



دانشکده شیمی

گزارش کار آزمایشگاه شیمی فیزیک ۱

نویسنده: حامد محمودی

آزمایش شماره ۱: تعیین جرم ملکولی مایعات فرار با روش دوما

هدف: تعیین وزن مولکولی جسم فرار در حالت بخار به روش دوما به کمک معادله حالت گازهای کامل

تئوری:

بر طبق معادله گازهای کامل ارتباط بین فشار، حجم و درجه حرارت به صورت زیر است:

$$PV=nRT$$

$$M=pRT/p$$

به طوری که P فشار، V حجم گاز، T دمای، n تعداد مولها، ρ چگالی و M جرم ملکولی گاز می باشد هر چند هیچ گازی از معادله گازهای ایده آل پیروی نمی کند ولی خیلی از گازها در فشار یک اتمسفر یا کمتر از آن از این رابطه با تقریب خوبی پیروی میکنند.

در روش دوما وزن گازی که در درجه حرارت 20 تا 40 درجه بالاتر از نقطه جوش جسم فرار در فشار اتمسفر و حجم ثابت در یک حباب قرار دارد، اندازه می گیرند. مقادیر لازم عبارتند از فشار بارومتر درجه حرارت بخار و وزن حباب که با هوا، بخار ماده و آب پر شده است.

این روش ساده ترین روش برای تعیین جرم ملکولی مایعات فرار می باشد، گرچه برای کاهش درصد خطا باید دقت بسیار بالایی را در حین آزمایش بکار برد.

مواد مورد نیاز: تترا کلرید کربن، آب مقطر

وسایل مورد نیاز:

حباب شیشه ای، ترازو، مزور، الکترو منتل

روش آزمایش

ابتدا وزن حباب شیشه ای دوما را به همراه لوله خم شده و چوب پنبه تعیین می کنیم و آن را A می نامیم، سپس حدود 2CC تترا کلرید کربن را در حباب ریخته با چوب پنبه درب آن را می بندیم، حباب را درون حمام آب و توسط الکترو منتل حرارت می دهیم تا تمام تترا کلرید کربن تبخیر شود و اثری از قطرات مایع در جداره ظرف مشاهده نگردد. پس از تبخیر کامل حباب را از حمام خارج کرده سریعاً نوک لوله را با یک بست پلاستیکی مسدود می کنیم و اجازه می دهیم حباب و متعلقاتش سرد شود، پس از سرد شدن این مجموعه را وزن می کنیم و آن را B می نامیم، بعد از آن حباب را شسته و آنرا با لوله همراهش از آب پر می کنیم و وزن آن را بدست می آوریم و C می نامیم. حال با توجه به محاسبات زیر می توان جرم ملکولی تترا کلرید کربن را بدست آورد:

نماد	مفهوم
A	وزن حباب و متعلقات + وزن هوا
B	وزن حباب و متعلقات + وزن کربن تترا کلرید
C	وزن حباب و متعلقات + وزن آب
D	وزن حباب و متعلقات
g	جرم بخار کربن تترا کلرید

$$A=207.82 \text{ gr}$$

$$B=210.09 \text{ gr}$$

$$C=827.4 \text{ gr}$$

$$C - A = 1000V - 1.293V = 998.7V$$

$$\Rightarrow 827.4 \text{ gr} - 207.82 \text{ gr} = 998.7V$$

$$\Rightarrow V = \frac{619.58}{998.7} = 0.62039 \text{ Lit}$$

$$A - (V \times 1.293) = D$$

$$\Rightarrow D = 207.82 - (1.293 \times 0.62039) = 207.02 \text{ gr}$$

$$g = B - D = 210.09 - 207.02 = 3.07 \text{ gr}$$

$$M = \frac{g}{V} \times \frac{RT}{P}$$

760mmHg	1atm
670mmHg	P=0.8816atm

$$R=0.082 \text{ lit.atm/mol.K}$$

$$T=76.7+273.15=349.85 \text{ K}$$

$$\Rightarrow M = \frac{3.072 \text{ gr}}{0.62039 \text{ lit}} \times \frac{0.082 \text{ lit.atm/mol.K} \times 349.85 \text{ K}}{0.8816 \text{ atm}} = 161.13 \text{ gr/mol}$$

مقدار جرم ملکولی کربن تترا کلرید بدست آمده از هند بوک برابر 153.82 gr/mol می باشد ، لذا با استفاده از آن درصد خطای نسبی آزمایش را تعیین می کنیم :

$$\%R.E = \frac{M - \mu}{\mu} \times 100\% = \frac{161.13 - 153.82}{153.82} \times 100\% = 4.75\%$$

موارد ایجاد خطا

- ۱ - ایده آل در نظر گرفتن گاز که در واقع اینگونه نیست.
- ۲ - وجود عدم قطعیت در توزین ترازو و حجم بالن و دانسیته آب و دما که همگی باعث ایجاد خطای نامعین می شوند.

آزمایش شماره ۲: اندازه گیری ویسکوزیته

هدف: تعیین ویسکوزیته آب و محلولهای های مختلف آن با استفاده از ویسکوزیتر استوالد و بررسی اثر غلظت بر ویسکوزیته محلول

تئوری:

به طور کلی ویسکوزیته یعنی مقاومت در مقابل جاری شدن و اصطلاح گرانروی نیز به همین معنی است. آزمایشات نشان می دهد که مایعات از نظر روان بودن و جریان در لوله با هم یکسان نیستند. بعضی از مایعات به آسانی در ظرف یا لوله جاری می شوند و با سرعت خوبی از لوله عبور می کنند در حالی که مایعات غلیظ مثل شربت و قیر مذاب به سختی از داخل ظرف خارج می شوند و در مقابل ریزش مقاومت می کنند. این مقاومت مانند نیروی اصطکاک از حرکت مایع جلوگیری می کند. عبور مایع از یک لوله در تمام قسمت ها یکسان نیست به طوری که هر چه به سمت مرکز لوله نزدیک می شویم سرعت لایه های مایع بیشتر است و بیشترین سرعت مربوط به قشر نازک میانی لوله است و بالاترین اصطکاک مربوط به آخرین لایه است که می توان آن را ساکن فرض نمود. این روش حرکت مایع به عنوان جریان طبیعی معروف است و معرف شرایطی است که در جریان یافتن مایع تلاطمی وجود ندارد. در سیستم بین المللی SI واحد ویسکوزیته پواز است و عبارتست از نیرویی است برحسب دین که برای حرکت دادن یک لایه از مایع به مساحت یک سانتی متر مربع و با سرعت یک سانتی متر بر ثانیه در فاصله یک سانتی متر از لایه دیگر لازم است.

اگر ویسکوزیته مایعی برحسب پواز را به چگالی آن مایع در همان درجه حرارت تقسیم کنیم ویسکوزیته سیستماتیک (ویسکوزیته جنبشی) به دست می آید که واحد آن استوک است و بیشتر برای مواد نفتی و روغنی به کار می رود.

یکی از انواع ویسکوزیترها، ویسکوزیتر استوالد است. اساس روش بر اندازه گیری زمان جاری شدن حجم معلومی از مایع مورد آزمایش تحت تأثیر نیروی جاذبه است که در یک لوله موئین با طول و شعاع معینی عبور می کند.

مطابق تئوری رابطه زیر بین ویسکوزیته یک محلول و حلال آن در درجه حرارت ثابت برقرار است.

$$\frac{\eta_{\text{محلول}}}{\eta_{\text{حلال}}} = 1 + 2.5Q \quad Q = \frac{\text{حجم ماده حل شده}}{\text{حجم محلول}}$$

با استفاده از فرمول فوق می توان حجم مولکول های حل شده را در محلول محاسبه نمود. به این ترتیب که ابتدا توسط رابطه اول نسبت ویسکوزیته محلول به حلال را در درجه حرارت معینی به طریق استوالد تعیین می کنند و از آنجا Q به دست می آید. با قرار دادن Q در رابطه دوم حجم کل ماده حل شده در محلول تعیین می شود. حجم یک مولکول ماده برابر با حجم کل ماده تقسیم بر تعداد مولکول های ماده به دست می آید.

مواد مورد نیاز : آب مقطر ، ساکارز جامد

وسایل مورد نیاز :

بالن ژوژه ، ترازو ، اسپاتول ، ویسکومتر استوالد ، کرنومتر

روش آزمایش :

ابتدا محلول های 3% ، 5% و 7% جرمی - جرمی ساکارز را تهیه کرده سپس در دمای 21°C تک تک نمونه ها را درون ویسکومتر ریخته و زمان جاری شدن محلولها را از نشانه A تا B اندازه گیری می کنیم . همین کار را برای آب مقطر نیز انجام می دهیم . عملیات فوق را برای دو دمای دیگر 30°C و 35°C تکرار می کنیم و با استفاده از اطلاعات زمانی بدست آمده که در جدول زیر تنظیم شده است ویسکوزیته ها را بدست می آوریم :

محاسبات :

35°C	30°C	21°C	
2.34 sec	2.40 sec	2.45 sec	آب مقطر
2.37 sec	2.41 sec	2.49 sec	3% ساکارز
2.40 sec	2.43 sec	2.52 sec	5% ساکارز
2.43 sec	2.47 sec	2.55 sec	7% ساکارز

حال با استفاده از رابطه زیر ویسکوزیته تمام محلولها را تعیین می کنیم :

$$\frac{d_{H_2O} \cdot \eta_x}{d_x \cdot \eta_{H_2O}} = \frac{t_x}{t_{H_2O}}$$

گستره ی دمایی کوتاه است لذا در این گستره دانسیته آب و محلولها را ثابت فرض کرده ، این دانسیته ها به قرار زیر است :

محلول	آب مقطر	3% ساکارز	5% ساکارز	7% ساکارز
دانسیته	1 gr/ml	1.007gr/ml	1.01gr/ml	1.013gr/ml

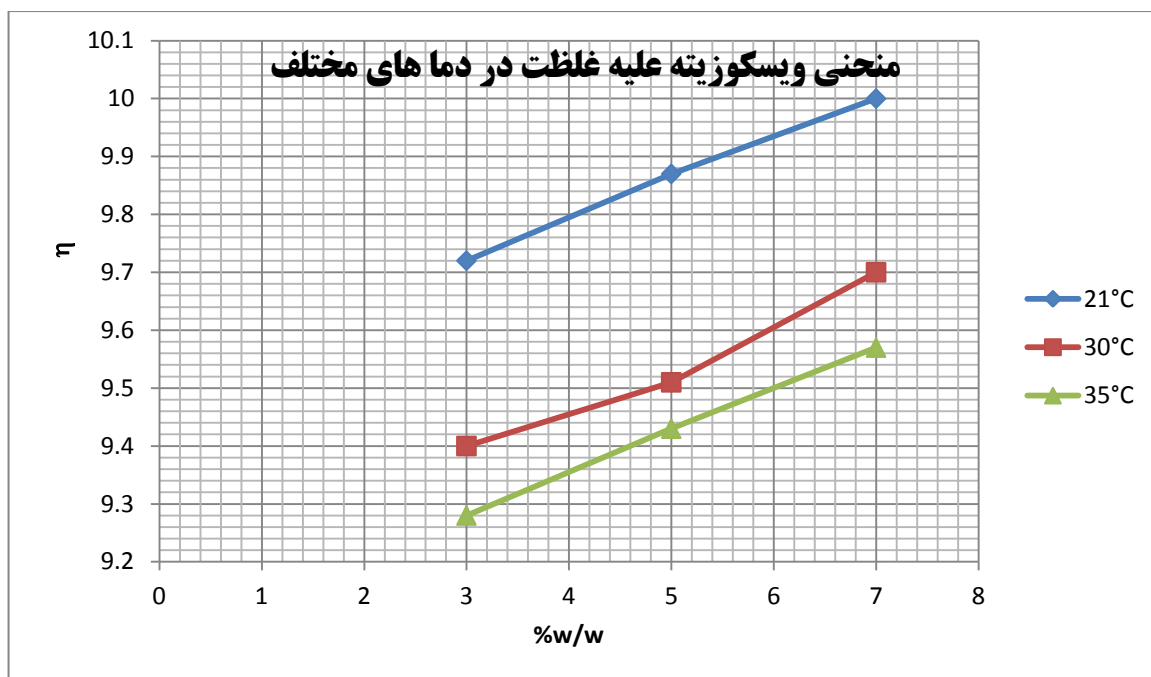
و از داده های بدست آمده از هند بوک ویسکوزیته آب در دمای 20°C برابر 9.5 mpas می باشد. در دمای 30°C ویسکوزیته آب را برابر 9.3 mpas و در دمای 35°C برابر 9.1 mpas در نظر می گیریم، این داده ها با استفاده از رابطه ویسکوزیته فوق و با فرض ثابت در نظر گرفتن دانسیته نسبت به دما و با قرار دادن زمان های متفاوت در دما های متفاوت در رابطه بدست آمده است. لذا با جایگذاری برای محلول 3% ساکارز در دما 21°C داریم:

$$\frac{1\text{ gr/ml} \times \eta_{3\%,21}}{1.007\text{ gr/ml} \times 0.95\text{ mpas}} = \frac{2.49\text{ sec}}{2.45\text{ sec}}$$

$$\Rightarrow \eta_{3\%,21} = 9.7\text{ mpas}$$

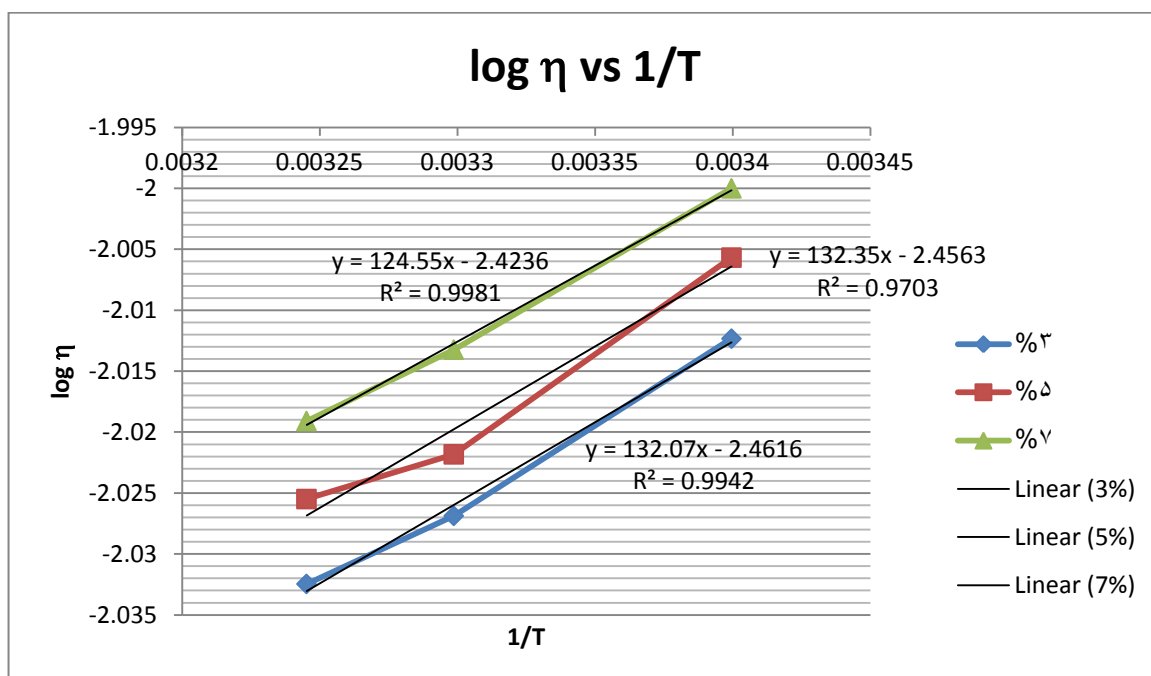
با استفاده از محاسبات مشابه ویسکوزیته سایر محلولها نیز بدست آمد که در جدول زیر مرتب شده اند:

35°C	30°C	21°C	
9.28 mpas	9.40 mpas	9.72 mpas	3% ساکارز
9.43 mpas	9.51 mpas	9.87 mpas	5% ساکارز
9.57 mpas	9.70 mpas	10.0 mpas	7% ساکارز



همانطور که از منحنی مشخص است در دمای ثابت با افزایش غلظت ویسکوزیته محلول افزایش یافته است که علت آن افزایش در جاذبه بین ملکولهای مواد حل شده با حلال به علت افزایش تعداد آنها می باشد .

موضوع دیگر که از این منحنی قابل درک است این است که در غلظت ثابت با افزایش دما ویسکوزیته کاهش می یابد که علت آن کاهش جاذبه بین ملکولی با افزایش دماست .



شیب منحنی های فوق برابر $\Delta G^*/2.303R$ است لذا از روی شیب می توان ΔG^* را بدست آورد :

$$\frac{\Delta G^*}{2.303R} = 124.55 K$$

$$\Rightarrow \Delta G^* = 124.55 \times 2.303R = 124.55 K \times 2.303 \times 8.3145 J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^* = 2384.92 KJ/mol = 2.385 KJ/mol$$

- حجم یک ملکول ساکارز را با استفاده از ویسکوزیته های آب و محلول 3% ساکارز و نیز با به کار بردن روابط (۴) و (۵) به دست آورید .

روابط (۴) و (۵) به قرار زیر هستند :

$$\frac{\eta_{\text{محلول}}}{\eta_{\text{حلال}}} = 1 + 2.5Q \quad Q = \frac{\text{حجم ماده حل شده}}{\text{حجم محلول}}$$

$$\Rightarrow \frac{\eta_{\text{محلول}}}{\eta_{\text{حلال}}} = 1 + 2.5 \frac{V_{\text{حلشده}}}{V_{\text{محلول}}}$$

$$\Rightarrow \frac{0.972}{0.95} = 1 + 2.5 \frac{V_{\text{حلشونده}}}{100cc}$$

$$\Rightarrow V_{\text{حلشونده}} = \frac{\frac{0.972}{0.95} - 1}{2.5} \times 100cc = 0.926 cm^3$$

حجم بدست آمده حجم تمامی حل شونده ها یعنی تمامی ملکولهای ساکاروز است ، برای بدست آوردن حجم یک ملکول به طریق زیر عمل می کنیم :

$$M_{w,sacaro} = 342 gr/mol$$

۳ گرم حل شونده در ۱۰۰ گرم محلول داشته ایم لذا داریم :

$$N_{sacaro} = 3 gr \times \frac{1 mol}{342 gr} \times \frac{6.022 \times 10^{23} particles}{1 mol} = 5.28 \times 10^{21} particles$$

پس حجم $0.926 cm^3$ برابر حجم 5.28×10^{21} ملکول است ، لذا حجم یک ذره برابر است با :

$5.28 \times 10^{21} par$	$0.926 cm^3$
$1 par$	$V = 1.75 \times 10^{-22} cm^3$

موارد ایجاد خطا :

- ۳ - ثابت در نظر گرفتن دانسیته آب نسبت به دما .
- ۴ - وجود عدم قطعیت در توزین ترازو و حجم بالن و دانسیته آب و دما که همگی باعث ایجاد خطای نامعین می شوند.

آزمایش شماره ۳: تعیین آنتالپی مولی تبخیر آب

هدف: درک مفهوم فشار بخار و وابستگی آن به دما

تئوری

مولکول های سیال در دیدگاه میکروسکوپی دارای انرژی های متفاوتی هستند. بعضی از مولکول ها انرژی بیشتری از انرژی متوسط مولکولی دارند و بعضی دیگر انرژی کمتری خواهند داشت. نحوه توزیع انرژی در بین مولکول های سیال از قانون توزیع ماکسول-بولتسمن پیروی می کند. در یک مایع طبق این قانون عده کمی از مولکول ها وجود دارند که دارای انرژی نسبتاً زیادی هستند که در داخل مایع در حال حرکت هستند که جهت این حرکت ها به صورت اتفاقی است. اگر حرکت این مولکول ها به سمت سطح مایع باشد به دلیل انرژی زیاد این مولکول ها از مایع خارج شده به فاز گازی شکل می روند. اگر در ظرف درب بسته ای مقداری مایع بریزیم در اثر گذشت زمان تعدادی از مولکول های مایع وارد فاز گازی شکل شده و تعادلی بین مولکول ها در فاز گازی و مایع به وجود می آید. در این شرایط تعداد مولکول های وارد شده به گاز و برگشت خورده از گاز به مایع یکسان است. مولکول های موجود در فاز گازی شکل فشاری به دیواره ظرف وارد می کند که به فشار بخار مایع موسوم است. فشار بخار یک مایع علاوه بر ماهیت جسم به دمای محیط نیز بستگی دارد. روش های مختلفی برای به دست آوردن فشار بخار مایع وجود دارد که در همه این روش ها وجود تعادل بین مایع و بخار فرضی اساسی است.

مواد مورد نیاز: آب مقطر - یخ

وسایل مورد نیاز

استوانه مدرج ۱۰ ml - بشر ۵۰۰ ml، مزور، هیتر، همزن

روش آزمایش

استوانه مدرج ده میلی لیتری را تا ۲/۳ از آب مقطر پر می کنیم دهانه آن را با انگشت گرفته سپس آن را به طور واژگون در داخل یک بشر ۵۰۰ میلی لیتری که از آب مقطر پر شده قرار می دهیم.

درون بشر چند قطعه یخ انداخته پس از رسیدن به دمای تعادل فشار نظیر ستون آب موجود در مزور و دمای اولیه آب را یادداشت کرده، سپس بشر و محتویاتش را حرارت می دهیم، به ازای افزایش هر ۰.۵ سی سی به حجم بخار موجود در مزور دما را یادداشت می کنیم و این کار را تا نزدیکی نقطه جوش آب انجام می دهیم.

محاسبات

در طی انجام آزمایش داده های زیر به دست آمد که با استفاده از آنها و رابطه فشار گاز ایده آل با فرض ایده آل بودن گاز ها می توان فشار مخلوط گازی را بدست آورد :

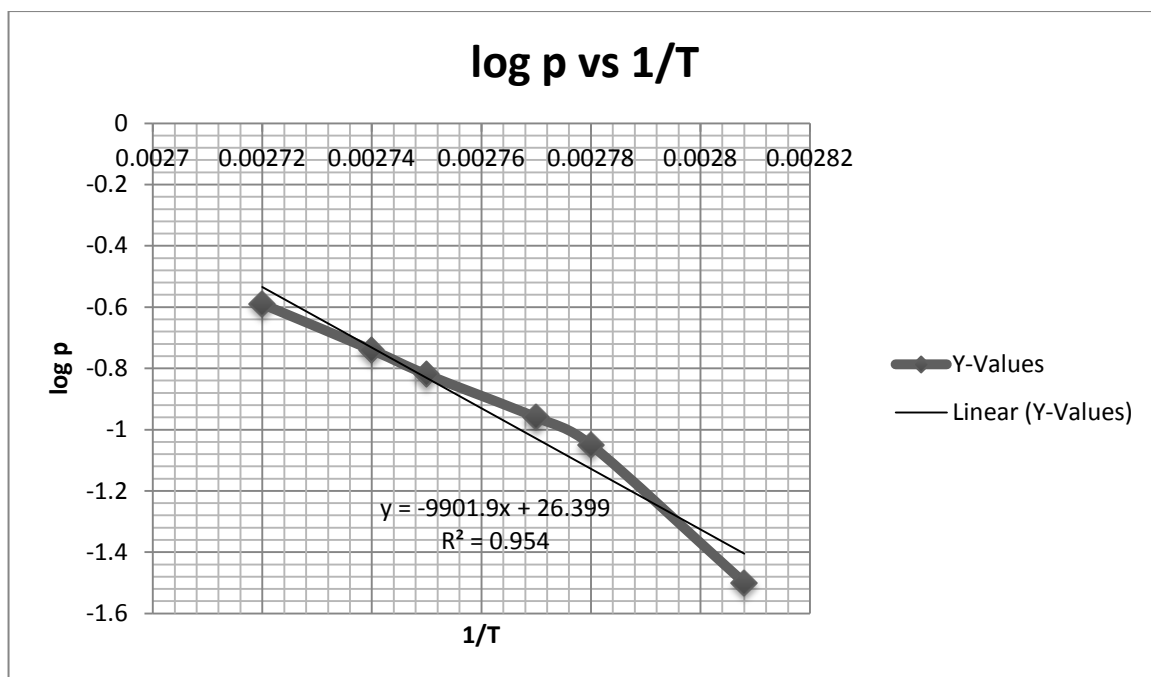
$$n_{air} = V_{air}/(22400cm^3 \cdot mol^{-1}) = 4cm^3/22400cm^3 \cdot mol^{-1} = 1.79 \times 10^{-4}$$

$$P_{air} = n_{air}RT/V$$

$$P = P_t - P_{air}$$

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

$V(cc)$	$T(K)$	$P_{air(atm)}$	P_{H_2O}	$\log P_{H_2O}$	$1/T$
۹	۳۵۶,۱۵	۰,۸۷	۰,۰۱	-۲	$۲,۸۰۸ \times ۱۰^{-۳}$
۱۰	۳۶۰,۱۵	۰,۷۹	۰,۰۹	-۱,۰۵	$۲,۷۸ \times ۱۰^{-۳}$
۱۰,۵	۳۶۱,۱۵	۰,۷۶	۰,۱۱	-۰,۹۶	$۲,۷۷ \times ۱۰^{-۳}$
۱۱	۳۶۳,۱۵	۰,۷۳	۰,۱۵	-۰,۸۲	$۲,۷۵ \times ۱۰^{-۳}$
۱۱,۵	۳۶۵,۱۵	۰,۷	۰,۱۸	-۰,۷۴	$۲,۷۴ \times ۱۰^{-۳}$
۱۲,۵	۳۶۷,۶۵	۰,۶۲	۰,۲۶	-۰,۵۹	$۲,۷۲ \times ۱۰^{-۳}$



$$\Rightarrow -\frac{\Delta H_{vap}^{\circ}}{2.303R} = -9901.9 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{vap}^{\circ} = 9901.1 \text{ K} \times 2.303 \times 0.0083145 \text{ KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 189.60 \text{ KJ/mol}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta S_{vap}^{\circ}}{2.303R} = 26.399$$

$$\Rightarrow \Delta S_{vap}^{\circ} = 26.399 \times 2.303 \times 0.0083145 \text{ KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0.505 \text{ KJ/mol.K}$$

برای بدست آوردن نقطه جوش نرمال آب مقدار فشار بخار آب باید برابر فشار جو باشد لذا در رابطه به جای p مقدار 0.1 atm یعنی مقدار فشار جو را جایگذاری می کنیم.

طبق رابطه بدست آمده از بهترین خط عبوری از منحنی داریم :

$$\log p = -9901.9 \frac{1}{T} + 26.399$$

$$\text{if } p = 1 \text{ atm} \Rightarrow \log 1 = 0$$

$$\Rightarrow 9901.9 \frac{1}{T} = 26.399$$

$$\frac{1}{T} = \frac{26.399}{9901.9} = 0.00267 \Rightarrow T = \frac{1}{0.00267} = 374.55 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \theta = 374.55 - 273.15 = 101.4^{\circ}\text{C}$$

خطای مطلق :

$$A.E\% = T - \mu = 374.55 - 373.15 = 1.4$$

درصد خطای تعیین نقطه جوش آب :

$$\frac{374.55 - 373.15}{373.15} \times 100\% = 0.37\%$$

که خطای قابل قبولی است .

طبق تئوری تروتون برای مایعات غیر قطبی که دمای جوش نزدیک به 400K دارند مقدار آنتروپی مولی استاندارد تبخیر برابر 10.5R است ، لذا داریم :

$$\Delta S_{vap}^{\circ} = 10.5R = 10.5 \times 0.0083145 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.087302 \text{ KJ/mol} \cdot \text{K}$$

همانطور که از اعداد مشخص است مقدار حاصل از تئوری تروتون با مقدار به دست آمده از عرض از مبدا منحنی بسیار متفاوت بوده ، علت آن این است که شرط استفاده از تئوری تروتون عدم قطبیت مایع است در حالی که آب قطبی است و علاوه بر آن دارای پیوند هیدروژنی نیز می باشد .

موارد ایجاد خطا

۱ - ایده آل در نظر گرفتن گاز که در واقع اینگونه نیست

۲ - خطای ابزاری به واسطه عدم دقت مزور و ترمومتر

آزمایش شماره ۴: هدایت سنجی

هدف: تعیین اندازه گیری هدایت اکی والان (هدایت رقت بی نهایت) یک محلول و تعیین حاصلضرب حلالیت به روش هدایت سنجی

تئوری

هدایت سنجی

یک محلول الکترولیتی حامل جریان الکتریسته بوده و می توان قانون اهم را ($E=IR$) در مورد آن به کار برد. I شدت جریان عبور کرده از محلول بر حسب آمپر، E اختلاف پتانسیل اعمال شده بر حسب ولت و R مقاومت محلول بر حسب اهم می باشد. هدایت (*conductance*) محلول، معکوس مقاومت محلول تعریف شده و با علامت C نشان داده می شود. $C = 1/R$

هدایت محلول بستگی به ابعاد الکترود هایی دارد که جریان الکتریسته از آن عبور می کند هدایت محلول متناسب با معکوس فاصله بین دو الکترود (L) و هم چنین متناسب با مساحت سطح مقطع الکترود (A) می باشد. $C = K A/L$

ثابت K هدایت مخصوص (*specific conductance*) نامیده می شود و واحد آن ($ohm^{-1}.cm^{-1}$) می باشد. نسبت I/A که اندازه ای از ابعاد سل محتوی الکترولیت می باشد، ثابت سل نامیده می شود و با علامت θ نشان داده می شود: $\theta = L/A$

بدیهی است که ثابت θ می تواند بر حسب cm^{-1} باشد. معادله $C = K A/L$ می تواند به صورت زیر بازنویسی شود:

$$C = K/\theta$$

به عبارت دیگر حاصل ضرب هدایت محلول در ثابت سل، هدایت مخصوص محلول را می دهد.

همانطور که میدانیم یونهای موجود در هر محلول سبب هدایت جریان الکتریسته توسط آن محلول می شوند و چون یونهای مختلف از نظر قابلیت هدایت جریان الکتریسته با هم اختلاف دارند باید کمیتی برای جریان الکتریسته در نظر گرفت تا بر مبنای آن بتوان قابلیت هدایت یونها ی مختلف را با هم مقایسه کرد و نسبت به هم سنجید.

کمیت انتخاب شده برای این منظور را به نام هدایت اکی والان نامیده و با Λ نمایش می دهند. می توان آنرا به صورت زیر تعریف نمود:

هدایت اکی والان یک یون، عبارت است از هدایت حجمی از محلول که شامل یک اکی والان گرم از آن یون، به شرط آنکه این حجم بین دو الکترود موازی که فاصله آنها از هم برابر یک سانتی متر و سطح هر یک از آنها از نظر عددی برابر حجم محلول بر حسب میلی لیتر باشد واقع شود.

باید توجه داشت که در محلول یک الکترولیت بیش از یک یون وجود دارد و به همین دلیل کمیتی که به عنوان مرجع برای سنجش قابلیت هدایت محلول یک الکترولیت در نظر میگیرند هدایت اکی والان محلول آن الکترولیت است که با Λ نمایش داده شده و به صورت زیر تعریف می شود:

چنانچه محلولی شامل یک اکی والان گرم از یک الکترولیت بوده و حجم آن به اندازه ای باشد که سبب رقت زیاد و در نتیجه تفکیک کامل الکترولیت شود ، در این صورت هدایت مربوط به این حجم محلول هدایت اکی والان آن است . به شرطی که حجم فوق بین دو الکتروود موازی به فاصله یک سانتی متر و سطح مساوی با مقدار حجم (عددی) محلول واقع شود .

از آنجایی که قابلیت هدایت یک خاصیت جمعی است باید هدایت اکی والان یک لیتر را برابر مجموع هدایت های اکی والان یونهای سازنده آن الکترولیت دانست . به عنوان نمونه در مورد الکترولیت AB می توان نوشت : $\lambda_A = B\lambda_{A_0}$

قدرت هدایت یونها در یک اکی والان گرم از یک الکترولیت با کاهش غلظت الکترولیت ، زیاد می شود و به یک حدی در محلولهای خیلی رقیق می رسد . این مقدار به عنوان هدایت اکی والان در رقت بی نهایت ، با علامت A_0 و گاهی A_∞ ، شناخته می شود . اندیس های 0 و ∞ به ترتیب دلالت بر غلظت صفر و رقت بی نهایت محلول دارد . بر طبق قانون کوهرلوش (*kohlyauschs low*) ، مهاجرت یونها در محلول مستقل از یکدیگر بوده و می توان نوشت : $\lambda_A = B\lambda_{A_0}$

سلول هدایت سنج

آنچه به نام سلول همراه یک دستگاه هدایت سنج می باشد و به دستگاه وصل می شود ، تا با فرو بردن آن در محلول هدایت مخصوص را اندازه گیری کنید در واقع دو الکتروود است . برای ثابت ماندن مقدار و شکل هندسی و حجمی از محلول که در آنها قرار می گیرد ، کارخانه های سازنده آنها را روی سطوح شیشه ای ثابت کرده و به صورت یک واحد در اختیار قرار می دهند .

حال اگر فاصله دو الکتروود یک سلول برابر L سانتیمتر و سطح الکتروود آن S سانتی متر مربع فرض شود ، هدایت مربوط به حجمی از محلول که در این سلول جای می گیرد ، به صورت زیر داده می شود :

نسبت S/L به نام ثابت سلول نامیده می شود و به علت ثابت بودن L و S مقداری است ثابت .

هدایت مخصوص محلول = ثابت سلول $\times K$

ثابت سلول از مشخصات آن سلول بوده و معمولاً با ذکر ابعاد مربوط در روی آن نوشته شده است . چنانچه ثابت سلول را در دستگاه ذکر نکرده باشند ، می توان با استفاده از محلولی با هدایت مخصوص معلوم آن را تعیین کرد .

K یعنی هدایت مخصوص از مشخصات هر محلول است و عبارت است از هدایت مربوط به یک سانتی متر مکعب از آن محلول ، نه هدایت مربوط به حجمی از آن محلول که سلول را پر کرده است و به همین دلیل درجه بندی اغلب دستگاههای هدایت سنج با در نظر گرفتن سلولی که همراه دستگاه است و مورد استفاده قرار می گیرد ، تنظیم می شود تا ضمن اندازه گیری مستقیماً هدایت مخصوص محلول مورد اندازه گیری روی صفحه دستگاه خوانده شود .

دستگاه هدایت سنجی که در این آزمایش مورد استفاده قرار می گیرد به جای اهم با زیمنس درجه بندی شده است .

$$K = \text{زیمنس} \times \text{Cm}^{-1}$$

اجزای زیمنس که در دستگاه درجه بندی شده اند عبارتند از :

$$10^{-3} S = mS \text{ میلی زیمنس}$$

$$10^{-6} S = \mu S \text{ میکرو زیمنس}$$

در مورد الکترولیت های قوی تجربه نشان می دهد :

$$c \sqrt{k_c - \infty} \Lambda = \Lambda_o$$

مواد مورد نیاز: آب مقطر - نمک NaCl

وسایل مورد نیاز

بالن های ژوژه ۵۰ ml – بشر ۵۰۰ ml

روش آزمایش

در بالن های ژوژه محلول های ۰٫۰۰۲، ۰٫۰۰۱، ۰٫۰۰۵، ۰٫۰۰۲۵، ۰٫۰۰۱۲۵، ۰٫۰۰۰۶۲۵ مولار NaCl را تهیه کرده سپس در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد هدایت آنها را اندازه گیری می کنیم. همچنین هدایت آب و هدایت سولفات سرب اشباع را نیز اندازه گیری می کنیم. داده های زیر به دست می آیند :

محاسبات

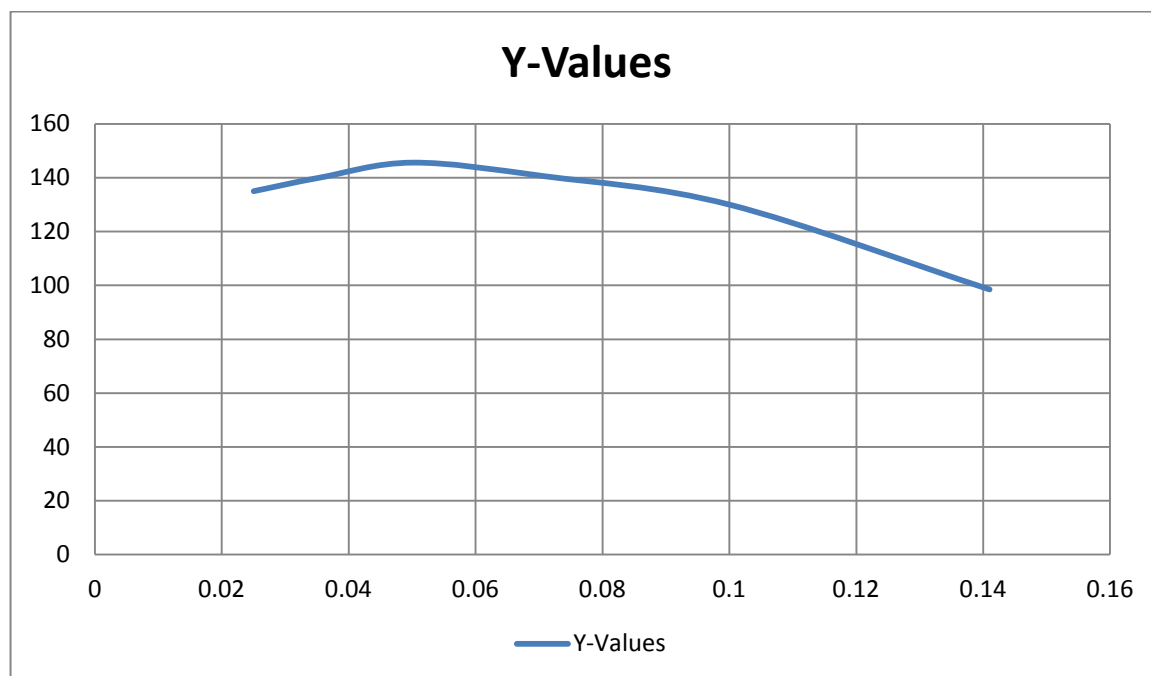
$$\theta = 0.96 \text{ cm}^{-1} \quad \& \quad k = L. \theta$$

$$k_{Iones} = k_{sol} - k_{wat}$$

$$\Lambda = \frac{1000 k_{Iones}}{C}$$

هدایت	محلول
0.00705 mS	آب مقطر
0.313 mS	PbSO ₄ (sat'd)

محلول NaCl	هدایت اندازه گیری شده (L)	هدایت مخصوص (k _{ion})	هدایت اکی والان (Λ)
0.02 M	$2.06 \times 10^{-3} S$	$1.97 \times 10^{-3} S cm^{-1}$	98.5
0.01 M	$1.36 \times 10^{-3} S$	$1.30 \times 10^{-3} S cm^{-1}$	130
0.005 M	$7.40 \times 10^{-4} S$	$7.03 \times 10^{-4} S cm^{-1}$	140.6
0.0025 M	$3.87 \times 10^{-4} S$	$3.64 \times 10^{-4} S cm^{-1}$	145.6
0.00125 M	$1.90 \times 10^{-4} S$	$1.75 \times 10^{-4} S cm^{-1}$	140
0.000625 M	$9.16 \times 10^{-5} S$	$8.12 \times 10^{-5} S cm^{-1}$	130



همانطور که از منحنی مشخص است هدایت فقط در غلظت های پایین خطی است و با برون یابی قسمت خطی منحنی مقدار عرض از مبدا که همان هدایت اکی والان در رقت بی نهایت است به دست می آید ، این عدد برابر 123 است.

هدایت مخصوص محلول اشباع نمک کم محلول ($PbSO_4$):

$$L = 3.13 \times 10^{-4} S$$

$$k = L \cdot \theta = 3.13 \times 10^{-4} S \times 0.96 cm^{-1} = 3.00 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$$

$$k_{Iones} = k_{sol} - k_{wat} = 3.00 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1} - 0.06768 S \cdot cm^{-1} = 2.94 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$$

$$\Lambda_0 = \frac{1000 k_{Iones}}{C} = \frac{1000 \times 2.94}{C}$$

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

جدول ۷-۲ مقادیر هدایت هم‌ارز حد برای یونهای رایج در ۲۵° C

Cation	$\Lambda_m^0, S \cdot cm^2/mole$	Ionic charge	Anion	$\Lambda_m^0, S \cdot cm^2/mole$
H ⁺	349.8	-1	OH ⁻	198.6
Li ⁺	38.6		F ⁻	55
Na ⁺	50.1		Cl ⁻	76.4
K ⁺	73.5		Br ⁻	78.1
Rb ⁺	77.8		I ⁻	76.8
NH ₄ ⁺	73.4		NO ₃ ⁻	71.4
Ag ⁺	61.9		ClO ₄ ⁻	67
			IO ₄ ⁻	55
Mg ²⁺	106		Formate	55
Ca ²⁺	119		Acetate	41
Sr ²⁺	119	-2	HCO ₃ ⁻	45
Ba ²⁺	127		Benzoate	32
Fe ²⁺	108		SCN ⁻	66
Co ²⁺	106			
Cu ²⁺	107		CO ₃ ²⁻	139
Zn ²⁺	106		SO ₄ ²⁻	160
Hg ²⁺	106		C ₂ O ₄ ²⁻	148
Pb ²⁺	139		CrO ₄ ²⁻	170

$$\Rightarrow \Lambda_0 = 139 + 160 = 299$$

$$\Rightarrow C = \frac{1000 k_{Iones}}{\Lambda_0} = \frac{1000 \times 2.94 \times 10^{-4}}{299} = 9.83 \times 10^{-4} N$$

$$M = \frac{N}{2} \Rightarrow [Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \frac{9.83 \times 10^{-4}}{2} = 4.92 \times 10^{-4} M$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = (4.92 \times 10^{-4} M)^2 = 2.42 \times 10^{-7}$$

تعیین حاصل ضرب انحلال پذیری نمک ها با این روش به شرطی قابل اجراست که K_{sp} نمک مقدار بسیار کمی باشد تا تقریب $A=A_0$ صحیح باشد.

برای اندازه گیری ثابت تعادل اسیدی اسید استیک با این روش می باید حجم و غلظت دقیقاً مشخصی از آن را برداشت ، سپس با استفاده از هدایت سنج هدایت آن را بدست آورد ، حال با استفاده از این هدایت ، هدایت مخصوص و هدایت اکی والانی را بدست می آوریم و با استفاده از آنها غلظت یون هیدروژن و یون استات را تعیین می کنیم ، با بدست آوردن این غلظت ها غلظت باقی مانده استیک اسید نیز از کم کردن غلظت یون استات یا یون هیدروژن از غلظت تجزیه ای اسید به دست می آید ، با جایگذاری این غلظت ها در رابطه ثابت تعادل خواهیم داشت: (مقدار از هند بوک است)

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3COOH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

موارد ایجاد خطا

۱ - وجود ناخالصی در محلول ها

۲ - عدم دقت در تنظیم دما

۳ - استفاده از تقریب $A=A_0$.

آزمایش شماره ۵: تابعیت حلالیت از درجه حرارت

هدف: اندازه گیری گرمای دیفرانسیل محلول بنزوئیک اسید از طریق اثر دما بر روی حلالیت

تئوری

یکی از حالات ساده تعادل عبارتست از تعادل بین یک جسم جامد و محلول اشباع شده آن که در مجاورت هم هستند. در حال تعادل مولکول های جامد سطح جامد را ترک کرده و وارد محلول می شوند و با همان سرعت مولکول های حل شده در محلول اشباع رسوب می کنند. حلالیت یک جامد در مایع به عوامل مختلفی بستگی دارد. اگر یک جامد را در یک ظرف تخلیه شده از هوا قرار دهیم، تبخیر شروع می شود و غلظت مولکول ها در فاز گازی زیاد می شود تا جایی که به فشار تصعید در آن حرارت برسد و جامد و گاز با هم تعادل پیدا کنند.

عبارت حلالیت به منظور اندازه گیری غلظت جسم حل شدنی در یک محلول اشباع به کار می رود. غالباً این غلظت را برحسب مولالیت نشان می دهند که نمایانگر مولالیت جسم حل شدنی در محلول اشباع است.

برای نشان دادن میزان حلالیت جسم در محلول از عبارت K_{sp} استفاده می شود که برطبق معادله دانت هدف به این صورت به دست می آید:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{sp}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

در این معادله ΔH^0 تغییرات آنتالپی استاندارد عمل انحلال است و نباید آن را با گرمای انحلال که مستقیماً قابل اندازه گیری است، جایگزین نمود.

با در نظر گرفتن ارتباط K_{sp} با مولالیت که به صورت $K_{sp}=m_s$ (برای انحلال مولکولی و محلول های با غلظت کم) رابطه به صورت زیر تغییر می کند:

$$\frac{\partial \ln m_s}{\partial (T)} = \frac{-\Delta H_{D,S}(m_s)}{RT^2}$$
$$\frac{\partial \ln m_s}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta H_{D,S}(m_s)}{2.303R}$$

که در آن $\Delta H_{D,S}$ عبارت است از گرمای انحلال دیفرانسیل محلول های اشباع مورد نظر در درجه حرارت و فشار مورد آزمایش، برای محاسبه گرمای انحلال دیفرانسیل با فرض نمودن آن که $\Delta H_{D,S}$ مستقل از تغییرات درجه حرارت است (این امر در مورد اجسام حل شدنی که پس از انحلال ایجاد یک محلول الکترولیت نمی نمایند صادق است). $\text{Log } m_s$ را برحسب $1/T$ رسم نموده و از شیب خط ایجاد شده $\Delta H_{D,S}$ قابل محاسبه خواهد بود. گرمای انحلال که به این صورت محاسبه می شود عبارتست از گرمای جذب شده وقتی که یک مول از جسم جامد در محلولی که به اشباع رسیده، اضافه می

گردد. در صورتی که گرمای انحلال که در جداول متداول است مربوط به انحلال یک جسم جامد در محلول فوق العاده رقیق است.

مواد مورد نیاز: هیدروکسید سدیم – فنل فتالین – اسید بنزوئیک

وسایل مورد نیاز

بشر ۵۰۰ ml، پی پت، ارلن، ترمومتر، حمام آب گرم، ترازو

روش آزمایش

یک ارلن تمیز و خشک را برداشته و آن را وزن می کنیم، سپس به کمک پی پت مقدار 10cc اسید اشباع در دمای 27°C را داخل آن می ریزیم، برای جلوگیری از ورود بنزوئیک اسید جامد به پی پت، نوک پی پت را به وسیله شلنگی که پشم شیشه دارد مسدود می کنیم. سپس مجدداً ارلن را وزن کرده و با اضافه کردن فنل فتالین به آن، به وسیله سود 0.1M تا نقطه پایانی تیترا می کنیم.

این کار را سه بار دیگر برای دماهای 37 و 47 و 57 درجه سانتی گراد نیز انجام می دهیم، نتایج این آزمایش به قرار زیر است که می توان با استفاده از آنها گرمای دیفرانسیلی را بدست آورد.

محاسبات

حجم تیترانت	ΔW	وزن ارلن پر	وزن ارلن خالی	دما (K)
6.1 ml	9.95 gr	90.84 gr	80.89 gr	300.15
6.2 ml	10.01 gr	63.41 gr	53.40 gr	310.15
7.1 ml	9.95 gr	74.51 gr	64.56 gr	320.15
9.6 ml	10 gr	88.79 gr	78.79 gr	330.15

مولاریته محلولها را با استفاده از مقدار مورد نیاز از تیترانت برای رسیدن به نقطه هم ارزی بدست می آوریم:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$\text{for } T_1 = 300.15K \Rightarrow 6.1 \times 0.1 = 10 \times M_2 \Rightarrow M_2 = 0.061M$$

$$\text{for } T_2 = 310.15K \Rightarrow 6.2 \times 0.1 = 10 \times M_2 \Rightarrow M_2 = 0.062M$$

$$\text{for } T_3 = 320.15K \Rightarrow 7.1 \times 0.1 = 10 \times M_2 \Rightarrow M_2 = 0.071M$$

$$\text{for } T_4 = 330.15K \Rightarrow 9.6 \times 0.1 = 10 \times M_2 \Rightarrow M_2 = 0.096M$$

برای تعیین مولالیت با استفاده از داده های حاصل از مقدار مول ماده و مقدار وزن محلول و حل شونده که از روی آنها وزن حلال به دست می آید می توان مولالیت را به دست آورد :

$$m = \frac{mol}{Kg_{\text{حلال}}}$$

$$W_{\text{حلال}} = W_{\text{محلول}} - W_{\text{حل شونده}}$$

$$W_{\text{حل شونده}} = n \cdot M_w = M \cdot V \cdot M_w$$

$$M_{w,HBZ} = 122 \text{ gr/mol}$$

$$W_{1\text{حلال}} = 9.95\text{gr} - (0.061M \times 10^{-2}\text{Lit} \times \frac{122\text{gr}}{1\text{mol}}) = 9.876 \text{ gr}$$

$$W_{2\text{حلال}} = 10.01\text{gr} - (0.062M \times 10^{-2}\text{Lit} \times \frac{122\text{gr}}{1\text{mol}}) = 9.934 \text{ gr}$$

$$W_{3\text{حلال}} = 9.95\text{gr} - (0.071M \times 10^{-2}\text{Lit} \times \frac{122\text{gr}}{1\text{mol}}) = 9.863 \text{ gr}$$

$$W_{4\text{حلال}} = 10.00\text{gr} - (0.096M \times 10^{-2}\text{Lit} \times \frac{122\text{gr}}{1\text{mol}}) = 9.88 \text{ gr}$$

$$m_1 = \frac{0.061M \times 10^{-2}\text{Lit}}{9.876 \times 10^{-3}\text{Kg}} = 0.0618 \text{ mol/Kg}$$

$$m_2 = \frac{0.062M \times 10^{-2}\text{Lit}}{9.934 \times 10^{-3}\text{Kg}} = 0.0624 \text{ mol/Kg}$$

$$m_3 = \frac{0.071M \times 10^{-2}\text{Lit}}{9.863 \times 10^{-3}\text{Kg}} = 0.072 \text{ mol/Kg}$$

$$m_4 = \frac{0.096M \times 10^{-2}\text{Lit}}{9.88 \times 10^{-3}\text{Kg}} = 0.097 \text{ mol/Kg}$$

برای به دست آوردن حلالیت بنزوئیک اسید مقدار مول آن را در 100gr از محلول به دست می آوریم :

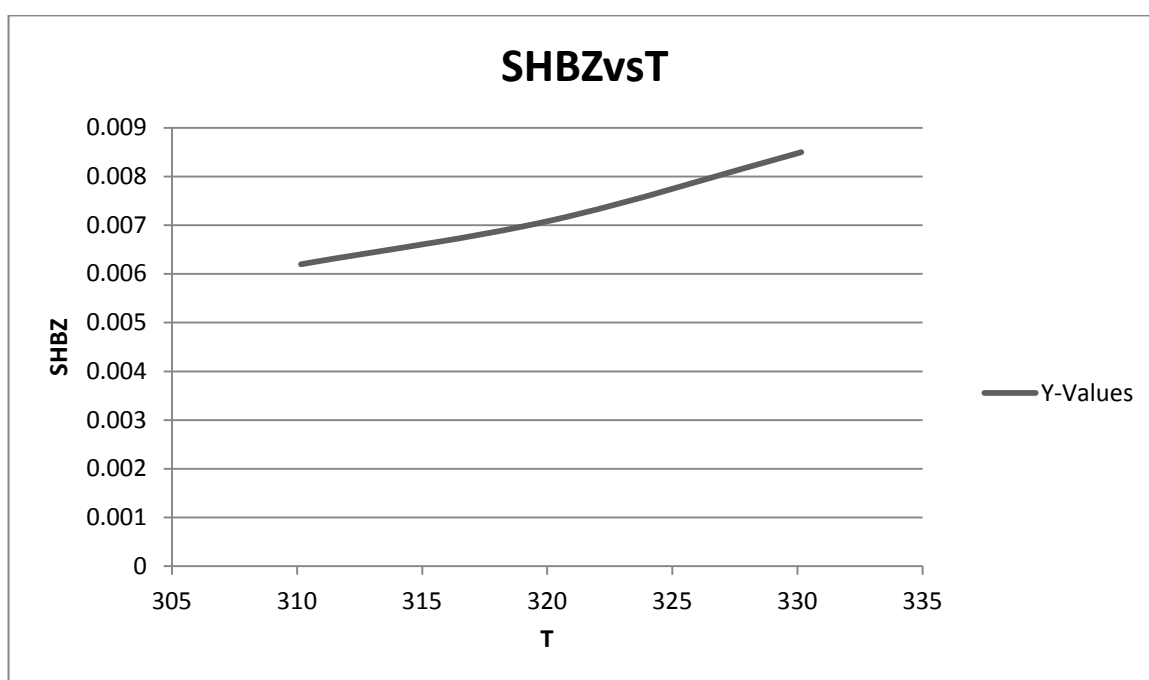
$$S = \frac{mol}{gr_{\text{محلول}}} \times 100$$

$$S_1 = \frac{0.061M \times 10^{-2}Lit}{9.95gr_{\text{محلول}}} \times 100 = 0.0061 \text{ mol in } 100gr \text{ sol}$$

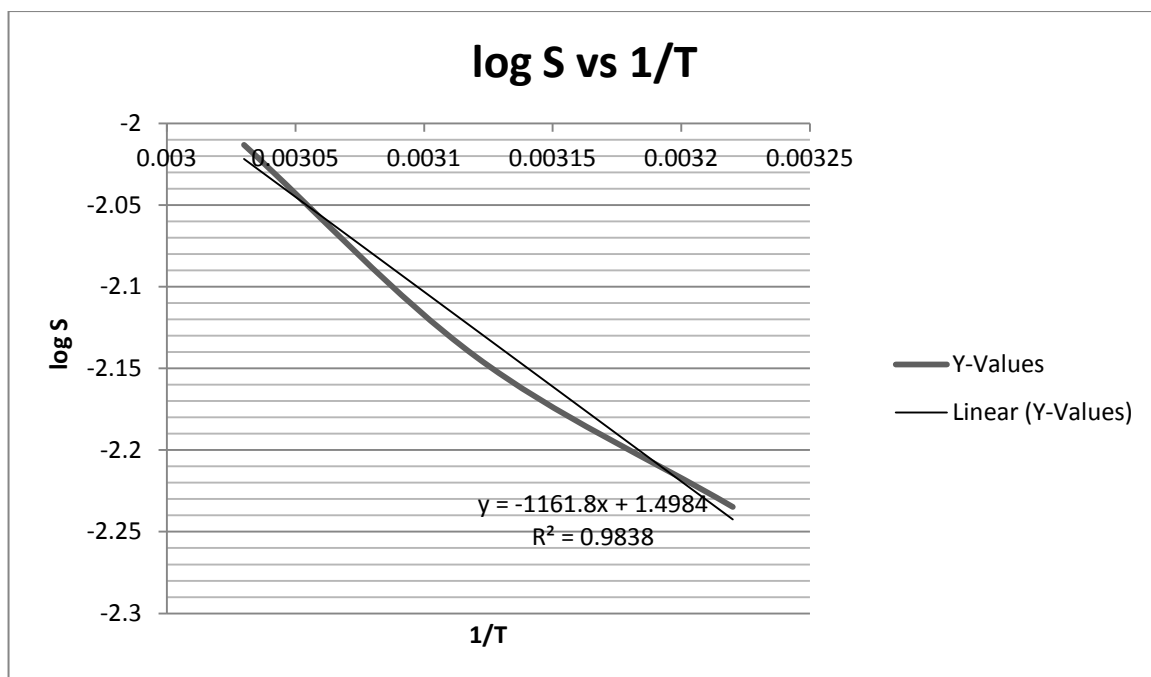
$$S_2 = \frac{0.062M \times 10^{-2}Lit}{10.01gr_{\text{محلول}}} \times 100 = 0.0062 \text{ mol in } 100gr \text{ sol}$$

$$S_3 = \frac{0.071M \times 10^{-2}Lit}{9.95gr_{\text{محلول}}} \times 100 = 0.0071 \text{ mol in } 100gr \text{ sol}$$

$$S_4 = \frac{0.096M \times 10^{-2}Lit}{10gr_{\text{محلول}}} \times 100 = 0.0096 \text{ mol in } 100gr \text{ sol}$$



همانطور که از منحنی مشخص است حلالیت بنزوئیک اسید با افزایش دما افزایش می یابد .



با استفاده از شیب منحنی فوق مقدار گرمای دیفرانسیلی را محاسبه می کنیم :

$$-\frac{\Delta H}{2.303R} = -1161.8 K$$

$$\Rightarrow \Delta H = 1161.8 K \times 2.303 \times 0.0083145 KJ.mol^{-1}.K^{-1} = 22.25 KJ/mol$$

اگر مقدار حلالیت در یکی از نمونه ها بسیار زیاد باشد خطا رخ داده است و علت خطا می تواند خطای حاصل از تیتراسیون ، خطای شناساگر ، خطای توزین ، خطای شخصی یا هر عامل دیگر باشد.

موارد ایجاد خطا

- ۱ - خطای شناساگر ، که در یک محدوده (نه یک نقطه) تغییر رنگ می دهد که باعث ایجاد عدم قطعیت می شود .
- ۲ - عدم قطعیت در مقدار حجم بورت و توزین ترازو .
- ۳ - عدم وجود محیط بی درو برای انجام این آزمایش برای حصول دمای ثابت .
- ۴ - وجود رسوب جامد در محلولها که اجتناب ناپذیر است و باعث ایجاد خطای مثبت می شود .
- ۵ - عدم استاندارد کردن سود ، سود به علت جاذب الرطوبه بودن و همچنین جذب کربن دی اکسید نیاز به استاندارد کردن دارد .

آزمایش شماره ۶: تاثیر دما بر سرعت واکنش

هدف: تاثیر دما بر روی سرعت تجزیه تیو سولفات در محیط نیتریک اسید رقیق و محاسبه انرژی فعال کنندگی

تئوری

تغییر ثابت سرعت واکنش با دما به وسیله معادله زیر بیان می گردد:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

که در آن، A ثابت ویژه واکنش مورد مطالعه، E_a انرژی فعال سازی واکنش، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق است. این معادله نخستین بار توسط سوانته آرنیوس در ۱۸۸۹ پیشنهاد شد و به نام خود او مشهور است.

برای یک واکنش یک مرحله ای، ضریب $e^{-E_a/RT}$ بیانگر کسری از ملکول ها است که دارای انرژی فعال سازی لازم برای یک واکنش موفقیت آمیز اند. ثابت A ، که به ضریب فرکانس مشهور است، در برگیرنده سایر عوامل موثر بر سرعت واکنش، مانند فرکانس برخورد های مولکولی و شرایط هندسی لازم برای جهت گیری مولکول های برخورد کننده می باشد. معادله آرنیوس فقط یک معادله تقریبی است، ولی در اغلب موارد تقریب بسیار خوبی است.

معادله آرنیوس همچنین برای واکنش های چند ملکولی نیز معتبر است.

مواد مورد نیاز: اسید نیتریک ۰.۵ مولار، تیو سولفات سدیم ۰.۵ مولار

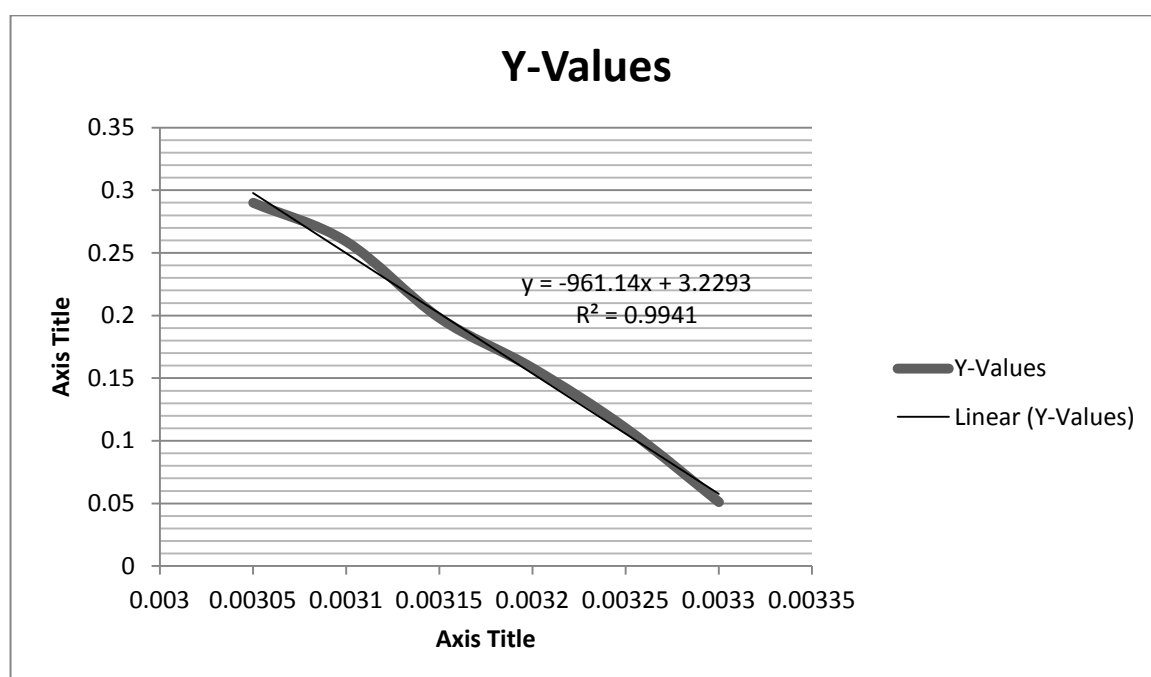
وسایل مورد نیاز

بالن ژوژه، بورت، ۱۶ لوله آزمایش، ترمومتر، کرنومتر، حمام آب

روش آزمایش

در هشت لوله آزمایش هر کدام ۵۰۰ سی سی اسید نیتریک ریخته و در هشت لوله دیگر هر کدام ۵۰۰ سی سی محلول تیوسولفات سدیم می ریزیم، حال تمام لوله ها را درون حمام با دمای 25°C قرار می دهیم، پس از ایجاد تعادل دمایی یکی از لوله های حاوی تیوسولفات را به لوله حاوی نیتریک اسید اضافه کرده و همزمان کرنومتر را روشن می کنیم و زمان تا لحظه کدر شدن را اندازه گیری می کنیم. این کار را در دماهای ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰ و ۵۵ درجه سانتی گراد نیز انجام می دهیم. نتایج در جدول زیر گزارش شده است

2	4	4.9	8.1	10.3	13.8	19.2	24.5	زمان (s)
328.15	323.15	318.15	313.15	308.15	302.15	296.15	278.15	دما (K)
0.30	0.25	0.20	0.12	0.097	0.072	0.052	0.041	Log1/t
0.00305	0.0031	0.00315	0.0032	0.00325	0.0033	0.0034	0.0036	Log1/T



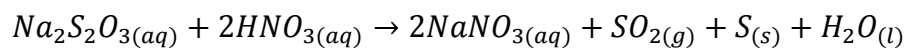
با استفاده از معادله خط می توان انرژی فعالسازی و فاکتور پیشنهادی آرنیوس را تعیین کرد:

$$\frac{\log A'}{2.303} = 3.2293 \Rightarrow \log A' = 3.2293 \times 2.303 = 7.44$$

$$\Rightarrow A' = 10^{7.44} = 2.74 \times 10^7$$

$$-\frac{E_a}{2.303R} = -961.14K \Rightarrow E_a = 961.14K \times 2.303 \times 0.0083145Kj.mol^{-1}.K^{-1} = 18.40 Kj/mol$$

معادله موازنه شده واکنش به قرار زیر است :



همانطور که از منحنی مشخص است با افزایش دما سرعت واکنش افزایش می یابد ، علت این امر افزایش سرعت و در نتیجه افزایش انرژی ذرات و غلبه بر سد انرژی فعال سازی است ، همچنین در دما های بالاتر احتمال برخورد های با انرژی مناسب بیشتر است .

موارد ایجاد خطا

- ۱ - استفاده از چشم به عنوان آشکار ساز ایجاد رسوب که باعث ایجاد خطا های سلیقه ای می شود
- ۲ - عدم وجود محیط بی درو برای انجام این آزمایش برای حصول دمای ثابت .

آزمایش شماره ۷: تعیین ظرفیت گرمایی ویژه آب و مخلوط آب و الکل

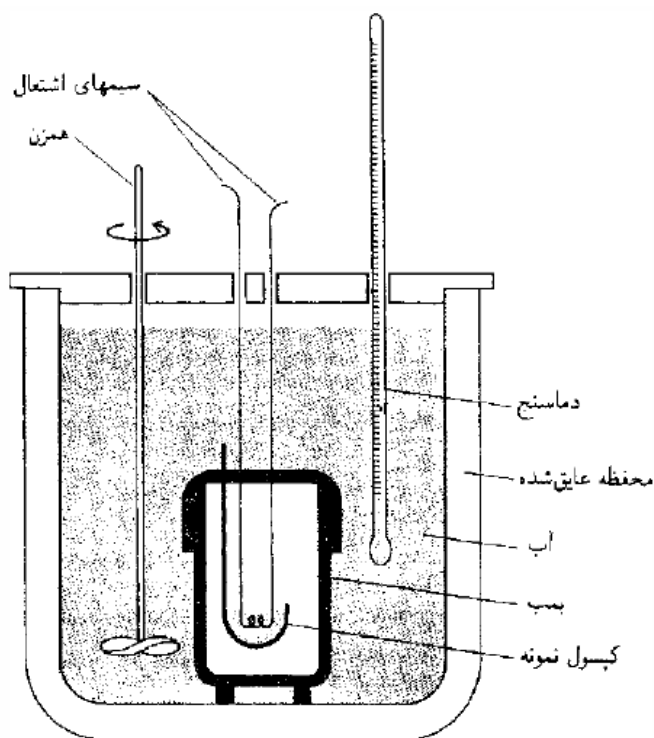
تئوری

ظرفیت گرمایی (C) جرم معینی از یک جسم برابر مقدار گرمای لازم برای بالا بردن دمای آن جرم به میزان 1°C است. گرمای ویژه، ظرفیت گرمایی یک گرم از یک جسم است. یعنی مقدار گرمای لازم برای بالا بردن دمای یک گرم از جسم به میزان یک درجه سانتی گراد.

ظرفیت گرمایی مولی: ظرفیت گرمایی به ازای یک مول ماده است که یک خاصیت شدتی است و واحد آن J/K است.

ظرفیت های گرمایی عموماً وابسته به دما هستند و در دمای پایین تر کوچکترند. با این وجود در محدوده های دمایی کوچک و بالاتر از دمای اتاق، تغییرات ظرفیت گرمایی کاملاً کوچک است و برای محاسبات تقریبی می توان آنها را مستقل از دما فرض کرد.

گرماسنج، دستگاه اندازه گیری تغییرات دمای مربوط به یک واکنش شیمیایی است. نوع گرماسنج مورد استفاده، بر مبنای نوع واکنش مشخص می شود. مثلاً برای اندازه گیری گرمای حاصل از سوختن از بمب گرماسنج استفاده می شود.



مواد مورد نیاز: آب - مخلوط آب و الکل

وسایل مورد نیاز

گرما سنج - استوانه مدرج - منبع ایجاد جریان الکتریسته

روش آزمایش

ابتدا مقدار 600cc آب را با استوانه مدرج برداشته درون کالریمتر وارد می کنیم سپس با متصل کردن مدار الکتریسته و قرائت دمای اولیه و ثبت آن دستگاه را روشن کرده زمان را یادداشت می کنیم ، پس از تغییر دما در حدود ۵-۷ درجه زمان را مجدداً خوانده و اتصال دستگاه را قطع می کنیم .

عملیات فوق را برای 400cc مخلوط آب و الکل نیز انجام می دهیم نتایج زیر بدست آمده است :

محاسبات

$$C_p = \frac{dq}{dT} \Rightarrow C_p = \frac{\Delta q}{\Delta T} = \frac{VIt}{\Delta T}$$

الف) گرماسنجی آب

دمای اولیه = 16°C

اختلاف پتانسیل = 9v

شدت جریان = 1.4A

مدت زمان = 28min

دمای پایانی = 21°C

دانسیته آب = $1\text{gr}/\text{cm}^3$

$$C_p = \frac{\Delta q}{\Delta T} = \frac{VIt}{\Delta T} = \frac{9v \times 1.4A \times 28\text{min} \times \frac{60\text{ Sec}}{1\text{ min}}}{5\text{ K}} = 4233.6\text{ J/K}$$

$$C_{H_2O} = C_t - C_{cal} = 4233.6\text{ J/K} - 991.76\text{ J/K} = 3241.84\text{ J/K}$$

$$\bar{C}_p = \frac{C_p}{m} = \frac{C_p}{\rho \cdot V} = \frac{3241.84\text{ J/K}}{1\text{ gr}/\text{cm}^3 \times 600\text{ cm}^3} = 5.4\text{ J/gr.K}$$

ب) گرماسنجی مخلوط آب و الکل

دمای اولیه = 21°C

اختلاف پتانسیل = 10v

شدت جریان = 1.5A

مدت زمان = 11min

دمای پایانی = 27°C

دانسیته مخلوط $\approx 0.9\text{gr/cm}^3$

$$C_p = \frac{\Delta q}{\Delta T} = \frac{VIt}{\Delta T} = \frac{10\text{v} \times 1.5\text{A} \times 11\text{min} \times \frac{60\text{Sec}}{1\text{min}}}{5\text{K}} = 1980\text{ J/K}$$

$$C_{H_2O} = C_t - C_{cal} = 1980\text{ J/K} - 991.76\text{ J/K} = 988.24\text{ J/K}$$

$$\overline{C_p} = \frac{C_p}{m} = \frac{C_p}{\rho \cdot V} = \frac{988.24\text{ J/K}}{0.9\text{ gr/cm}^3 \times 400\text{ cm}^3} = 2.74\text{ J/gr.K}$$

چرا با افزایش دما در نقطه جوش آب ، دمای آن بالا نمی رود ؟ افزایش دما در نقطه جوش یک ماده سبب غلبه بر پیوند های بین ملکولی و در نتیجه تغییر فاز آب می شود ، لذا با افزایش حرارت دما افزایش نیافته تا زمانیکه تمام سیستم تک فازی شود . به مقدار گرمای مورد نیاز برای تبدیل از آب مایع در نقطه جوش به بخار آب در نقطه جوش گرمای نهان تبخیر آب می گویند .

ظرفیت گرمایی به چه عواملی بستگی دارد ؟ به نوع و تعداد پیوند های بین ملکولی در سیستم همچنین به ساختار و حالت فیزیکی ماده . ظرفیت گرمایی نیز مانند هر تابع حالت ترمودینامیکی دیگر به فشار ، دما و حجم سیستم بستگی دارد .

موارد ایجاد خطا

- ۵ - عدم ایزوله بودن کامل سیستم
- ۶ - عدم دقت دستگاه تولید شدت جریان و ولتاژ در نمایش اعداد
- ۷ - نویز ایجاد شده در قرائت دستگاه
- ۸ - وجود عدم قطعیت برای مزور در برداشتن حجم معین
- ۹ - عدم تعیین دقیق زمان (دقت در حد دقیقه)

آزمایش شماره ۸: تعیین ضریب شکست مایعات

تئوری

هنگامی که یک شعاع نورانی از یک محیط به محیط دیگر با دانسیته متفاوت بطور مرتب عبور

می کند، سرعت آن پس از عبور از سطح تغییر خواهد کرد، این پدیده شکست (Refraction) نام دارد. اگر دانسیته نوری محیط دوم از محیط اول بیشتر باشد نور به خط عمود نزدیکتر می شود.

زاویه بین شعاع تابش و خط عمود، زاویه تابش (i) و زاویه بین شعاع شکست و خط عمود زاویه شکست (r) نامیده می شود.

رفرکتومتری عبارتست از تعیین ضریب شکست بوسیله دستگاه رفرکتومتر، ضریب شکست یک ماده (n) عبارتست از نسبت سرعت عبور نور در خلا (c) به سرعت عبور نور از آن ماده (v_i)

سرعت سیر نور در خلا

= ضریب شکست مطلق هر جسم

سرعت سیر نور در جسم

اما معمولاً ضریب شکست مطلق اندازه گیری نمی شود. بلکه از ضریب شکست نسبی استفاده

می شود:

$$\text{ضریب شکست نسبی} = \frac{\text{سرعت سیر نور در هوا}}{\text{سرعت سیر نور در جسم}}$$

که ضریب شکست با درجه حرارت (T) و طول موج (γ) تغییر می یابد. پس در اندازه گیری باید این دو پارامتر ثابت نگه داشته شوند.

در رفرکتومتر تنظیم به گونه ای است که نور از محیط رقیق غلیظ می شود. محیط رقیق، مایع یا محلول موردنظر ما و محیط غلیظ، منشور دستگاه است. در واقع، در عمل، ضریب شکست محلول و منشور نسبت به هم سنجیده می شود:

$$\frac{\text{زاویه تابش}}{\text{زاویه شکست}} = \frac{\text{محیط غلیظ} = \text{منشور}}{\text{محیط مایع}}$$

در رفرکتومتري زمانی ضريب شکست را اندازه می گیريم که زاويه تابش 90° شود. در این حالت، زاويه شکست به حد زاويه شکست بحرانی می رسد (۲ به سرعت زاويه شکست بحرانی ميل می کند):

$$\text{if } i = 90^\circ \Rightarrow r \rightarrow r_c$$

$$\Rightarrow \sin i = 1 \Rightarrow n = N \sin r_c$$

از ضريب شکست هم برای شناسایی و هم تعیین مقدار مواد محاسبه می شود.

برای کالیبراسیون و تعیین میزان خطای دستگاه از مواد در دسترس مانند آب مقطر ($n = 1/3325$) استفاده می کنیم. البته در کار ما، چون در همه نتایج یک خطای ثابت ایجاد می شود می توان آن را در نظر نگرفت. پرمصرف ترین رفرکتومتر، رفرکتومتر Abbe است و مزیت آن این است که با نور سفید معمولی کار می کند.

اجزاء و قسمتهای مختلف دستگاه رفرکتومتر

۱- دو منشور

- انتشار دهنده Diffusing prism

- شکست دهنده Refracting prism

جسم با بازکردن دو منشور، بین آنها قرار می گیرد. نور وارد منشور انتشار دهنده می شود و به یک γ خاص تبدیل می شود (تجزیه می شود)، این نور با γ مشخص وارد جسم شده و سپس وارد منشور Refracting می شود. (ورود نور از محیط رقیق به غلیظ).

۲- دو عدد لنز

- لنز تصویر

- لنز n (ضريب شکست)

در لنز تصویر، زمانی تصویر تنظیم خواهد بود که نیم دایره بالا روشن و نیم دایره پایین تیره باشد.

۳- دو پیچ تنظیم: جهت تنظیم تصویر

پیچ بزرگتر (پایین) نیم دایره تیره را بالا و پایین می برد (این نیم دایره در تنظیم باید وسط باشد)

پیچ دیگر (بالا) خطوط رنگی بین دو نیم دایره را تنظیم می کند (باید در جایی بگذاریم که خطوط رنگی بین دو نیم دایره (قرمز و آبی) از بین بروند یا حداقل خطوط رنگی را ببینیم.

۴- ترمومتر: جهت گزارش دمای اندازه گیری

جهت ثابت نگه داشتن دما، می توان از جریان آب 20°C استفاده کرد.

{جهت تنظیم لنز تصویر، (مشاهده تصویر) باید چراغ مطالعه در حالی که سرپایین است روشن باشد اما پس از تنظیم خاموش و سپس اعداد خوانده شود زیرا روشن بودن زیاد چراغ (به دلیل ایجاد حرارت) سبب تغییر ضریب شکست می شود.}

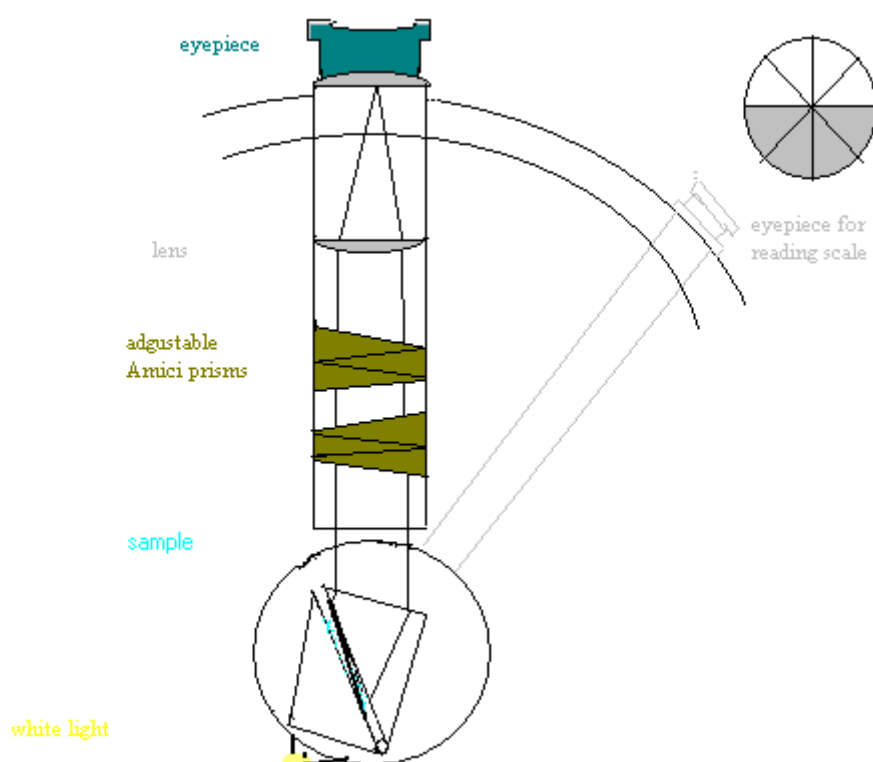
قبل از هر بار ریختن محلول، منشورها کاملاً تمیز می شود با مقدار کمی از محلول موردنظر، شستشو داده می شد.

عدد صحیح ضریب شکست در میدان دید لنز تصویر مشاهده نمی شود و خودمان باید عدد صحیح یک را اضافه کنیم.

و اعداد خوانده شده همگی جزئی ارقام اعشاری خواهند بود که تا ۴ رقم اعشاری گزارش

می شود. اما چون فاصله هر دو خط نشانه 0.1 است، آخرین رقم اعشاری تقریبی تخمین زده می شود. مثلاً خواندن عدد $34.37 =$

ضریب شکست 1.3437



مواد مورد نیاز : اتانول و کربن تتراکلرید

وسایل مورد نیاز

دستگاه رفرکتومتر

روش آزمایش

محلول ها با مشخصات زیر را تهیه کرده ، ضریب شکست هر کدام را با استفاده از دستگاه بدست می آوریم . سپس مجهول را درون دستگاه قرار داده ضریب شکست آن را نیز بدست می آوریم ، حال با رسم مقدار ضریب شکست بر حسب درصد حجمی یکی از اجزا ، درصد حجمی ماده مجهول را بدست می آوریم .

محاسبات

مجهول	۶	۵	۴	۳	۲	۱	نمونه
؟	۰	۰/۲۵	۰/۵	۱/۵	۲	۰/۵	ml C ₂ H ₅ OH
؟	۰/۵	۱	۰/۵	۱	۰/۵	۰	ml CCl ₄
؟	%۱۰۰	%۸۰	%۵۰	%۴۰	%۲۰	%۰	%CCl ₄
۱/۳۹۳۲	۱/۴۶۲۵	۱/۴۴۱۵	۱/۴۱۵	۱/۴۰۴۲	۱/۳۸۴۶	۱/۳۶۵۸	η

$$\eta_{Etanol} = 1.3658 \text{ \& } \eta_{carbon tetr chlorid} = 1.4625$$

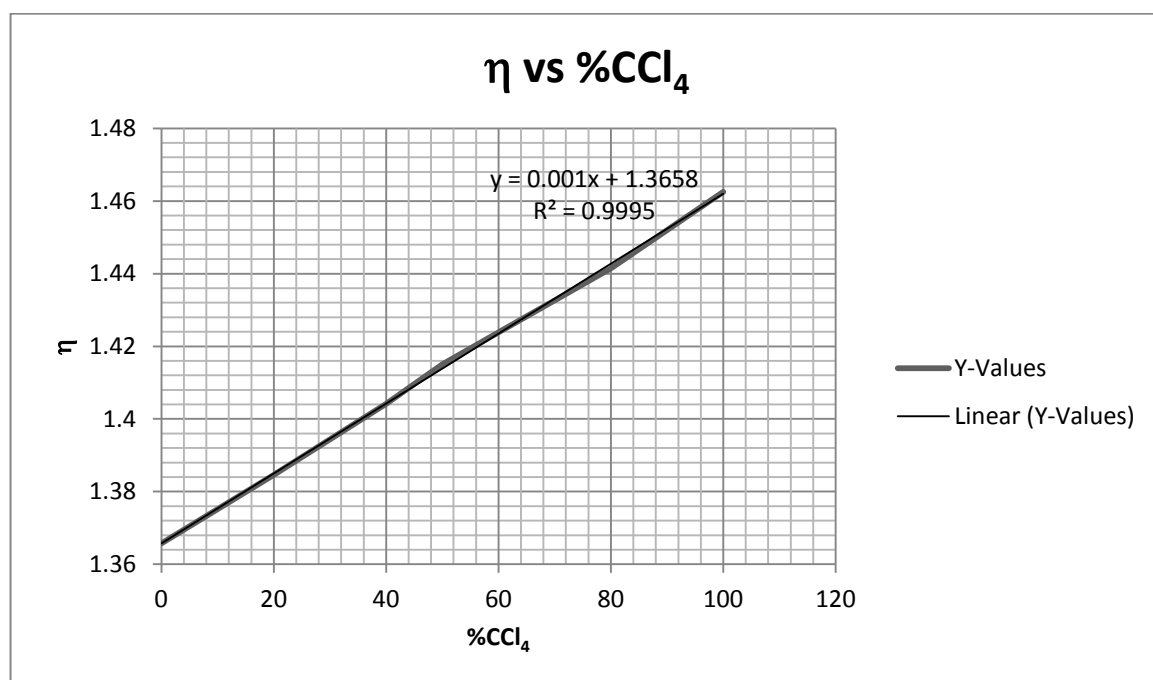
$$M_{w,Etanol} = 46 \text{ gr/mol \& } M_{w,carbon tetr chlorid} = 158 \text{ gr/mol}$$

طبق فرمول لورنس داریم :

$$R = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \times \frac{M}{d}$$

$$R_{EtOH} = \frac{1.3658^2 - 1}{1.3658^2 + 2} \times \frac{46}{0.88} = 11.70 \Rightarrow \frac{R}{M} = 0.25$$

$$R_{CCl_4} = \frac{1.4625^2 - 1}{1.4625^2 + 2} \times \frac{158}{1.58} = 27.52 \Rightarrow \frac{R}{M} = 0.17$$



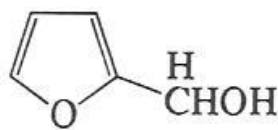
حال با توجه به معادله خط می توانیم درصد حجمی نمونه مجهول را بدست آوریم :

$$y = 0.001x + 1.3658 \Rightarrow 1.3932 = 0.001x + 1.3658$$

$$\Rightarrow 1.3932 - 1.3658 = 0.001x \Rightarrow x = 0.0274 / 0.001 = 27.4$$

لذا درصد حجمی نمونه مجهول برابر ۲۷,۴٪ است .

فورفوریل الکل هیدرو کربنی است شامل ۵ کربن ، ۵ هیدروژن ، ۱ اکسیژن اتری و ۱ اکسیژن الکلی با ساختار زیر :



حال با استفاده از ضرایب شکست اتمی داده شده در جزوه روش کار ضریب شکست ملکولی این ماده را محاسبه می کنیم :

$$5C + 5H + 1O_{OH} + 1O_{Ether} + 2Double\ Bond$$

$$= 5 \times 2.42 + 5 \times 1.10 + 1 \times 1.52 + 1 \times 1.64 + 2 \times 1.73 = 24.22$$

و برای دی متوکسی متان داریم :

$$3C + 8H + 2O_{Ether} = 3 \times 2.42 + 8 \times 1.10 + 2 \times 1.64 = 19.34$$

موارد استفاده از ضریب شکست : تشخیص ایزومر های مختلف از یکدیگر ، استفاده برای محاسبه ممان دی پل ، استفاده از ضریب شکست به عنوان یکی از شیوه های شناسایی مواد

اثر تغییر درجه حرارت بر ضریب شکست : با افزایش دما ضریب شکست کاهش می یابد ، علت این است که با افزایش دما دانسیته کاهش یافته لذا نور از محیط رقیق تری عبور می کند ، پس مقدار شکست و ضریب آن نیز کاهش می یابد .

ضریب شکست مخصوص از ضریب شکست معمولی مطمئن تر است ، علت آن در نحوه محاسبه آن است که از تقسیم دو مجذور ضریب شکست به دست می آید لذا تا حدی خطای ایجاد شده در تعیین ضریب شکست با این تقسیم حذف می گردد .

ضریب شکست 30cc بنزن و 2cc نیترو بنزن :

$$\frac{30}{32} \times 1.501 + \frac{2}{32} \times 1.552 = 1.504$$

موارد ایجاد خطا

۱۰- عدم کالیبره کردن دستگاه رفراکتومتر

۱۱- احتمال آلودگی سطوح منشوری دستگاه

آزمایش شماره ۹: تعیین ثابت هیدرولیز هیدرو کلرید آنیلین به وسیله اندازه گیری pH

تئوری

اسید های ضعیف به مقدار اندک در آب تفکیک می شوند ، این مقدار تفکیک بستگی به ثابت تعادل اسیدی آنها دارد ، حال برای تعیین ثابت تعادل اسیدی نیاز به تعیین مقادیر غلظت تمام اجزای درگیر در تعادل داریم . اگر در محیط تعادل به جز اسید فقط آب مقطر داشته باشیم و با صرف نظر کردن از مقدار خود پروتونکافت آب ، می توان با تعیین غلظت یون هیدرونیوم محلول تمامی غلظت های مورد نیاز در رابطه ثابت تعادل و در نتیجه مقدار عددی ثابت تعادل را به دست آورد .

تعادل یونی

در آب خالص ، یونهای هیدرونیوم (H_3O^+) و هیدروکسید (OH^-) که از تفکیک جزئی مولکول H_2O بوجود می آیند با مولکولهای آب در تعادل می باشند. الکترولیت های ضعیف هم در محلول آبی بطور جزئی یونیزه می شوند و به یونهای سازنده خود در حال تعادل می باشند بسیاری از واکنشهای یونی در آب برگشت پذیر به سوی یک حالت تعادل معطوف هستند. برخی جامدات کم محلول هم با یونهای سازنده خود در محلول در حالت تعادل هستند. تعادلات یونی در شیمی اهمیت فراوانی دارند اینگونه تعادلات در سنتز مواد ، در تجزیه های کمی و کیفی در فرآیندهای صنعتی و سیستمهای بیولوژیکی مانند خون حائز اهمیت زیادی هستند .

انواع تعادلات یونی

تعادلات یونی همگن

این نوع تعادل یونی در محلولهای همگن یعنی محلولهایی که ماده حل شده کاملاً در حلال حل شده است صورت می گیرد تعادل های محلولهای آبی اسید و باز ضعیف از اینگونه تعادلها هستند .

تعادلات یونی ناهمگن

این تعادل در سیستمهای ناهمگن که در آنها جامدات کم محلول بایونهای خود در محلول در حالت تعادل می باشند. در اینگونه سیستمها از اصول تعادل برای رسوب دادن این جامدات و تعیین کیفی ، کمی یونهای مربوطه استفاده می شود .

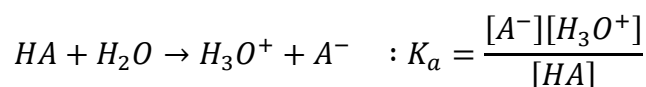
انواع تعادل های یونی همگن

تعادلات مربوط به اسید و بازهای ضعیف

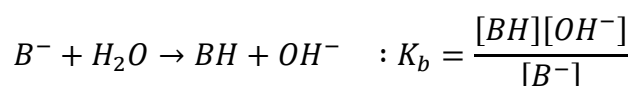
الکترولیت های قوی در محلول آبی کاملاً یونی هستند یعنی طور کامل تفکیک می شوند اما الکترولیت های ضعیف در محلول آبی بطور کامل یونیزه نمی شوند و در این قبیل محلولها مولکولهای حل شده در تعادل با یونها وجود دارند . محلولهای آبی اسیدها و بازهای ضعیف جزء الکترولیت های ضعیف می باشند بنابراین در آب بطور جزئی تفکیک می شوند. اما با افزایش مقدار آب یعنی رقیق کردن محلول میزان یونیزه شدن یک الکترولیت ضعیف افزایش می یابد یعنی طبق اصل لوشاتلیه افزودن آب به سیستم در

حال تعادل یک الکترولیت ضعیف این تعادل به سمت راست یعنی تولید یونهای بیشتر سوق می‌دهد. سیستم تعادلی ضعیف را می‌توان نه تنها از ترکیب خالص آن بلکه از ترکیباتی که یونهای سازنده آن الکترولیت را تولید می‌کنند، تهیه کرد.

تفکیک یک اسید ضعیف در آب:

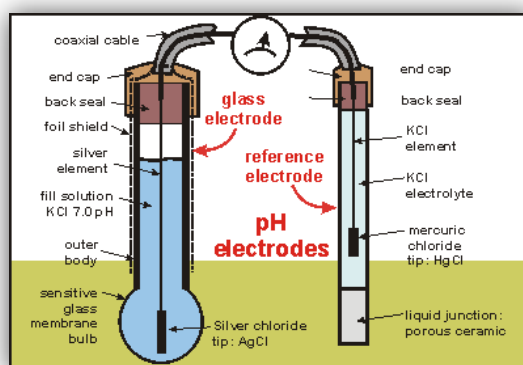


تفکیک یک باز ضعیف در آب:



تعیین غلظت یون هیدرونیوم با استفاده از دستگاه pH متر و الکتروده شیشه امکان پذیر است.

الکترودهای شیشه‌ای جزو الکترودهای شناساگر غشایی به شمار می‌روند. این الکترودها نسبت به یونهای مختلف حساس هستند. مثلاً الکتروده pH، الکترودی است که نسبت به غلظت یون H^+ حساس می‌باشد. این الکتروده از یک حباب شیشه‌ای که قسمت پایین آن ضخامتی حدود ۰٫۱ میلی‌متر و یا کمتر دارد تشکیل شده است. محلولی را که دارای pH مشخص است در داخل این حباب می‌ریزند و یک **الکتروده شاهد** مثل الکتروده نقره - نقره کلرید اشباع را در محلول آن وارد می‌کنند این مجموعه و یک الکتروده شاهد دیگر در محلولی وارد می‌شود که باید pH آن تعیین شود.



مواد مورد نیاز: محلول هیدرو کلرید آنیلین استاندارد، آب مقطر

وسایل مورد نیاز

بالن ژوژه، پی پت، pH متر، حمام با دمای ثابت

روش آزمایش

ابتدا با استفاده از محلول استاندارد ، محلولهای 0.025 ، 0.05 ، 0.1 مولار هیدرو کلرید آنیلین را تهیه کرده ، 50ml از آنها را درون ۴ بشر ریخته و در حمام با دمای 25°C پس از ایجاد تعادل دمایی pH آنها را اندازه می گیریم . سپس در دماهای 30 و 40 نیز این کار را تکرار می کنیم . با اطلاعات به دست آمده ثابت تعادل را تعیین کرده و با رسم منحنی لگاریتم ثابت تعادل در مقابل معکوس دمای مطلق مقدار تغییر آنتالپی برای واکنش را به دست می آوریم . داده های آزمایش در جدول زیر گرد آوری شده اند

محاسبات

غلظت	T=298.15K	T=303.15K	T=313.15K
0.0025M	3.65	3.57	3.36
0.05M	3.41	3.33	3.12
0.1M	3.25	3.16	2.95

$$pH = -\log \alpha - \log C$$

$$\Rightarrow \alpha = 10^{-(pH+\log C)}$$

T=298.15K -

C	Log C	pH	pH+log C	α
0.0025	-2.60	3.65	1.05	0.089
0.05	-1.30	3.41	2.11	0.0078
0.1	-1	3.25	2.25	0.0056

T=303.15K -

C	Log C	pH	pH+log C	α
0.0025	-2.60	3.57	1.05	0.107

0.05	-1.30	3.33	2.11	0.0093
0.1	-1	3.16	2.16	0.0069

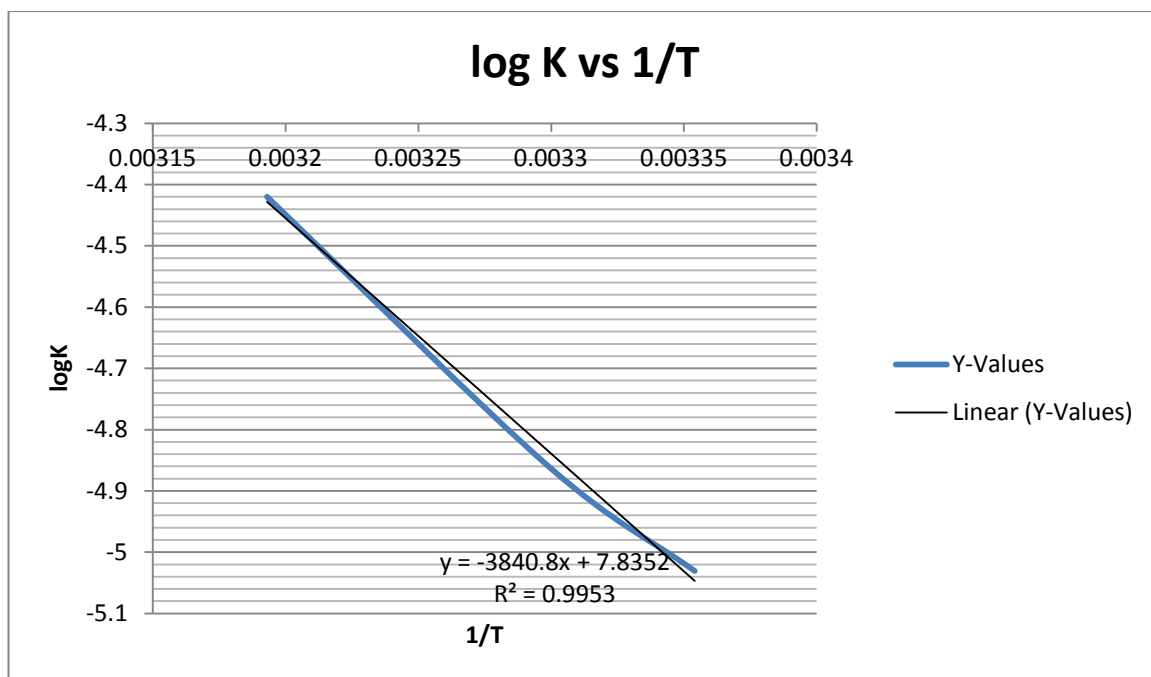
T=313.15K –

C	Log C	pH	pH+log C	α
0.0025	-2.60	3.36	0.76	0.174
0.05	-1.30	3.12	1.82	0.015
0.1	-1	2.95	1.95	0.011

$$K_h = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

با محاسبه و میانگین گیری از سه ثابت برای هر دما خواهیم داشت :

T	میانگین K
298.15K	9.32×10^{-6}
303.15K	1.37×10^{-5}
313.15K	3.84×10^{-5}



با استفاده از شیب خط می توان آنتالپی واکنش را تعیین کرد :

$$-\frac{\Delta H^{\circ}}{2.303R} = -3840.8K$$

$$\Rightarrow \Delta H^{\circ} = 3840.8K \times 2.303 \times 0.0083145Kj/mol.K = 73.55 Kj/mol$$

دقت این روش برای تعیین ثابت تعادل بسیار بهتر از دقت روش هدایت سنجی است .

علت استفاده از بافر : الکتروود شیشه بعد از مدتی به علت نفوذ محلول به یک سمت غشای آن دارای اندکی پتانسیل عدم تقارن می شود ، به همین علت برای استفاده باید آن را با بافر با pH معلوم کالیبره کرد .

موارد ایجاد خطا

۱۲ عدم کالیبره کردن pH متر

۱۳ عدم قطعیت در غلظت محلول ها

آزمایش شماره ۱۰: کاهش نقطه انجماد

تئوری

دسته ای از خواص برای محلولهای ایده آل را که تنها به ذرات حل شونده و نه ماهیت آنها بستگی دارد، خواص کولیگاتیو گویند. این خواص عبارتند از کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش، فشار اسمزی، و کاهش فشار بخار که همگی ناشی از وجود یک ماده حل شونده غیر فرار در محلول هستند. در این آزمایش کاهش نقطه انجماد مد نظر است.

در دمای انجماد، فشار بخار جامد و مایع برابرند، اما در همین دما فشار بخار محلول پایین تر از فشار بخار تعادلی حلال خالص است. لذا دمای انجماد، به غلظت محلول و حلال انتخاب شده بستگی دارد. کاهش دمای انجماد یک محلول را می توان از مولالیت آن محلول و ثابت مربوط به حلال محاسبه کرد:

$$\Delta T_f = mK_f$$

$$K_f = \frac{RT_m^2 M_A}{\Delta H_{melt}}$$

مواد مورد نیاز: آب و ساکارز جامد

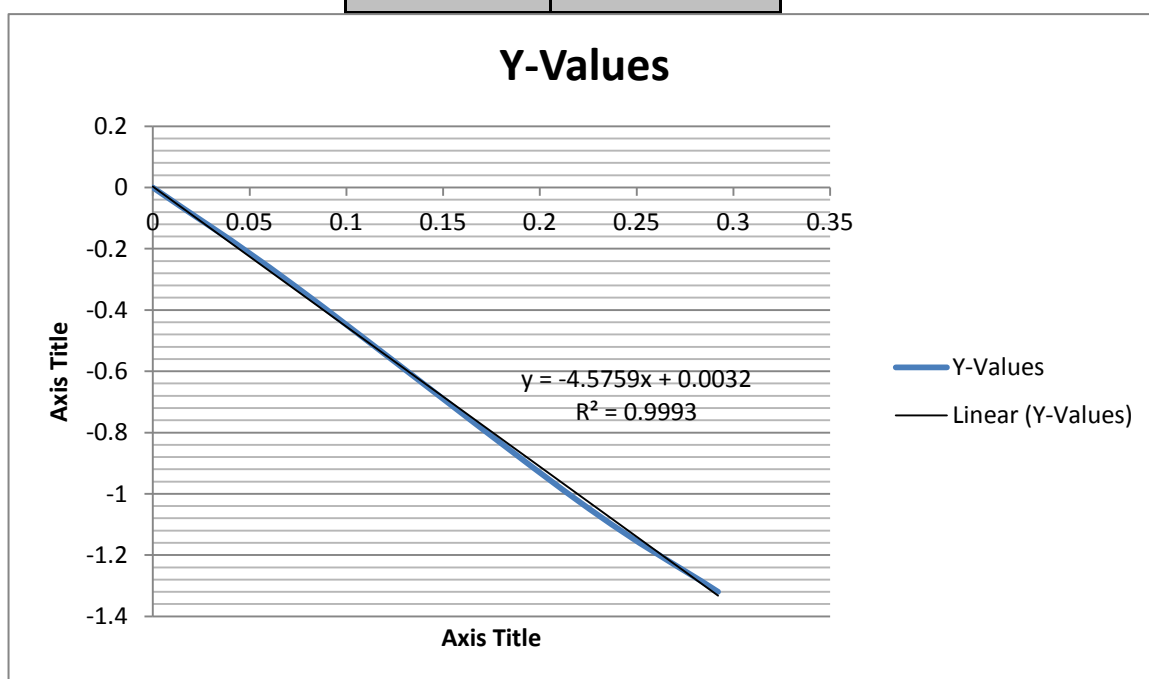
وسایل مورد نیاز

ظرف آدیاباتیک، یخ، نمک و ترمومتر الکتریکی

روش آزمایش

ابتدا محلول های 0.0731m و 0.219m و 0.292m ساکارز در آب را تهیه می کنیم. (به ترتیب 0.25 و 0.75 و 1 گرم ساکارز را در 10cc آب حل می کنیم تا محلول های فوق تهیه گردند.) سپس با قرار دادن لوله آزمایش حاوی آب مقطر در فلاسک یخ و نمک و اندازه گیری دما با ترمومتر الکتریکی نقطه انجماد آن را تعیین می کنیم، سپس سایر محلولها را به همین شیوه سنجیده و در پایان نمونه مجهول را قرار می دهیم. حال با رسم منحنی نقطه انجماد در مقابل دمای مطلق منحنی به دست می آید که شیب آن برابر K بوده و از روی آن می توان غلظت مجهول را به دست آورد، داده های آزمایش به قرار زیر است:

ΔT	مولالیت
0	آب مقطر
-0.32	0.0731
-1.02	0.219
-1.32	0.292
-0.72	مجهول



با توجه به معادله خط $K_f = -4.5759$ می باشد ، حال با استفاده از همین معادله خط می توانیم مولالیت محلول مجهول را تعیین کنیم :

$$\Delta T_f = -4.5759m \Rightarrow m = \frac{-0.72}{-4.5759} = 0.157 \text{ m}$$

موارد ایجاد خطا

- ۱ - وجود ناخالصی در آب مقطر
- ۲ - عدم قطعیت در توزین ترازو و دماسنجی