واحد ماهشهر

آزمایشگاه شیمی فیزیک

مهندس شیمی

گرد آورنده :

مازیار نوعی

آزمایشگاه شیمی فیزیک مهندسی شیمی

آزمایش شماره ۱ : تعیین کمیتهای ترمودینامیکی اسید بنزوئیک 1

آزمایش شماره ۲ : ترمودینامیک پیل‌های الکترو شیمیایی 4

آزمایش شماره ۳ : اندازه‌گیری نسبت C_p به C_v (تعیین مقدار γ) 24

آزمایش شماره ۴ : جذب سطحی 28

آزمایش شماره ۵ : تعیین آنتالپی مولی استاندارد تبخیر آب 39

آزمایش شماره ۶ : تعیین ثابت گازها 43

آزمایش شماره ۷ : تعیین گرمای ویژه گلیسیرین از روی منحنی سرد شدن آن 46

گرد آورنده : مازیار نوعی

آزمایش1 : تعیین کمیت‌های ترمودینامیکی اسیدبنزوئیک

تئوری

در یک محلول فوق اشباع، تعادل اسید بنزوئیک حل شده با جامد خود به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$C_6H_5COOH(s) \leftrightarrow H^+(aq) + C_6H_5COO^-(aq)$$

با فرض آنکه محلول خیلی رقیق باشد، به‌طوری که بتوان غلظت یون‌ها را با فعالیت آن‌ها یکی دانست، ثابت حاصلضرب حلالیت اسیدبنزوئیک از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$K_s = [H^+][C_6H_5COO^-] = S^2$$

که در آن S، قابلیت انحلال اسید بنزوئیک برحسب مولار است.

با تلفیق رابطه:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_s \qquad (1)$$

در معادله معروف ترمودینامیکی:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad (2)$$

خواهیم داشت:

$$-RT \ln K_s = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad (3)$$

و یا:

$$\log K_s = \left(-\frac{\Delta H^\circ}{2/303R}\right)\frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\circ}{2/303R}\right) \qquad (4)$$

طبق این رابطه، مشهور به رابطه وانت هوف، نمودار تغییرات $\log K_s$ برحسب معکوس دمای مطلق، خطی راست با شیب $-\frac{\Delta H^\circ}{2/303R}$ و عرض از مبدأ $\frac{\Delta S^\circ}{2/303R}$ بوده که از روی آن می‌توان مقادیر آنتالپی، آنتروپی و تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد تعادل مورد نظر را به دست آورد.

آزمایش

به یک ارلن به گنجایش ۵۰۰ میلی‌لیتر، مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و حدود ۳ گرم اسیدبنزوئیک بیفزایید. نمونه حاصل را به‌آرامی گرم کرده تا به جوش آید. مدتی آن را به‌حال خود نگه دارید (به حال جوش). آنگاه ارلن را وارد حمام آب ترموستات‌دار با دمای۷۵ درجه سانتیگراد نمایید. پس از مدتی که تعادل گرمایی ایجاد شد، در حالی که ارلن داخل حمام است، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول اشباع را به کمک یک پیپت ژوژه برداشته و آن را توسط یک محلول سود ۰/۱ نرمال در مجاورت معرف فنل فتالئین مورد سنجش قرار دهید. عملیات فوق را در دماهای ۷۰، ۶۵، ۶۰، ۵۵، ۵۰، ۴۵ و ۴۰ درجه سانتیگراد تکرار کنید. به دلیل کمتر بودن قابلیت انحلال اسیدبنزوئیک در دماهای کمتر، بهتر است که حجم بیشتری مثلاً ۲۵ میلی‌لیتر از محلول اشباع شده مورد سنجش قرار گیرد.

چنانچه حمام آب ترموستات‌دار در اختیار ندارید، پس از جوشیدن محلول، یک دماسنج در داخل ارلن گذاشته و آن‌را روی میز آزمایشگاه بگذارید تا به مرور زمان، سرد شود. در طول مدت سرد شدن محلول، مرتب دمای آن را بخوانید. هر وقت دمای محلول به مقادیر اشاره شده در بالا رسید، از آن نمونه برداری کرده و مورد سنجش قرار دهید.

سعی کنید قبل از نمونه برداری، پیپت ژوژه را گرم کنید. این کار مانع از رسوب اسیدبنزوئیک در داخل پیپت ژوژه به‌هنگام نمونه برداری می‌گردد. سعی کنید جامد ته نشین شده در داخل ارلن، وارد پیپت ژوژه نشود. چنانچه در اثر سرد شدن محلول داخل پیپت ژوژه رسوبی ملاحظه شد، باید با اندکی آب مقطر گرم آن‌را خارج نموده تا مورد سنجش قرار گیرد.

محاسبات

الف) قابلیت انحلال (S) و ثابت حاصلضرب انحلالی (K_s) اسیدبنزوئیک را در دماهای مختلف محاسبه و در جدول (۱) وارد نمایید.

ب) نمودار تغییرات $\log K_s$ را بر حسب $\frac{1}{T}$ رسم کرده و از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار حاصل، توابع ترمودینامیکی استاندارد مولی تشکیل فرآیند انحلال اسید بنزوئیک در آب را به‌دست آورید.

ج) چه عواملی موجب خطا در این آزمایش می‌گردد.

جدول ۱

شماره تجربه	دما °C	$\frac{1}{T}$	حجم اسید بنزوئیک	حجم سود	نرمالیته سود	نرمالیته اسید بنزوئیک	S	K_s	$\log K_s$
۱	۷۵								
۲	۷۰								
۳	۶۵								
۴	۶۰								
۵	۵۵								
۶	۵۰								
۷	۴۵								
۸	۴۰								

آزمایش ۲: ترمودینامیک پیل‌های الکتروشیمیایی

رابطه بین تغییرات شیمیایی و انرژی الکتریکی از نظر تئوری و عملی اهمیت بسزایی داشته و در الکتروشیمی مورد بحث قرار می‌گیرد. در این حالت می‌توان با استفاده از انرژی الکتریکی سبب تغییرات شیمیایی و یا با استفاده از واکنش شیمیایی سبب تولید انرژی الکتریکی شد.

هدایت الکترولیتی که درآن بار الکتریکی توسط یونها (نه الکترون‌ها) حمل می‌شود، تنها در صورتی امکان پذیر است که یون‌های الکترولیت بتوانند آزادانه حرکت کنند. از این رو هدایت الکترولیتی فقط در نمک‌های مذاب و محلول الکترولیت‌ها دیده می‌شود. به‌علاوه لازمه بوجود آمدن مداوم الکتریسیته در درون هدایت کننده الکتریکی این است که حرکت یون‌ها با تغییر وتبدیل شیمیایی همراه باشند.

در این بحث دو نوع پیل الکترولیتی و ولتایی (گالوانیک) وجود دارند.

پیلهای الکترولیتی

در این نوع سل‌ها با برقراری جریان الکتریکی تغییرات شیمیایی صورت می‌گیرد، این عمل را الکترولیز می‌نامند.

پیل‌های ولتایی (گالوانیک)

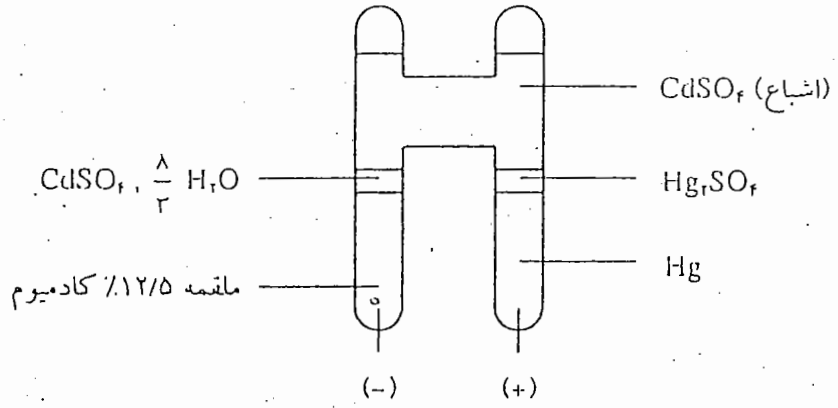
در این نوع پیل‌ها با استفاده از واکنش شیمیایی، انرژی الکتریکی تولید می‌شود؛ در نتیجه می‌توان از آن‌ها به عنوان منبع انرژی الکتریکی استفاده کرد. این نامگذاری به نام الکساندر ولتا (۱۸۰۰ میلادی) و لوئیجی گالوانی (۱۷۸۰ میلادی) صورت گرفته است.

در این آزمایش پیل‌های ولتایی مورد بررسی قرار می‌گیرند.

تئوری

نیروی الکتروموتوری (EMF)[1]

نیروی الکتروموتوری یک پیل معرف انرژی است که به وسیله آن‌ها الکترون‌ها در مدار پیل حرکت می‌کنند و همچنین نشان‌دهندهٔ انرژی واکنش اکسیداسیون و احیای پیل است. نیروی الکتروموتوری یک پیل به طریق برگشت‌پذیر[2] اندازه‌گیری می‌شود. برگشت پذیر بودن یعنی در هر لحظه به وسیله یک EMF مساوی در جهت مخالف EMF پیل در مدار، جهت فعل و انفعال عوض شود. باید توجه داشت که شدت جریان حاصل از پیل زیاد نباشد، زیرا در صورت زیاد بودن این شدت جریان، ولتاژ اندازه‌گیری شده (E) به مقدار IR کمتر از مقدار EMF پیل خواهد بود که I برابر با شدت جریان و R مقاومت داخلی پیل است. معمول EMF یک پیل را با مقایسه با EMF یک پیل مشخص که پیل استاندارد می‌نامند، اندازه‌گیری می‌کنند. این پیل‌ها، نیروی الکتروموتوری ثابتی دارند و معمول‌ترین آن‌ها پیل وتستون است (شکل ۱).



$$Cd\,(Hg)\,|\,CdSO_4 , \frac{8}{3} H_2O\,|\,CdSO_4\,(\text{اشباع})\,|\,Hg_2SO_4\,|\,Hg$$

شکل ۱: شمای پیل وتستون

فعل و انفعال پیل وتستون به صورت زیر است:

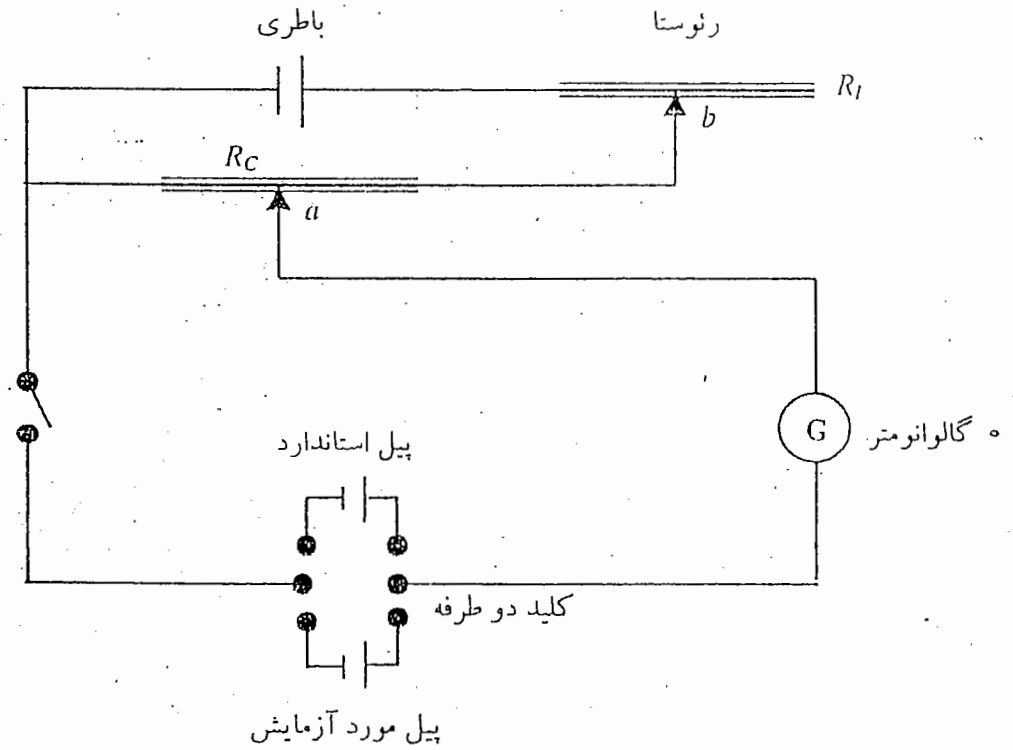
1. Electro Motive Force
2. Reversible

$$Cd(s) + Hg_2SO_4 + \frac{8}{3}H_2O(l) \rightarrow CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(s) + 2Hg(l)$$

ولتاژ این پیل در ۲۰ درجه سلسیوس برابر ۱٫۰۱۸۵۹ ولت است و ضریب حرارتی آن برابر ۰٫۰۰۰۰٤ − ولت به ازای افزایش یک درجه سلسیوس است.

پتانسیومتری

نیروی الکتروموتوری یک پیل را به وسیله دستگاه پتانسیومتر اندازه‌گیری می‌کنند. به این ترتیب که پتانسیل پیل را به‌وسیله پتانسیل حاصل از پتانسیومتر خنثی می‌کنند و چون اندازه گیری پتانسیل پتانسیومتر عمل ساده‌ای است، پتانسیل حاصل از پیل به سادگی معلوم خواهد شد. شمای ساده یک پتانسیو متر در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲: شمای ساده یک دستگاه پتانسیومتر

در این دستگاه دو مقاومت متغیر یکی R_l و دیگری R_C وجود دارد که در هر واحد طول دارای مقاومت مساوی است. مقاومت R_C در مدار متناسب با طولی از آن است که در مدار قرار می‌گیرد. برای اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری یک پیل، باید مراحل زیر را انجام داد:

الف) استاندارد کردن پتانسیومتر: برای این کار باید با کلید دوطرفه پیل استاندارد را در مدار پتانسیومتر قرار داده و شاخص a را در روی نقطه‌ای از مقاومت R_C که مقاومت آن متناسب با ولتاژ پیل استاندارد است، قرار دهیم. سپس شاخص b را روی مقاومت متغیر R_l آنقدر حرکت دهیم تا گالوانومتر عبور جریانی را نشان ندهد، در این صورت دستگاه استاندارد شده است. یعنی موقعیت شاخص b روی متغیر R_l در محلی قرار گرفته است که در صورت صفر نشان دادن گالوانومتر، موقعیت شاخص a روی مقاومت R_C ولتاژ پیل قرار داده شده در مدار را تعیین می‌کند.

ب) اندازه گیری نیروی الکتروموتوری: پس از استاندارد کردن دستگاه، به وسیلهٔ کلید دو طرفه پیل مجهول را درمدار پتانسیومتر قرار داده و این بار شاخص b را ثابت نگه داشته و ثابت a را آنقدر حرکت می‌دهیم تا گالوانومتر عبور جریانی را نشان ندهد. عددی که شاخص a روی مقاومت R_C نشان می‌دهد نیروی الکتروموتوری پیل مجهول است.

بوسیله پتانسیومتر علاوه بر اندازه گیری EMF پیل مجهول، پلاریته آن (قطب‌های مثبت و منفی) نیز مشخص می‌گردد. زیرا اگر قطب‌های پیل مجهول به طور اشتباهی متصل شده باشد EMF آن با ولتاژ باطری به طور سری خواهد بود و گالوانومتر هرگز صفر را نشان نخواهد داد.

پیل‌های الکتروشیمی

فعل و انفعال یک پیل موقعی شروع خواهد شد که پیل را به یک مدار خارجی وصل کنیم، به‌طوری‌که شدت جریانی از پیل عبور کند. در این‌صورت الکترون‌ها در مدار خارجی پیل از قطب منفی به طرف قطب

مثبت می‌روند و برای اینکه جریان ادامه پیدا کند باید در قطب منفی واکنش اکسیداسیون جهت تولید الکترون صورت گیرد و همچنین در قطب مثبت واکنش احیا جهت مصرف الکترون صورت گیرد.

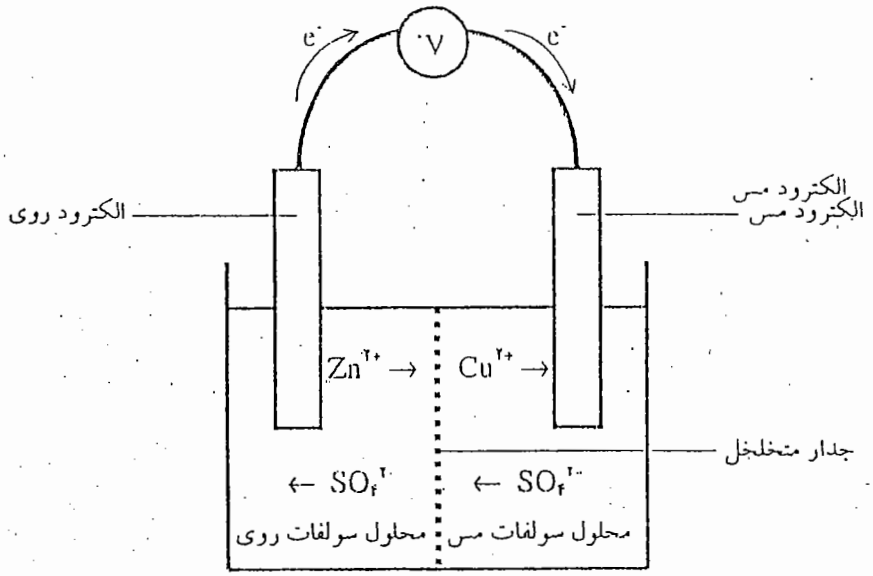
به عنوان مثال پیل دانیل را در نظر می‌گیریم شکل (۳). واکنش بین روی فلزی و یون‌های مس دو ظرفیتی در محلول، نمونه ای از تغییر خودبخودی است که درآن الکترونها منتقل می‌شوند.

فعل وانفعالات کلی : $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

این واکنش را می‌توان مجموعاً شامل دو نیمه واکنش زیر دانست:

در قطب منفی: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e$

در قطب مثبت: $2e + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Cu(s)$



شکل ۳: شمای پیل دانیل

در پیل ولتایی دانیل این دو نیم واکنش در دو الکترود مختلف انجام می‌گیرد به طوری که مبادله الکترون به جای اینکه به طور مستقیم بین یون مس و روی انجام گیرد از طریق مدار الکتریکی خارجی که دو الکترود را به هم متصل می‌کند، صورت می‌گیرد. این واکنش جهت تولید جریان الکتریسیته بکار می‌رود. جدار متخلخل از اختلاط مکانیکی دو محلول جلوگیری می‌کند. ولی یون‌ها می‌توانند تحت تاثیر نیروی الکتریکی از این دیواره

عبور کنند. الکترون از الکترود روی به سمت مس جریان یافته، فلز روی اکسیده شده (الکترود آند) و الکترون‌هایی که از سمت الکترود روی به سمت الکترود مس می‌روند سبب احیای یونهای مس گردیده، فلز مس روی الکترود آن رسوب می‌کند (الکترود مس کاتد می‌باشد). آند که در آن عمل اکسیداسیون صورت می‌گیرد قطب منفی بوده (بر خلاف پیل‌های الکترولیتیک که آند در آنها قطب مثبت است) و کاتد که در آن عمل احیا صورت می‌گیرد قطب مثبت است (بر خلاف پیل‌های الکترولیتیک که در آن‌ها کاتد قطب منفی است). با در نظر گرفتن اینکه محلول باید از لحاظ الکتریکی خنثی باشد (یعنی تعداد آنیونها و کاتیونها با هم برابر باشند) همزمان با حرکت Zn^{2+} به سمت کاتد، یونهای SO_4^{2-} نیز به سمت آند حرکت می‌کنند تا اثر ناشی از ازدیاد غلظت Zn^{2+} و کاهش Cu^{2+} را جبران کنند. پیل دانیل را به صورت زیر نشان می‌دهند.

$$Zn \mid Zn^{2+}(1M) \vdots Cu^{2+}(1M) \mid Cu$$

خط چین جدار متخلخل را نشان می‌دهد. همچنین خطوط پر فازهای مختلف را از یکدیگر جدا می‌کند.

بستگی انرژی الکتریکی حاصل از پیل به علامت نیروی الکتروموتوری

به طور کلی می‌دانیم که تغییرات انرژی آزاد یک سیستم از رابطهٔ (۱) به دست می‌آید.

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \qquad (1)$$

با قرار دادن $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ در رابطهٔ (۱) خواهیم داشت:

$$\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) \qquad (2)$$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T \qquad (3)$$

هرگاه تغییر در سیستم در دما و فشار ثابت انجام گیرد رابطه (۳) به صورت زیر در خواهد آمد.

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \qquad (4)$$

در صورتیکه به جای ΔU مطابق قانون اول ترمودینامیک $q + w$ قرار دهیم، داریم:

$$\Delta G = q + w + P\Delta V - T\Delta S \qquad (5)$$

هرگاه این تغییر به صورت برگشت‌پذیر صورت گرفته باشد و حرارت گرفته شده q در دمای ثابت T مبادله شده باشد، خواهیم داشت:

$$W = W_{rev} \quad \text{و} \quad q = T\Delta S \qquad (۶)$$

چون کار حاصل از سیستم در تغییر برگشت‌پذیر ماکزیمم است:

$$W = W_{rev} = W_{max} \qquad (۷)$$

بنابراین رابطه (۵) به صورت زیر در می‌آید:

$$-\Delta G = -W_{max} - P\Delta V \qquad (۸)$$

یعنی اگر تغییر و تبدیلی در دما و فشار ثابت به صورت برگشت‌پذیر انجام شود، کاهش انرژی آزاد مساوی است با کار ماکزیمم حاصل توسط سیستم منهای تغییرات حجم و فشاری که در برابر فشار خارج انجام گرفته است. مقدار $W_{max} - P\Delta V$ مقدار خالص کار قابل استفاده‌ای است که در اختیار می‌باشد.

در این سیستم چون کار قابل استفاده (صرف نظر از کار حاصل از تغییرات حجم) کار الکتریکی یعنی انرژی الکتریکی سیستم می‌باشد. بنابراین با استفاده از رابطهٔ (۸) خواهیم داشت:

$$-\Delta G = \text{کارالکتریکی} \qquad (۹)$$

مقدار انرژی الکتریکی بر حسب ژول که توسط یک پیل تولید می‌شود برابر با حاصل ضرب مقدار الکتریسیته تولید شده بر حسب کولمب در EMF پیل بر حسب ولت می‌باشد.

$$\text{مقدار انرژی الکتریکی} = nFE \qquad (۱۰)$$

که در آن n تعداد فاراد الکتریسیته (ظرفیت) و E عبارت است از نیروی الکتروموتوری بر حسب ولت و F عدد فاراده بر حسب واحد مناسب خواهد بود.

از ترکیب دو رابطهٔ (۹) و (۱۰) خواهیم داشت:

$$-\Delta G = nFE \qquad (۱۱)$$

اگر F را بر حسب کولمب ۹۶۵۰۰ در نظر بگیریم ΔG بر حسب ژول و اگر F را برابر با $\frac{۹۶۵۰۰}{۴,۱۸۴}$ (کالری بر ولت) در نظر بگیریم ΔG بر حسب کالری به‌دست می‌آید.

برای هر واکنش خودبخودی ΔG منفی است و بنابراین فقط وقتی E مثبت باشد واکنش پیل خودبخود صورت می‌گیرد و پیل می‌تواند به عنوان منبع انرژی الکتریکی به کار رود.

علائم قراردادی برای نیروی الکتروموتوری

مطابق قراردادی که به وسیله International Sing Convention در سال ۱۹۵۳ در نظر گرفته شده است، پیل را به وسیله یک دیاگرام نشان می‌دهند که الکترود سمت راست، قطب مثبت (کاتد) و الکترود سمت چپ، قطب منفی (آند) می‌باشد و EMF پیل عبارت است: از پتانسیل الکترود سمت راست دیاگرام نسبت به الکترود سمت چپ، یعنی EMF پیل از تفاضل پتانسیل دو الکترود به‌دست می‌آید. مثلا اگر EMF یک پیل دانیل یک ولت باشد، یعنی الکترود مس یک ولت نسبت به الکترود روی مثبت است (الکترود مس قطب مثبت و الکترود روی قطب منفی است).

$$Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu$$

علامت" || "برای نشان دادن پل نمکی و حذف پتانسیل اتصال مایع است.

- به طور کلی EMF پیل‌های الکتروشیمیایی از رابطهٔ زیر به دست می‌آید:

$$E_{cell} = E_{\text{راست}} - E_{\text{چپ}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}} \qquad (۱۲)$$

طبقه‌بندی پتانسیل الکترودها نسبت به الکترود هیدروژن

پتانسیل یک الکترود تنها را نمی‌توان اندازه گرفت و برای برقراری تماس الکتریکی با الکترولیت، یک الکترود دیگر لازم است و همیشه اختلاف پتانسیل دو الکترود اندازه گیری می‌شود. بنابراین هیچگاه نمی‌توان عدد مطلقی را برای پتانسیل یک الکترود به دست آورد و مقیاس نسبی با مقایسه پتانسیل هر الکترود با یک

الکترود استاندارد (مرجع) در نظر گرفته شده است. تمام نیمه پیل ها را نسبت به این الکترود استاندارد (مرجع) بیان می کنند.

الکترود استاندارد (مرجع) عبارت است از الکترود استاندارد هیدروژن که پتانسیل آن را در تمام درجات حرارت برابر با صفر در نظر گرفته‌اند. این الکترود تشکیل شده است از گاز هیدروژن تحت فشار یک اتمسفر در مجاورت با یک الکترود پلاتین (که سطح آن با پلاتین سیاه پوشیده شده) که در محلول اسید کلریدریک با فعالیت یون H^+ واحد فرو برده شده است.

$$Pt \mid H_2 (P = 1\ atm) \mid H^+ (a = 1)$$

پتانسیل الکترودهای مختلف نسبت به این الکترود سنجیده می‌شود و علامت آن بستگی به این دارد که الکترود هیدروژن قطب مثبت را به وجود آورد یا اینکه قطب منفی باشد. مثلا هرگاه الکترود استاندارد هیدروژن و الکترود استاندارد Cu^{2+}/Cu را به هم متصل کنیم، EMF اندازه گیری شده ۰٫۳٤ ولت خواهد بود. چون الکترود مس نسبت به هیدروژن قطب مثبت را تشکیل می‌دهد. هرگاه همین عمل را با الکترود استاندارد Zn^{2+}/Zn انجام دهیم، EMF اندازه گیری شده برای این سل ۰٫۷٦ ولت خواهد بود و چون الکترود Zn^{2+}/Zn الکترود منفی پیل است، مقدار پتانسیل آنرا منفی در نظر می‌گیریم ($E^\circ (Zn^{2+}/Zn) = ۰٫۷۶$). علامت منفی برای پتانسیل الکترود Zn^{2+}/Zn به این معنی است که قابلیت پذیرش الکترون توسط یونهای Zn^{2+} کمتر از قابلیت پذیرش الکترون توسط یونهای H^+ است (درمورد Cu^{2+} عکس این مطلب است).

پتانسیل استاندارد یک الکترود بنا به تعریف، پتانسیل آن الکترود است هرگاه الکترود را در محلولی از یون فلز الکترود با اکتیویته واحد فرو برده و درجه حرارت محلول ۲۵°C باشد. پتانسیل استاندارد الکترودها نسبت به الکترود استاندارد الکترود هیدروژن اندازه گیری شده و در جدولی ثبت شده است. این جداول در کتب مختلف در دسترس می‌باشد. پتانسیل الکترودی را می‌توان به عنوان پتانسیل اکسیداسیون و یا پتانسیل احیا بکار برد. امروزه (از سال ۱۹۵۳ به بعد) پتانسیل الکترودی را در جداول به صورت احیا در نظر می‌گیرند، اما قبل از

سال ۱۹۵۳ به صورت اکسیداسیون در نظر می‌گرفتند. بایستی دقت نمود، به عنوان مثال پتانسیل‌های اکسیداسیون و احیا برای نیم پیل Cu^{2+}/Cu عبارت است از:

$$2e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu \qquad E^\circ = +0{,}34\ V \qquad \text{(احیا)}$$

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = -0{,}34\ V \qquad \text{(اکسیداسیون)}$$

و پتانسیلهای اکسیداسیون و احیا برای نیم پیل Zn^{2+}/Zn به صورت زیر است:

$$2e^- + Zn^{2+} \rightarrow Zn \qquad E^\circ = -0{,}76\ V$$

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ = +0{,}76\ V$$

در پیل استاندارد دانیل، روی اکسیده شده و یونهای مس احیا می‌شوند. بنابراین می‌توان EMF چنین پیلی را از تفاضل دو پتانسیل الکترودی احیای مس و روی و یا افزایش پتانسیل اکسیداسیون نیمه سل Zn^{2+}/Zn به پتانسیل احیای نیمه سل Cu^{2+}/Cu به‌دست آورد.

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{Cu} - E^\circ_{Zn} = 0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}1\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{Cu} + E^\circ_{Zn}(ox) = 0{,}34 + 0{,}76 = 1{,}1\ V$$

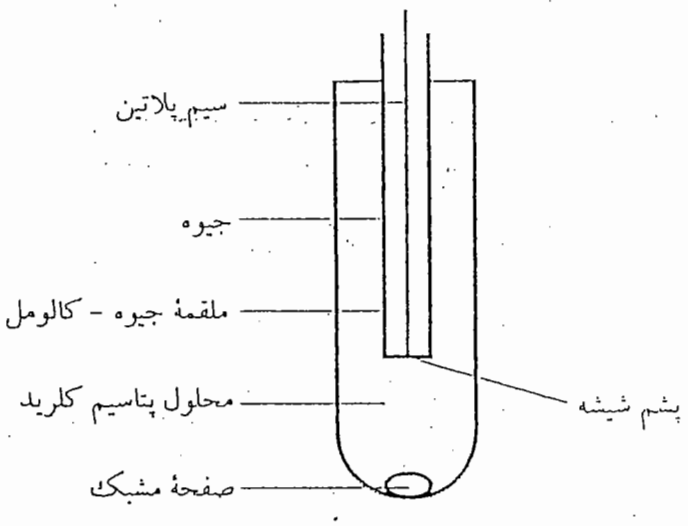
که معمولا از طریق اول برای اندازه‌گیری EMF پیل استفاده می‌شود.

به علت اشکالاتی که در به کار بردن الکترود هیدروژن موجود می‌باشد، معمولا از الکترودهای مرجع دیگری استفاده می‌شود. این الکترودها، الکترودهایی هستند که پتانسیل آن‌ها قبلا نسبت به پتانسیل استاندارد هیدروژن تعیین گردیده است. متداول‌ترین این الکترودها، الکترود کالومل است که از جیوه و کلرید جیوه تشکیل شده است شکل (۴).

$$2Hg(l) + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$$

پتانسیل این الکترود نسبت به پتانسیل استاندارد الکترود هیدروژن در ۲۵°C برابر ۰٫۲۴۴ ولت می‌باشد. همچنین رابطه تغییرات پتانسیل پیل با درجه حرارت به صورت زیر می‌باشد.

$$E^\circ = 0{,}244 - 0{,}0007(t-25) \qquad (13)$$



شکل ۴: شمای الکترود کالومل

رابطهٔ بین پتانسیل و اکتیویته

رابطه بین انرژی آزاد یک مول ترکیب W در حالت استاندارد (G°_{W}) و انرژی آزاد این ترکیب در حالتی که فعالیت آن برابر a_W می‌باشد، به صورت زیر است:

$$G_W = G^{\circ}_W + RT.\ln a_W \qquad (۱۴)$$

در این رابطه R، ثابت گازهای کامل، T، درجهٔ حرارت مطلق و a_W فعالیت ترکیب W است. واکنش الکتروشیمیایی زیر را در یک پیل در نظر می‌گیریم.

$$a\,A + bB + ne^{-}\ (\text{کاتد}) \rightarrow c\,C + d\,D + ne^{-}\ (\text{آند})$$

برای واکنش الکتروشیمیایی فوق رابطهٔ (۱۴) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta G = \Delta G + RT\ln\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \qquad (۱۵)$$

حال اگر رابطهٔ (۱۱) را در رابطهٔ (۱۵) به کار بریم، رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید:

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \qquad (۱۶)$$

رابطه فوق به نام معادلهٔ نرنست[1] معروف است و بستگی پتانسیل را با غلظت برای حالتهای غیر استاندارد نشان می‌دهد. این رابطه در دمای ۲۵°C به صورت رابطهٔ زیر تغییر می‌یابد:

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{۰/۰۵۹۱}{n} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \qquad (۱۷)$$

وقتی که تمام مواد در واکنش فوق دارای فعالیت واحد باشند، در این صورت $E = E^{\circ}$ خواهد بود. معادلهٔ نرنست را می‌توان برای محاسبه پتانسیل الکترود الکترودهایی که در آن‌ها تمام مواد دارای فعالیت واحد نیستند، به کار برد. همچنین می‌توان پتانسیل الکترودهایی که غیر استاندارد هستند نیز محاسبه نمود و از ولتاژ پیل مقدار ΔG برای هر واکنش پیلی قابل محاسبه است. به عنوان مثال پیل زیر را در نظر می‌گیریم:

Pt | حالت احیاء شده $(a = a_{red})$، حالت اکسید شده $(a = a_{red})$ ‖ $H^+ (a = ۱)$ | $Pt, H_2 (P = ۱)$

فعل و انفعال پیل به قرار زیر است:

$$p\,ox + \frac{n}{۲} H_2 \rightarrow q\,red + n\,H^+$$

نیروی الکتروموتوری آن طبق رابطه نرنست برابر است با:

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}^q a_{H^+}^n}{a_{ox}^p P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \qquad (۱۸)$$

در صورتیکه واکنشگرها و محصولات به‌صورت گاز باشند، فشار به جای فعالیت به کار می‌رود و چون به‌عنوان الکترود استاندارد، الکترود هیدروژن را در نظر گرفته‌ایم:

$$a_{H^+} = ۱ \quad , \quad P_{H_2} = ۱$$

بنابراین:

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}^q}{a_{ox}^p} \qquad (۱۹)$$

---

1. Nernst equation

و یا:

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{p}_{ox}}{a^{q}_{red}} \qquad (۲۰)$$

اگر فعل و انفعال پیل به طریق فوق باشد، الکترودی که در آن احیا انجام می‌شود قطب مثبت پیل است و نیروی الکتروموتوری پیل عبارت است از:

$$E_{Cell} = E_{redox} - E^{\circ}_{H_2} = E_{redox} \qquad (۲۱)$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{redox} - E^{\circ}_{H_2} = E^{\circ}_{redox} \qquad (۲۲)$$

بنابراین:

$$E_{redox} = E^{\circ}_{redox} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{p}_{ox}}{a^{q}_{red}} \qquad (۲۳)$$

پتانسیل اتصال مایع

به طور معمول و همیشه در حد فاصل دو الکترولیت مختلف یک اختلاف پتانسیل بوجود می‌آید که ناشی از اختلاف سرعت نفوذ آنیون‌ها و کاتیون‌ها در حد فاصل دو الکترولیت جدا شده بوسیله یک دیوار متخلخل در یک پیل می‌باشد. این اختلاف پتانسیل به پتانسیل اتصال مایع[1] معروف است.

به عنوان مثال یک پیل دانیل را در نظر می‌گیریم که محلول‌های سولفات مس و سولفات روی با یک غشای متخلخل (مثلا از جنس سفال) از هم جدا شده اند، این غشای متخلخل به این منظور به کار می‌رود که جریان الکتریسیته را از محلول عبور دهد ولی به علت کوچکی سوراخ‌های صفحه، یون‌های فلزی نتوانند از آن عبور کنند. با وجود این همیشه مقداری از یونهای مس Cu^{2+} به داخل محلول $ZnSO_4$ نفوذ کرده و همیشه مقداری از یون‌های Zn^{2+} به داخل محلول $CuSO_4$ نفوذ می‌کنند. اگر سرعت نفوذ این دو یون مساوی باشد، مقدار مساوی بار مثبت به دو طرف انتقال پیدا می‌کند و غلظت بار مثبت در دو طرف مساوی خواهند بود. ولی

1. Liquid Junction Potential or Diffusion Potential

معمولا یکی از یون‌ها سریعتر از یون دیگر نفوذ می‌کند (مثلا مس Cu^{2+}) در نتیجه غلظت یون مثبت در سمت محلول سولفات روی بیشتر خواهد شد و به این علت، یک اختلاف پتانسیل به وجود می‌آید. در نتیجه به وجود آمدن این اختلاف پتانسیل یون‌های Cu^{2+} باید از پتانسیل منفی به پتانسیل مثبت‌تری بروند و در نتیجه سرعت نفوذشان کمتر خواهد شد و بر عکس یونهای Zn^{2+} باید از پتانسیل مثبت‌تر به پتانسیل منفی‌تر بروند و در نتیجه سرعت نفوذشان بیشتر خواهد شد تا هنگامی که یک حالت ایستا[1] به دست می‌آید و در این حالت سرعت‌های نفوذ دو یون ثابت می‌شوند.

اختلاف پتانسیلی که در اثر نفوذ یون‌ها از یک غشا متخلخل بین دو الکترولیت مختلف ایجاد می‌شود، پتانسیل اتصال مایع نام دارد. این اختلاف پتانسیل معمولا بیشتر از یک دهم ولت نیست ولی باید آن‌را حذف کرد، زیرا در اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری پیل اشتباه ایجاد می‌کند. معمولا نمی‌توان این پتانسیل‌ها را به طور کامل حذف نمود ولی می‌توان با به کار بردن پل نمکی[2] آن‌ها را کم کرد. پل‌های نمکی از لوله‌هایی به شکل U ساخته می‌شوند که در داخل آنها محلول اشباع KCl یا NH_4NO_3 قرار داده و دو طرف آن به وسیلهٔ کاغذ صافی مسدود شده است. با به کار بردن پل‌های نمکی دو اتصال مایع ایجاد خواهد شد و چون الکترولیت پل نمکی خیلی غلیظتر از الکترولیت پیل است جریان به وسیله الکترولیت پل نمکی حمل می‌شود. دلیل به کار بردن KCl یا NH_4NO_3 به عنوان پل‌های نمکی این است که در هر دوی این نمک‌ها عدد انتقالی[3] هر دو یون (آنیون و کاتیون) خیلی نزدیک به ۰٫۵ است. یعنی هر دو یون مقدار مساوی جریان را انتقال می‌دهند. عدد انتقالی هر یون، جزئی از جریان است که بوسیلهٔ آن یون حمل می‌شود بر کل جریان. مثلاً در محلول $AgNO_3$ عدد انتقالی یون نقره ۰٫۴۷ و عدد انتقالی یون نیترات برابر ۰٫۵۳ است. یعنی اگر ۹۶۵۰۰ کولمب الکتریسته از محلول عبور کند، ۰٫۴۷ مول Ag^+ به طرف کاتد و ۰٫۵۳ مول یون NO_3^- به طرف آند انتقال پیدا می‌کند. در نتیجه بکار

---

1. Steady State
2. Salt Bridge
3. Transport Number

بردن پل نمکی، پتانسیل اتصال مایع تقریبا صفر خواهد شد. معمولاً وقتی پتانسیل اتصال مایع حذف شود پیل را به صورت زیر نمایش می‌دهند.

$$Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu$$

ضریب فعالیت متوسط یونی[1]

در پیل‌های الکتروشیمی غلظت معمولا به صورت مولالیته در نظر گرفته می‌شود زیرا مولالیته مستقل از فشار و درجه حرارت است و اکتیویته یک یون عبارت است از:

$$a_i = \gamma_i m_i \qquad (۲۴)$$

i نشان دهنده یون مورد نظر، a_i فعالیت، m_i مولالیته و γ_i ضریب فعالیت (ضریب اکتیویته) یون i می‌باشد و تاثیر متقابل یونی و همچنین تفکیک ناقص الکترولیت را منظور می‌کند، زیرا مولالیته یک یون با فرض اینکه الکترولیت کاملاً تفکیک می‌شود، محاسبه شده است.

فعالیت متوسط یونی یک الکترولیت که به ν_+ کاتیون و ν_- آنیون تفکیک می‌شود، عبارت است از:

$$a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \qquad (۲۵)$$

که

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \qquad (۲۶)$$

رابطه (۲۳) را در مورد آنیون و کاتیون می‌نویسیم:

$$\begin{aligned} a_+ &= \gamma_+ m_+ \\ a_- &= \gamma_- m_- \end{aligned} \qquad (۲۷)$$

با قرار دادن رابطه (۲۷) در رابطه (۲۵) خواهیم داشت:

$$a_\pm^\nu = (\gamma_+ m_+)^{\nu_+} (\gamma_- m_-)^{\nu_-} \qquad (۲۸)$$

حال فعالیت متوسط را به طریق زیر تعریف می‌کنیم:

---

1. Mean Ionic Activity Coefficient

$$\gamma_{\pm}^{2} = \gamma_{+}^{2} \gamma_{-}^{2} \qquad (۲۹)$$

و نیز مولالیته متوسط یونی $m_{\pm}$ عبارت است از:

$$m_{\pm}^{2} = m_{+}^{2} m_{-}^{2} \qquad (۳۰)$$

در نتیجه قرار دادن روابط (۲۹) و (۳۰) در رابطه (۲۸) خواهیم داشت:

$$a_{\pm}^{2} = (\gamma_{+}^{2} \gamma_{-}^{2})(m_{+}^{2} m_{-}^{2}) \qquad (۳۱)$$

روش

در این آزمایش پتانسیل الکترود روی در محلول‌هایی از سولفات روی و پتانسیل الکترود مس در محلول‌هایی از سولفات مس نسبت به الکترود کالومل اندازه‌گیری می‌شود. به این ترتیب که EMF پیل تشکیل شده از الکترود مس و کالومل داخل الکترولیت سولفات مس و EMF پیل تشکیل شده از الکترود روی و کالومل داخل الکترولیت سولفات روی بوسیله دستگاه پتانسیومتر به طریقی که قبلا ذکر شد، تعیین می‌گردد. البته باید در نظر داشت که الکترود مس نسبت به الکترود کالومل قابلیت پذیرش الکترون بیشتری داشته و قطب مثبت پیل یعنی کاتد می‌باشد. در صورتیکه قابلیت پذیرش الکترون الکترود روی از الکترود کالومل کمتر بوده و قطب منفی پیل یعنی آند را بوجود می‌آورد.

با استفاده از مقدار پتانسیل بدست آمده برای الکترود مس و یا روی می‌توان از طریق معادلهٔ نرنست پتانسیل استاندارد الکترود روی و یا مس را به‌دست آورد. پتانسیل استاندارد یک الکترود، پتانسیل اندازه گیری شده در ۲۵ درجه سانتی گراد در محلولی با اکتیویته واحد از یون فلز همان الکترود است. فعل و انفعال انجام شده در الکترود روی به شرح زیر است:

$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$$

و اگر معادله نرنست را برای الکترود بکار ببریم خواهیم داشت:

$$E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\pm} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln m_{\pm} \gamma_{\pm} \qquad (۳۲)$$

در رابطه (۳۲)، $\gamma_{\pm}$ ضریب فعالیت متوسط یونی سولفات روی و $m_{\pm}$ نیز مولالیته متوسط یونهای SO_4^{2-} و Zn^{2+} می‌باشد. لذا داریم:

$$ZnSO_4 \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$m_{\pm}^2 = m_{Zn^{2+}} m_{SO_4^{2-}} = (m_{Zn^{2+}})^2 \qquad (۳۳)$$

$$m_{\pm} = m_{Zn^{2+}} \qquad (۳۴)$$

بنابراین:

$$E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln m_{Zn^{2+}} \gamma_{\pm} \qquad (۳۵)$$

با اندازه گیری نیروی الکتروموتوری پیلی که از الکترود روی و الکترود کالومل تشکیل شده است، پتانسیل الکترود روی بدست می‌آید. و با در دست داشتن این پتانسیل از رابطهٔ (۳۵) پتانسیل استاندارد الکترود روی محاسبه می‌شود.

در رابطهٔ (۳۵)، E_{Zn}° پتانسیل استاندارد الکترود روی، E_{Zn} پتانسیل الکترود روی در شرایط آزمایش، $\gamma_{\pm}$ ضریب فعالیت متوسط یونی سولفات روی و $m_{Zn^{2+}}$ مولالیته محلول می‌باشد. چون در محلولهای رقیق مولالیته را می‌توان برابر مولاریته دانست، بنابراین در این آزمایش از مولاریته استفاده می‌شود. در مورد الکترود مس نیز فعل و انفعال زیر انجام می‌شود.

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

و معادله نرنست به صورت زیر خواهد بود:

$$E_{Cu} = E_{Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln m_{Cu^{2+}} \gamma_{\pm} \qquad (۳۶)$$

در این رابطه $\gamma_{\pm}$ ضریب فعالیت متوسط یونی محلول سولفات مس است.

آزمایش

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلولهای سولفات روی و سولفات مس M ۰٫۱ را تهیه نمایید. حال با استفاده از هر کدام از محلول های M ۰٫۱، حدود ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰٫۰۱ مولار تهیه نمایید. به این ترتیب که در دو بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری ۱۰ میلی لیتر محلول سولفات روی ۰٫۱ مولار و ۱۰ میلی لیتر محلول سولفات مس ۰٫۱ مولار بوسیله پیپت حبابداری ریخته و با آب مقطر به حجم برسانید. سپس در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری حدود $\frac{۲}{۳}$ حجم آن را محلول سولفات روی M ۰٫۱ ریخته و الکترودهای روی و کالومل را در آن قرار دهید. حال دو الکترود را به پتانسیومتر وصل نموده و EMF پیل حاصل از آن‌را اندازه‌گیری نمایید. اندازه‌گیری را پس از چند دقیقه تکرار کنید که مطمئن شوید سیستم به حال تعادل حرارتی رسیده است.

البته باید توجه داشته باشید که در این پیل الکترود روی قطب منفی و الکترود کالومل قطب مثبت می‌باشد.

آزمایش را برای محلول سولفات روی M ۰٫۰۱ تکرار کنید. همچنین آزمایش را برای پیل متشکل از الکترودهای مس و کانومل در محلولهای ۰٫۱ و ۰٫۰۱ مولار سولفات مس تکرار کنید. برای این پیل الکترود مس قطب مثبت و الکترود کالومل قطب منفی می‌باشد.

توجه: برای تمام قسمت‌های آزمایش اندازه‌گیری باید در دمای محلول ۲۵ درجه سانتی‌گراد صورت گیرد. همچنین الکترودهای مس و روی باید با اسید رقیق تمیز شده، با آب مقطر شستشو داده شوند و قبل از آزمایش خشک گردند. الکترود کالومل را پس از پایان آزمایش با آب مقطر شسته و داخل بشر محتوی آب مقطر قرار دهید.

محاسبات

چون الکترود روی، قطب منفی و کالومل قطب مثبت پیل متشکله از کاتد و آند می‌باشد، بنابراین:

$$E_{cell} = E_{cat} - E_{an} = E_{cal} - E_{Zn} \qquad (۳۷)$$

که در این رابطه E_{cal} پتانسیل الکترود کالومل است و همانطوری که گفته شد از رابطهٔ (۱۳) به‌دست می‌آید.

بجای t در این رابطه ۲۵ درجهٔ سانتی‌گراد را قرار دهید، چون آزمایش در این دما انجام شده است. حال با در دست داشتن E_{cal} از رابطهٔ (۱۳) و E_{cell} که بوسیله پتانسیومتر اندازه‌گیری شده است، پتانسیل الکترود روی را با استفاده از رابطه (۳۷) به‌دست می‌آوریم. سپس مقدار بدست آمده را در رابطه (۳۵) قرار داده، E°_{Zn} یعنی پتانسیل استاندارد الکترود روی را بر حسب ولت به‌دست آورید. مقدار $\gamma_{\pm}$ در جدول (۱) داده شده است.

جدول ۱: مقادیر فعالیت متوسط یونی ($\gamma_{\pm}$) در ۲۵ درجه سانتیگراد برای محلولهای سولفات مس و سولفات روی

	۰٫۰۱ مولار	۰٫۱ مولار
$\gamma_{\pm}(CuSO_4)$	۰٫۴۰۴	۰٫۱۵۸
$\gamma_{\pm}(ZnSO_4)$	۰٫۴۰۰	۰٫۱۶۱

به این ترتیب E°_{Zn} را با استفاده از دو آزمایش (محلول‌های ۰٫۱ و ۰٫۰۱ مولار) بدست آورده و با هم مقایسه کنید.

محاسبه E°_{Cu} هم عینا مانند روش بالا است. فقط چون در پیل مربوطه، الکترود مس قطب مثبت و الکترود کالومل قطب منفی می‌باشد، بنابراین:

$$E_{cell} = E_{Cu} - E_{cal} \qquad (۳۸)$$

در اینجا نیز E°_{Cu} های بدست آمده را با هم مقایسه نمایید. مقدار $\gamma_{\pm}$ در جدول (۱) داده شده است.

مواد و وسایل لازم

۱ـ محلول سولفات روی ۰٫۱ و ۰٫۰۱ مولار

۲ـ محلول سولفات مس ۰٫۱ و ۰٫۰۱ مولار

۳ـ الکترود کالومل ۱ عدد

۴ـ الکترود مس و روی هر کدام ۱ عدد

۵ـ بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ۲ عدد

۶ـ بالن ژوژهٔ ۱۰۰ میلی‌لیتری ۴ عدد

۷ـ دستگاه پتانسیومتر ۱ دستگاه

آزمایش ۳: اندازه‌گیری نسبت C_p به C_v (تعیین مقدار γ)

تئوری

در این روش یک ظرف بزرگ را از گازی که تعیین مقدار γ در آن مورد نظر است، تحت فشاری که فقط به مقدار کمی بالاتر از فشار محیط باشد پر می‌سازند. سپس سیستم را خیلی سریع منبسط می‌سازند. برای این منظور دهانه ظرف را سریعا برداشته و فورا در جای خود می‌گذارند. این عمل باید آن چنان سریع صورت گیرد که بتوان انبساط گاز را آدیاباتیک دانست. اگر شرایط اولیه گاز را P_1، V_1، T_1 بدانیم (دمای محیط $=T_1$) و پس از انبساط آدیاباتیک شرایط حاصل را با P_2، V_2 و T_2 نمایش دهیم، با توجه به شرایط انبساط و تقریب گاز ایده آل $P_1 > P_2$ و $T_1 > T_2$ می‌باشد. سپس گاز را به حال خود باقی گذاشته تا پس از مدتی دمای آن در حجم ثابت به درجه حرارت محیط برسد طبق قانون چارلز - گیلوساک، فشار آن افزایش پیدا خواهد کرد. اگر شرایط جدید را به P_3، V_3 و T_3 نمایش دهیم، $P_2 < P_3$ و $T_3 = T_1$ می‌باشد.

برای تحول اول، که یک انبساط آدیاباتیک است، می‌توان نوشت:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \qquad (1)$$

برای تحول دوم، که گاز در حجم ثابت گرم می‌شود، می‌توان نوشت:

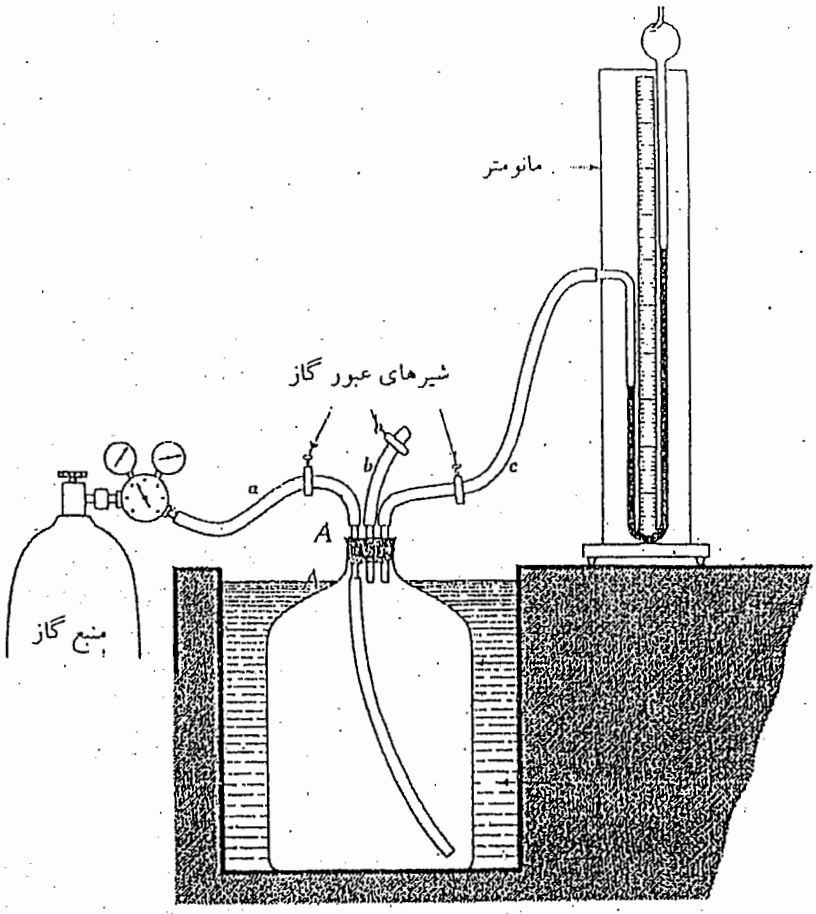
$$\frac{P_2}{P_3} = \frac{T_2}{T_1} \qquad (2)$$

از ادغام دو رابطه (۱) و (۲) یعنی حذف نسبت $\frac{T_2}{T_1}$ خواهیم داشت:

$$\gamma = \frac{\mathrm{Ln}P_1 - \mathrm{Ln}P_2}{\mathrm{Ln}P_1 - \mathrm{Ln}P_3} \qquad (3)$$

آزمایش

در حالی که شیرهای a و b باز می‌باشد (شکل ۱) با سرعت مناسبی گاز مورد نظر را به مدت چند دقیقه از داخل ظرف بزرگ شیشه ای بگذرانید تا مطمئن شوید که در داخل ظرف فقط گاز مورد نظر موجود است. حال سرعت گاز را به حداقل مقدار ممکن برسانید و سپس شیر b را مسدود سازید. حال ارتفاع آب و یا روغن در مانومتر آبی یا روغنی افزایش پیدا می‌کند. دقت کنید که ورود گاز با سرعت بسیار بسیار اندک صورت گیرد. زمانی که اختلاف ارتفاع مایع در دو شاخه مانومتر به حدود ۲۰ سانتی‌متر رسید، در این لحظه شیر a را بسته اختلاف ارتفاع را دقیقا یادداشت نموده (h_1) و سریعا دهانه ظرف بزرگ یعنی A را بلند کرده و دوباره به‌جای



شکل ۱- تجهیزات لازم برای انبساط آدیاباتیک گازها

خود برگردانید، به هنگام اجرای این انبساط آدیاباتیک باید بتوانید اختلاف ارتفاع در دو شاخه مانومتر را هر چه دقیقتر قرائت و یادداشت نمائید (h_2). در صورت امکان درجه حرارت ظرف را در پایان انبساط آدیاباتیک یادداشت نمائید. سرانجام مدتی صبر کنید تا درجه حرارت گاز داخل ظرف به درجه حرارت محیط برسد و اختلاف ارتفاع مایع در دو شاخه مانومتربه مقدار ثابتی برسد (h_3).

توجه :

۱ـ برای اطمینان و کنترل اندازه گیری باید همین روش را در چندین فشار اولیه مختلف دیگر، (جمعا ۵ بار) که متفاوت از آزمایش اول باشد، تکرار نمائید تا بتوانید مقدار γ های محاسبه شده را با یکدیگر مقایسه کنید.

۲ـ هر قدر حجم ظرف انتخابی بزرگتر باشد (حداقل ۲۰ لیتر)، احتمال تحول آدیاباتک بیشتر و لذا نتایج تجربی دقیق تر می‌باشند.

مشاهدات و محاسبات

P فشار محیط است که توسط یک بارومتر به دست می‌آید و P_1 که فشار اولیه گاز داخل ظرف بزرگ شیشه ای می‌باشد، با اندازه گیری h_1 و اطلاع از مقدار P به دست خواهد آمد. h_2 که نشان دهنده فشار گاز پس از انبساط آدیاباتیک می‌باشد باید هر چه سریعتر قرائت شود تا معلوم شود فشار گاز داخل ظرف در لحظه پایان انبساط به چه میزان از فشار محیط P، بیشتر بوده و بالاخره P_3، پس از گرم شدن گاز با تعیین h_3 به‌دست می‌آید. بنابراین اندازه گیری γ منحصر به اندازه گیری اختلاف ارتفاع آب و یا روغن در مانومتر آبی و یا روغنی است که با ظرف حجیم شیشه ای در ارتباط می‌باشد.

محاسبه مقدار γ

نتایج تجربی را به صورت جدول (۱) جمع آوری و مقدار γ را بر وفق رابطه (۳) در مورد هرپنج آزمایش محاسبه نمائید. نظر به اینکه فشار گاز بر حسب اختلاف ارتفاع آب تعیین شده است تبدیل واحد به سانتی متر جیوه باید انجام شود.

جدول ۱

شماره آزمایش	h_1	h_2	h_3	γ
۱				
۲				
۳				
۴				
۵				

بررسی آماری مقادیر بدست آمده برای γ

نظر به اینکه این اندازه‌گیری را پنج بار انجام داده‌اید، مقدار متوسط γ، انحراف معیار و درصد تغییرات را برای نتایج تجربی قابل قبول در سطح اعتماد ۹۰٪ و ۹۵٪ محاسبه کنید.

پرسش و تمرین

۱- رابطه‌ی (۱) را با شروع از قانون اوّل ترمودینامیک اثبات نمایید.

۲- رابطه‌ی (۳) را از ادغام رابطه‌ی (۱) و (۲) به‌دست آورید.

۳- چگونه می‌توان یک انبساط آدیاباتیک انجام داد؟

آزمایش ۴: جذب سطحی

معاملات فروندلیش[1] و لانگموئیر[2] در مورد ایزوترم جذب سطحی

تئوری

جامدات تمایل دارند گازها و اجسام حل شده در محلولها را بر روی سطح خود جذب کنند. هنگامیکه مولکولهای یک فاز بر روی سطح ملکولهای فاز دیگر جذب شوند عمل را جذب سطحی[3] گویند و اگر ملکولهای یک فاز کاملاً در مولکولهای فاز دیگر نفوذ کنند عمل را جذب[4] گویند.

بعنوان مثال اسید اگزالیک توسط زغال جذب سطحی می‌شود در حالیکه اب توسط یک اسفنج جذب می‌شود.

میزان جذب که آنرا به S نشان می‌دهند نماینده مقدار وزن جسم جذب شده[5] در واحد وزن جسم جاذب[6] است. جذب سطحی در حقیقت به علت نوعی نیروهای جذاب مثلاً نیروهای پیوندی موجود در سطح جسم جامد جاذب است که به آن اندازه در داخل جسم بکار نرفته است.

میزان جذب به عوامل زیر بستگی دارد.

۱ـ نوع و طبیعت جسم جامد جاذب

۲ـ نوع و طبیعت مولکولهای جذب شونده

۳ـ در مورد گازها به فشار و در مورد محلولها به غلظت محلول

۴ـ درجه حرارت

---

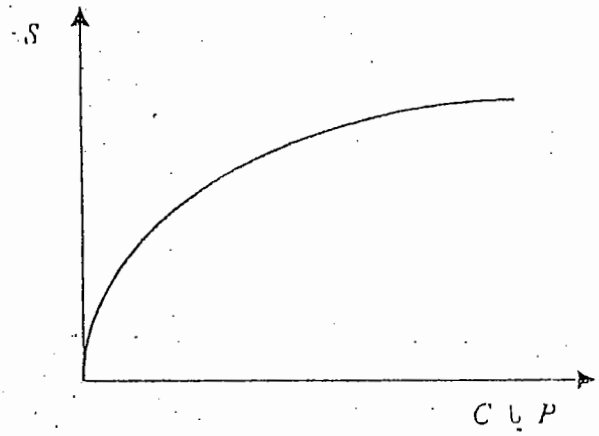
1. Freundlich
2. Langmuir
3. Adsorption
4. Absorption
5. Adsorbate
6. Adsorbent

ایزوترم جذب سطحی، نمودار میزان جذب S (مقدار وزن جذب شده در واحد وزن جاذب) را بر حسب غلظت تعادلی محلول (در مورد مایعات) یا فشار تعادلی (در مورد گازها) ایزوترم جذب سطحی نامند. پس نمایش ریاضی آن در دمای ثابت، به صورت زیر می‌باشد:

$$S = f(P) \qquad T = \text{ثابت} \qquad (۱)$$

$$S = f(C) \qquad T = \text{ثابت} \qquad (۲)$$

در این صورت گراف تقریبی آن در حالت عمومی به‌صورت شکل (۱) است.



شکل ۱: نمایش ایزوترم جذب سطحی

تفسیری از عمل جذب سطحی

هنگامی‌که جسمی جاذب را در یک محیط گازی یا در یک محلول می‌گذاریم، در یک درجه حرارت ثابت میزان جذب بستگی به فشار گاز یا غلظت محلول خواهد داشت. هر قدر که فشار و یا غلظت بیشتر باشد میزان جذب بیشتر است و با کم شدن آن میزان جذب نیز کاهش می‌یابد. با ورود یک جسم جاذب در فاز گازی به‌تدریج از فشار گاز کم می‌گردد و به میزان ملکول‌های جذب شده گاز توسط سطح جامد افزوده می‌شود تا جائیکه حالت تعادلی برقرار می‌شود و فشاری که در این حالت گاز دارا است فشار تعادلی می‌گویند. در مورد یک محلول نیز با ورود جسم جاذب بتدریج غلظت جسم جذب شونده در محلول کاهش یافته و میزان جذب

روی سطح جاذب زیاد می‌شود و باز هم حالت تعادلی برقرار می‌کند و غلظتی که محلول اکنون دارد غلظت تعادلی نامیده می‌شود. در این حالت چنانچه غلظت محلول یا فشار گاز را زیاد کنیم حالت تعادل بهم خورده و به میزان جسم جذب شده افزوده گشته و تعادل جدیدی برقرار می‌شود. به همان گونه ، اگر غلظت محلول یا فشار گاز را کم کنیم جسم جاذب مقداری از جسم جذب شده را از دست داده تا آنکه دوباره حالت تعادل برقرار شود.

انواع جذب

از نظر ماهیت دو نوع جذب شناخته شده است جذب فیزیکی و جذب شیمیایی.

جذب فیزیکی: در جذب فیزیکی که به آن جذب واندروالس نیز می‌گویند، عمل جذب سطحی توسط نیروهای بین مولکولی شبیه به نیروهای میعان گازها با انحراف گازها از حالت ایده‌آل صورت گرفته و این عمل در درجه حرارت نسبتاً پایین انجام می‌گیرد. عمل جذب به صورت چند لایه‌ای ملکولی بوده و حرارت آزاد شده عمل جذب کم می‌باشد. در این حالت عمل جذب کاملاً برگشت‌پذیر است.

جذب شیمیایی: در این جذب که به آن Chemisorption نیز می‌گویند حرارت آزاد شده عمل جذب بسیار دشوار و لذا درجه حرارت محل جذب بیشتر است. این حرارت از نظر تعداد مقدار تقریباً برابر یا قابل مقایسه با حرارت تشکیل یک پیوند شیمیایی است و از این نظر امکان تشکیل ترکیبی بین مولکول‌های جسم جذب شونده و مولکول‌های جسم جاذب به عنوان یا ترکیب سطحی موجود می‌باشد. از آنجایی که این فرض منطقی به نظر می‌رسد، فقط یک لایه یک مولکولی از جسم جذب شونده بر روی سطح مولکول‌های جسم جاذب تشکیل می‌شود. جذب فیزیکی می‌تواند با ازدیاد درجه حرارت به جذب شیمیایی تبدیل شود.

موارد استعمال جذب سطحی

جذب سطحی دارای موارد کاربرد صنعتی و عملی فراوان است. به‌عنوان مثال ماسک‌هایی که برای فرار از مسمومیت توسط گازها استفاده می‌شوند، دارای جاذب‌هایی می‌باشند که ملکول‌های منتشره گازهای سمی را در خود نگاه می‌دارند.

گازهای گرانبها در اثر عبور از ذغال یا سیلیکاژل جذب می‌شوند و سپس می‌توان آنها را با ازدیاد درجه حرارت بازیافت و همچنین مواد رنگی و ناخالصی‌های شکر و یا بسیاری از اجسام آلی را می‌توان با عبور از میان ذغال یا سایر اجسام جاذب بر طرف نمود.

معادلهٔ فروندلیش در مورد جذب سطحی

معادلات مختلفی برای تفسیر ایزوترم جذب سطحی پیشنهاد شده است که یکی از معروفترین و پرکاربردترین آنها ایزوترم فروندلیش است که یک معادلهٔ کاملاً تجربی است و ابتدا در مورد گازها بررسی شد. در اثر تحقیقاتی که بر روی جذب گازها توسط جامدات شده بود، محقق گردید که نمایش تغییرات لگاریتم میزان جذب بر حسب لگاریتم فشار بصورت یک تابع خطی است (شکل (۲)).

$$\log S = n \log P + A \qquad (۳)$$

$n = \log \alpha$ شیب خط و A عرض از مبدأ آن است. چنانچه فرض کنیم:

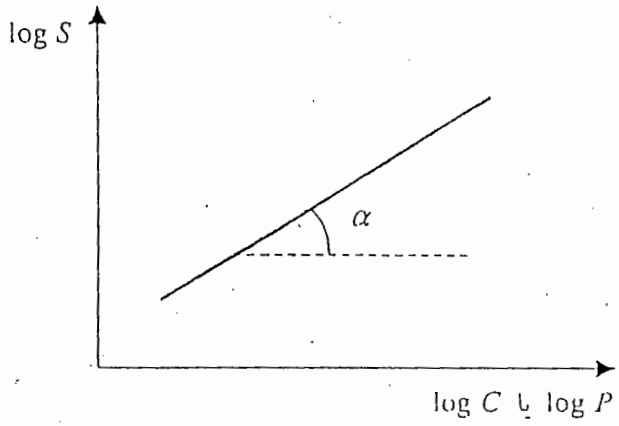
$$A = \log K \qquad (۴)$$

$$\log S = n \log P + \log K = \log KP^n \qquad (۵)$$

نتیجه می‌شود که:

$$S = kp^n \qquad (۶)$$

معادله بالا شکل معروف معادله فروندلیش است که در آن K و n دو عدد ثابت هستند که در مورد جسم جاذب و یک جسم جذب شونده معلوم بستگی به درجه حرارت دارند.



شکل ۲: نمایش خطی معادلهٔ فروندلیش

در مورد جذب سطحی محلولها توسط جامدات، غلظت تعادلی جای فشار را می‌گیرد و لذا معادله به صورت زیر در می‌آید.

$$S = KC_e^n \qquad (۷)$$

و لگاریتم S بر حسب لگاریتم C_e به صورت خطی در می‌آید.

$$\log S = n \log C_e + \log K \qquad (۸)$$

در بسیاری از کتب معادله فروندلیش را به صورت معادلات زیر نیز نمایش می‌دهند.

$$\frac{X}{m} = KC^n \qquad (۹)$$

$$\frac{X}{m} = KC^{\frac{1}{n}} \qquad (۱۰)$$

که در آن X جرم جسم جذب سطحی شده در m گرم جسم جامد جاذب و K و n ثابت هستند. لذا تفاوتی بین معادلهٔ ذکر شده در این جزوه و کتب دیگر نیست.

معادلهٔ لانگمونیر در مورد جذب سطحی

معادله لانگمونیر در مورد جذب سطحی به صورت معادلهٔ زیر نوشته می‌شود.

$$S = \frac{abP}{1+bP} \qquad (۱۱)$$

که در آن a و b دو مقدار ثابت هستند. این معادله با انجام فرضیاتی قابل اثبات می‌باشد و بر خلاف معادلهٔ فروندلیش که معادله کاملاً تجربی می‌باشد، این معادله نیمه تجربی است. این معادله ابتدا در مورد گازها بکار رفت. معادله لانگموئیر از افکار زیر که فرضیه می‌باشند، سرچشمه می‌گیرد.

۱ـ عمل جذب سطحی از نظر ملکولی به صورت یک لایه‌ای است و به عبارت روشن‌تر فقط یک قشر یک ملکولی از ملکول‌های گاز روی سطح جامد جاذب می‌تواند قرار بگیرد و نه بیشتر.

۲ـ همواره کسری مانند θ از سطحی به وسعت ۱ سانتی‌متر مربع از جسم جامد توسط ملکولهای گاز پوشیده شده و کسری به اندازه $1-\theta$ از آن خالی و در اختیار جذب سطحی است.

۳ـ هیچگونه نیروی جاذبه و یا دافعه‌ای بین ملکول‌های جسم جذب شونده وجود ندارد و محل‌های خالی جسم جذب شونده حضور ندارد و محل‌های خالی جسم جاذب دارای تمایل یکسان برای جذب سطحی هستند. و به‌عبارت دیگر شانسی که یک مولکول گاز برای نشستن بروی یک محل آزاد از سطح جسم جامد دارد، بستگی به این ندارد که محل‌های اطراف بوسیله ملکول‌های جسم جذب شونده اشغال و یا آزاد باشد.

۴ـ در سطح جسم جامد همواره دو عمل تبخیر و تراکم همزمان با یکدیگر صورت می‌گیرد و بالاخره حالت تعادل برقرار می‌شود که در آن سرعت تبخیر و سرعت تراکم با هم برابر است.

جهت رسیدن به معادلهٔ فوق سرعت تبخیر متناسب با کسر θ پوشیده از ملکول‌های جسم جذب شده است. $\nu_e \approx \theta$ یا $\nu_e = K_e\theta$ که در آن K_e ضریب تناسب بوده و مفهوم این عبارت سرعت تبخیر از سطحی به اندازه ۱ سانتی‌متر مربع است. سرعت تراکم متناسب با فشار گاز P بوده و از طرف دیگر متناسب با کسر خالی سطح جسم جاذب است لذا: $\nu_c \approx P$ و $\nu_c \approx 1-\theta$ پس $\nu_c \doteq K_c P(1-\theta)$ که در آن K_c ضریب تناسب برای تراکم است. در حالت تعادل سرعت تراکم و تبخیر با هم برابر است لذا $\nu_c = \nu_e$ و بنابراین داریم:

$$K_c P(1-\theta) = K_e\theta \qquad (۱۲)$$

$$\theta = \frac{K_c P}{K_e + K_c P} \qquad (۱۳)$$

$$\theta = \frac{\left(\frac{K_c}{K_r}\right)P}{1+\left(\frac{K_c}{K_r}\right)P} \qquad (۱۴)$$

$\frac{K_c}{K_r}$ را به b نشان می‌دهند و به آن ضریب جذب[1] می‌گویند و معادله به‌صورت زیر در می‌آید.

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \qquad (۱۵)$$

میزان گاز جذب شده در واحد وزن جاذب متناسب با کسر پوشیده توسط ملکولهای گاز است لذا میزان جذب S متناسب با θ است، لذا داریم:

$$S = \frac{abP}{1+bP} \qquad (۱۶)$$

که در آن a ضریب تناسب است. معادلهٔ لانگموئیر به‌طریق زیر نیز بیان می‌شود.

$$\frac{1}{S} = \frac{1+bP}{abP} \qquad (۱۷)$$

و یا:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{ab}\left(\frac{1}{P}\right) + \frac{1}{a} \qquad (۱۸)$$

از معادله بالا مشخص است که در ایزوترم لانگموئیر نمایش تغییرات عکس میزان جذب بر حسب عکس فشار بصورت خطی با ضریب زاویه $\frac{1}{ab}$ و عرض از مبدأ $\frac{1}{a}$ است. شکل (۳) صحت معادله لانگموئیر را تایید می‌کند.

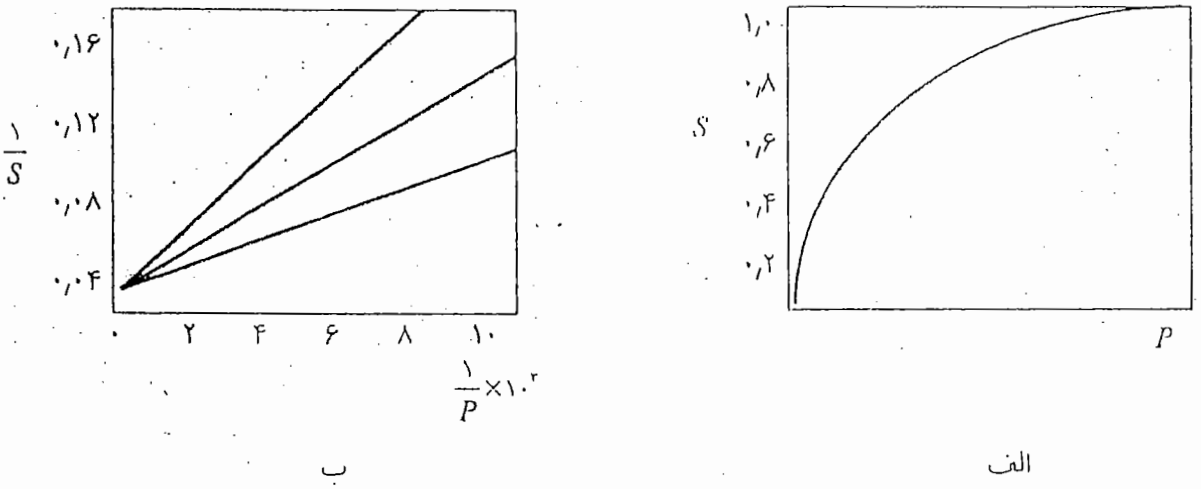
در مورد محلول‌ها C_e غلظت تعادلی جای فشار گاز را می‌گیرد و لذا:

$$S = \frac{abC_e}{1+bC_e} \qquad (۱۹)$$

1. Adsorption Coefficient

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{ab}\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{a} \qquad (۲۰)$$

پس در مورد محلول‌ها نیز گراف عکس میزان جذب بر حسب و عکس غلظت تعادلی بصورت یک خط مستقیم است.



شکل ۳: (الف) ایزوترم لانگموئیر (ب) جذب سطحی گاز مونواکسیدکربن توسط سلیکا که بر طبق فرم خطی معادله لانگ موئیر در سه دمای مختلف رسم شده است [۱].

حجم جذب شده (متناسب با θ) بر حسب سانتی‌متر مکعب در شرایط STP بر گرم و فشار بر حسب میلی‌متر جیوه می‌باشد.

دو قسمت حد معادله ایزوترم لانگموئیر از نظر بررسی جالب هستند. در فشارهای بالا یا در ضرایب جذب زیاد مانند: $bp >> 1$ معادله (۱۶) به صورت زیر در می‌آید:

$$S = \frac{abP}{bP\left(\frac{1}{bP}+1\right)} = \frac{a}{1+\varepsilon} \qquad (۲۱)$$

که $\varepsilon = \frac{1}{bP} << 1$ و $S = a$ پس معلوم می‌شود که میزان جذب ثابت می‌گردد و آن مربوط به قسمت صاف منحنی در نمودار ایزوترم جذب است.

در فشارهای خیلی پایین یا در مورد ضرایب جذب کوچک: $bP << 1$ و معادلهٔ لانگموئیر به‌شکل زیر در می‌آید.

$$S = \frac{abP}{1+\varepsilon} \qquad (۲۲)$$

که $\varepsilon = bP << 1$ و یا $S = abP$ و بنابراین نشان داده می‌شود که در این حالت میزان جذب سطحی متناسب با فشار گاز است. یعنی تابع S بر حسب P خطی است و این مربوط به ناحیه فشار پایین نمودار ایزوترم جذب است.

آزمایش

مقداری کربن را در ظرفی به مدت یک ساعت حرارت می‌دهیم. ابتدا عمل حرارت دادن آهسته و سپس شدید و در ضمن حرارت دادن بهم می‌زنیم و در آخر آن‌را در یک دسیکاتور خشک و آماده می‌کنیم.

در شش ارلن مایر خشک و تمیز مقدار ۲ گرم کربن فعال که مطابق روش فوق آماده نموده‌اید ریخته و مطابق جدول (۱) به آن اسیداگزالیک ۰٫۱۲۵ مولار و آب اضافه می‌نماییم.

جدول ۱

شماره ارلن	۱	۲	۳	۴	۵	۶
حجم اسیداگزالیک ۰٫۱۲۵ مولار (میلی‌لیتر)	۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰	۱۰
حجم آب (میلی‌لیتر)	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۹۰

سپس درپوش هر کدام از ارلن ها را گذاشته و در یک تکان دهنده[1] الکتریکی به مدت حداقل یک ساعت تکان می‌دهیم. در ضمن تکان خوردن ارلن‌ها عمل استاندارد کردن اسید اگزالیک ۰٫۱۲۵ مولار را با محلول پرمنگنات ۰٫۰۱ مولار انجام می‌دهیم. بدین طریق که ۱۰ میلی‌لیتر از اسید مزبور را در مجاورت ۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۱ مولار در ۸۰ درجه سلسیوس توسط محلول پرمنگنات ۰٫۰۱ مولار تیتر می‌کنیم. باید دقت نمود که از جوشیدن محلول و بیرون پاشیدن ذرات مایع جلوگیری کرد، لذا درجه حرارت باید بوسیله ترمومتر کنترل شده و از ۸۰ درجه سلسیوس تجاوز نکند. برای دقت در انجام عمل و بدست آوردن یک عدد دقیق انجام عمل برای سه بار ضروری است. بعد از اتمام یک ساعت درجه حرارت را یادداشت کرده و محتویات ارلن‌های بهم

1. Sheaker

خورده را در شش ارلن تمیز و خشک صاف می‌کنیم و سپس ۱۰ میلی‌لیتر از هر کدام از صاف شده‌ها را در مجاورت ۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۱ مولار با محلول پرمنگنات ۰٫۰۱ مولار تیتر می‌کنیم. اعمال تیتراسیون برای دقت حداقل دو مرتبه برای هر ارلن انجام شوند عمل تیتراسیون عیناً شبیه عمل استاندارد کردن است.

مشاهدات و محاسبات

موضوع آزمایش تحقیق در مورد مقدار اسیداگزالیک جذب شده در سطح کربن و رابطه آن با غلظت تعادلی در فاز آبی و تحقیق در مورد معادلات فروندلیش و لانگموئیر و رسم ایزوترم جذب سطحی می‌باشد.

چنانچه برای ۱۰ میلی‌لیتر اسیداگزالیک مقدار پرمنگنات مصرفی معلوم باشد، بدین ترتیب می‌توانیم حجم پرمنگنات مصرفی لازم برای تیتراسیون ۱۰ میلی‌لیتر از اسید اگزالیک ارلن ها، قبل از مخلوط کردن را حساب کنیم. این حجم که ما آنرا حجم ابتدایی V_i می‌نامیم متناسب با میزان اولیه اسیداگزالیک است. چنانچه بعد از تعادل، حجم پرمنگنات مصرفی برای تیتراسیون ۱۰ میلی‌لیتر اسیداگزالیک برابر Ve باشد، Ve متناسب با غلظت تعادلی Ce بوده و $V_i - Ve$ متناسب با مقدار جذب شده اسیداگزالیک توسط ذغال برای هر ارلن است و آنرا به Vs نشان می‌دهیم.

$V_i - Ve = Vs$ پس اگر جرم کربن هر ارلن را W بگیریم Vs / W متناسب با میزان جذب S است. (در اینجا چنانچه مقادیر کربن را کاملاً با دقت و برابر ۲٫۰۰ توزین نمده‌اید $W=2$ است، در غیر این صورت همان مقدار واقعی W را قرار دهید.)

حال سه منحنی زیر را رسم کنید.

الف) *ایزوترم جذب سطحی*: گراف نمایش تغییرات Vs / W را بر حسب Ve رسم کرده و آنرا با شکل (۱) مقایسه کنید. آیا شبیه هستند؟ یا اختلاف جزئی است؟ و یا اختلاف نسبتاً زیاد است؟

ب) *تحقیق در معادله فروندلیش*: گراف نمایش تغییرات $\log Vs / W$ را بر حسب $\log Ve$ رسم کنید. آیا گراف نزدیک به یک خط است؟

پ) *تحقیق در معادله لانگموئیر:* گراف نمایش تغییرات W/Vs را بر حسب $1/Ve$ رسم کنید. آیا گراف حاصل خطی است؟ از دو معادلهٔ فروندلیش و لانگموئیر کدامیک برای سیستم شما مناسب تر هستند؟ و چرا؟

توجه:

در تمام محاسبات و گراف‌های بالا به‌جای آنکه مستقیماً از خود میزان جذب S و یا غلظت تعادلی Ce استفاده شود. از مقادیر متناسب با آنها یعنی Vs/W و V_e استفاده می‌شود.

وسایل و مواد لازم

۱ـ اسیداگزالیک به غلظت تقریبی ۰٫۱۲۵ مولار

۲ـ محلول ۰٫۰۱ مولار پرمنگنات پتانسیم

۳ـ محلول ۱ مولار اسید سولفوریک (۲ نرمال)

۴ـ کربن فعال

مراجع

1. E. C. Markhan and A. F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 497 (1931).

آزمایش شماره ۵

تعیین آنتالپی مولی استاندارد تبخیر آب

هدف: تعیین آنتالپی مولی استاندارد تبخیر آب (ΔH°_{vap}) با استفاده از به‌دست آوردن فشار بخار آب در دماهای مختلف.

وسایل و مواد مورد نیاز: ارلن یک لیتری، دماسنج، هیتر - همزن، مزور $25\ cm^3$، همزن مغناطیسی، آب مقطر و یخ.

تئوری: از ادغام معادله وابستگی تغییرات انرژی آزاد گیبس به ثابت تعادل، یعنی

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad (۱)$$

در معادله معروف

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad (۲)$$

معادله **وانت هوف** به دست می‌آید:

$$\ln K = (-\Delta H^\circ / R)(1/T) + (\Delta S^\circ / R) \qquad (۳)$$

یا

$$\log K = (-\Delta H^\circ / 2.303R)(1/T) + (\Delta S^\circ / 2.303R) \qquad (۴)$$

که ارتباط ثابت تعادل را با دما مشخص می‌کند.

در تعادل آب با بخار خود:

$$H_2O_{(1)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

در استفاده از معادله وانت هوف، ثابت تعادل فشار بخار آب (P) بوده و تغییر در آنتالپی واکنش تعادلی فوق ΔH°_{vap} می‌باشد. از این‌رو، خواهیم داشت:

$$\log P = (-\Delta H^\circ_{vap} / 2.303R)(1 / T) + (\Delta S^\circ_{vap} / 2.303R) \qquad (۵)$$

با تعیین فشار بخار آب در دماهای مختلف و رسم نمودار خطی log P در مقابل معکوس دمای مطلق، می‌توان از روی شیب و محل تقاطع نمودار با محورهای مختصات، اقدام به تعیین آنتالپی و انتروپی مولی استاندارد تبخیر آب، به ترتیب ΔH°_{vap} و ΔS°_{vap}، نمود.

برای ثبت فشار بخار آب در دماهای مختلف، کافی است یک مزور حاوی آب مقطر $0\ ^\circ C$ را روی یک ظرف آب مقطر $0\ ^\circ C$ وارونه کنید. شکل (۱) را ملاحظه نمایید. مقداری هوا در بالای مزور محبوس می‌شود که با تعیین حجم آن (V_{air}) می‌توان تعداد مول‌های هوا (n_{air}) را به صورت زیر تعیین کرد:

$$n_{air} = V_{air} / (22400\ cm^3\ mol^{-1}) \qquad (۶)$$

افزایش دمای آب داخل ظرف و مزور سبب تبخیر آب شده و به دلیل ورود بخار آب به محفظه هوای محبوس شده، حجم مخلوط گازی آب - هوا افزایش می‌یابد. با ثبت حجم مخلوط گازی محبوس شده(V) در هر دما (T)، می‌توان فشار جزئی هوا را در مخلوط گازی، با فرض رفتار ایده‌آل، به صورت زیر محاسبه نمود:

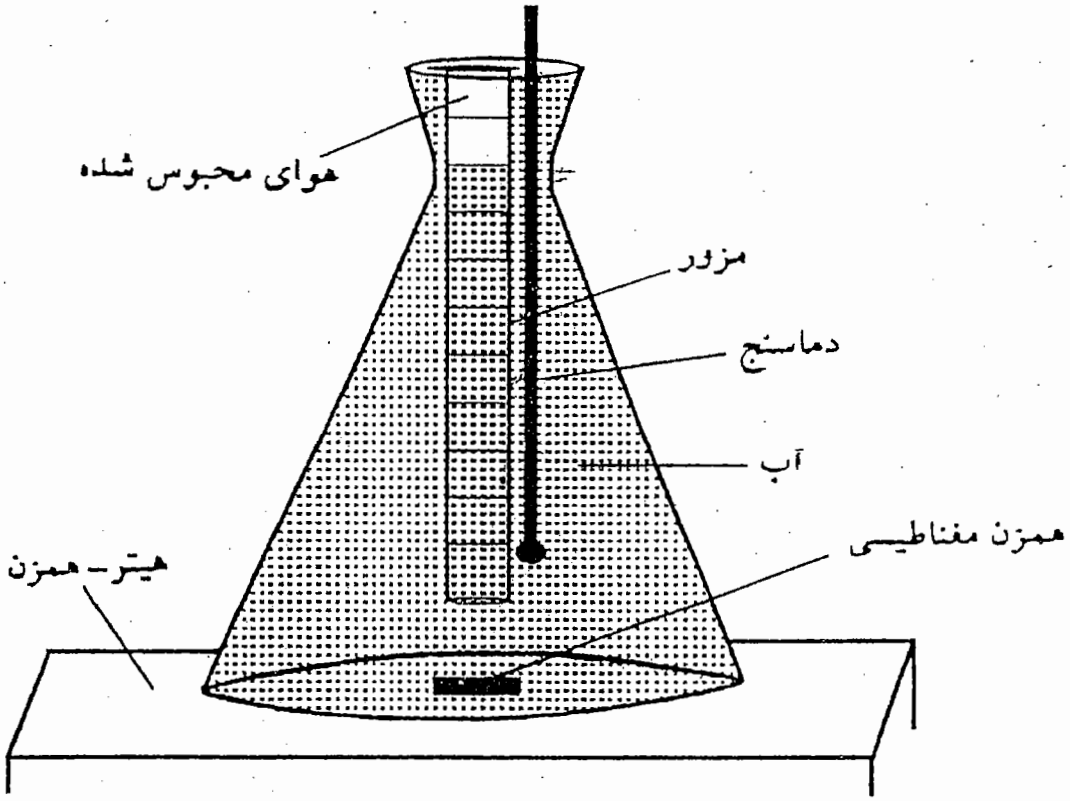
$$P_{air} = n_{air}RT / V \qquad (۷)$$

تعداد مول‌های هوا همواره مقدار ثابتی می‌باشد.

بعلاوه، در هر دما، با کم کردن فشار هوای محبوس شده از فشار جو آزمایشگاه (P_t) می‌توان فشار بخار آب (P) را در آن دما معین کرد:

$$P = P_t - P_{air} \qquad (۸)$$

به این طریق فشار بخار آب در دماهای مختلف ثبت می‌شود.



شکل (۱). دستگاه تعیین فشار بخار آب در دماهای مختلف.

روش آزمایش: یک ارلن یک لیتری را از مخلوط یخ و آب پر نموده و در آن یک همزن مغناطیسی قرار دهید. به یک مزور $25\ cm^3$، حدود $20\ cm^3$ آب مقطر $0\ ^\circ C$ اضافه نموده و آن را در ارلن مملو از آب $0\ ^\circ C$ واژگون نمایید. پس از تعادل حرارتی، حجم هوای محبوس شده در مزور را در دمای $0\ ^\circ C$ یادداشت کنید. هیتر و همزن را به ملایمت روشن کنید. به ازای افزایش هر cm^3 گاز (هوا و بخار آب) داخل مزور، دما و حجم مخلوط گازی را یادداشت نمایید. فشار جوّ را نیز از بارومتر آزمایشگاه بخوانید.

محاسبات:

۱ - در هر دما، حجم مخلوط گازی، تعداد مول‌ها و فشارهای جزئی هوا و بخار آب را به فرض رفتار ایده‌آل در یک جدول تنظیم نمایید.

۲ - نمودار log P را در مقابل معکوس دمای مطلق رسم نموده و از آنجا آنتالپی و انتروپی مولی استاندارد تبخیر آب را گزارش نمایید.

۳ - به کمک نمودار log P در مقابل معکوس دمای مطلق، دمای جوش نرمال آب را تعیین نمایید.

۴ - خطای مطلق و خطای نسبی را در مورد آنتالپی مولی استاندارد تبخیر و دمای جوش نرمال آب محاسبه نموده و راجع به خطاهای ممکن بحث کنید.

۵ - انتروپی مولی استاندارد تبخیر آب را با مقدار حاصل از **تئوری تروتون** مقایسه نموده و بحث کنید.

آزمایش شماره ۶

تعیین ثابت گازها

هدف: تعیین ثابت گازها از طریق تعیین فشار و حجم بخار یک ماده سنگین و فرّار در یک دمای معیّن.

وسایل و مواد لازم: حمام آب ترموستات‌دار، ترازوی با دقّت حداقل یک‌میلی‌گرم، پیپت $2\ cm^3$، ارلن درب سمباده‌ای یک لیتری، کلروفرم.

تئوری: مطابق قانون بویل، حجم مقدار معینی از یک گاز در دمای ثابت، متناسب بامعکوس فشار تغییر می‌کند:

$$V \propto 1/P \quad (\text{n و T ثابت})$$

n تعداد مول‌های گاز می‌باشد.

مطابق قانون چارلز-گیلوساک، حجم مقدار معینی از یک گاز در فشار ثابت، متناسب با دمای مطلق تغییر می‌کند:

$$V \propto T \quad (\text{n و P ثابت})$$

از ادغام قوانین بویل و چارلز-گیلوساک، خواهیم‌داشت:

$$V \propto T/P \quad (\text{n ثابت})$$

یا

$$V \propto nT/P$$

که با منظور کردن R به عنوان ثابت این تناسب، مشهور به ثابت گازها، معادله

$$V = RnT / P$$

یا

$$PV = nRT \qquad (۱)$$

حاصل می‌شود. این معادله که وابستگی سه متغییر P، V و T را برای مقدار معینی از گاز ایده‌آل نشان می‌دهد، **معادله حالت گاز ایده‌آل** نامیده می‌شود.

تعداد مول‌های گاز(n) می‌تواند از تقسیم تعداد کل مولکول‌ها (N) بر تعداد مولکول‌های یک مول (عدد آوگادرو: $N_A = 6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$)به‌دست آید. بنابراین، معادله حالت گاز ایده‌آل می‌تواند به صورت زیر نیز نوشته‌شود:

$$PV = N (R / N_A) T$$

یا

$$PV = N k T \qquad (۲)$$

k به **ثابت بولتزمن** مشهور بوده و در واقع ثابت گازها برای یک مولکول می‌باشد.

تعداد مول‌های گاز (n) می‌تواند از تقسیم جرم کل گازها (m) بر جرم یک مول (M) به‌دست‌آید. بنابراین، معادله حالت گاز ایده‌آل می‌تواند به صورت زیر نیز نوشته‌شود:

$$PV = (m / M) R T$$

یا

$$PM = d R T \qquad (۳)$$

که در آن $d = m / V$ دانسیته گاز می‌باشد.

چنانچه جرم یک ماده کاملاً بخار شده در حجم معینی، تحت فشار ثابت جوّ و دمای مشخص، معلوم گردد، می‌توان اقدام به تعیین مقادیر R و k نمود.

روش آزمایش: یک ارلن درب سمباده‌ای خشک و تمیز را که حجم آن به‌طور دقیق قبلاً اندازه‌گیری شده‌است(V)، به مدت ده دقیقه در حمام آب مقطر 80-100 °C قرار داده تا هوای آن تقریباً خارج شود و سپس درب آن را کاملاً بسته و پس از خشک کردن کامل جدار خارجی، ارلن درب بسته را وزن نمایید (m_1). با یک پیپ، $2\ cm^3$ کلروفرم خالص به ارلن اضافه کنید و در حالی که درب آن باز است، آن را داخل یک حمام آب 30 °C قرار دهید. دمای حمام آب را

بتدریج افزایش دهید. کلروفرم بتدریج تبخیر شده و ضمن اشغال کامل ظرف از آن خارج می‌شود. به محض تبخیر شدن کامل کلروفرم (ناپدیدشدن قطرات مایع در ارلن) درب ارلن را کاملاً بسته و دمای حمام را در این لحظه به‌طور دقیق یادداشت نمایید (T). ارلن را از حمام آب بیرون آورده و پس از خشک‌کردن جدار خارجی، ارلن در بسته را وزن نمایید (m_2). جرم کلروفرم گازی داخل ارلن $\Delta m = m_2 - m_1$ خواهد بود. فشار آزمایشگاه را نیز یادداشت نمایید.

آزمایش را دو بار تکرار کنید تا بتوانید از نتایج کار خود میانگین بگیرید.

محاسبات:

۱ - با دانستن جرم مولکولی کلروفرم و فرض رفتار ایده‌آل برای بخار آن، ثابت گازها و ثابت بولتزمن را محاسبه نمایید.

۲ - درصد اختلاف و درصد خطای نسبی را در تعیین مقادیر R و k گزارش نموده و راجع به عوامل خطا بحث کنید.

۳ - دانسیته بخار کلروفرم را در دمای T معیّن نموده ($d = m / V$) و آن را با مقدار به‌دست آمده از رفتار ایده‌آل گازها ($d = PM / RT$) مقایسه نمایید.

آزمایش شمارهٔ ۷

تعیین گرمای ویژه گلیسیرین از روی منحنی سرد شدن آن

تئوری :

قانون سرد شدن (تبرید) نیوتن : هنگامیکه اختلاف بین دمای جسم با محیط اطراف آن خیلی زیاد نباشد ، متوسط گرمایی که در اثر هدایت ، و تابش بین جسم و محیط مجاور آن مبادله می‌شود ، بطور تقریب متناسب با اختلاف دمای جسم و محیط اطراف آن است . از طرفی سرعت تغییر دمای جسم متناسب با مقدار دریافت یا از دست رفتن گرما می باشد . از اینرو سرعت تغییر دمای جسم بطور تقریب با اختلاف دمای جسم و محیط مجاور آن متناسب است . این موضوع اولین بار توسط نیوتن کشف گردید و به قانون سرد شدن نیوتن معروف است . این قانون تجزیه است .

چنانچه دمای جسم T و دمای محیط T_s باشد در اینصورت قانون تبرید نیوتن با رابطه تجزیه زیر نشان داده می‌شود .

$$\frac{dT}{dT} = -k(T - T_s) \qquad (1)$$

در این رابطه t زمان و k ثابت است و برای اجسام مختلف تغییر می‌کند (تابع نوع جسم است) . وجود علامت منفی در رابطه فوق مربوط به حالیست که $T > T_s$ باشد (قانون تبرید نیوتن را می‌توان از روی قانون استفان بولتزمن بدست آورد) .

گرمایی که جسم در واحد زمان با محیط مجاور خود مبادله می‌کند با $\frac{dT}{dt}$ متناسب بودند و به ظرفیت گرمایی جسم بستگی دارد یعنی

$$R = -A\frac{dT}{dt} \qquad (2)$$

علامت منفی در این رابطه مربوط به حالتی است که دمای جسم کم می‌شود . می‌توان ثابت نمود که تقریباً

$$-A\frac{\Delta T}{\Delta t} = -K(T - T_s) \qquad (3)$$

در این رابطه ، ΔT نزول دمای جسم در زمان Δt است . دو جسم را که ضریب تشعشع گرمایی آنها یکسان است در محیطی به دمای T_s قرار داده و فرض می‌شود که دمای هر دو جسم برابر با T ($T > T_s$) باشد . بنابراین می‌توان گفت که میزان اتلاف انرژی که بستگی به ضریب تشعشع و دمای دو جسم دارد ، در دو جسم یکسان است . اما بخاطر آنکه ظرفیت گرمایی آن دو مساوی انتخاب نشده ، زمان لازم برای آنکه هر دو جسم به یک اندازه کاهش دمایی داشته باشند ، برابر نیست . چنانچه ظرفیت گرمایی دو جسم را به A_1 و A_2 و زمان لازم جهت کاهش دمای دو جسم از T به T' $(\Delta T = T - T')$ را به Δt_1 و Δt_2 نمایش دهیم ، با استفاده از رابطه (3) می‌توان نوشت .

$$-A_1\frac{\Delta T}{\Delta t_1}=-K(T-T_s)$$: برای جسم (1)

$$-A_2\frac{\Delta T}{\Delta t_2}=-K(T-T_s)$$: برای جسم (2)

از اینرو داریم :

$$A_1\frac{\Delta T}{\Delta t_1}=A_2\frac{\Delta T}{\Delta t_2} \qquad (4)$$

اگر دو جسم از دو ظرف کاملاً مشابه تشکیل شده باشند و در هر دو به یک ارتفاع دو مایع مختلف بریزیم و داخل هر یک از دو ظرف دو ترموتر (دماسنج) مشابه قرار دهیم بطور ارتفاع دو دماسنج داخل شده در هر دو ظرف یکسان باشد در اینصورت رابطه (4) بصورت زیر در خواهد آمد .

$$(m_1c_1+A_1')\frac{\Delta T}{\Delta t_1}=(m_2c_2+A_2')\frac{\Delta T}{\Delta t_2} \qquad (5)$$

که در آن $A_1'=A_2'$ (ظرفیت گرمایی موثر ظرف و دماسنج) می‌باشد . m_1 و m_2 به ترتیب جرم مایع در ظروف (1) و (2) و C_1 و C_2 گرمایی ویژه در مایع است . در این آزمایش جنس ظروف و دماسنج ، شیشه‌ای بوده و از آنجائیکه گرمایی ویژه شیشه اندک (حدوداً 0.2) است . بعلاوه A_1' و A_2' مساوی و Δt_1 و Δt_2 نزدیک بهم‌اند از اینرو با تقریب قابل قبولی داریم .

$$A_1'\frac{\Delta T}{\Delta t_1}=A_2'\frac{\Delta T}{\Delta t_4}$$

در رابطه (5) بصورت ساده زیر در خواهد آمد .

$$m_1c_1\frac{\Delta T}{\Delta t_1}=m_2c_2\frac{\Delta T}{\Delta t_2} \qquad (6)$$

و برای ΔT یکسان خواهیم داشت

$$\frac{m_1c_1}{\Delta t_1}=\frac{m_2c_2}{\Delta t} \qquad (7)$$

روش آزمایش : ابتدا دو لوله آزمایش کاملاً مشابه را با آب بشوئید و آنها را خوب خشک کنید . سپس هر یک را بطور جداگانه داخل بشری قرار داده ، توزین نمائید (M_1 و M_2) . حال در داخل لوله آزمایش اول آب و در داخل لوله آزمایش دوم گلیسیرین به ارتفاع یکسان بریزید . سپس لوله‌های آزمایش را بطور جداگانه در داخل بشری که قبلاً با لوله‌های آزمایش توزین نموده‌اید و دوباره آنها را دقیقاً وزن می‌کنید ، قرار دهید (M_1' و M_2') .

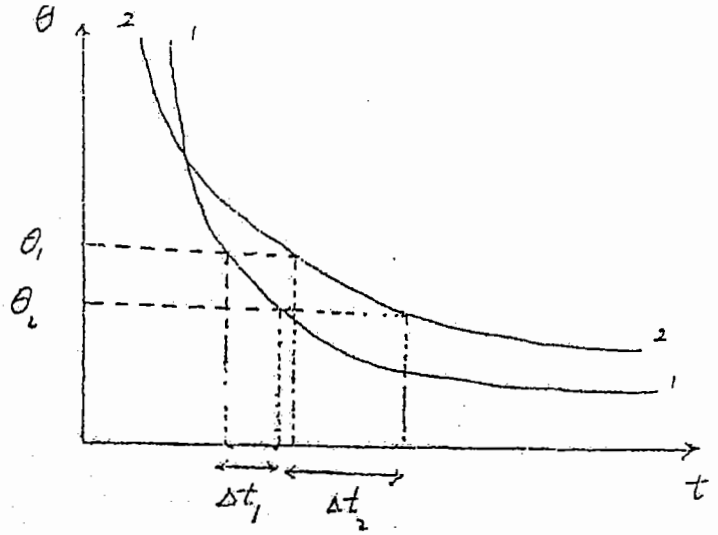
بدین ترتیب جرم آب و گلیسیرین داخل لوله‌های آزمایش معلوم می‌گردد . (چون نمی‌توان لوله آزمایش را روی ترازو مستقیماً توزین کرد)

جرم آب : $m_1=M_1'-M_1$ جرم گلیسیرین : $m_2=M_2'-M_2$

حال لوله‌ها را به گره بسته و در داخل بشری که روی چراغ گاز قرار داده‌اید و پر از آب معمولی است قرار دهید به طوری‌که سطح مایعات داخل لوله‌های آزمایش پایین‌تر از سطح آب داخل بشر باشد تا به محل مایع داخل لوله آزمایش گرما به طور یکنواخت برسد . سپس دماسنجها را به گیره بسته و در داخل لوله‌های آزمایش قرار دهید بطوریکه فقط مخزن جیوه‌ای دماسنج داخل مایع قرار

گرفته ولی با بدنه لوله‌ها تماس نداشته باشد . حال چراغ گاز زیر سه پایه را روشن کرد تا آ داخل بشر و بنابراین مایعات درون لوله آزمایش گرم شود . ضمن گرم شدن آب داخل بشر ، دائماً با همزن آنرا هم بزنید تا گرما به تمام بخشهای دو لوله آزمایش بطور یکنواخت منتقل گردد . هنگامیکه درجات دو دماسنج به $60^{\circ c}$ رسید هر دو لوله آزمایش را از داخل آب در آورده و سطح خارجی آنها را با کاغذ خشک کن خوب خشک نمائید . این عمل باید سریع انجام گردد . دقت نمائید که اطراف لوله‌های آزمایش جریان هوا ، چراغ گاز روشن و ..... نباشد .

اکنون کرونومتر را بکار انداخته و به فواصل زمانی مساوی دماهای تعادل دو مایع را قرائت کنید و این عمل را تا زمانی که دمای مایعات به نزدیکی دمای محیط برسد ، ادامه دهید و این دماها را در جدولی ثبت نمائید . به کمک این جدول ، منحنی تغییرات دما (θ) را بر حسب زمان (t) برای آب و گلیسیرین در یک دستگاه محورهای مختصات بر روی کاغذ میلیمتری با مقیاس مناسب رسم کنید . از روی منحنی ترسیمی ، زمان سرد شدن آب و گلیسیرین را برای آنکه از دمای (θ_1) و (θ_2) برسد ، بدست آورید (Δt_1 و Δt_2) و با در نظر گیری رابطه نیوتن (7) ، در مورد سرد شدن اجسام ، مقدار C_2 را برای گلیسیرین بدست آورید . در رابطه فوق m_1 و m_2 به ترتیب جرم آب و گلیسیرین و C_1 و C_2 گرمایی ویژه آنهاست . با استفاده از رابطه فوق و منحنی رسم شده ، خطای موجود در اندازه‌گیری C_2 را بدست آورید (یا می‌توانید به کمک کتب مرجع مقدار آنرا با مقادیر تئوری مقایسه نمائید) .

نکته (۱) : برای رسم منحنی نباید نقاط بدست آمده در صفحه محورهای مختصات را بهم متصل کرد بلکه باید شکلی ترسیم نمود که به نقاط مزبور نزدیک باشد (طبق شکل زیر) . به کمک کامپیوتر و روش ریاضی رگرسیون غیر خطی این گاز امکانپذیر است .

نکته (۲) : بهتر است که دماهای θ_1 و θ_2 بسیار نزدیک دمای محیط باشد .