اگر 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 می‌شود. نیروی جهت سطح، زمانی که مولکول در سطح مایع قرار می‌گیرد به حداقل یعنی صفر میل می‌نماید و مولکول در لایه سطحی با نیروی بزرگی بسته به نوع مایع به سمت پایین کشیده می‌شود و روی همین اصل سطح مایع به حداقل میل می‌نماید. تمایل به کم شدن سطح را می‌توان تظاهری از انرژی آزاد دانست زیرا تغییرات خودبخود در درجه حرارت و فشار ثابت به سمت کم شدن انرژی پیش می‌رود.

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

کشش سطحی به ساختمان مولکولی جسم بستگی دارد. کشش سطحی در آب زیاد است که به نظر می‌رسد به علت پیوندهای هیدروژنی قوی در آب می‌باشد. گلیسیرین نیز به علت پیوندهای هیدروژنی کشش سطحی قابل اهمیت است. مولکول های مایع یکدیگر را به وسیله پیوندهای بین مولکولی جذب می‌نمایند و به همین علت است که اجزای مایع بهم پیوسته و توده بزرگ قابل مشاهده‌ای را به وجود می‌آورند 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 حلقه‌ای پلاتینی را بر سطح آب قرار دهیم برای بلند کردن حلقه نیرویی لازم است و هنگام جدا شدن از سطح آب ورقه‌ای از آب همراه حلقه جدا می‌شود که نشان می‌دهد مولکول های 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 (۱) 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.



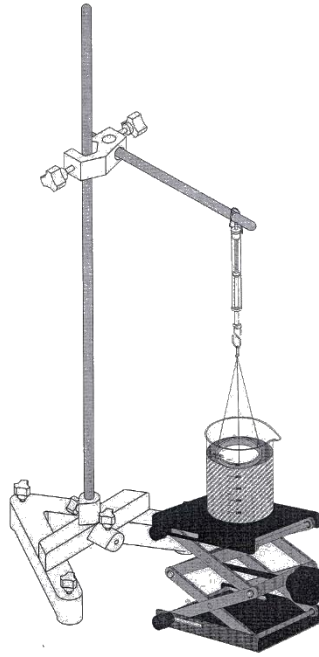
شکل (۱): نیروهای جاذبه بر روی مولکول‌های درون مایع

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. $\gamma^{\alpha\beta}$ 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 (۲) 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 (۲): 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 پایین ترین 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 گرایش 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 t 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 حل شونده که اضافه نمودن آنها سبب کاهش کشش سطحی می‌گردد تمایل دارند مقداری در حوالی سطح تجمع نمایند (غلظت سطحی مثبت). حل شونده‌هایی که اضافه نمودن آنها سبب افزایش کشش سطحی می‌گردد، تمایل دارند کمتر در حوالی سطح تجمع نمایند (غلظت سطحی منفی). مهاجرت حل شونده 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 حل شونده در داخل محلول یکنواخت است (غلظت سطحی برابر صفر باشد). وقتی به تعادل می‌رسیم که تمایل کاهش انرژی آزاد سبب افزایش عدم یکنواختی غلظت حل شونده 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 حل شونده 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 دیفرانسیل گیری از معادله (8) داریم.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)_A = -\left(\frac{N - u \cdot A}{V^2}\right) = \frac{-C}{V}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_V = -\frac{u}{V} \quad (9)$$

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 (۶) و (۹) و (۱۱) خواهیم داشت:

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

این معادله اولین بار به وسیله ویلارد گیسیس به دست آمد و *ایزوترم گیسیس* 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

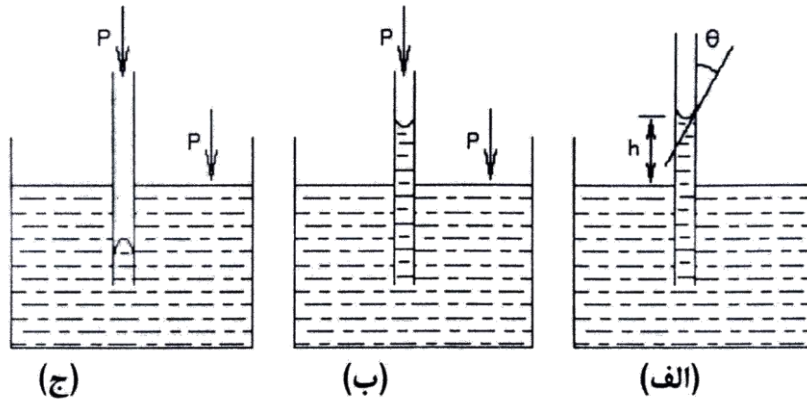
تعیین کشش سطحی با استفاده از لوله های موئین مطابق شکل از برابری نیروها به دست می‌آید. وزن ستون مایع در لوله

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 مقعری 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 $\frac{1}{2}$ 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 (۱۶)، h را ارتفاع سطح مایع تا ته تقعر سطح مایع درون لوله موئین بگیریم رابطه 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.

مایع در تماس با هوا	دما (سانتیگراد)	کشش سطحی بر حسب $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$
بنزن	۲۰	۲۸/۹
تتراکلرید کربن	۲۰	۲۶/۸
گلیسیرین	۲۰	۶۳/۱

جیوه	۲۰	۴۶۵
روغن زیتون	۲۰	۳۲
آب	۲۰	۷۵/۶

تعیین کشش سطحی با لوله ی موئین:

- ۱- ارتفاع h لوله موئین را برای آب خالص در $25^{\circ}C$ تعیین کنید (حداقل ۴ مرتبه بخوانید).
- ۲- قسمت ۱ را برای محلول های ۰.۵٪، ۱.۰٪، ۱.۵٪، ۲.۰٪ و ۲.۵٪ الکل اتیلیک در آب تکرار کنید.
- ۳- قسمت ۱ را برای محلول های ۰.۵٪، ۱.۰٪، ۱.۵٪، ۲.۰٪ و ۲.۵٪ $NaCl$ تکرار کنید.

تذکره:

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

محاسبات:

- ۱- 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 ۱ برای محاسبه ی کشش سطحی محلول های قسمت ۲ و ۳ استفاده کنید.
- ۲- کشش سطحی محلول های الکل اتیلیک و محلول های $NaCl$ را به دست آورید.
- ۳- 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 ۲ 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 سطحی 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 ۰.۵٪، ۱.۰٪، ۱.۵٪، ۲.۰٪ و ۲.۵٪ 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 ۹: بمب کالریمتر

هدف

بدست آوردن ارزش حرارتی سوخت ها

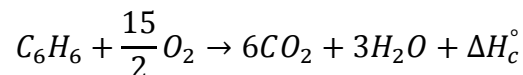
مقدمه :

به دست آوردن ارزش حرارتی یک سوخت از مهم ترین پارامتر های مربوط به سوختها می باشد هر گاه مقداری از سوخت به طور کامل سوزانده شود و حرارت ناشی از آن محاسبه گردد می توان ارزش حرارتی آن را بدست آورد. آنچه که در صنعت به طور معمول در مورد محاسبه ارزش حرارتی یک سوخت به کار می رود استفاده از حرارت ناشی شده از سوخت برای گرم کردن یک مایع و به طور معمول آب خالص است. با محاسبه مقدار افزایش دمای آب می توان حرارت ناشی شده از انفجار سوخت را بدست آورد آنچه که مهم است این است که احتراق می بایست در یک محیط مناسب و با اکسیژن کافی انجام گیرد. در غیر این صورت اعداد و نتایج به دست آمده دارای ارزش نمی باشند. در ضمن در مورد سوخت های جامد می بایست آن ها را به صورت پودر در آورده و بلافاصله وزن نمود زیرا رطوبت هوا به سرعت جذب جامد شده و وزن آن را تغییر می دهد.

نکته مهم دیگر اندازه گیری دقیق سوخت مصرف شده است زیرا هرگونه خطا در اندازه گیری به نتایج آزمایش به شدت لطمه وارد می کند.

تئوری آزمایش

واکنش سوختن بنزین مایع به صورت زیر می باشد:



ΔH_c° آنتالپی استاندارد سوختن بوده و مقدار آن -3268 kJ/mol می باشد. آنتالپی استاندارد سوختن انرژی آزاد شده به ازای یک مول فرآورده را بیان می کند و چون در این واکنش ۹ مول محصول تولید می شود، مقدار این انرژی برای کل محصولات ۹ برابر این مقدار می باشد. یعنی:

$$\Delta H_c^\circ = -29412 \text{ kJ/mol}$$

انرژی آنتالپی (H) همان انرژی درونی است که در یک سیستم با انرژی مدخل یا مخرج یک سیستم جمع شده است.

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV) \quad \Leftrightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta (PV)$$

قانون اول ترمودینامیک در سیستم های بسته به صورت زیر تعریف می شود:

$$U = Q - W\Delta$$

در قانون دوم ترمودینامیک انرژی های کوچک و اتلاف انرژی نیز محاسبه می شود.

$$\Delta U = T\Delta S - W$$

$$H - P\Delta V - V\Delta P = T\Delta S - P\Delta V \quad \Leftrightarrow \Delta H = V\Delta P + T\Delta S\Delta$$

قانون اول بیان می دارد که هر سیستم به اندازه مقدار انرژی ای که می گیرد، می تواند کار انجام دهد. عبارتی مجموع گرما

های گرفته شده برابر است با مجموع کارهای انجام شده ($\Sigma Q = \Sigma W$) توسط سیستم در این قانون هیچ صحبتی از میزان

تلفات انرژی نشده که این نقص قانون اول است که در قانون دوم این نقص جبران شده است.

در روابط بالا Q گرمای آزاد شده است که صرف افزایش دمای آب و بمب می گردد و از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$Q = (m_{\text{water}}c_{\text{water}} + m_{\text{bomb}}c_{\text{bomb}})\Delta T$$

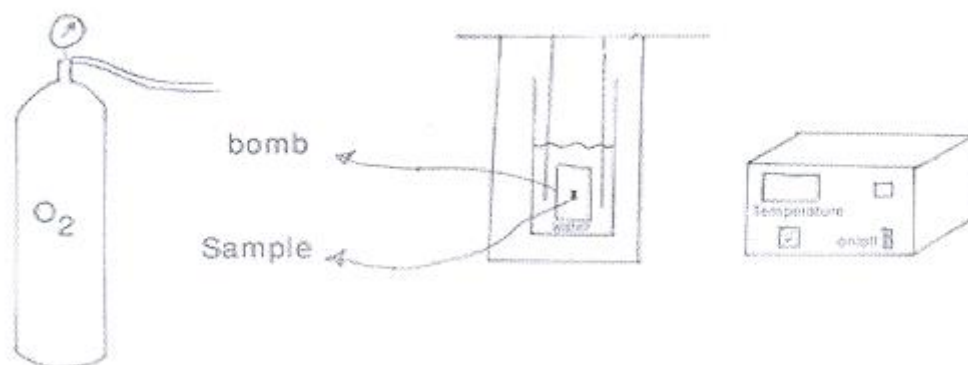
شرح دستگاه :

- پایه دستگاه میز کوچکی است که وسایل روی آن نصب می شوند .
- ۱ - دستگاه دارای سوپاپی برای ورود اکسیژن می باشد .
 - ۲ - قسمت الکتریکی دستگاه شامل مدار می باشد . سیستم جرقه بوسیله سیم اتصال به زیر پایه کالریمتر متصل است . و با فشار دادن دکمه جرقه که روی برد دستگاه قرار دارد احتراق صورت می گیرد .
 - ۳ - یک سنسور دمایی نیز داخل محفظه در آب قرار داده شده که دمای داخل آب را روی برد نشان می دهد .
 - ۴ - یک محفظه که داخل آن آب ریخته می شود .
 - ۵ - بمب که مشخصات آن به صورت زیر است:

جرم: 1.888 kg

حجم: $2.16 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

ظرفیت گرمایی ویژه: 450 J/kg.K



روش انجام آزمایش :

- ۱ - مقدار معینی از سوخت مورد نظر را (2 سی سی) به دقت وزن کنید و در داخل بوتله قرار دهید . دقت کنید کالریمتر کاملاً به صورت قائم نگهداشته شود . تا سوخت از بوتله بیرون نریزد .
- ۲ - سیم احتراق را طوری تنظیم کنید که مطمئن شوید جرقه آن با سوخت مورد آزمایش در تماس است سپس اتصال سیم را با میله های احتراق محکم کنید .
- ۳ - اکنون بدنه را روی میز دستگاه در محل مخصوص خود قرار داده و بدنه و پایه را با دست روی هم قرار داده بپیچانید . دقت کنید که مجموعه همواره به صورت قائم نگه داشته شود تا سوخت از بوتله بیرون نریزد .
- ۴ - بمب را به کپسول اکسیژن توسط پیچ و مهره مربوطه متصل کنید و به آرامی شیر اکسیژن را باز کنید . این کار باید خیلی سریع انجام گیرد . زمانی که فشارسنج فشار اکسیژن لازم را نشان داد شیر کپسول را ببندید .
- ۵ - چنانچه فشار اکسیژن بیش از حد لازم شد خیلی آرام شیر تخلیه را باز کنید تا فشار اضافی خارج شود در صورت عدم دقت و باز کردن سریع شیر تخلیه سوخت نمونه بخارج از بوتله ریخته و نتایج آزمایش بی ارزش می گردد .

پس از متعادل شدن فشار اکسیژن سوپاپ خروجی را ابتدا با دست و سپس با آچار کمی محکم کنید تا مانع خروج گاز گردد .

۶- اکنون بمب را از اکسیژن جدا کرده آنرا داخل ظرف مربوطه قرار می دهیم دقت کنید که بمب کاملاً در محل صحیح خود قرار گیرد .

۷- به اندازه ای آب مقطر در ظرف آب محتوی بمب بریزید که بمب در آب غوطه ور شود.

۸- ظرف محتوی بمب را داخل دستگاه قرار دهید.

۹- درب دستگاه را بگذارید .

۱۰- کلید جرعه را فشار دهید.

۱۱- حداقل ۳ دقیقه منتظر بمانید و سپس دمای آب را یادداشت نمایید.

۱۲- توسط کرنومتر به فاصله نیم دقیقه تغییرات دمای آب اطراف بمب را یادداشت کنید.

۱۳- زمانی که دمای آب اطراف بمب طی ۶ مرتبه به فاصله نیم دقیقه ثابت ماند می توان به آزمایش پایان داد.

پس از انجام آزمایش لازم است بمب را شسته و آنرا به دقت خشک کنید .

محاسبات :

$$\left. \begin{array}{l} p_1 = 5 \text{ bar} \\ p_2 = 45 \text{ bar} \end{array} \right\} \longrightarrow \Delta p = 40 \text{ bar} \longrightarrow V \Delta p = 863.94 \text{ J}$$

به اندازه 1.3 liter در محفظه آب می ریزیم. بنابراین جرم آب برابر است با:

$$\left. \begin{array}{l} m_{\text{water}} = 1.3 \times 10^{-3} \times 1000 = 1.3 \text{ kg} \\ c_{\text{water}} = 4181 \text{ J/kg}^\circ\text{k} \\ m_{\text{bomb}} = 1.888 \text{ kg} \\ c_{\text{bomb}} = 450 \text{ J/kg}^\circ\text{k} \\ T_1 = 18.5 \\ T_2 = 22.5 \end{array} \right\} \longrightarrow Q = 25139.6 \text{ J}$$

$$\Delta H = 25139.6 + 863.94 = 26 \text{ kJ}$$

جرم مولی بنزین C_6H_6 به صورت زیر محاسبه می شود:

$$6 \times (12) + 6 \times (1) = 78 \frac{g}{mol}$$

$$\text{جرم بنزین عملی} = 2 \times 10^{-6} \times 719 = 1.438 \text{ g}$$

$$\text{انرژی استاندارد سوختن} = 29412 \times \frac{1.438}{78} = 542.2 \text{ kJ}$$

همانطور که مشاهده می شود انرژی استاندارد سوختن از انرژی آزاد شده بیشتر می باشد که این نشان دهنده درستی جواب هاست چراکه مقداری از این انرژی صرف افزایش دمای دیگر اجزای بمب، هوای داخل بمب و ... شده است.

سئوالات :

- ۱- خطاهای آزمایش چه مواردی می توانند باشد .
- ۲- محصولات احتراق را معرفی کنید .
- ۳- بر روی نتایج محاسبات و شرایط انجام آزمایش بحث کنید .