

## مقدمه :

حلالیت از مهمترین و کاربردی ترین مفاهیم مورد استفاده در شیمی و مهندسی شیمی است . در این پدیده ذرات حلال اطراف ذرات حل شونده را احاطه کرده و با برقراری پیوند با آنان سعی در جدا نمودن ذرات حل شونده از هم می کنند اگر ذرات از هم جدا شده و توسط حلال احاطه شوند انحلال صورت پذیرفته است در غیر اینصورت جسم بطور کامل حل نمی گردد در چنین حالتی سه حالت مختلف بوجود می آید . حل شونده می تواند به میزان بسیار کم در جلال حل شود در چنین مواردی گفته می شود که جسم حل نمی شود اگر چه حتی در این حالت هم به مقدار بسیار کم حل شونده حل می گردد . اگر حل شدن به مقدار بیشتر از این حالت حل شود در این حالت گفته می شود که جسم کم محلول است و جسم می تواند به مقدار بسیار خوبی هم حل شود در این حالت گفته می شود که جسم حل شونده است . حلالیت را از دیدگاههای مختلفی می توان طبقه بندی نموده و مورد بررسی قرار دهیم . از یک دیدگاه می توان انواع انحلال را به چند دسته اصلی تقسیم کرد .

### ۱ - انحلال گاز در گاز : ( Gas in Gas )

تقریباً تمامی گازها بطور خیلی کاملی در هم حل می شوند و ترکیبات همگنی را می سازند . حرکت سریع مولکولهای گاز و فاصله میان مولکولها و نیروی جاذبه بین ذرات که نیروی ضعیفی است سبب انحلال گازها در یکدیگر می گردد . نمونه بارز این مورد را می توان به هوا اشاره کرد که مخلوطی از اکسیژن و نیتروژن و آرگون و چند گاز دیگر است . و بطور بسیار عالی همگن است .

## ۲ - انحلال گاز در مایع : ( Gas in Liq )

این پدیده را می توان با نفوذ مولکولهای گاز در مایع توضیح داد ولی این انحلال برای اکثر گازها مقدار کمی است هرچند گازهایی مانند آمونیاک در آب بخوبی حل می شوند و از این خاصیت برای جداسازی آمونیاک از آب در صنایع پتروشیمی استفاده می شود ولی از نمونه های عینی آن می توان به هوای حل شده در آب و یا گاز موجود در نوشابه ها اشاره کرد که با جوشاندن و یا باز نمودن درب نوشابه از آن خارج می شوند.

## 3- انحلال مایع در مایع : ( Liq in Liq )

شاید مهمترین بخش انحلال در مهندسی شیمی بخش انحلال مایع در مایع است که از آن برای استخراج

( Extraction ) مایعی امتزاج ناپذیر در مایع دیگری استفاده می‌گردد که بحث تفصیلی آن را می‌توان در کتابهای عملیات واحد و انتقال جرم یافت . در این مورد مهمترین عامل انحلال را می‌توان همانندی یا مغایر بودن پیوندها دانست . مشخص شده است که مایعات دارای پیوندهای قطبی در حلالهای دارای پیوندهای قطبی بخوبی حل می‌شوند و برعکس امکان پذیر نیست . از طرفی پیوندهای هیدروژنی هم بنوبه خود نقش مهمی را ایفا می‌کنند و همین پیوندها سبب انحلال فوق العاده عالی الکل در آب است .

### 3- انحلال جامد در مایع : ( Solid in Liq )

جامدات نیز در مایعات دارای درجه انحلال پذیری متفاوتی هستند و در اینجا هم نوع پیوندهای موجود در حل شونده و حل کننده دارای اهمیت زیادی است . اگر پیوند میان ذرات حل شونده قویتر از پیوندهای میان ذرات پس از حل شدن باشد انحلال به میزان بسیار جزئی صورت می‌گیرد بطوریکه در بسیاری از موارد انحلال قابل چشم پوشی است و اصطلاحاً گفته می‌شود که جسم حل نمی‌شود . نمونه بارز اینگونه موارد را می‌توان انحلال جامدات کووالانسی نظیر الماس در حلالهای معمولی دانست که قدرت پیوند کووالانسی بقدری زیاد است که ذرات حلال قطبی قادر به جدا کردن ذرات حل شونده نیستند .

جامدات یونی در حلالهای قطبی تقریباً بخوبی حل می گردند چون پیوند ایجاد شده میان ذرات پس از انحلال قویتر از پیوند میان ذرات قبل از انحلال است. بدین ترتیب سیستم به ترکیب همگنی می رسد که در آن ذرات حل شونده از اطراف توسط ذرات حلال محاصره شده اند.

### ۳ - انحلال جامد در جامد ( Solid in Solid )

جامدات بطور عادی در هم حل نمی شوند چون جنبش مولکولی آنها بگونه ای نیست که ذرات همدیگر را از شبکه خارج نمایند و در همدیگر حل شوند. جامدات را ابتدا باید ذوب کرد و سپس آنها را باهم مخلوط کرد و مخلوط را به آرامی سرد کرد. آلیاژهای موجود در بازار خود حاصل این انحلال است. انحلالها را می توان از دیدگاه دیگری نیز به دو دسته دیگر طبقه بندی کرد.

1- انحلالهای خود بخودی

2 - انحلالهای غیر خود بخودی

فرایندی اگر تمایل به پیشرفت در جهتی داشته باشد که هیچ نیروی خارجی بر آن اعمال نشود را فرایند خودبخودی می نامند.

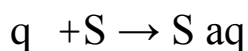
دو عامل خودبخودی بودن واکنشها و فرایندها را می توان کاهش سطح انرژی و افزایش میزان بی نظمی بر شمرد.

اگر فرایندی در جهتی حرکت کند که آنتالپی آن کاهش و آنتروپی آن افزایش یابد، فرایندی کاملاً خودبخودی است. برای تمامی فرایندها می توان رابطه زیر را معتبر دانست

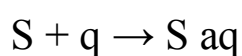
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

برای فرایندهای خودبخودی  $\Delta G < 0$  و برای فرایندهای غیر خودبخودی نیز  $\Delta G > 0$  و برای فرایندهای تعادلی نیز  $\Delta G = 0$  این رابطه نشان می دهد که هرچه  $\Delta H$  واکنشی بزرگتر باشد و میزان آنتروپی آن افزایش بیشتری داشته باشد آن فرایند خودبخودی تر است. یعنی فرایندهای گرمازا بعلاوه اینکه می خواهند بسمت کاهش سطح انرژی بروند پس فرایندی خودبخودی است. برای فرایندهای گرماگیر هم نقش دما تاثیر زیادی دارد و در دماهای بالا چون ترم  $T\Delta S$  دارای اهمیت زیادتری است پس چگونگی فرایند توسط تغییرات آنتروپی کنترل می گردد. انحلال گازها در مایعات با کاهش آنتروپی همراه هستند و برای فرایندهای خودبخودی انحلال گاز در مایع باید تغییرات آنتالپی چنان زیاد باشد که این کاهش آنتروپی را خنثی کرده و  $\Delta G$  را منفی کند.

انحلال جامدات با افزایش میزان بی‌نظمی همراه است و اگر  $\Delta H$  واکنش منفی باشد یعنی فرایند گرمازا باشد این انحلال بخوبی صورت می‌گیرد .  
برای فرایندهای گرمازا :



با افزایش دمای سیستم حلالیت کاهش می‌یابد  
برای فرایندهای گرماگیر :



با افزایش دما حلالیت افزایش می‌یابد  
در حالتی که سیستم اشباع شده است پتانسیل شیمیایی جزء حل شده در فاز جامد و فاز مایع با هم برابرند و فرایند به حالت تعادل رسیده است .  
در چنین حالتی تعادل در مقیاس میکروسکوپیکی ایستا و بی‌در مقیاس میکروسکوپیکی فرایند دینامیک است و ذرات وارد فاز شده و از فاز دیگری خارج می‌شوند اما سرعت تبادل ذرات بین دو فاز باهم برابر است و تغییری در سیستم دیده نمی‌شود .  
افزایش دمای سیستم یعنی گرما دادن به ترکیب تعادل را طبق اصل لوشاتلیه در جهتی جابجا می‌کند که تغییر اعمال شده را تعدیل کند و بنا به گرمایی و یا گرماگیری فرایند ، واکنش بسمت تولید محصولات بیشتر یا بطرف مواد اولیه رانده می‌شود .  
معمولاً انحلال همراه با کاهش و یا افزایش دمای سیستم است اگر فرایند گرمازا باشد گرمایی آزاد شده به ذرات سیستم داده می‌شود و سبب افزایش دمای کلی

سیستم می گردد و در صورتیکه فرایند گرماگیر باشد گرمای مورد نیاز خود را از محیط اطراف خود یعنی محلول گرفته و سبب کاهش دمای کلی سیستم شده و در اصطلاح سیستم را سرد می کند. گرمای آزاد شده و یا مصرف شده را گرمای انحلال می نامند و با  $\Delta H$  نمایش می دهند.

در این آزمایش هدف یافتن مقدار  $\Delta H$  انحلال جامدی مانند اسید بنزوئیک در حلالی مانند آب و در دماهای مختلف است. در این آزمایش با انحلال مقدار مشخصی اسید بنزوئیک جامد بعنوان جامد مورد آزمایش در آب و تیتراژ آن بوسیله باز  $\text{NaOH}$  در دماهای مختلف مقدار با داشتن مقدار سود مصرفی و بدست آوردن مقدار مولالیته اسید بنزوئیک در هر دما با ترسیم داده ها در نمودار  $\text{Log } m_s$  بر حسب  $1/T$  مقدار  $\Delta H$  انحلال اسید بنزوئیک را بدست می توان آورد.

با انتگرال گیری از رابطه زیر.

$$\ln(\gamma_A \cdot x_A) = \int (\Delta H_{m,\text{sol},A} (T) / RT^2) dT$$

به رابطه میان مولاریته و  $1/T$  می رسم که این رابطه اینگونه است

$$R \ln x_B \approx \Delta H_{m,\text{sol},A} (1/T_2 - 1/T_1)$$

در این آزمایش مقدار 1 گرم اسید بنزوئیک جامد را در 125 cc آب مقطر ریخته و حرارت داده تا مقداری از آن در آب حل شود. حرارت دادن را تا جایی

ادامه می دهیم که دمای مخلوط به  $70^{\circ}\text{C}$  برسد بعد از رسیدن به این دما اجازه می دهیم تا محلول سرد شود تا به دمای  $40^{\circ}\text{C}$  برسد در این دما مقدار  $15\text{ cc}$  از محلول را برداشته و در ارلنی که قبلاً وزن کرده ایم می ریزیم محتویات را دوباره وزن می کنیم و با کسر مقدار جدید از وزن اولیه ارلن مقدار وزن محلول را می یابیم سپس دو قطره فنل فتالین به ارلن افزوده و با سود  $0.1$  نرمال تیترو می کنیم تا جایی که رنگ محتویات ارلن ارغوانی شود یعنی اسید و باز همدیگر را خنثی کنند .

برای ارلن بعدی  $15\text{cc}$  را در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  برداشته و باز با مقداری سود تیترو کرده و حجم مصرفی را یادداشت می کنیم . همین عمل را برای دماهای  $30$  و  $25$  هم تکرار کرده و در هر بار مقدار مساوی  $15\text{ cc}$  از محتویات بشر را برداشته و با سود تیترو می کنیم و هر بار مقدار حجم مصرفی سود را یادداشت می کنیم .

با استفاده از مقدار سود مصرفی در هر بار تیترو کردن میزان گرم اسید بنزوئیک را یافته و با تقسیم بر وزن محلول برداشته شده از بشر مقدار مولالیته را در هر دما بدست می آوریم .

این محاسبات در قسمت محاسبات آمده است . با بدست آوردن مولالیته و رسم دیتاها در نمودار  $\text{Log ms}$  بر حسب  $1/T$  مقدار  $\Delta H$  انحلال اسید بنزوئیک را بدست می توان آورد که برابر شیب خط رسم شده است .

معلومات عددي این آزمایش در جدول زیر خلاصه شده است .

|                  |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| Temperature      | 40     | 35     | 30     | 25     |
| Vessel weight    | 61.396 | 60.128 | 60.128 | 60.128 |
| VESS.Wt+SOUL.Wt  | 76.288 | 74.961 | 75.638 | 75.077 |
| SOLUTION . Wt    | 14.892 | 14.833 | 15.51  | 14.949 |
| NaOH VOLUME (cc) | 13     | 9.8    | 7.65   | 5.65   |

محاسبات :

$$N1 \times V1 = N2 \times V2$$

با داشتن مولاریته باز که 0.1 است مقدار ملاریته برای اسید بنزوئیک در هر دما را می یابیم .  
برای مورد اول در دمای 40 درجه داریم که :

$$N1 \times 15 = 0.1 \times 13$$

که در این مرحله مقدار مولاریته محلول اسید بنزوئیک برابر با 0.087 بدست می آید .

تعداد مولهای اسید بنزوئیک در این مرحله با ضرب مولاریته در حجم مقدار مولهای اسید بنزوئیک بدست

$$0.087 \times 15 = 1.305 \text{ MOL}$$

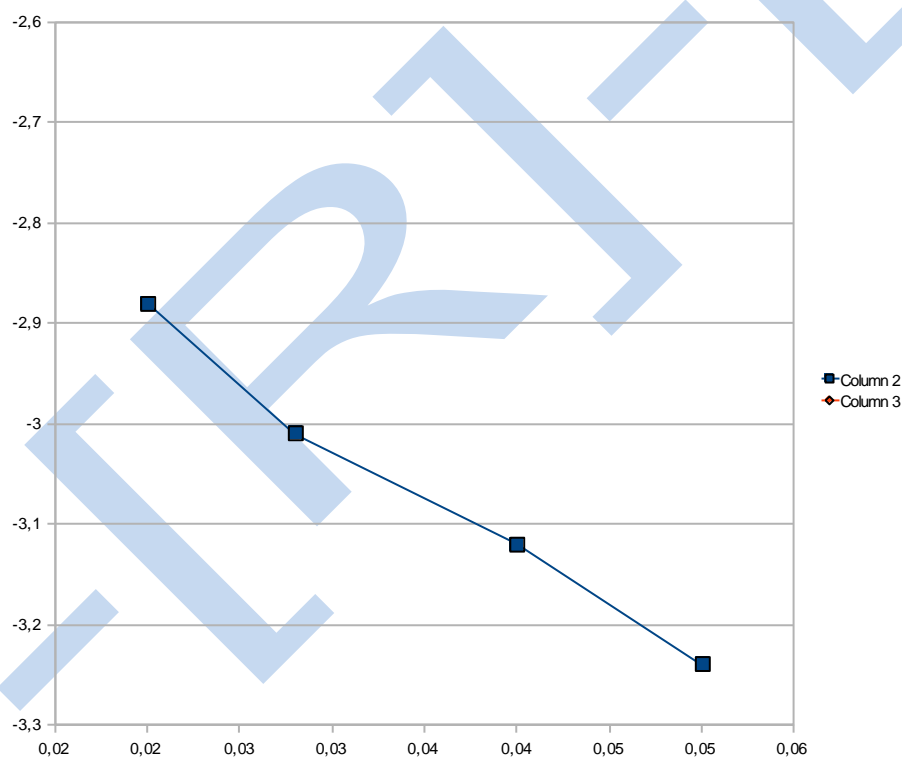
می آید.

تعداد مولهای بدست آمده را بر 1000 تقسیم کرده تا مقدار حلالیت (S) بدست آید .

نتیجه محاسبات در جدول زیر آمده است:

|          |          |         |          |                  |
|----------|----------|---------|----------|------------------|
| 25       | 30       | 35      | 40       | دما              |
| 15       | 15       | 15      | 15       | حجم<br>اسید (ML) |
| 5.65     | 7.65     | 9.8     | 13       | حجم سود          |
| 0.000565 | 0.000765 | 0.00098 | 0.001305 | حلالیت (s)       |
| -3.24    | -3.12    | -3.01   | -2.88    | Log s            |

نمودار:



البته به علت نزدیکی اعداد به هم و روند شدن توسط نرم افزار رسم نمودار، نمودار به طور کامل خطی نمیشود.

طبق فرمول  $\log s = - \Delta H / 2.3R * (1/T)$  مشاهده میشود که

شیب نمودار برابر است با  $SLOP = - \Delta H / 2.3R$

که با داشتن مقدار R مقدار آنتالپی انحلال یافته

می شود . در این آزمایش مقدار  $\Delta H$  واکنش برابر  
است با :

$$\Delta H = 5.334 \text{ KJ/mol}$$

نتیجه گیری

مقدار واقعی برای  $\Delta H$  این واکنش در مراجع شیمی  
است و دلیل اختلاف این آزمایش وجود خطاهای موجود  
در آزمایش است . در هر آزمایش مقدار حجم مورد  
استفاده جهت تیتراسیون و یا خطاهای موجود در  
خواندن دما از ترمومتر می تواند عامل اصلی دوری  
نتیجه واکنش از مقدار واقعی آن باشد .

منابع :

شیمی فیزیک / اتکینز - پی - دبلیو  
شیمی فیزیک / آلبرتی  
دستورکار آز - شیمی فیزیک

THE END

