

## آزمایش اول

### رسم دیاگرام فاز سیستم دو جزیی آب و فنل

#### الف. تئوری

قسمتی از یک سیستم که از نظر شیمیایی و فیزیکی یکنواخت باشد را یک فاز ( $p$ ) می گویند. تعداد گونه های شیمیایی مستقل که برای تشکیل سیستم لازم است را تعداد اجزای ( $C$ ) سیستم می نامند. تعداد متغیرهای شدتی مستقل لازم برای تعیین برای خواص سیستم را در جه آزادی یا **وردایی ( $F$ )** میگویند، که طبق معادله زیر که **قاعده فاز** نامیده میشود با تعداد فاز و تعداد اجزای سیستم در ارتباط است.

$$F = C - p + 2 \quad (1)$$

در رابطه بالا عدد دو مربوط به دو متغیر فشار و دما است که در صورت ثابت بودن هر کدام از آنها یکی از درجات آزادی باید کم کنیم.

تمام سیستمهای متشکل از چند گاز کاملاً یکنواخت بوده و یک فاز را تشکیل میدهند. در مورد سیستمهای مایع-مایع تعداد فازها بستگی به امتزاج پذیری نسبی دو مایع دارد. دو مایع کاملاً امتزاج پذیر همواره یک فاز و دو مایع کاملاً امتزاج ناپذیر همواره دو فاز تشکیل می دهند. اگر دو مایع حلالیت نسبی در یکدیگر داشته باشند تعداد فازها بستگی به شرایط دما دارد.

سیستم آب و فنل دارای حلالیت نسبی هستند. مقدار حلالیت بستگی به مقدار هریک از دو ماده و همچنین بستگی به دما دارد. در این آزمایش مرز بین ناحیه یک فازی و دو فازی را در دماهای مختلف بررسی می کنیم. چون در شرایط فشار ثابت آزمایش انجام می شود معادله (1) را به صورت زیر مینویسیم

$$F' = C - p + 1 \quad C = 2 \Rightarrow F' = 2 - p + 1 \quad (2)$$

طبق رابطه بالا اگر تعداد فاز یک باشد وردایی دو است و اگر تعداد فاز دو باشد وردایی یک است. بنابراین برای بررسی سیستم حداکثر دو متغیر لازم داریم ( این دو متغیر دما و مقدار نسبی اجزا است) که در یک دستگاه مختصات دو بعدی باید رسم شود.

### ب. روش کار

1. در یک لوله آزمایش خشک و تمیز  $1.5g$  فنل بریزید سعی کنید فنل به جداره لوله نچسبد. سپس بوسیله یک پیپت تمیز  $0.75ml$  آب مقطر به آن اضافه کنید. لوله آزمایش را درون حمام آب گرم قرار دهید و آن را با گیره ببندید. دما سنج را طوری داخل لوله قرار دهید که با دیواره و کف آن تماس نداشته باشد و مخزن دماسنج درون محلول باشد. در این حال محلول را هم بزنید
2. زمانی که محلول کاملاً شفاف شد لوله آزمایش را از حمام بخار بیرون آورده و در حالیکه مرتب به هم میزنید دمایی را که در آن محلول شروع به کدر شدن می کند  $T_1$  را یادداشت کنید.
3. با پیپت  $0.25ml$  آب مقطر دیگر به لوله آزمایش اضافه کنید. لوله را درون حمام بخار با گیره ببندید. بعد از شفاف شدن آن را بیرون آورده و در حالیکه مرتب به هم میزنید دمایی را که در آن محلول شروع به کدر شدن می کند  $T_2$  را یادداشت کنید.
4. مانند مرحله قبل اما  $0.5ml$  آب مقطر دیگر به لوله آزمایش اضافه کنید. بعد از شفاف شدن آن را از حمام بخار بیرون آورده دمای کدر شدن  $T_3$  را یادداشت کنید.
5. سه بار مانند مرحله چهار عمل کنید. و  $T_4$  تا  $T_6$  را یادداشت کنید.
6. در پنج مرحله هر بار  $1.5ml$  آب مقطر دیگر اضافه نمایید بعد از شفاف شدن لوله آزمایش را از حمام بخار بیرون آورده دمای کدر شدن  $T_7$  تا  $T_{11}$  را یادداشت کنید.

### ج. محاسبات

1. نتایج بدست آمده را در جدولی به شکل زیر یاد داشت نمایید.

شماره آزمایش	وزن فنل	وزن آب	در صد وزنی فنل	درصد وزنی آب	دمای کدر شدن
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					

2. نمودار دما بر حسب در صد وزنی فنل را رسم کنید

3. برای دو مرحله انتخابی از آزمایش در صد مولی فنل را حساب کنید.

4. در نمودار رسم شده نقطه بحرانی را نشان داده و تعداد فاز و تعداد درجات آزادی هر ناحیه را مشخص

کنید

5. علت وجود نقطه بحرانی بالایی چیست؟

6. آیا می شود برای دو مایع با حلالیت نسبی، نقطه بحرانی پایینی داشته باشیم تو ضیح دهید.

## آزمایش دوم

### رسم دیاگرام فاز سیستم سه جزیی

#### الف. تئوری

طبق معادله قاعده فاز، معادله (1)، در سیستمهای سه جزیی اگر فشار و دما متغیر باشد بیشترین درجه آزادی مربوط به ناحیه یک فازی و برابر چهار است.

$$F = C - p + 2, \quad C = 3 \Rightarrow F = 5 - p \quad (1)$$

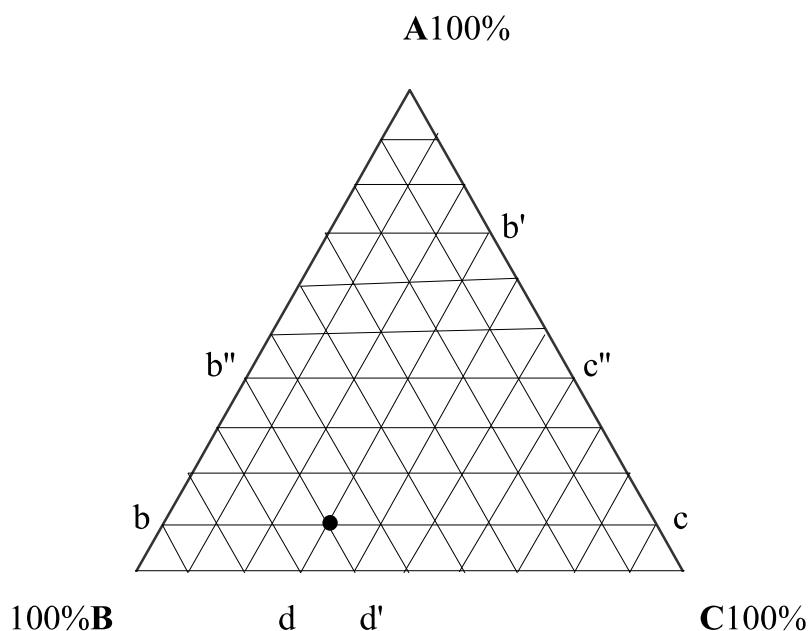
که در صورت ثابت بودن هر کدام از متغیرها می توان یکی از درجات آزادی را کم کرد. از آنجایی که برای رسم دیاگرام فاز در دستگاه مختصات دو بعدی باید تنها دو متغیر داشته باشیم در سیستمهای سه جزیی دما و فشار را ثابت در نظر می گیریم و معادله (1) را به صورت زیر مینویسیم

$$F' = C - p, \quad C = 3 \Rightarrow F' = 3 - p \quad (2)$$

طبق رابطه بالا اگر تعداد فاز یک باشد درجه آزادی دو است و اگر تعداد فاز دو باشد درجه آزادی یک است. بنابراین برای بررسی سیستم حداکثر دو متغیر لازم داریم که این دو متغیر مقدار نسبی اجزا است.

متداولترین روش رسم دیاگرام فاز سه جزیی استفاده از مثلث متساوی الاضلاع است (شکل 1). در

این روش هر ضلع مثلث به صد قسمت مساوی تقسیم می شود و هر راس مثلث دارای یک جزء خالص (100%) است. نقاط روی اضلاع دارای دو جزء و نقاط دزون مثلث دارای سه جزء می باشند. روی ضلع مقابل هر راس درصد جزء متناظر با آن راس برابر صفر است.



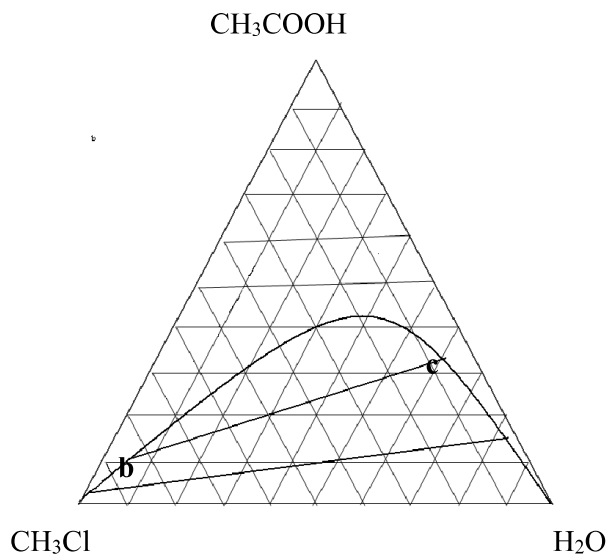
شکل 1. مثلث متساوی الاضلاع برای نمایش دیاگرام فاز سه جزئی

به عنوان مثال درصد  $A$  روی ضلع  $BC$  برابر صفر است و هر خطی که موازی  $BC$  درون مثلث رسم شود نشان دهنده مقدار مشخصی از  $A$  بین صفر تا صد است خط  $bc$  نشان دهنده محلولی است که در آن مقدار  $A$  10% است و روی خط  $b''c''$  مقدار  $A$  40% است. به همین ترتیب خط  $b'd'$  نشان دهنده محلولی است که در آن مقدار  $B$  60% است. نقطه مشخص شده در شکل محل تلاقی دو خط  $bc$  و  $b''d'$  می باشد که محلولی با  $A$  10% و  $B$  60% را مشخص می کند در نتیجه مقدار  $C$  در این نقطه 30% است که از شکل هم می توان این مقدار را بدست آورد (یعنی خط  $b'd'$ ). بنابراین نقطه مشخص شده در شکل 1 مربوط به مخلوطی با ترکیب  $10\%A, 60\%B, 30\%C$  می باشد.

سیستم های سه جزئی دارای انواع متعدد بوده و می توان آنها را به دو دسته کلی، سیستم های سه جزئی متشکل از فازهای مایع و سیستم های سه جزئی متشکل از فازهای جامد و مایع تقسیم نمود. در این آزمایش حالت اول را مورد بررسی قرار می دهیم. سیستم مورد نظر متشکل از سه جزء آب، اسید استیک و

کلروفرم می باشد. دو جزء آب و کلروفرم در یکدیگر قابل حل نیستند اما جزء سوم یعنی اسیداستیک در هر دو جزء آب و کلروفرم قابل حل می باشد. بدین معنی که با اضافه کردن اسید به مخلوط آب و کلروفرم ، اسید بین دو فاز تقسیم می شود ، به تدریج که اسیداستیک به مخلوط اضافه می شود ، ترکیب فازها تغییر نموده تا آنکه عاقبت به یک فاز تبدیل می شود. نمایش یک فازی شدن مخلوط های متفاوتی از این اجزاء در دیاگرام مثلثی به صورت یک منحنی در خواهد آمد. این منحنی که منحنی حلالیت نام دارد، نشان دهنده حلالیت مخلوط های آب و کلروفرم در اسیداستیک می باشد . این منحنی در دما و فشار ثابتی معین می باشد و اگر دما یا فشار تغییر کند، موقعیت منحنی تغییر خواهد کرد.

اکنون مخلوطی از آب و کلروفرم را در نظر بگیرید این دو مایع به صورت دو لایه مجزاء بر روی هم قرار می گیرند. اگر مقدار کمی اسید استیک به آن مخلوط اضافه کنیم، اسید بین دو لایه تقسیم می شود. به علت حلالیت دو جزء آب و کلروفرم در اسید استیک با افزودن مقدار اسید به این مخلوط آب در لایه کلروفرم و همچنین مقداری کلروفرم در لایه آب حل می شود. غلظت هر لایه در روی منحنی حلالیت توسط نقاطی مانند  $c, b$  مشخص می شود. خطی که این دو نقطه را به هم وصل می کند خط مربوط کننده یا Tie line نام دارد. به عبارت دیگر خطوط مربوط کننده غلظت های دو فاز در حال تعادل را به هم وصل می کنند.



## شکل 2. مثلث متساوی الاضلاع برای نمایش دیاگرام فاز آب، اسید استیک و کلروفرم

هر چه مقدار اسید را افزایش دهیم غلظت ترکیب دولایه به هم نزدیکتر شده تا عاقبت به یک فاز تبدیل می شود و فاز دیگر صفر می شود. به این ترتیب هر چه درصد اسید اضافه شود خطوط مربوط کننده کوتاه شده و غلظت ترکیب دو لایه بهم نزدیکتر شده تا بالاخره غلظت دو فاز در نقطه ای به نام **plait point** برابر می شود. بعد از این نقطه هر چه مقدار اسید را افزایش دهیم سیستم دو فازی نخواهد شد.

### ب. روش کار

در مرحله اول در چهار ارلن ، مخلوطی از اسید استیک و کلروفرم به ترتیبی در جدول زیر آمده است تهیه کنید. به وسیله بورت به آرامی به هر یک از نمونه های آماده شده آب مقطر اضافه کنید. در این حالت ارلن را مرتباً تکان دهید ، تا از تشکیل لایه ها جلوگیری به عمل آید افزایش آب را تا ظهور نخستین نشانه ها از ابری شدن پایدار ادامه دهید. حجم آب مقطر مصرفی برای هر نمونه را بدست آورید.

شماره ارلن	$V_{CH_3COOH} (ml)$	$V_{CH_2Cl_2} (ml)$	$V_{H_2O}$ مصرفی (ml)
1	9	1	
2	7	3	
3	5	5	
4	3	7	

در مرحله دوم در چهار ارلن ، مخلوطی از اسید استیک و آب به ترتیبی در جدول زیر آمده است تهیه کنید. به وسیله بورت به آرامی به هر یک از نمونه های آماده شده کلروفرم اضافه کنید. در این حالت ارلن را مرتباً تکان دهید ، تا از تشکیل لایه ها جلوگیری به عمل آید افزایش کلروفرم را تا ظهور نخستین نشانه ها از ابری شدن پایدار ادامه دهید. حجم کلروفرم مصرفی برای هر نمونه را بدست آورید.

شماره ارلن	$V_{CH_3COOH} (ml)$	$V_{H_2O} (ml)$	$V_{CH_3Cl}$ مصرفی $(ml)$
1	1	9	
2	3	7	
3	5	5	
4	7	3	

### ج. محاسبات:

1. درصد وزنی مخلوط های جدول فوق را با استفاده از چگالی هر جزء حساب کرده و در دیاگرام مشخص نمایید.
2. منحنی حلالیت سیستم سه جزئی آب ، اسید استیک و کلروفرم را برحسب درصد وزنی روی دیاگرام مثلثی شکل رسم کنید.
3. ترکیب درصد نقطه  $plait\ point$  را محاسبه کنید (با فرض اینکه دما و فشار ثابت است)
4. با استفاده از قاعده فاز تعداد درجات آزادی  $plait\ point$  را به دست آورید.



## آزمایش سوم

### خواص کالیگاتیو (تعیین وزن مولکولی با استفاده از نزول دمای انجماد محلول)

#### الف. تئوری

خواص کالیگاتیو خواصی از محلولهای رقیق هستند که به تعداد ذرات حل شونده بستگی دارند و به ماهیت و ساختار مولکولی حل شونده بستگی ندارند. از جمله این خواص میتوان به کاهش نقطه انجماد، افزایش نقطه جوش و فشار اسمزی محلولها اشاره کرد.

در اثر انحلال جسمی در یک حلال، پتانسیل شیمیایی و فشار بخار حلال پایین می آید. این امر، موجب پایین آمدن دمای انجماد حلال می شود. از موارد کاربرد این پدیده، می توان استفاده از ضد یخ در رادیاتور اتومبیل و پاشیدن نمک در جاده ها در موقع یخ بندان، نام برد.

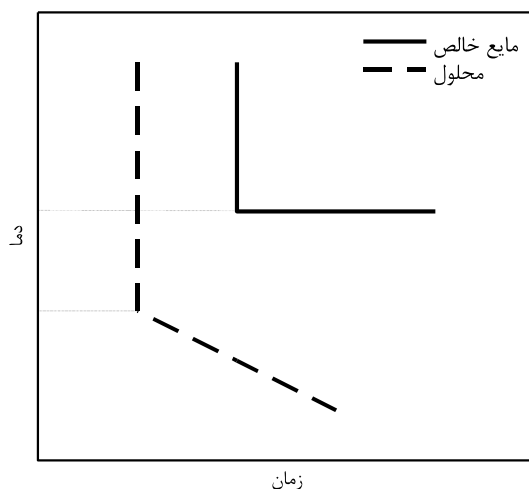
اندازه ی نزول دمای انجماد، به تعداد ذرات جسم حل شده بستگی دارد؛ بنابراین، غلظت محلول، برحسب تعداد مول های جسم حل شده در وزن معینی از حلال (مولالیته) بیان می شود. پایین آمدن دمای انجماد ناشی از انحلال یک جسم غیر الکترولیت، متناسب با مولالیته ی محلول است و از این رابطه به دست می آید:

$$\Delta t_f = K_f m$$

$$\Delta t_f = t_f^0 - t_f$$

در رابطه فوق  $\Delta t_f$  کاهش دمای انجماد،  $t_f^0$  دمای انجماد حلال و  $t_f$  دمای انجماد محلول می باشد.  $K_f$  ثابت نزول دمای انجماد و از ویژگی های بارز حلال است و  $m$  مولالیت یا تعداد مول های جسم حل شده در یک کیلوگرم حلال است.

دمای انجماد یک مایع را می توان با اندازه گیری سرعت سرد شدن مایع در هوا بدست آورد. هر جسم خالص در دمای ثابت منجمد می شود؛ زیرا گرمایی را که حین ذوب شدن گرفته است (گرمای نهان ذوب) در موقع سرد شدن پس می دهد؛ اما در مورد محلولها دمای انجماد پایین تری نسبت به حلال خالص دارند و در مدت انجماد تغییراتی در دما مشاهده می شود و کاملاً ثابت نیست، زیرا مقدار گرمایی که موقع سرد شدن پس می دهد کمتر از گرمای نهان ذوب است). منحنی تغییرات دما، بر حسب زمان برای سرد شدن یک مایع در شکل زیر نشان داده شده است. دمای انجماد هر مایع یا محلول دمایی است که منحنی در آن دما شکستگی پیدا می کند.



با توجه به شکل برای حلال خالص، دما در طول عمل انجماد ثابت است؛ در حالی که منحنی مربوط به محلول نشان می دهد که دما تغییر می کند، اما سرعت سرد شدن بسیار کاهش می یابد.

ب. روش کار و محاسبات

در این آزمایش حل شونده های غیر الکترولیت، که موقع انحلال در محلول یونیزه نمی شوند مورد بررسی قرار میگیرند. تعداد زیادی از حل شونده ها مانند کامفر در حلال نفتالین به صورت مولکولی حل می شوند، اما گاه ممکن است حل شونده در حلال مورد نظر تفکیک شود یا به صورت مجتمع در آید؛ مانند گوگرد در نفتالین که به فرم  $S_n$  حل می شود. در این آزمایش با استفاده از نزول دمای انجماد تعداد اتم گوگرد مجتمع شده در حلال نفتالین را محاسبه می کنیم. در مرحله اول دمای انجماد نفتالین خالص را اندازه گیری کرده، سپس با اندازه گیری نزول دمای انجماد محلول هایی از کامفر در نفتالین با غلظت های مختلف، ثابت نزول دمای انجماد نفتالین  $K_f$ ، را تعیین می کنیم. و در نهایت وزن مولکولی گوگرد محلول در نفتالین را بدست می آوریم.

#### الف – تعیین دمای انجماد نفتالین

1. حدود 4 گرم نفتالین را (با دقت 0/01) وزن کنید و در یک لوله ی آزمایش بزرگ بریزید (دقت کنید که نفتالین با دستتان تماس پیدا نکند و در صورت تماس بلافاصله دست خود را با آب و صابون بشویید).
2. حدود 300 آب را در یک بشر 600 بریزید و بجوشانید؛ سپس لوله ی محتوی نفتالین را در آن قرار دهید.
3. دماسنج را خشک کنید و در لوله ی آزمایش محتوی نفتالین قرار دهید و با آن نفتالین مایع را به آرامی به هم بزنید.
4. وقتی دمای نفتالین مایع، به حدود 90 رسید، لوله ی آزمایش و دماسنج را از حمام آبی خارج کنید و در درون یک ارلن قرار دهید.
5. نفتالین مایع را مرتب به وسیله ی دماسنج به هم بزنید و هر 15 ثانیه یک بار دما را یادداشت کنید تا جایی که به هم زدن نفتالین مشکل شود یا دما به مدت دو دقیقه ثابت بماند. با ظاهر شدن اولین ذره جامد، دما را یادداشت کنید.
6. منحنی تغییرات دما را برحسب زمان رسم کنید و نقطه ی انجماد نفتالین را بدست آورید.

ب - تعیین ثابت نزول دمای انجماد نفتالین

1. 0/1 گرم کامفر که بادقت 0/001 گرم وزن کرده اید در لوله ی آزمایش محتوای مقدار معینی نفتالین(لوله ای که در قسمت (الف) استفاده کرده اید) بریزید و پس از ذوب کردن آن مانند قسمت (الف-5)، تغییرات دما را برحسب زمان یادداشت کنید.

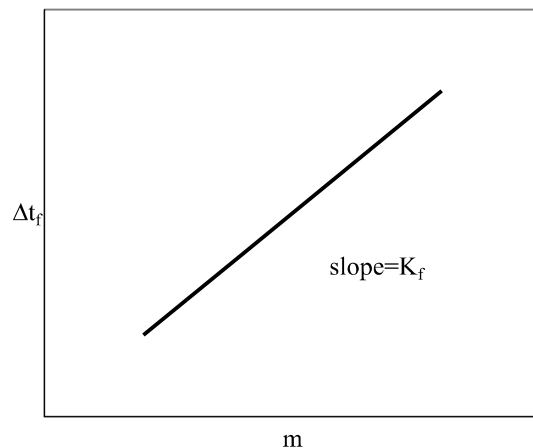
2. منحنی تغییرات دما را برحسب زمان برای محلول کامفر در نفتالین را رسم کنید و دمای انجماد را به دست آورید.

3. به تدریج بر مقدار کامفر در لوله ی آزمایش بیفزایید و دمای انجماد چهار محلول دیگر که در آن ها مقدار کامفر از 0/2 تا 0/5 گرم تغییرمی کند، را اندازه بگیرید.

4. مولالیته ی هر 5 محلول را به دست آورید. (جرم مولکولی کامفر  $152\text{ g/mol}$  است.)

5. منحنی تغییرات  $\Delta t_f$  را بر حسب مولالیته  $m$ ، کامفر موجود در این چهار محلول رسم کنید با توجه به رابطه  $\Delta t_f = K_f m$ ، این نمودار باید خطی شود و شیب آن معادل مقدار ثابت نزول دمای انجماد نفتالین است. به این ترتیب، ثابت نزول دمای انجماد نفتالین به دست می آید.

6. در پایان لوله آزمایش و دما سنج را با گرم کردن جامد موجود در لوله و خالی کردن آن و شستشوی استون تمیز کنید.



ج - تعیین وزن مولکولی گوگرد

1. حدود 4 گرم نفتالین را وزن کنید و در لوله آزمایش بریزید.

2. حدود 0/5 گرم گوگرد را بادقت 0/01 گرم وزن کرده و به نفتالین اضافه کنید. مانند قسمت قبل دمای انجماد محلول را از روی منحنی تغییرات دما، برحسب زمان، تعیین کنید.
3. با استفاده از  $K_f$  بدست آمده در قسمت قبل و نزول دمای انجماد گوگرد در نفتالین و با توجه به رابطه  $\Delta t_f = K_f m$ ، ابتدا مولالیته و سپس وزن مولکولی تجربی گوگرد  $S_n$  را حساب کنید. با در نظر گرفتن وزن اتمی گوگرد می توانید  $n$  را به دست آورید.
4. لوله ی آزمایش و دماسنج را تمیز کنید.

### پرسش ها

1. یک مول گلیکول و یک مول گلیسرین در 1000 گرم آب، چه تغییری را در دمای انجماد آب به وجود می آورند. آیا نوع این مواد در این تغییر تاثیر دارد؟ چرا؟
2. واحد  $K_f$  چیست؟
3. از حل 30 گرم گلوکز در 1000 گرم آب، دمای انجماد آب 0/31 کاهش می یابد. وزن مولکولی گلوکز را محاسبه کنید.
4. در رادیاتور اتومبیل 9 لیتر آب ریخته اند و به آن 2 لیتر متانول به چگالی 0/8 اضافه کرده اند. پایین ترین دمای ممکن که می توان اتومبیل را بدون نگرانی از یخ بستن آب رادیاتور، در هوای آزاد قرار داد کدام است؟

## آزمایش چهارم

### تعادل شیمیایی

#### الف. تئوری:

واکنش تعادلی زیر را در نظر بگیرید



تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش تعادلی فوق به صورت زیر بیان می شود

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

در این رابطه  $\Delta G$  تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش،  $\Delta G^0$  تغییرات انرژی آزاد گیبس در شرایط استاندارد،

$R$  ثابت گازها،  $T$  دما و  $P$  فشار جزئی می باشد. وقتی واکنشی در دما و فشار ثابت به تعادل برسد تغییرات

انرژی آزاد گیبس آن صفر میشود و می توان نوشت

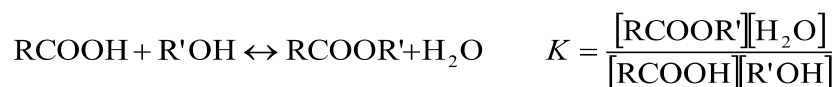
$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} = -RT \ln K_p$$

$K_p$  ثابت تعادل بر حسب فشار می باشد که برای واکنشهای فاز گاز کاربرد دارد. در مورد محلولها به جای

فشار جزئی از غلظت بر حسب مولاریته استفاده می شود بنابراین برای محلولها رابطه زیر را داریم.

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} = -RT \ln K_c$$

در رابطه فوق عبارتهای درون آکولاد نشان دهنده مولاریته و  $K_C$  ثابت تعادل بر حسب غلظت می باشد. در این آزمایش واکنش تعادلی استری شدن اسید و الکل را بررسی می کنیم و ثابت تعادل را برای این واکنش محاسبه می کنیم. آزمایش به گونه ای طراحی شده است که واکنش را از هر دو طرف به سمت تعادل پیش می بریم یعنی یکبار مواد اولیه را با هم مخلوط کرده و یکبار محصولات را تجزیه می کنیم و در هر حالت غلظتهای تعادلی را بدست می آوریم



در این واکنش از اسید کلریدریک به عنوان کاتالیزور استفاده می شود.

## ب. روش کار

این آزمایش در دو جلسه انجام می شود.

**جلسه اول:** پنج ارلن را تمیز شسته و آنها را کاملا خشک نمایید سپس طبق جدول زیر مواد لازم را داخل هر ارلن ریخته، روی هر ارلن را اتیکت بزنید. درب آن را با پارافیلیم بسته و برای جلسه بعد نگهداری کنید. تذکر: به علت فرار بودن مواد درب ارلنها را باید حتما ببندید. برای برداشتن مقدار دقیق مواد از پیپت و پوار استفاده کنید.

شماره ارلن	HCl 3M	اتانول	اسید استیک	اتیل استات	آب
1	5ml	2ml	3ml	-----	-----
2	5ml	-----	-----	2ml	3ml
3	5ml	-----	1ml	4ml	-----
4	5ml	1ml	-----	4ml	-----
5	5ml	-----	-----	-----	-----

**جلسه دوم:** ابتدا درون بورت سود 1.5M بریزید. به هر یک از ارلنها چند قطره فنل فتالین اضافه کرده و با سود تیتتر کنید.

## ج. محاسبات:

در این آزمایش هدف محاسبه ثابت تعادل واکنش استری شدن است بنابراین باید مقدار تعادلی هریک از اجزای واکنش را با توجه به مقدار سود مصرف شده بعد از برقراری تعادل بدست آوریم.

مقدار سود مصرفی برای خنثی کردن اسید کلریدریک هر ارلن (مقدار سود لازم برای ارلن شماره 5) مشخص است. با کم کردن این مقدار سود، از سود مصرفی برای ارلنهای 1 تا 4 مقدار سود مصرف شده برای خنثی کردن اسید استیک در هر ارلن بدست می آید. از مولاریته و حجم سود مصرفی برای اسید استیک، تعداد مول سود مصرفی که معادل تعداد مول اسید استیک تعادلی است بدست می آید.

اگر برای رسیدن به تعادل واکنش به سمت راست (تولید محصولات) رفته باشد. (ارلن شماره 1) از تفاضل تعداد مول اسد استیک تعادلی از مقدار اولیه آن در ارلن تعداد مول اسید استیک مصرف شده بدست می آید. تعداد مول اسید استیک مصرف شده برابر با تعداد مول اتانول مصرف شده، تعداد مول استر و آب تولید شده است. که به توجه به مقدار اولیه هر جز می توان مقدار تعادلی آن را بدست آورد. اما اگر برای رسیدن به تعادل واکنش به سمت چپ (تولید واکنشگرها) رفته باشد. (ارلن شماره 3) از تفاضل تعداد مول اسد استیک تعادلی و مقدار اولیه آن در ارلن تعداد مول اسید استیک تولید شده بدست می آید. تعداد مول اسید استیک تولید شده برابر با تعداد مول اتانول تولید شده، تعداد مول استر و آب مصرف شده است. که به توجه به مقدار اولیه هر جز می توان مقدار تعادلی آن را بدست آورد.

برای بدست آوردن تعداد مول اولیه هر جزء با استفاده از حجم اولیه و دانسیته جرم را محاسبه کرده و با داشتن جرم مولکولی می توان تعداد مول اولیه را بدست آورد.

در محاسبه مقدار اولیه آب باید مقدار آب موجود در اسید کلریدریک را نیز محاسبه کرد. این کار را با محاسبه جرم  $5ml$  اسید کلریدریک و کم کردن جرم  $HCl$  از آن می توان انجام می گیرد.

در نهایت از مقادیر تعداد مول تعادلی هر جزء ثابت تعادل را بدست آورید.



## آزمایش پنجم

### تعیین درجه تفکیک الکترولیت ها به روش هدایت سنجی

#### الف. تئوری

الکترو شیمی به مفهوم مطالعه پدیده های فیزیکی و شیمیایی حاصل از تماس یک هدایت کننده الکترونی و یک هدایت کننده الکترولیتی می باشد. یکی از مطالعات مهم در الکترو شیمی بررسی هدایت الکترولیتها است. محلول ها از نظر قابلیت هدایت الکتریکی به دو دسته کلی هادی و عایق تقسیم می شوند. محلول های هادی آنهایی هستند که جریان الکتریسیته را از خود عبور می دهند. این محلول ها را الکترولیت می نامند. و محلول های عایق یا غیر الکترولیت، محلول هایی هستند که جریان الکتریکی را از خود عبور نمی دهند. براساس نظریه آرنیوس، عاملی که باعث انتقال جریان الکتریکی در محلول های الکترولیت می شود وجود یون ها است که محصول تفکیک الکترولیت ها می باشد. بر طبق قوانین تعادل شیمیایی میزان تفکیک شدن مولکول ها به یون ها، به غلظت آنها بستگی دارد. هر چه غلظت الکترولیت حل شده در محلول کمتر باشد، مقدار تفکیک بیشتر است. بنابراین تفکیک کامل یک الکترولیت فقط در محلول فوق العاده رقیق آن امکان دارد.

هدایت الکتریکی یک محلول الکترولیت را با  $L$  نشان می دهند که از لحاظ مقداری، عکس میزان مقاومت  $R$  است.

$$L = \frac{1}{R} = k \frac{A}{l} \quad (1)$$

در رابطه (2)،  $A$  سطح الکترودها و  $l$  فاصله بین الکترودها می باشد. نسبت  $l$  به  $A$  را ثابت سل می گویند. اگر الکترودها که سطح هر یک از آنها برابر یک سانتیمتر مربع باشد، به طور موازی و به فاصله یک سانتیمتر از هم در محلول قرار داده و دو سر دیگر آنها را به دستگاه هدایت سنج متصل می کنیم. هدایتی که روی دستگاه خوانده می شود، هدایت ویژه این محلول نام دارد و با  $k$  نمایش می دهند. واحد  $k$  برابر با  $\Omega^{-1}cm^{-1}$  می باشد. توجه داشته باشید که در دستگاه هدایت سنج به جای  $\Omega^{-1}$  واژه معادل آن زیمنس جایگزین کرده و با  $S$  نشان می دهند. معمولاً دستگاه هدایت سنج بر حسب میلی زیمنس ( $mS = 10^{-3}S$ ) و میکروزیمنس ( $\mu S = 10^{-6}S$ ) درجه بندی شده است.

هدایت اکی والان یک یون، هدایت مربوط به حجم محلولی شامل یک اکی والان از آن یون است به شرط آنکه این جسم بین دو الکتروود موازی که فاصله بین آنها از هم برابر یک سانتی متر و در نتیجه سطح هر یک از آنها، یک سانتیمتر مربع، است قرار گرفته باشد. هدایت اکی والان یونی را با  $\lambda$  و هدایت اکی والان الکتروولیت  $\Lambda$  را با نشان می دهیم.

هدایت اکی والانی محلول بسیار رقیقی از یک الکتروولیت (رقت بی نهایت) را با  $\Lambda^0$  نشان می دهیم. بدلیل آنکه قابلیت هدایت، یک خاصیت جمع پذیر است می توان هدایت اکی والان یک الکتروولیت را برابر مجموع هدایت اکی والانهای یون خای سازنده آن الکتروولیت دانست.

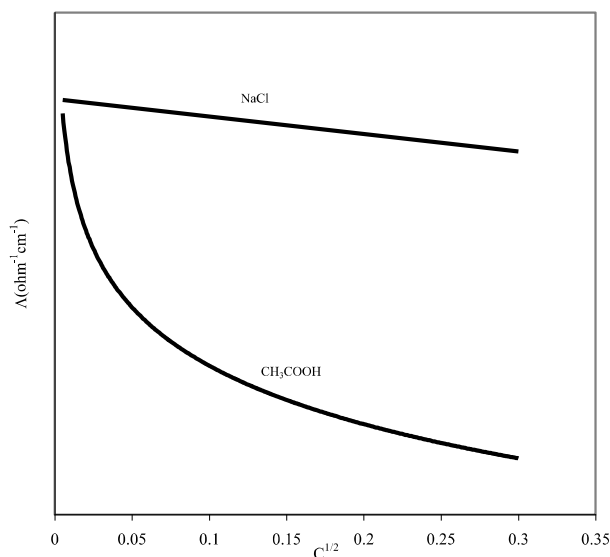
$$\Lambda^0 = \nu^+ \lambda_+^0 + \nu^- \lambda_-^0 \quad (2)$$

که در این رابطه  $\nu^+, \nu^-$  به ترتیب نشان دهنده، تعداد یون های منفی و مثبت، و  $\lambda_+^0, \lambda_-^0$  نمایانگر هدایت اکی والانی (در رقت بی نهایت) گونه های منفی و مثبت می باشد میزان هدایت اکی والان بصورت زیر با غلظت الکتروولیت در ارتباط است:

$$\Lambda = \frac{10^{-3}k}{C} \quad (3)$$

لازم به ذکر است که در الکتروولیت های قوی، تغییرات  $\Lambda$  بر حسب  $\sqrt{C}$  به صورت خطی است.

$$\Lambda = \Lambda^0 + a\sqrt{C} \quad (4)$$



هدایت اکی والان بر حسب جذر غلظت

با توجه به رابطه فوق از برون یابی مقدار  $\Lambda^0$  الکترولیت های قوی به راحتی حاصل می شود. ولی در مورد الکترولیت های ضعیف، نمایش تغییرات  $\Lambda$  بر حسب  $\sqrt{C}$  به صورت خطی نیست و  $\Lambda^0$  از روی شکل و برون یابی بدست نمی آید. برای الکترولیت های ضعیف  $\Lambda^0$  از جمع جبری  $\Lambda^0$  الکترولیت های قوی بدست می آید. به عنوان مثال برای بدست آوردن  $\Lambda^0$  یک اسید ضعیف مانند اسید استیک از رابطه زیر می توان استفاده کرد.

$$\Lambda_{HA}^0 = \Lambda_{HCl}^0 + \Lambda_{NaA}^0 - \Lambda_{NaCl}^0 \quad (5)$$

درجه تفکیک یک الکترولیت ضعیف  $\alpha$  را می توان به صورت رابطه زیر به هدایت اکی والان آن مربوط ساخت:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (6)$$

در این آزمایش، یک الکترولیت ضعیف اسیداستیک مورد بررسی قرار می گیرد که تفکیک آن به شکل واکنش تعادلی زیر صورت می گیرد:



اگر غلظت اولیه اسیداستیکرا با  $C$  نشان دهیم، غلظتهای تعادلی یون ها برابر  $C\alpha$  و غلظت تعادلی

اسید  $C(1-\alpha)$  می باشد. بنابراین ثابت تعادل واکنش از رابطه زیر بدست خواهد آمد:

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (7)$$

**ب. روش کار:**

1- تعیین ثابت سل:

برای تعیین ثابت سل ( $I/A$ ) محلولی از KCl با غلظت 0/1 مولار تهیه کنید. هدایت محلول فوق را در دمای  $25^\circ C$  اندازه گیری کنید. سپس هدایت ویژه این محلول در این دما و غلظت را از جدول موجود در کتاب های شیمی فیزیک یادداشت کنید. با توجه به هدایت خوانده شده از روی دستگاه و هدایت ویژه محلول، ثابت سل را بدست آورید. ثابت سل بدست آمده مربوط به دستگاه هدایت سنج مورد استفاده است و در سایر قسمتهای آزمایش مورد استفاده قرار می گیرد.

2- تعیین درجه تفکیک و ثابت تعادل اسیداستیک:

ابتدا 250 میلی لیتر محلول 20  $\square$   $1 \frac{1}{20} M$  مولار از هر یک از مواد اسیداستیک، استات سدیم، کلرید

سدیم و اسید کلریدریک تهیه کنید. از هر کدام از محلول های گفته شده 100ml محلول هایی با

غلظت  $\frac{1}{50} M$  ،  $\frac{1}{100} M$  ،  $\frac{1}{200} M$  و  $\frac{1}{400} M$  تهیه نمایید. هدایت الکتریکی هر یک از محلول های

رقیق بالا و آب مقطر مورد استفاده را در دمای آزمایشگاه توسط هدایت سنج (کانداکتومتر) اندازه

گیری و یادداشت کنید.

### ج. محاسبات:

ابتدا هدایت الکتریکی آب مقطر را از هدایت محلول های بالا کم نموده و حاصل را در ثابت سل ضرب کنید، تا هدایت ویژه مربوط به هر نمونه تعیین شود. برای هر یک از نمونه ها، با توجه به غلظت های داده شده و هدایت ویژه میزان هدایت اکی والان را بدست آورید.

**1-** برای الکترولیت های قوی استات سدیم، کلرید سدیم و اسید کلریدریک، تغییرات هدایت اکی

والان را بر حسب جذر غلظت ( $\Lambda$  بر حسب  $\sqrt{C}$ ) رسم کنید. نمایش این تغییرات خطی بوده و با

ادامه خط تا برخورد آن با محور هدایت اکی والان (بدست آوردن عرض از مبدا)، مقدار هدایت

اکی والان در رقت بینهایت  $\Lambda^0$  را برای این الکترولیت ها بدست آورید. با استفاده از رابطه (5)  $\Lambda^0$

را برای اسیداستیک محاسبه کنید و این رابطه را اثبات نمایید.

**2-** درجه تفکیک اسیداستیک را با استفاده از رابطه (6) و ثابت تعادل را با استفاده از رابطه (7) بدست

آورید. مشاهده می شود که مقادیر ثابت تعادل با هم اختلاف دارند، علت را بیان کنید.

## آزمایش ششم

### اثر کاتالیزور داخلی در واکنش میان محلول پرمنگنات و اسید اگسالیک

#### الف. تئوری:

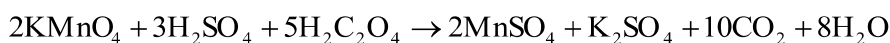
سنتیک شیمیایی، بررسی و شناخت مکانیسم واکنش های شیمیایی را در بر می گیرد. سرعت یک واکنش شیمیایی عبارت است از میزان موای اولیه ای که در واحد زمان در محیط واکنش با هم ترکیب شده و به مواد محصول تبدیل تبدیل می شوند. سرعت هر فعل و انفعال، بستگی به غلظت اجسام ترکیب شونده دارد. وقتی که غلظت یک جسم افزایش یابد، تعداد مولکول ها در واحد حجم افزایش یافته و در نتیجه تعداد برخورد های مولکولی در واحد زمان افزایش می یابد، که این امر باعث افزایش سرعت واکنش خواهد شد. رابطه بین اجسام ترکیب شونده و سرعت واکنش، معادله سرعت (Rate equation) نام دارد. معادله سرعت معمولاً به طریق تجربی مشخص می شود و رابطه شیمیایی در این مورد نقش تعیین کننده ندارد

کاتالیزور جسمی است که سرعت واکنش های شیمیایی را زیاد می کند، بدون آنکه در فعل و انفعال مصرف شود. در واقع کاتالیزور در انتهای واکنش از لحاظ مقدار و ساختمان شیمیایی تغییری نمی کند. کاتالیزور ممکن است در محیط متجانس یا نامتجانس باشد. در صورت اول کاتالیزور یک ملکولی یا یون موجود در فاز متجانس است و در حالت دوم واکنش بر روی سطح جسم جامدی قرار می گیرد سرعت یک واکنش کاتالیتیکی معمولاً متناسب با غلظت کاتالیزور (در محیط متجانس) و یا سطح جامد (در محیط نامتجانس) می باشد. کاتالیزور نمی تواند باعث انجام فعل انفعالاتی که از نظر ترمودینامیکی غیر ممکن هستند بشود یعنی واکنشی را شروع نمی کند، بلکه فقط سرعت یک واکنش در حال انجام را زیاد می کند.

در واقع معمولاً حضور کاتالیزور فقط باعث افزایش سرعت فعل و انفعال نمی شود، بلکه کاتالیزور در یک مرحله از واکنش مصرف شده و در مرحله بعد دوباره تولید می شود، بنابراین مکانیسم یک واکنش با حضور کاتالیزور، متفاوت از مکانیسم واکنش بدون وجود کاتالیزور است. انرژی فعالسازی یک واکنش با وجود کاتالیزور، معمولاً کمتر از کاتالیزور انرژی فعالسازی آن بدون وجود کاتالیزور است.

گاهی ممکن است یکی از اجسام حاصل در واکنش خود وظیفه کاتالیزور را بعهده بگیرد. در این صورت عمل را اتوکاتالیزور می نامند. مثلاً در اکسیداسیون اگسالیک اسید در محلول اسیدی رقیق توسط پرمنگنات پتاسیم یون های حاصل از عمل، ادامه اکسیداسیون را کاتالیزه و سریع می نماید.

در این آزمایش اثر کاتالیزوری یون  $Mn^{+2}$  در واکنش احیای پر منگنات در محیط اسیدی (اسید سولفوریک) توسط اگسالیک اسید را بررسی می کنیم. معادله واکنش به صورت زیر است.



### ب. روش کار :

آزمایش اول: در داخل ارلن بزرگ 100ml اگسالیک اسید 0.1M بریزید و در ترموستات قرار دهید

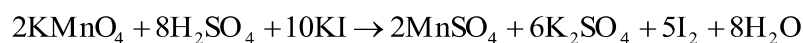
محلولهای زیر را یک بشر بریزید

25ml پرمنگنات 0.02M

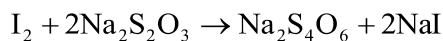
5ml اسیدسولفوریک 1M

20ml آب مقطر

و در ترموستات قرار دهید. شش ارلن کوچکآماده کرده و در هر یک 25ml محلول یدیدپتاسیم 0.1M بریزید. پس از برقراری تعادل حرارتی محتوی بشر را به داخل ارلن بزرگ بریزید و در همین لحظه کرنومتر را بکار اندازید. در فاصله زمان های 1، 2، 3، 6، 9، 12 دقیقه، از 25ml مخلوط را به کمک پی پت بردارید و در ارلنهای کوچک محلول یدیدپتاسیم خالی کنید. به این ترتیبواکنش زیر، واکنش مورد بررسی رامتوقف می کند.



سپس ید آزاد شده را به کمک تیوسولفات  $0.1M$  تیترا کنید.



چون در ابتدا غلظت ید زیاد است آنقدر تیوسولفات بریزید تا محلول زرد کم‌رنگ شود و سپس از معرف چسب نشاسته استفاده کنید.

آزمایش دوم: روش آزمایش مانند قبل است. حجم و غلظت محلول‌ها را مطابق جدول زیر در نظر بگیرید:

در ارلن بزرگ  $100ml$  اگسالیک اسید  $0.1M$  و  $12.5ml$  سولفات منگنز  $0.2M$

در بشر:  $25ml$  پرمنگنات  $0.02M$

$5ml$  اسیدسولفوریک  $1M$

$7.5ml$  آب مقطر

این آزمایش را عیناً مانند آزمایش قبل تکرار نموده و فقط دقت کنید که سولفات منگنز را نباید قبل از شروع آزمایش با پرمنگنات مخلوط نموده بلکه باید آن را با اسید اگسالیک مخلوط کرد. نتایج بدست آمده از این قسمت را با آزمایش اول مقایسه کنید.

### ج. محاسبات:

1- منحنی تغییر غلظت پرمنگنات پتاسیم را نسبت به زمان برای هر دو آزمایش رسم نموده و از روی

شکل منحنی در خصوص تأثیر سولفات منگنز در سرعت فعل و انفعال بحث نمایید.

2- چرا سولفات منگنز کاتالیزور داخلی است؟

3- چرا نباید قبل از شروع آزمایش سولفات منگنز را با پرمنگنات مخلوط نمود؟



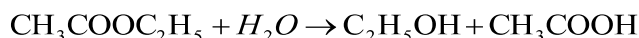
## آزمایش هفتم

تعیین ثابت سرعت یک واکنش درجه یک و تعیین ثابت

هیدرولیز اتیل استات در محیط اسیدی

### الف. تئوری

واکنش هیدرولیز استات که در آب خالص بسیار کند است اما در محیط اسیدی توسط یون  $H^+$  کاتالیزور می شود.



این واکنش برگشت پذیر است. بنابراین مقدار سرعت هیدرولیز در هر لحظه از تفاوت بین سرعت واکنش مستقیم و معکوس بدست می آید.

$$-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k_1[CH_3COOC_2H_5] - k_2[CH_3COOH][C_2H_5OH] \quad (1)$$

در این معادله  $k_1$  سرعت واکنش مستقیم و  $k_2$  ثابت سرعت واکنش معکوس است. در محلول هایی که آب به مقدار زیاد حضور دارد، از تغییر غلظت آن صرف نظر می شود. در محیط اسیدی و در مجاورت آب زیاد این واکنش تعادلی به یک واکنش یک طرفه تبدیل شده، واکنش از سنتیک درجه یک برخوردار می شود و رابطه فوق به شکل زیر ساده می شود.

$$-\frac{d[CH_3COOC_2H_5]}{dt} = k_1[CH_3COOC_2H_5] \quad (2)$$

بنابر این برای با اندازه گیری تغییرات غلظت اتیل استات می توان سنتیک واکنش را بررسی کرد. به علت مشکل بودن اندازه گیری مقدار اتیل استات می توان اسید استیک متناسب با آن را از طریق تیتراسیون با

سود بدست آورد و در نتیجه به تغییرات غلظت اتیل استات در طی واکنش دست یافت. با پیشرفت واکنش دائم اسید استیک تولید می شود بنابراین به سود بیشتری نیاز است.

به علت ثابت بودن غلظت کاتالیزور  $HCl$  در شروع و خاتمه واکنش می توان گفت اگر حجم سود لازم برای تیتراسیون اسید در پایان واکنش یا لحظه بینهایت  $V_{\infty}$ ، و حجم سود لازم برای تیتراسیون اسید در شروع واکنش یا لحظه صفر که سود تنها به مصرف  $HCl$  می رسد،  $V_0$ ، باشد. غلظت اسید استیک در لحظه بینهایت برابر با  $V_{\infty} - V_0$  می شود. از طرفی می دانیم تعداد مول اسید استیک در لحظه بینهایت در حقیقت همان ا تعداد مول اتیل استات در لحظه صفر است. بنابراین حجم سود لازم برای تیتراسیون اسید استیک در لحظه بینهایت متناسب با غلظت اتیل استات اولیه  $C_0$ ، است.

$$V_{\infty} - V_0 = V_{\infty} (CH_3COOH) \sim C_0$$

اگر حجم سود لازم برای تیتراسیون در لحظه  $t$  را با  $V_t$  نشان دهیم از آنجایی که مقداری از سود به مصرف اسید استیک و مقداری به مصرف  $HCl$  می رسد و غلظت  $HCl$  در طول واکنش ثابت است خواهیم داشت

$$V_{\infty} - V_t = V_{\infty} (CH_3COOH) - V_t (CH_3COOH)$$

تعداد مولهای سید استیک بدست آمده در زمان  $t$  برابر با تعداد مول اتیل استات مصرف شده در این مدت زمان است که با  $x$  نشان می دهیم.

$$V_t (CH_3COOH) \sim x, \quad V_{\infty} (CH_3COOH) \sim C_0$$

$$V_{\infty} - V_t \sim C_0 - x$$

$$C_0 - x = C$$

$C$  تعداد مول اتیل استات در زمان  $t$  است.

برای آنکه نشان دهیم واکنش از نظر سنتیکی مرتبه اول است باید نمودار تغییرات  $\ln \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}$  یا  $\ln \frac{C_0}{C}$  بر

حسب  $t$  خطی باشد که از شیب خط ثابت سرعت واکنش بدست می آید.

**ب. روش کار:**

در یک بشر تمیز حدود 25 میلی لیتر محلول  $1M\ HCl$  بریزید و در ترموستات 25 درجه سانتی گراد قرار دهید تا تعادل حرارتی برقرار شود. 5 میلی لیتر از این اسید را برداشته و با سود  $0.2M$  تیترا نمایید. حجم سود مصرفی را با  $V_0$  نشان دهید.

در یک ارلن تمیز، 100 میلی لیتر از اسید کلریدریک  $1M$  تهیه شده بریزید و در یک لوله آزمایش 5 میلی لیتر اتیل استات بریزید و هر دو را در ترموستات 25 درجه سانتی گراد قرار دهید. مدتی صبر کنید تا تعادل حرارتی برقرار شود. در این بین یک بشر حاوی  $250ml$  آب مقطر را در یک تشت یخ بگذارید.

به کمک یک پی پت تمیز که آن را با استات اتیل آبکشی نموده اید، 5 میلی لیتر استات اتیل را به داخل ارلن محتوی اسید بریزید. در همین لحظه کرنومتر را به کار اندازید. مخلوط را خوب به هم بزنید و در دقیقه پنجم، 5 میلی لیتر از محلول را برداشته، در 50 میلی لیتر از آب مقطر صفر درجه (بسیار سرد) موجود در یک ارلن بریزید و محتوی ارلن را با سود  $0.2M$  تیترا کنید (از معرف فنل فتالین استفاده کنید). در دقیقه دهم، 5 میلی لیتر دیگر از مخلوط  $HCl$  و استات اتیل را برداشته به آب مقطر صفر درجه اضافه کرده و مانند روش قبل آن را تیترا کنید. نظیر آزمایش های بالا را چهار بار دیگر و هر بار پس از گذشتن 5 دقیقه تکرار کنید. به طوری که زمان های نمونه برداری های شما 5، 10، 15، 20، 25 و 30 دقیقه باشند. نتایج این تیتراسیونها  $V_t$  را می دهد. برای تعیین  $V_\infty$  پس از اتمام آزمایش در روز دیگری  $5ml$  از محلول باقیمانده را با سود  $0.2M$  تیترا کنید.

محاسبات:

$$1- \text{منحنی تغییرات } \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} \text{ نسبت به زمان رسم کرده و بهترین خط مستقیم را از بیشترین}$$

نقاط بدست آمده عبور دهید و از روی شیب خط، ثابت سرعت را برای هیدرولیز اتیل استات

محاسبه کنید. و دیمانسیون آن را بدست آورید.

2- زمان نیمه عمر واکنش را از روی نمودار تعیین کنید.