



دانشگاه قم

گروه شیمی

دستور کار آزمایشگاه شیمی فیزیک ۲

آزمایش ۱:

تعیین هدایت اکیوالان حد الکترولیت ها ، تعیین ثابت تفکیک اسید های ضعیف

هدف:

تعیین هدایت اکیوالان حد الکترولیت ها و ثابت تفکیک اسید های ضعیف

مبانی نظری آزمایش:

محلول های الکترولیت، محلول هایی هستند که رسانای جریان الکتریکی می باشند. محلول های غیر الکترولیت در مقابل عبور جریان الکتریکی از خود مقاومت نشان می دهند. معمولاً مقاومت محلول ها در برابر جریان الکتریکی از قوانین اهم تبعیت می کند. این مقاومت (R) با فاصله بین دو الکتروود (l) نسبت مستقیم و با مساحت سطح آن ها (A) نسبت معکوس دارد. ضریب این تناسب، مقاومت ویژه محلول (ρ) نام دارد. به بیان دیگر داریم:

$$R = \rho(l/A) \quad (۱)$$

اگر l و A به ترتیب بر حسب سانتیمتر و سانتیمتر مربع و R بر حسب اهم (Ω یا Ohm) بیان شوند، آنگاه ρ دارای واحد اهم سانتیمتر ($\Omega \text{ cm}$ یا Ohm cm) می باشد. اگر $l = 1 \text{ cm}$ و $A = 1 \text{ cm}^2$ ، آنگاه $R = \rho$. از آنجا که در چنین حالتی، حجم محلول یک سانتیمتر مکعب است، لذا می توان گفت، مقاومت ویژه یک محلول، مقاومت الکتریکی یک سانتیمتر مکعب از آن محلول می باشد. به عبارت دیگر، مقاومت ویژه، مقاومت اندازه گیری شده توسط سلی است که مساحت سطح هر دو الکتروود آن یک سانتیمتر مربع و فاصله ی بین دو الکتروود آن یک سانتیمتر باشد.

بر اساس قانون اهم، مقاومت یک محلول نسبت اختلاف پتانسیل اعمال شده بین دو نقطه از محلول (مثلاً نقاط A و B)، ΔV_{AB} ، و شدت جریان عبوری بین آن دو نقطه، I ، یعنی:

$$\Delta V_{AB} = V_A - V_B = RI \quad (۲)$$

در شدت جریان یک آمپر، مقدار مقاومت برابر با مقدار اختلاف پتانسیل است. معمولاً در الکترولیت ها، به جای مقاومت الکتریکی، از عکس آن، یعنی هدایت الکتریکی، استفاده می شود. در این صورت، رابطه (۱) به شکل زیر بیان می شود:

$$L = k(A/l) \quad (۳)$$

که در آن $L = R^{-1}$ هدایت الکتریکی محلول و $k = \rho^{-1}$ هدایت ویژه محلول است. نسبت (l/A) که برای یک سل هدایت سنجی همیشه مقداری ثابت است و ثابت سل نامیده می شود. واحد L عکس اهم، Ω^{-1} ، است که گاهی به صورت mho (چون وارونه ohm است!) و یا با عنوان زیمنس و با علامت اختصاری S بیان می شود.

برای مطالعه دقیق تر و مقایسه ای الکترولیت ها، به جای هدایت ویژه از هدایت اکیوالان استفاده می شود، هدایت اکیوالان عبارت است از هدایت توده ای از محلول که دارای یک اکیوالان از الکترولیت باشد و بین دو قطب موازی، با سطح غیر مشخص و به فاصله یک سانتیمتر، قرار گرفته باشد. حجم در بر گیرنده یک اکیوالان ماده الکترولیت از یک محلول N اکیوالان در لیتر (N نرمال)، بر حسب لیتر برابر با $V = 1/N$ و بر حسب سانتیمتر مکعب برابر با $V = 1000/N$ می باشد. با توجه به این که هدایت واحد حجم (یک سانتیمتر مکعب) محلول برابر با k می باشد، هدایت اکیوالان، Δe ، برابر می شود با:

$$\Lambda_e = k V \rightarrow \Lambda_e = 1000 k/N \quad (4)$$

هنگامی که غلظت الکترولیت کم می‌شود و به سمت صفر میل می‌کند، هدایت اکیوالان افزایش می‌یابد و به بیشینه خود یعنی Λ_∞ می‌رسد. Λ_∞ یک خاصیت جمع پذیر است، بدین معنی که هدایت اکیوالان حد یک محلول الکترولیت از جمع هدایت های اکیوالان حد انواع موجود در محلول که خود برابر است با جمع هدایت های یون های تشکیل دهنده آن الکترولیت ها، به دست می‌آید. بنابراین، هدایت اکیوالان حد فقط به نوع آنیون ها و کاتیون های موجود در محلول آن هم به طور مستقل (طبق قانون کاهلراوش) بستگی دارد. معمولاً برای الکترولیت های قوی نظیر KNO_3 ، HCl ، H_2SO_4 ، NaCl ، NaOH ، رسم هدایت اکیوالان بر حسب $N^{1/2}$ (نرمالیت الکترولیت است) یک خط مستقیم به دست می‌دهد که عرض از مبدأ آن همان هدایت اکیوالان حد می‌باشد. این خط مستقیم با رابطه زیر توصیف می‌شود:

$$\Lambda_e = \Lambda_\infty - \beta N^{1/2} \quad (5)$$

الکترولیت هایی که از این رابطه تبعیت نمی‌کنند، تحت عنوان الکترولیت های ضعیف دسته بندی می‌شوند. در مورد الکترولیت های ضعیف همچون اسید استیک هیچ ترسیمی از Λ_e بر حسب انواع مختلف غلظت و یا جذر آنها، خط مستقیم نمی‌شود و نمی‌توان هدایت اکیوالان حد این الکترولیت ها را از برونمایی رسم Λ_e بر حسب $N^{1/2}$ به دست آورد. لذا، هدایت اکیوالان حد این الکترولیت ها با استفاده از قانون کاهلراوش، از جمع هدایت اکیوالان حد یون های تشکیل دهنده آنها به دست می‌آید.

با مقایسه ی هدایت اکیوالان محلول یک الکترولیت ضعیف با مقدار حدی آن در رقت بینهایت، می‌توان میزان تفکیک مولکول های الکترولیت به یون های تشکیل دهنده ی آن را محاسبه کرد. در غلظت های پایین، میزان تفکیک یا درجه تفکیک یک الکترولیت، α ، را می‌توان از رابطه (۶) به دست آورد. این رابطه به طور ضمنی بیان می‌دارد که در رقت بینهایت، هر الکترولیت اعم از قوی یا ضعیف، به طور کامل تفکیک می‌شود و درجه تفکیک برابر یک است. این واقعیت به عنوان یک پیش فرض در ارائه قانون کاهلراوش مورد استفاده قرار گرفته است.

$$\alpha = \Lambda_e / \Lambda_\infty \quad (6)$$

(الف) تعیین ثابت دستگاه هدایت سنج (ثابت سل)

یکصد میلی لیتر از هر یک از محلول های استاندارد KCl در غلظت های یکدهم و یک نرمال تهیه کنید. هدایت این محلول ها را با استفاده از دستگاه هدایت سنج بخوانید و دمای محلول ها در حین اندازه گیری را یادداشت کنید. با مراجعه به کتاب های مرجع و جداول هدایت های ویژه، هدایت ویژه این محلول ها را در دمای آزمایش یادداشت کنید و با استفاده از رابطه داده شده، ثابت سل را به دست آورید. برای افزایش دقت نتایج، این آزمایش را دو بار تکرار دهید.

مقادیر هدایت ویژه محلول های پتاسیم کلراید در چند غلظت مختلف و در چند دمای معین در جدول (۱) داده شده است.

جدول ۱: هدایت ویژه محلول های KCl بر حسب $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ در دماهای مختلف

Temp. (°C)	0.0	10.0	18.0	20.0	25.0
Normality					
1.0 N KCl	0.06541	0.08319	0.09822	0.10207	0.11180

0.1 N KCl	0.00715	0.00933	0.01119	0.01167	0.01288
0.01 N KCl	0.000776	0.001020	0.001225	0.001278	0.001413

(ب) تعیین هدایت اکیوالان حد الکترولیت های قوی

هدف از این مطالعه، از رابطه (۵)، $\Lambda_e = \Lambda_\infty - \beta N^{1/2}$ برای یافتن Λ_∞ الکترولیت های قوی می باشد. رسم Λ_e در مقابل $N^{1/2}$ برای الکترولیت های قوی خطی مستقیم می شود که عرض از مبدأ آن هدایت اکیوالان حد آن، الکترولیت (Λ_∞) می باشد. همانطور که ذکر شده، Λ_∞ مجموع هدایت اکیوالان حد آنیون ها و کاتیون های الکترولیت در رقت بینهایت است و مقادیر آن برای کاتیون ها و آنیون های مختلف در جداول کتاب های مرجع موجود است.

روش انجام آزمایش

با استفاده از محلول یک نرمال HCl، NaCl و CH₃COONa، محلول هایی با غلظت های ۱/۱۰، ۱/۱۶، ۱/۲۰، ۱/۴۰، ۱/۶۰، ۱/۸۰، ۱/۱۰۰، ۱/۱۶۰، ۱/۲۰۰ نرمال تهیه نمایید. هدایت این محلول ها را به کمک دستگاه هدایت سنج اندازه بگیرید و از آنجا هدایت ویژه محلول ها را محاسبه کنید. سپس، با استفاده از رابطه (۴)، هدایت اکیوالان را در هر غلظت محاسبه کنید. با رسم منحنی تغییرات هدایت اکیوالان برحسب $N^{1/2}$ ، هدایت اکیوالان حد HCl، NaCl و CH₃COONa را به دست آورید.

مقادیر Λ_∞ برای HCl، NaCl و CH₃COONa را با استفاده از قانون کاهلراوش محاسبه کنید و با مقادیر برونپایی شده Λ_∞ مقایسه کنید. از جداول کتاب های مرجع، مقادیر هدایت اکیوالان حد یون های CH_3COO^- ، Cl^- ، H^+ و Na^+ یعنی: $\lambda_\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ، $\lambda_\infty(\text{Cl}^-)$ ، $\lambda_\infty(\text{H}^+)$ و $\lambda_\infty(\text{Na}^+)$ را پیدا کنید. بر طبق قانون کاهلراوش برای این سه الکترولیت داریم:

$$\Lambda_\infty(\text{HCl}) = \lambda_\infty(\text{H}^+) + \lambda_\infty(\text{Cl}^-) \quad (۷)$$

$$\Lambda_\infty(\text{NaCl}) = \lambda_\infty(\text{Na}^+) + \lambda_\infty(\text{Cl}^-) \quad (۸)$$

$$\Lambda_\infty(\text{CH}_3\text{COONa}) = \lambda_\infty(\text{Na}^+) + \lambda_\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) \quad (۹)$$

با استفاده از رابطه (۶)، $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$ ، درجه تفکیک الکترولیت مورد آزمایش را در غلظت های مختلف، یکبار برحسب مقدار برونپایی شده Λ_∞ و یکبار برحسب مقدار محاسبه شده Λ_∞ ، محاسبه کنید. جدولی مطابق آنچه در زیر ارائه شده است، تشکیل دهید و یافته های خود را در آن فهرست کنید. نمودار تغییرات α برحسب $\sqrt{N}$ را رسم کنید و بر روی روند تغییرات مشاهده شده بحث کنید.

شماره آزمایش	نرمالیه (N)	هدایت (L)	هدایت ویژه (k)	هدایت اکیوالان (Λ_e)	$\sqrt{N}$	$\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$

(ج) تعیین هدایت اکیوالان حد الکترولیت های ضعیف با استفاده از قانون کاهلراوش

برای الکترولیت های ضعیف، ترسیم هدایت اکیوالان Λ_e برحسب هیچ توانی از غلظت، به صورت خط مستقیم به دست نمی دهد. لذا، برای تعیین هدایت اکیوالان حد الکترولیت های ضعیف باید از اطلاعات مربوط به الکترولیت های قوی مطابق با آنچه در زیر می آید، استفاده شود.

تعیین هدایت اکیوالان حد استیک اسید

الکترولیت های HCl ، NaCl و CH_3COONa هر سه الکترولیت های قوی هستند و هدایت اکیوالان حد آن ها را می توان براساس رابطه خطی $\Lambda_e = \Lambda_{\infty} - \beta N^{1/2}$ به دست آورد. برای الکترولیت های ضعیف، چنین رابطه خطی وجود ندارد. لکن، الکترولیت های ضعیف در حد رقت بینهایت به طور کامل تفکیک می شوند. به همین دلیل، در حد غلظت های بسیار کم، می توان قانون کاهلراوش را برای الکترولیت ها به کار برد. بنابراین، برای اسید استیک می توان نوشت:

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda_{\infty}(\text{H}^+) \quad (10)$$

با مقایسه روابط (۷)، (۸) و (۹) با رابطه (۱۰)، به راحتی می توان نشان داد که هدایت اکیوالان حد اسید استیک طبق رابطه زیر برحسب هدایت اکیوالان حد الکترولیت های قوی قابل محاسبه است.

$$\Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_{\infty}(\text{HCl}) + \Lambda_{\infty}(\text{CH}_3\text{COONa}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaCl}) \quad (11)$$

(د) تعیین ثابت تفکیک اسید های ضعیف با استفاده از هدایت سنجی

وقتی یک اسید ضعیف در آب حل می شود، به طور جزئی به یون های تشکیل دهنده آن تفکیک می شود. اگر غلظت اولیه (غلظت تجزیه ای) یک اسید ضعیف برابر با C باشد، پس از تفکیک اسید و رسیدن به تعادل داریم:



$$C(1 - \alpha) \quad C\alpha \quad C\alpha$$

در این حالت، ثابت تفکیک اسید برحسب غلظت تجزیه ای C و درجه تفکیک α ، به صورت زیر می باشد.

$$K_{\text{HA}} = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = C\alpha^2/(1 - \alpha) \quad (13)$$

برای الکترولیت های ضعیف، هدایت اکیوالان (Λ_e) خیلی کوچکتر از هدایت اکیوالان حد (Λ_{∞}) می باشد. بر طبق رابطه آرنیوس، درجه تفکیک (درجه یونیزاسیون) برابر است با:

$$\alpha = \Lambda_e/\Lambda_{\infty} \quad (14)$$

که Λ_{∞} برای الکترولیت ضعیف طبق قانون کاهلراوش برابر است با:

$$\Lambda_{\infty}(\text{HA}) = \Lambda_{\infty}^+ + \Lambda_{\infty}^- = \lambda_{\infty}(\text{H}^+) + \lambda_{\infty}(\text{A}^-) \quad (15)$$

این رابطه نشان می دهد که با اندازه گیری هدایت محلول یک اسید ضعیف، می توان هدایت اکیوالان آن محلول را محاسبه کرد. هدایت اکیوالان حد نیز، با مراجعه به کتاب های مرجع و جداول هدایت اکیوالان حد یون ها، قابل محاسبه است. بنابراین، مقدار درجه تفکیک α و از آنجا ثابت تفکیک اسید K_{HA} قابل محاسبه خواهد بود.

روش انجام آزمایش

ابتدا یکصد میلی لیتر از هریک از محلول های ۱/۱۰ ، ۱/۲۰ ، ۱/۴۰ ، ۱/۸۰ مولار اسید استیک تهیه کنید. آنگاه به کمک دستگاه هدایت سنج، هدایت الکتریکی این محلول ها را در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد تعیین نمایید. درجه تفکیک و ثابت اسیدی اسید استیک را با استفاده از روابط (۱۳)، (۱۴) و (۱۵) محاسبه کنید و جدول زیر را کامل نمایید. مقادیر به دست آمده برای درجه تفکیک را برحسب غلظت در یک نمودار رسم کنید و روند مشاهده شده را تفسیر کنید.

با همین روش می توان ثابت تفکیک اسید های دیگر مثل اسید منوکلرواستیک و اسید مالونیک را تعیین کرد. اگر اسید خیلی ضعیف باشد ($\alpha \ll 1$)، برای به دست آوردن ثابت تفکیک اسید مورد نظر به روش هدایت سنجی، از قانون رقت استوالد ($\alpha^2 = K_{HA}/C$) استفاده می کنند.

شماره آزمایش	غلظت محلول	هدایت محلول	هدایت اکیوالان	درجه تفکیک α	ثابت تفکیک K_{HA}
۱					
۲					

آزمایش ۳:

تعیین حاصلضرب حلالیت نمک های کم محلول نظیر سولفات سرب

هدف:

تعیین هدایت محلول های بسیار رقیق از الکترولیت های NaNO_3 ، Na_2SO_4 و PbNO_3 و محلول اشباع نمک کم محلول PbSO_4 و تعیین حاصلضرب حلالیت نمک های کم محلول

مبانی نظری آزمایش:

به علت حلالیت خیلی کم نمک های کم محلول، محلول اشباع این نمک ها را می توان بسیار رقیق دانست. هدایت ویژه چنین محلولی برابر جمع هدایت ویژه یون های تشکیل دهنده نمک کم محلول به علاوه هدایت ویژه آب مقطر می باشد.

$$k(\text{نمک}) = k_2(\text{محلول اشباع}) - k_1(\text{آب مقطر}) \quad (۱)$$

$$\Lambda_e(\text{نمک}) = 1000 k(\text{نمک})/N(\text{نمک}) \rightarrow \Lambda_e = 1000(k_2 - k_1)/N \quad (۲)$$

از آنجا که نمک کم محلول اشباع دارای غلظت بسیار کمی است، می توان آن را در رقت بینهایت فرض کرد و هدایت اکیوالان را برابر هدایت اکیوالان حد دانست. مقادیر هدایت اکیوالان حد برای کاتیون و آنیون ها در جداول کتاب های مرجع داده شده است. با استفاده از این مقادیر، می توان هدایت اکیوالان حد نمک های کم محلول را حساب کرد و با استفاده از آن مقدار حلالیت نمک های کم محلول را حساب کرد و با استفاده از آن مقدار حلالیت نمک کم محلول، N ، را محاسبه کرد، یعنی:

$$N = 1000(k_2 - k_1)/\Lambda_e = 1000(k_2 - k_1)/\Lambda_\infty = 1000(k_2 - k_1)/(\Lambda_\infty^+ + \Lambda_\infty^-) \quad (۳)$$

که Λ_∞^+ و Λ_∞^- به ترتیب هدایت اکیوالان حد کاتیون ها و آنیون های نمک می باشد.

روش انجام آزمایش

هدایت محلول های بسیار رقیق از الکترولیت های NaNO_3 ، Na_2SO_4 و PbNO_3 و محلول اشباع نمک کم محلول PbSO_4 را اندازه بگیرید. با استفاده از مقدار اندازه گیری شده ثابت سل، هدایت ویژه محلول ها را محاسبه کنید. هدایت ویژه آب در دمای آزمایش را از جداول مرجع استخراج کنید (یا بر اساس غلظت تعادلی یون های H^+ و OH^- در دمای آزمایش و با استفاده از مقادیر هدایت اکیوالان حد این یون ها که در مراجع گزارش شده اند، محاسبه کنید). از تفاضل هدایت ویژه آب از هدایت ویژه کل هر محلول، هدایت ویژه خالص الکترولیت ها را به دست آورید. با داشتن غلظت ها و هدایت های ویژه خالص محلول های الکترولیت (سه محلول اول)، هدایت اکیوالان الکترولیت ها را به دست آورید. از آنجا که این الکترولیت ها در غلظت بسیار پایین تهیه شده اند، با تقریب خوب می توان هدایت اکیوالان محاسبه شده را هدایت اکیوالان حد دانست. با این فرض و با استفاده از قانون کاهلراوش، مشابه با آنچه برای اسید استیک بیان شد، هدایت اکیوالان حد PbSO_4 را که در رقت بینهایت یک الکترولیت قوی می باشد (چرا؟) محاسبه کنید. با داشتن هدایت ویژه خالص و هدایت اکیوالان محلول اشباع نمک کم محلول PbSO_4 ، نرمالیه نمک در این محلول اشباع را محاسبه کنید و از آنجا حلالیت و حاصلضرب حلالیت این نمک در آب را به دست آورید. کلیه کمیت های اندازه گیری شده و کمیت های محاسبه شده را گزارش کنید.

آزمایش ۶:

پدیده های سطحی، جذب سطحی از محلول

هدف

آشنایی با پدیده های سطحی و جذب سطحی از محلول

مبانی نظری آزمایش:

نیروی که مولکول های یک ماده را در سطح یک جسم جامد نگه می دارند، می تواند از نوع نیروهای ضعیف واندروالس یا پیوند های قوی شیمیایی می باشد. نمونه هایی دیگر از جذب سطحی که در آن پیوند یونی یا کوالانس بین مولکول جذب شونده و سطح جذب کننده برقرار می شود، عبارتند از: جذب یون های کلر در سطح بلور کلرید نقره (پیوند یونی) یا جذب اکسیژن در سطح فلزات (پیوند کوالانس). در این گونه موارد، پدیده جذب را جذب شیمیایی می نامند. جذبی که به واسطه نیروهای واندروالس و نیروهای دو قطبی انجام می گیرد، جذب فیزیکی نامیده می شود. جذب شیمیایی و جذب فیزیکی به ترتیب دارای خواص زیر هستند.

خواص جذب شیمیایی:

- ۱- معمولاً گرمای جذب خیلی زیاد و در حدود ۱۰ تا ۱۰۰ کیلوکالری به ازای جذب هر مول از مولکول های ماده جذب شده می باشد. چون این مقدار گرما در حدود گرمای مبادله شده در واکنش های شیمیایی است، بنابراین، انتظار می رود که بین مولکول های سطح جذب کننده و مولکول های ماده جذب شده یک واکنش شیمیایی انجام شود و ترکیب جدیدی در سطح جسم جامد تشکیل گردد.
- ۲- جذب شیمیایی به خواص مولکول های جذب شونده و مولکول های سطح جذب کننده بستگی دارد.
- ۳- خارج کردن کامل مولکول های جذب شده از سطح جذب کننده به سادگی امکان پذیر نیست (پدیده جذب شیمیایی الزاماً برگشت پذیر نیست).
- ۴- جذب شیمیایی معمولاً تک لایه است.

خواص جذب فیزیکی:

- ۱- معمولاً گرمای جذب نسبتاً کم و در حدود ۱۰ کیلو کالری و یا کمتر به ازای جذب هر مول از مولکول های ماده جذب شده است.
- ۲- جذب فیزیکی می تواند در دماهای پایین یا متوسط برای هر مولکول و بر بروی هر سطح صورت گیرد.
- ۳- خارج کردن کامل مولکول های جذب شده از سطح ماده جاذب به سادگی امکان پذیر است (پدیده جذب فیزیکی برگشت پذیر است).
- ۴- جذب فیزیکی معمولاً چند لایه است.

نیرو های جذب فیزیکی از نوع همان نیروهایی هستند که موجب مایع شدن گازها می گردند. وقتی که مولکول جذب شونده به سطح جامد می رسد، بین این مولکول و مولکول های سطح جامد اثر متقابلی به وجود می آید که باعث می شود، مولکول های جذب شونده در سطح جسم جاذب متراکم شوند. این پدیده مشابه متراکم شدن مولکول های یک گاز در سطح مایع است. از جهت دیگری نیز این تشابه برقرار است و آن نزدیک بودن مقادیر گرمای مولی جذب فیزیکی با گرمای مولی میعان (از نظر عددی تقریباً مساوی ولی از نظر علامت مخالف با گرمای مولی تبخیر) می باشد.

همدمای جذب:

مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم ماده جامد جاذب (N) به نوع مولکول ها، مساحت ویژه سطح جامد، غلظت تعادلی جسم جذب شونده در محلول (یا فشار گاز در موردی که جسم جذب شونده در حالت گازی باشد)، ماهیت مولکول های ماده جذب شونده و دما بستگی دارد. مقدار ماده جذب شده به ازای هر گرم ماده جامد جاذب را می توان به غلظت تعادلی جسم جذب شونده، C، ربط داد. نمودار تغییرات ماده جذب شده نسبت به غلظت تعادلی آن ماده در محلول در یک دمای معین و ثابت را همدمای جذب می نامند. برخی از نتایج تجربی پدیده جذب را می توان توسط همدمای تجربی فرندلیچ به صورت زیر نمایش داد.

$$N = kC^a, \ln N = \ln k + a \ln C \quad (1)$$

در این رابطه k و a مقادیر ثابتی هستند و مفهوم فیزیکی خاصی ندارد و مقادیر آنها را از رسم تغییرات $\ln N$ نسبت به $\ln C$ می توان تعیین کرد. رابطه (۱) در یک محدوده خاصی از غلظت معتبر است و معمولاً نتایج مشاهده شده در غلظت های بالا و غلظت های بسیار پایین با این رابطه سازگاری ندارند. در غلظت های پایین اغلب N مستقیماً با C متناسب می باشد. در غلظت های بالا معمولاً N به مقدار حدی خود که ثابت و مستقل از مقدار C است، میل می کند.

برای بسط نظری فرآیند جذب که بتواند نتایج تجربی مشاهده شده را تفسیر نماید، کوشش های زیادی شده است. برای بعضی مجموعه های ساده، نظریه ی لانگمویر را می توان بکار برد. این نظریه به مواردی محدود می شود که فقط یک لایه از مولکول های جذب شونده در سطح ماده جاذب جذب شود. اگر جذب مولکول های یک گاز بر روی یک سطح جامد معین از نوع فیزیکی باشد، در فشارهای بالا اغلب چنین لایه از مولکول ها جذب سطح ماده جاذب می شوند. مثالی از این نوع، جذب گاز ازت بر روی سطح زغال یا سیلیسکاژل در دمای ۷۷ K است.

وقتی جذب مولکول های یک گاز یا مایع بر روی سطح یک ماده جامد جاذب از نوع شیمیایی باشد، معمولاً جذب تک لایه ای مشاهده می شود. جذب تک لایه ای از آنجا مشخص می گردد که مقدار جذب در غلظت های متوسط به یک مقدار بیشینه می رسد. این مقدار بیشینه با اشغال سطح جسم جاذب توسط یک لایه با ضخامت یک مولکول مطابقت دارد و از آن به بعد با افزایش غلظت همواره ثابت می ماند.

همدمای لانگمویر را می توان از مباحث تعادل شیمیایی یا سینتیک شیمیایی نتیجه گرفت. این همدمای که بیشتر برای جذب شیمیایی گازها به کار می رود، به صورت زیر استخراج می شود. اگر θ کسری از سطح باشد که توسط مولکول های ماده ی جذب شده اشغال شده باشد و k_1 و k_2 به ترتیب ثابت سرعت جذب و واجذب باشند، آنگاه:

$$k_1 C(1 - \theta) \quad \text{سرعت جذب:}$$

$$u_2 = k_2 \theta \quad \text{سرعت واجذب:}$$

$$u_1 = u_2 \rightarrow k_1 C(1 - \theta) = k_2 \theta \rightarrow \frac{k_1 C(1 - \theta)}{k_2} = \theta \quad \text{و در حالت تعادل داریم:}$$

$$KC(1 - \theta) = \theta \quad \text{که با تعریف ثابت تعادل فرآیند جذب به صورت } K = k_1/k_2 \text{ داریم:}$$

بنابراین:

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (2)$$

این همدمای جذب لانگمویر است. ثابت تعادل فرآیند، علاوه بر ماهیت ملکول های جذب شونده و نوع سطح جامد، فقط به دما بستگی دارد. بر اساس تعریف θ می توان نوشت:

$$\theta = N/N_m \quad (3)$$

که در آن N تعداد مولکول های جذب شده در غلظت تعادلی C به ازای هر گرم جسم جامد و N_m تعداد ملکول های لازم جهت تشکیل یک لایه کامل به ازای هر گرم جسم جامد می باشد. با قرار دادن مقدار θ از رابطه ی (۳) در رابطه (۲) و مرتبط کردن آن، رابطه ی زیر نتیجه می شود.

$$C/N = C/N_m + 1/KN_m \quad (4)$$

اگر بتوان همدمای لانگمویر را برای یک پدیده جذب بکار برد، از رسم تغییرات C/N نسبت به C خط مستقیمی حاصل می شود که ضریب زاویه ای آن $1/N_m$ است و عرض از مبدأ آن $1/KN_m$ است. به عبارت دیگر، می توان مقادیر N_m و K را بدست آورد و از آنجا با معلوم بودن سطح اشغال شده توسط یک مولکول، یعنی δ ، می توان سطح ویژه ی A (بر حسب مترمربع بر گرم) جسم جامد را به صورت زیر محاسبه کرد.

$$A = N_m \times N_A \times \delta \times 10^{-20} \quad (5)$$

در این رابطه N_A عدد آووگادرو و δ سطح ویژه ی یک مولکول بر حسب آنگستروم مربع است. اگر تعداد مولکول های جذب شده، یعنی N_m ، مستقل از دما باشد (که معمولاً هست)، همدمای جذب (منظور تغییرات C/N نسبت به C) در دما های مختلف بایستی تماماً دارای شیب برابر باشند، ولی چون K تابع دماست، معمولاً نا برابری در عرض از مبدأ مشاهده می شود.

به نظر می رسد که برای جذب از محلول های آبی رقیق اسید استیک بر روی زغال فعال شرایط برای یک لایه ای بودن مناسب است و چون اسید استیک و آب به مقدار قابل ملاحظه ای در زغال نفوذ نمی کنند، در این صورت می توان از جذب عمقی صرف نظر نمود. در این آزمایش، جذب مولکول های اسید استیک از محلول آبی بر روی سطح کربن فعال مورد بررسی قرار می گیرد.

روش آزمایش

تعداد ۷ ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر را تمیز و خشک کنید. شش عدد از آنها را شماره گذاری کنید و سپس به هریک، یک گرم زغال فعال اضافه کنید (در توزین زغال فوق العاده دقت کنید). مطابق با جدول زیر، به هریک از این شش ارلن، به ترتیب توسط دو بورت ۵۰ میلی لیتر جداگانه، V_1 میلی لیتر محلول استیک اسید ۰/۱۵ مولار و V_2 میلی لیتر آب مقطر اضافه نمایید.

شماره ارلن	۱	۲	۳	۴	۵	۶
V_1	۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰	۱۰
V_2	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۹۰

در ارلن شماره هفت، ۱۰۰ میلی لیتر اسید استیک ۰/۰۳ مولار تهیه کنید (بدین ترتیب که از بورت حاوی محلول اسید استیک ۰/۱۵ مولار، ۲۰ میلی لیتر محلول و از بورت حاوی آب مقطر، ۸۰ میلی لیتر آب درون ارلن بریزید، مشابه با ارلن شماره ۵). این ارلن برای کنترل غلظت محلول استیک اسید است.

درب شش ارلن دیگر را بوسیله‌ی درپوش لاستیکی با چوب پنبه محکم ببندید و به مدت ۴۵ دقیقه تا یک ساعت محلول درون آنها را به هم بزنید. بهتر است برای به هم زدن از دستگاه تکان دهنده الکتریکی استفاده کنید. در هر صورت، پس از هم زدن کامل، ارلن‌ها را توسط گیره در یک حمام آبی 25°C قرار دهید و برای رسیدن به تعادل گرمایی به مدت ۱۵ دقیقه صبر کنید. حال می‌توانید به یکی از دو روش زیر آزمایش را ادامه دهید.

الف) کلیه نمونه‌ها را بر روی کاغذ صافی ریز صاف کنید. چون امکان دارد کاغذ صافی مقداری از اسید را جذب کند، حدود ۱۰ میلی لیتر اول از هر نمونه صاف شده را دور ریخته و بقیه آن را در یک ارلن جمع‌آوری کنید. با پیپت حباب دار دو نمونه ۲۵ میلی لیتری به دو ارلن ۱۵۰ میلی لیتری منتقل کنید.

ب) به نوک یک پیپت ۲۵ میلی لیتری یک لوله لاستیکی کوچک که درون آن کمی پشم شیشه وجود دارد، وصل کنید و بدون آنکه زغال وارد پیپت شود دو نمونه ۲۵ میلی لیتر از هر محلول نمونه برداری کنید.

معمولاً روش (الف) ترجیح داده می‌شود، زیرا دارای دقت بیشتری است.

حال نمونه‌های برداشته شده را با محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در مجاورت دو یا سه قطره معرف فنول فتالین تیترو کنید. این تیتراسیون باید برای محلول‌های صاف شده هر شش ارلن تکرار شده و نتایج تیتراسیون یادداشت شود. چون مقدار استیک اسید موجود در ارلن‌های ۵ و ۶ کم است برای دقت بیشتر می‌توانید از بورت ۱۰ میلی لیتر استفاده کنید.

توصیه می‌شود به منظور خارج کردن ناخالصی‌ها، قبل از شروع آزمایش زغال را چند بار شسته و در کوره 120°C درجه قرار دهید تا خشک شود و به صورت زغال فعال درآید. همچنین می‌توانید پس از انجام این آزمایش‌ها، یک نمونه جداگانه که دارای یک گرم زغال و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر است، تهیه کرده و مراحل آزمایش را بر روی آن انجام دهید. آنگاه دو نمونه ۲۵ میلی لیتری از محلول صاف شده آن را با محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در مجاورت دو تا سه قطره فنول فتالین تیترو کنید. طبیعی است که نتیجه این تیتراسیون باید نشان دهنده عدم حضور اسید در محلول باشد.

استفاده از نتایج تجربی

- ۱- غلظت اولیه اسید استیک را برای هر نمونه محاسبه کنید و از آنجا تعداد محلول های اولیه اسید در ۱۰۰ میلی لیتر از هر محول را محاسبه کنید. مثلاً برای ارلن شماره ۲ خواهیم داشت:

$$[CH_3COOH]_0 = 80 \times 0.15/100 = 0.12 \text{ mol/lit}$$

غلظت اسید استیک اولیه :

$$n_0 = 80 \times 0.15/1000 = 0.012 \text{ mol}$$

تعداد مول های اسید استیک اولیه:

- ۲- اگر V حجم محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار مصرفی برحسب میلی لیتر برای تیتراسیون ۲۵ میلی لیتر محلول صاف شده هر ارلن باشد، در این صورت غلظت تعادلی اسید به صورت زیر به دست می آید.

$$[CH_3COOH]_{eq} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}/V_{CH_3COOH} = 0.1 \times V/25 = 4 \times 10^{-3} V \text{ mol/lit}$$

دراین صورت، تعداد مول های تعادلی اسید استیک در ۱۰۰ میلی لیتر محلول برابر می شود با:

$$n_e = 4 \times 10^{-3} V \times 100/1000 = 4 \times 10^{-4} V \text{ mole}$$

- ۳- تعداد مولهای اسید جذب شده به ازای ۱۰۰ میلی لیتر محلول توسط یک گرم زغال، N ، به صورت زیر محاسبه می شود.

$$N = n_0 - n_{eq} = \text{تعداد مولهای اسید در تعادل} - \text{تعداد مولهای اسید اولیه} = \text{تعداد مولهای اسید جذب شده}$$

- ۴- جدولی به صورت زیر تشکیل دهید و نتیجه محاسبات را در آن درج کنید و در این جدول ، C_0 و $C = C_{eq}$ به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی اسید استیک در تعادل با زغال فعال می باشند.

شماره محلول	C_0	C_{eq}	N	C/N
۱				
۲				

- ۵- همدمای جذب یا تغییرات تعداد مول های اسید جذب شده، N ، را نسبت به غلظت تعادلی $C = C_{eq}$ رسم کنید.

همچنین، تغییرات $\ln N$ را برحسب $\ln C$ رسم کنید و با استفاده از آن مقادیر a و k را تعیین کنید.

- ۶- بر طبق رابطه (۴)، تغییرات C/N را نسبت به C رسم کنید و از روی شیب (ضریب زاویه) بهترین خط راست عبوری از نقاط آزمایشگاهی، مقدار N_m را محاسبه کنید.

- ۷- با فرض آنکه سطح اشغال شده توسط یک مولکول اسید استیک ۲۱ آنگستروم مربع باشد، مساحت یک گرم زغال را از روی رابطه (۵) حساب کنید.

مسئله: اگر فرض کنیم ذرات زغال کروی و یک اندازه باشند، با استفاده از نتایج تجربی خود، شعاع این ذرات و تعداد آنها در یک گرم زغال را محاسبه کنید.

پرسش ۱: از نظر مولکولی، اسید استیک از کدام طرف جذب سطح می شود؟ علت را توضیح دهید.

شکل تقریبی نحوه اتصال مولکول اسید استیک به سطح (با فرض ساختار گرافیت برای کربن فعال) را رسم کنید.

پرسش ۲: اگر همین آزمایش را با محلول های سدیم استات تکرار کنیم نتیجه چه خواهد بود؟ چرا؟

پرسش ۳: پس از بررسی اثر مقادیر a و k بر روی میزان جذب و همدمای جذب، از نظر مولکولی، در مقایسه با اسید استیک، مقادیر این دو ثابت را برای اسید پروپانویک پیش بینی کنید.

تمرین عملی ۱: آزمایش جذب سطحی را برای محلول شماره ۸ با مشخصات زیر انجام دهید و نتیجه آزمایش را با نتایج به دست آمده برای محلول های شماره ۴ و ۵ مقایسه کنید و علت را از نظر فیزیکی توجیه کنید.

محلول شماره ۸: ۴۰ میلی لیتر اسید استیک ۰/۱۵ مولار ۳۰ میلی لیتر سود ۰/۱ مولار و ۳۰ میلی لیتر آب مقطر

تمرین عملی ۲: آزمایش جذب سطحی بر روی محلول شماره ۱ را در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد تکرار کنید. از یک بشر بزرگ به عنوان حمام آب استفاده کنید. نتیجه این آزمایش را با نتیجه به دست آمده برای محلول شماره ۱ مقایسه کنید و بر روی آن بحث کنید.

تعیین حجم مولی جزئی

هدف:

در این آزمایش وابستگی حجم‌های مولی جزئی محلولهای سدیم کلراید به غلظت از طریق تعیین چگالی این محلول‌ها با استفاده از پیکنومتر مطالعه می‌شود.

مبانی نظری آزمایش:

کمیت‌های ترمودینامیکی بر دو نوعند:

الف) کمیت‌هایی که خواص مقداری (Extensive) یک فاز را نشان می‌دهند و با مقدار ماده در فاز مورد مطالعه متناسب هستند. بعنوان مثال، توابع ترمودینامیکی V, E, H, G, A و S ، همگی کمیت‌های مقداری هستند.

ب) کمیت‌هایی که خواص شدتی (Intensive) را نشان می‌دهند و بستگی به مقدار فاز ندارند. دما، فشار، چگالی و انواع غلظت‌ها، همگی کمیت‌های شدتی هستند.

هر دو نوع کمیت را می‌توان بعنوان مثال‌هایی از توابع همگن درجه n ام تلقی نمود. این توابع دارای خاصیت زیر هستند:

$$F(kN_1, \dots, kN_i, \dots) = k^n F(N_1, \dots, N_i, \dots) \quad (1)$$

که در آن N_i تعداد مول جزء i در یک فاز می‌باشد. متغیرهای مقداری توابع همگن درجه یک ($n = 1$) و متغیرهای شدتی توابع همگن درجه صفر ($n = 0$) هستند.

کمیت‌های مولی جزئی که از متغیرهای شدتی مهم در ترمودینامیک می‌باشند، به وسیله معادله زیر تعریف می‌شوند.

$$Q_{i,m} = \left(\frac{\partial Q}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_j \neq i} \quad (2)$$

که در آن Q می‌تواند هر یک از کمیت‌های مقداری V, E, H, G, A و S باشد. برای فاز یک جزئی خالص، کمیت‌های مولی جزئی همان کمیت‌هایی است که به نام کمیت‌های مولی خوانده می‌شوند. یعنی داریم: $Q_m = Q / N$.

برای محلول‌های کامل (ایده‌آل) گازی یا مایع، برخی کمیت‌های مولی جزئی (مثل V, H و E) برابر با کمیت‌های مولی مربوطه برای ترکیبات خالص است. در صورتی که برای کمیت‌های دیگر (مثل G, A و S) چنین نیست. برای محلول‌های حقیقی یا غیرکامل (غیرایده‌آل)، بطورکلی تمام کمیت‌های مولی جزئی با کمیت‌های مولی مربوطه تفاوت دارند. این اختلاف به ماهیت شیمیایی و روابط بین مولکول‌های کلیه اجزای مخلوط بستگی دارد و اغلب قابل ملاحظه است.

یکی از خواص بسیار مفید کمیت‌های مولی جزئی که از ویژگی‌های توابع همگن است، را می‌توان از قضیه اویلر استخراج کرد. بر طبق این قضیه، برای یک تابع همگن $F(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$ از مرتبه n ، می‌توان نوشت:

$$N_1 \left(\frac{\partial F}{\partial N_1} \right) + N_2 \left(\frac{\partial F}{\partial N_2} \right) + \dots + N_i \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right) + \dots = n F \quad (3)$$

با بکار بردن این رابطه برای کمیت ترمودینامیکی مقداری $F=Q$ که برای آن $n = 1$ می‌باشد، خواهیم داشت:

$$N_1 Q_{1,m} + N_2 Q_{2,m} + \dots + N_i Q_{i,m} + \dots = Q_i \quad (4)$$

که در آن $Q_{i,m}$ کمیت مولی جزئی Q مربوط به گونه i می باشد. معادله (۴) منتهی به یک نتیجه مهم می شود. اگر دیفرانسیل تابع Q را به طریق معمولی تشکیل دهیم، خواهیم داشت:

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial N_1}\right) dN_1 + \dots + \left(\frac{\partial Q}{\partial N_i}\right) dN_i + \dots + \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) dT \quad (I)$$

از طرف دیگر، دیفرانسیل تابع Q براساس معادله (۴) عبارتست از:

$$dQ = Q_{1,m} dN_1 + \dots + Q_{i,m} dN_i + \dots + N_1 dQ_{1,m} + \dots + N_i dQ_{i,m} + \dots \quad (II)$$

از مقایسه روابط (I) و (II) خواهیم داشت:

$$N_1 dQ_{1,m} + \dots + N_i dQ_{i,m} \dots - \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_{N,T} dP - \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{N,P} dT = 0 \quad (۵)$$

برای مورد خاص و مهم فشار و دمای ثابت داریم:

$$N_1 dQ_{1,m} + \dots + N_i dQ_{i,m} + \dots = 0 \quad (\text{در فشار و دمای ثابت}) \quad (۶)$$

این معادله بیان می کند که تغییرات در کمیت های مولی جزئی (که نتیجه ضروری حاصل از تغییرات N_i می باشد) از یکدیگر مستقل نیستند. برای یک محلول دوتایی می توان نوشت:

$$dQ_{2,m}/dQ_{1,m} = -N_1/N_2 = -x_1/x_2 \quad (۷)$$

که در آن $x_j = N_j / \sum N_i$ کسر مولی گونه f می باشد. این شکل عمومی معادله گیبس-دوهم برای تابع پتانسیل شیمیایی Q است. از آنجا که این رابطه تحت شرایط دما و فشار ثابت بدست آمده است، تابع گیبس نقش پتانسیل شیمیایی را بازی می کند (یعنی $Q = G$). یک خاصیت مهم پتانسیل شیمیایی این است که در حالت تعادل برای هر جز در تمام فاز هایی که با یکدیگر در حال تعادل اند و آن جزء در آنها وجود دارد، مساوی است. یک سیستم شامل یک ماده جامد خالص (مانند NaCl) را که با محلول اشباع خود در تعادل است، در نظر بگیرید. پتانسیل شیمیایی جسم حل شونده در دو فاز یکی است. حال فرض کنید که فشار بطور همدمای تغییر کند. آیا ماده حل شونده تمایل خواهد داشت که از فاز به فاز دیگر برود (که در این صورت به مفهوم تغییر در حلالیت است)؟ چرا؟ برای پاسخ به این سؤال، یک تغییر برگشت پذیر در دمای ثابت که فقط شامل کار فشار-حجم باشد را در نظر بگیرید. برای این تغییر، داریم:

$$dG = VdP \quad (۸)$$

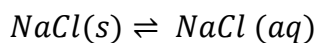
با مشتق گیری نسبت به N_2 (تعداد مولهای ماده حل شونده) در دما و فشار ثابت خواهیم داشت:

$$dG_2 = V_{2,m} dP \quad (۹)$$

این معادله نشان می دهد که چگونه کمیت های مولی جزئی (در اینجا انرژی آزاد مولی جزئی یا پتانسیل شیمیایی و حجم مولی جزئی) به یکدیگر مربوط می شوند.

در این آزمایش ما با حجم مولی جزئی $V_{i,m}$ سروکار داریم. حجم مولی جزئی گونه i در یک سیستم محلول چندجزئی برابر است با تغییر حجم یک مقدار نامتناهی از محلول (یا آنقدر بزرگ که با افزایش یک گونه تنها تغییر بسیار جزئی در غلظت آن روی می دهد) در اثر افزایش یک مول از جزء i در فشار و دمای ثابت. باید توجه کرد که حجم مولی جزئی به هیچ وجه با حجم مولی ناخالص (حجم مولی ظاهری) برابر نیست. حجم مولی ظاهری گونه i برابر با تغییر حجم یک مقدار محدود از محلول در اثر افزایش یک مول از جزء i در فشار و دمای ثابت می باشد. به نظر شما علت مولکولی تفاوت این دو حجم چیست؟

بر طبق رابطه (۹)، حجم مولی جزئی یک گونه در محلول، هم از نظر کمی و هم از نظر کیفی، نشان‌دهنده سهم آن گونه در (شیب) وابستگی انرژی آزاد گیبس به فشار می‌باشد. برای تغییر در حالت مربوط به انتقال از فاز جامد به فاز محلول برای ماده سدیم کلراید می‌توان نوشت:



$$d(\Delta G_2) \Delta V_{2,m} dP \rightarrow \left(\frac{\partial(\Delta G_2)}{\partial P} \right)_T = \Delta V_{2,m} \quad (10)$$

بنابراین اگر حجم مولی جزئی جسم حل‌شونده در محلول آبی بزرگتر از حجم مولی ماده حل‌شونده در فاز جامد باشد، یعنی: $\Delta V_{2,m} > 0$ ، افزایش فشار باعث افزایش پتانسیل شیمیایی جسم حل‌شونده در محلول نسبت به آن در فاز جامد می‌گردد. در این حال، آنقدر جسم حل‌شونده از فاز محلول خارج می‌شود تا تعادل جدید برقرار شود. بر عکس، اگر حجم مولی جزئی در محلول کمتر از حجم مولی جزئی در فاز جامد باشد ($\Delta V_{2,m} < 0$)، با افزایش فشار حلالیت افزایش خواهد یافت. حجم‌های مولی جزئی گونه‌ها در محلول‌های واقعی، و خصوصاً انحرافاتشان از مقادیر مورد انتظار برای محلول‌های کامل (ایده‌آل)، در نظریه محلول‌ها از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. حجم‌های مولی جزئی بخصوص در مورد محلول‌های دو جزئی به گرمای مخلوط شدن و انحراف از قانون راولت مربوط هستند.

از معادله (۴) می‌توان نشان داد که حجم کل یک فاز محلول که شامل ۱۰۰۰ گرم (معادل با ۵۵/۵۱ مول) آب و m مول جسم حل‌شونده باشد (در این صورت m مولالیتۀ ماده حل‌شونده است)، بوسیله رابطه زیر داده می‌شود.

$$V = N_1 V_{1,m} + N_2 V_{2,m} = 55.51 V_{1,m} + m V_{2,m} \quad (11)$$

که در آن زیرنویس‌های ۱ و ۲ بترتیب بیانگر کمیت‌های مربوط به حلال و حل‌شونده می‌باشند. V_1^0 ، حجم مولی آب خالص، در ۲۰ درجه سانتیگراد برابر با $18.06 \text{ cm}^3 = 18.016/0.997044$ است. حجم مولی ظاهری ماده حل‌شونده، φ ، را بوسیله معادله زیر تعریف می‌کنیم.

$$V = N_1 V_1^0 + N_2 \varphi = 55.51 V_1^0 + m \varphi \quad (12)$$

این رابطه را می‌توان برای یافتن φ بصورت زیر مرتب کرد.

$$\varphi = (V - N_1 V_1^0) / N_2 = (V - 55.51 V_1^0) / m \quad (13)$$

اکنون، با داشتن جرم کل فاز محلول ($1000 + m M_2$) و چگالی آن (d) حجم کل بصورت زیر بدست می‌آید.

$$V = (1000 + m M_2) / d \quad (14)$$

برای آب خالص داریم:

$$N_1 V_1^0 = 1000 / d_0 \quad (15)$$

که در آن d چگالی محلول، d_0 چگالی حلال خالص و M_2 وزن مولکولی جسم حل‌شونده است. با قرار دادن روابط (۱۴) و (۱۵) در معادله (۱۳) خواهیم داشت:

$$\varphi = \frac{M_2 - \left(\frac{1000}{m} \right) \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right)}{d} \quad (16)$$

$$\varphi = \frac{M_2 - \left(\frac{1000}{m} \right) \left(\frac{W - W_0}{W_e} \right)}{d} \quad (17)$$

در معادله (۱۷)، کمیت های W_0, W_e و W به ترتیب وزن های اندازه گیری شده ی پیکنومتر خالی، پیکنومتر پر شده از آب و پیکنومتر پر شده از محلول می باشد. معادله (۱۷) برای محاسبه φ نسبت به معادله (۱۶) مناسبتر است، زیرا از کمیت هایی که مستقیماً اندازه گیری می شوند، استفاده می کند. براساس تعریف حجم مولی جزئی و با استفاده از رابطه (۱۲) داریم:

$$V_{2,m} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_2} \right)_{N_1, T, p} = \varphi + N_2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N_2} \right) = \varphi + m \left(\frac{d\varphi}{dm} \right) \quad (18)$$

و از آنجا برای حجم مولی جزئی حلال در این محلول خواهیم داشت:

$$V_{1,m} = \frac{N_1 V_1^0 - N_2^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N_2} \right)}{N_1} = V_1^0 - \left(\frac{m^2}{55.51} \right) \left(\frac{d\varphi}{dm} \right) \quad (19)$$

برای محلولهای الکترولیت ساده، مشخص شده است که کمیت های مولی جزئی بسیاری از مواد حل شونده نسبت به جذر مولالیت، $m^{1/2}$ ، به طور خطی تغییر می کنند. این رفتار با پیشبینی نظریه دبی-هوکل برای محلولهای رقیق مطابقت می نماید. بنابراین:

$$d\varphi/dm = \left(\frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \right) \left(\frac{d\sqrt{m}}{dm} \right) = \left(\frac{1}{2\sqrt{m}} \right) \left(\frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \right) \quad (20)$$

$$V_{2,m} = \varphi + \left(\frac{m}{2\sqrt{m}} \right) \left(\frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \right) = \varphi + \left(\frac{\sqrt{m}}{2} \right) \left(\frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \right) \quad (21)$$

$$V_1 = V_1^0 - \left(\frac{m}{55.51} \right) \left[\left(\frac{\sqrt{m}}{2} \right) \left(\frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \right) \right] \quad (22)$$

اگر حجم مولی ظاهری در حد غلظت صفر را با φ^0 نمایش دهیم، با فرض رابطه خطی بین φ و $\sqrt{m}$ ، می توان نوشت:

$$\varphi = \varphi^0 + \left(\frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \right) \sqrt{m} \quad (23)$$

در این صورت، برای حجم مولی جزئی حل شونده، رابطه ساده زیر حاصل می شود.

$$V_{2,m} = \varphi^0 + \left(\frac{3\sqrt{m}}{2} \right) \left(\frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \right) \quad (24)$$

حال می توان مقادیر φ را نسبت به $\sqrt{m}$ رسم کرد و بهترین خط مستقیم را از میان این نقاط عبور داد. انحرافات نقاط تجربی از بهترین خط راست خیلی دارای اهمیت نیستند و مفهوم فیزیکی مشخصی ندارند، مگر اینکه یافته های تجربی به طور غیر عادی خوب باشند. مقادیر V_1 و V_2 را می توان از شیب و عرض از مبدأ نمودار φ بر حسب $\sqrt{m}$ ، یعنی بترتیب $d\varphi/d\sqrt{m}$ و φ^0 ، بدست آورد.

روش انجام آزمایش

صد میلی لیتر از محلول دو مولار NaCl در آب تهیه نمایید. نمک را با دقت توزین نموده و از بالن ژوژه استفاده کنید. محلول های با غلظت $1/2$ ، $1/4$ ، $1/8$ و $1/16$ برابر غلظت محلول اصلی را تهیه نمایید.

وزن پیکنومتر خالی و خشک (W_e)، پیکنومتر پر شده با آب مقطر (W_0) و پیکنومتر پر شده با هر یک از محلول ها (W_x) را در دمای 25°C سانتیگراد (دقیق و تنظیم شده با استفاده از ترموستات) اندازه گیری کنید. قبل از توزین پیکنومتر، آن را خشک کنید و مطمئن شوید منفذ دهانه پیکنومتر از محلول پر است. ابتدا وزن آب مقطر و سپس وزن محلول ها را بترتیب از غلیظ به رقیق تعیین کنید. با این ترتیب، نیازی به شستن و خشک کردن پیکنومتر وجود ندارد. لکن، لازم است تا قبل از پر کردن پیکنومتر از یک محلول، آنرا چند بار و هر بار با سه تا چهار میلی لیتر از همان محلول شستشو دهید. همچنین

لازم است، دمای محلولها قبل از انتقال به پیکنومتر کمتر از دمای حمام (کمتر از ۲۵ درجه سانتیگراد) باشد، تا پس از قرار دادن پیکنومتر در حمام، دمای آن به دمای مورد نظر برسد. این نکته بسیار مهم است که دمای پیکنومتر در فاصله زمانی پس از خروج از حمام تا پایان توزین، نباید تغییر قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. بلافاصله پس از خروج پیکنومتر از حمام، آنرا خشک کنید و به سرعت آنرا توزین کنید.

محاسبات

چگالی، dx ، هر یک از محلولها را از رابطه زیر به دست آورید:

$$dx = \Delta W_x / V_x = (W_x - W_e) / V_p \quad (25)$$

حجم پیکنومتر، V_p ، با استفاده از چگالی آب خالص که در ۲۵ درجه سانتیگراد برابر ۰.۹۹۷۰۴۴ گرم بر سانتیمتر مکعب می‌باشد، و براساس اختلاف وزن پیکنومتر خالی و پیکنومتر پر از آب، $(W_o - W_e)$ بصورت زیر بدست می‌آید.

$$V_p = (W_o - W_e) / d_o \quad (26)$$

مقادیر مولالیت $NaCl$ در محلول، m ، که برای انجام محاسبات مورد نیازند را می‌توان از مقادیر مولالیت، M ، به دست آمده از روشهای حجم سنجی - وزن سنجی و با استفاده از رابطه زیر بدست آورد.

$$m = \left(\frac{M}{d} \right) \left[1 - \frac{M}{d} \times \frac{M_2}{1000} \right]^{-1} = \left[\frac{d}{M} - \frac{M_2}{1000} \right]^{-1} \quad (27)$$

که در آن $M_2 = 58.45 \text{ gr/mol}$ وزن مولی ماده حل‌شونده، و d چگالی تجربی محلول است.

برای هر یک از محلول‌ها با استفاده از معادله (۱۷) مقدار ϕ را محاسبه کنید. با استفاده از مقادیر بدست آمده منحنی تغییرات ϕ بر حسب $\sqrt{m}$ را رسم نمایید. بهترین خط مستقیم را از میان نقاط تجربی عبور دهید و شیب خط $(d\phi/d\sqrt{m})$ و عرض از مبدأ آن (ϕ^0) ، مقدار ϕ در $m = 0$ ، را به کمک ماشین حساب یا رایانه و براساس روش حداقل مربعات محاسبه کنید.

مقادیر $V_{1,m}$ و $V_{2,m}$ متناظر با مقادیر ۰/۰، ۵/۰، ۱/۰، ۱/۵، ۲/۰، ۲/۵، ۰/۵، ۱۰/۰، $m = ۰/۰$ را محاسبه کنید. منحنی تغییرات $V_{1,m}$ و $V_{2,m}$ را بر حسب m رسم کنید و روند تغییرات را از دیدگاه مولکولی بررسی کنید.

مقادیر کمیت‌های $(1000/m)(W - W_o)/(W_o - W_e)$ ، ϕ ، d ، m و M برای کلیه محلول‌ها بصورت جدول بندی‌شده ارائه دهید. مقادیر بدست آمده حجم پیکنومتر V_p ، ϕ^0 و $d\phi/d\sqrt{m}$ را نیز گزارش دهید.

آزمایش شماره ۸:

تعیین درجه واکنش یون پر سولفات در واکنش پرسولفات با یون یدید

هدف:

آزمایش تعیین درجه واکنش نسبت به $S_2O_8^{2-}$ در واکنش پرسولفات با یون یدید

مبانی نظری آزمایش:

واکنش یون یدید و پرسولفات را می توان به صورت زیر نمایش داد:



هدف از این آزمایش تعیین درجه واکنش نسبت به $S_2O_8^{2-}$ می باشد. اساس این آزمایش به این گونه می باشد که چنانچه پرسولفات را بر یون یدید در مجاورت تیوسولفات اثر دهیم ید تولید شده از واکنش شماره (۱) طبق فعل و انفعال بالا سریعاً توسط یون تیوسولفات به صورت زیر احیاء می شود:



در نتیجه غلظت یون یدید تا زمانی که یون تیوسولفیت در محلول وجود دارد، ثابت می ماند. بنابراین کاهش تدریجی سرعت فعل و انفعال شماره (۱) فقط به علت کاهش تدریجی غلظت پرسولفات خواهد بود.

فرض کنید درجه فعل و انفعال تسببت به یدور m و نسبت به پرسولفات n باشد و در این صورت عبارت سرعت را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{-d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = K'[S_2O_8^{2-}]^n [I^-]^m \quad (۳)$$

و چون غلظت یدور ثابت می ماند در نتیجه

$$\frac{-d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = K[S_2O_8^{2-}]^n, K = K'[I^-]^m \quad (۴)$$

جهت تعیین n می توان به این صورت عمل نمود.

الف) واکنش را درجه یک در نظر می گیریم یعنی $n = 1$ در این صورت:

$$\frac{-d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = K[S_2O_8^{2-}] \quad (۵)$$

$$\frac{-d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]} = K dt \quad (۶)$$

اگر از این معادله تابع اولیه بگیریم و لگاریتم نپرن را به اعشاری تبدیل کنیم خواهیم داشت:

$$K = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]_t} \right) \quad (۷)$$

در این رابطه $[S_2O_8^{2-}]_0$ غلظت یون پرسولفات در لحظه صفر و $[S_2O_8^{2-}]_t$ غلظت آن در لحظه t است. از این رابطه می توان غلظت یون پرسولفات باقیمانده را در هر لحظه معلوم کرد.

ب) چنانچه $n = 2$ باشد می‌توان نوشت:

$$\frac{-d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = K[S_2O_8^{2-}]^2 \quad (۸)$$

$$\frac{-d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^2} = K dt \quad (۹)$$

که اگر از این معادله تابع اولیه بگیریم خواهیم داشت:

$$K = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_t} - \frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_0} \right) \quad (۱۰)$$

که در آن $[S_2O_8^{2-}]_0$ غلظت یون پرسولفات در هر لحظه صفر $[S_2O_8^{2-}]_t$ غلظت آن در لحظه t است. از این رابطه می‌توان غلظت پرسولفات باقیمانده را در هر مرحله معلوم داشت.

اگر چند تجربه مربوط به اثر پرسولفات بر یدید در مجاورت یون تیوسولفات انجام دهیم به طور کلی در کلیه این تجربیات می‌توان ادعا کرد که:

۱) غلظت های اولیه در طول آزمایش با یکدیگر برابر و ثابت بوده در حالی که غلظت پرسولفات در طول آزمایش متغیر است.

۲) غلظت های اولیه تیوسولفات ضمن این که با یکدیگر برابرند نسبت به غلظت های اولیه پرسولفات ناچیز می‌شوند. می‌توان با اندازه گیر زمان لازم برای پیدایش رنگ ید و نیز با در نظر گرفتن غلظت اولیه در هر محلول:

a. مقدار K یعنی ثابت سرعت ظاهری را با استفاده از فرمول داده شده در قسمت (الف) برای هر تجربه محاسبه کرده و مقادیر حاصل را با یکدیگر مقایسه نمود. چنانچه مقادیر به دست آمده برابر و با اختلاف شان در حدود اشتباه تجربی باشد، معلوم می‌شود که فعل و انفعال اثر پرسولفات بر یدور نسبت به پرسولفات از درجه یک است.

b. در صورتی که مقادیر K را با استفاده از فرمول داده شده در قسمت (ب) محاسبه کرده و با هم مقایسه نماییم چنانچه مقادیر به دست آمده با یکدیگر برابر و یا اختلاف شان در حدود اشتباه باشد، واکنش نسبت به پرسولفات از درجه دو می‌باشد.

c. اگر خطای آزمایش به حدی بود که از قسمت های a و b نتوان به درجه واکنش نسبت به پرسولفات پی برد، می‌توان ضریب همبستگی نمودار های K_1 و K_2 بر حسب t را مقایسه نمود.

مواد و وسایل مورد نیاز:

پیپت ۲۵ میلی‌لیتری مدرج ۳ عدد، پیپت ۱۰ یا ۱۵ میلی‌لیتری ۱ عدد، ارلن مایر ۱۰۰ میلی لیتری ۱ عدد، ارلن مایر ۵۰ میلی‌لیتری ۱ عدد، بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ۱ عدد، دماسنج ۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد ۱ عدد، زمان سنج و همزن شیشه‌ای هر کدام یک عدد و حمام گرمایی، محلول $M/2$ یدید پتاسیم، محلول تیوسولفات سدیم $M/0.1$ ، محلول پرسولفات پتاسیم $M/0.1$ و محلول چسب نشاسته و سولفات پتاسیم $M/0.1$.

روش انجام آزمایش:

هر کدام از پیپت های ۲۵ میلی‌لیتری را درون محلول های یدور پتاسیم، پرسولفات پتاسیم و سولفات پتاسیم قرار دهید. سپس پیپت ۵ میلی لیتری را داخل محلول (تیوسولفات سدیم) بگذارید. طریقه انجام آزمایش به این صورت است که در ارلن بزرگ ۲۵ میلی‌لیتری محلول $M/2$ یدید پتاسیم، مقدار 0.5 میلی‌لیتر محلول تیوسولفات سدیم $M/0.1$ و ۴ قطره محلول نشاسته بریزید. در ارلن کوچک ۲۰ میلی‌لیتری محلول پرسولفات $M/0.1$ ریخته و هر دو ارلن را داخل آب دمایی قرار دهید. دماسنج

را بدون آن که به ارلن تماس داشته باشد داخل ارلن بزرگ آویزان کنید. هر چند دقیقه یک بار ارلن را از گیره آزاد کرده و بدون آن که از آب خارج نمایید به آرامی هم بزنید و دوباره به گیره متصل کنید تا تعادل گرمایی بهتر برقرار گردد.

هنگامی که دماسنج داخل ارلن، درجه ۲۵ را نشان داد آن را از ارلن خارج نمایید و محلول محتوی ارلن کوچک را یکباره روی محلول محتوی ارلن بزرگ بریزید و هم زمان زمان سنج را به کار اندازید. (توجه داشته باشید که لحظه به کار انداختن زمان سنج باید دقیقاً منطبق بر لحظه اختلاط دو محلول یعنی نقطه شروع واکنش باشد). همزن شیشه‌ای را داخل ارلن بزرگ برده و توسط آن محلول ارلن را دائماً و به ملایمت هم بزنید. به محض پیدا شدن رنگ آبی در محلول محتوی ارلن، زمان سنج را متوقف سازید (توجه داشته باشید که لحظه متوقف کردن زمان سنج دقیقاً منطبق بر لحظه پیدایش رنگ آبی در محلول محتوی ارلن باشد) زمان طی شده را از روی زمان سنج خوانده و یادداشت کنید. حال با توجه به حجم های نوشته شده در جدول شماره (۱)، پنج آزمایش دیگر را دقیقاً همانند آزمایش ذکر شده انجام داده و زمان های مربوط به هر آزمایش را یادداشت نمایید.

تجزیه و تحلیل داده های تجربی:

جهت تجزیه و تحلیل داده ها و تعیین درجه واکنش نسبت به پرسولفات، ابتدا یک سری محاسبات را به طرق زیر انجام داده و جداول شماره (۲) و (۳) را تکمیل می‌نماییم. جهت انجام این محاسبات چنانچه $[S_2O_8^{2-}]_i$ و $[I^-]_i$ به ترتیب نشان دهنده غلظت های مولی اولیه پرسولفات و یدید پتاسیم باشد و $[S_2O_8^{2-}]_r$ معرف غلظت مولی پرسولفات مصرف شده تا لحظه پیدایش رنگ آبی و $[S_2O_8^{2-}]_f$ و $[I^-]_f$ به ترتیب نشان دهنده غلظت های مولی پرسولفات و یدور در لحظه پیدایش رنگ آبی باشند، می‌توان با استفاده از اطلاعات جدول (۱) مقادیر کمیت های تعریف شده برای هر یک از آزمایش ها را محاسبه و جداول مورد نظر را تکمیل نمود.

چنانچه مقادیر K_1 محاسبه شده در آزمایش های مختلف، اختلاف ناچیزی داشته باشند نشان دهنده آن است که واکنش مورد نظر نسبت به یون پرسولفات از درجه یک است و در صورتی که مقادیر K_2 های محاسبه شده تقریباً با یکدیگر برابر باشند مؤید آن است که واکنش نسبت به این یون از درجه دو است.

جدول (۱)

ارلن کوچک			ارلن بزرگ		
زمان (ثانیه)	سولفات پتاسیم ۰/۰۱ M (میلی لیتر)	پر سولفات ۰/۰۱ M (میلی لیتر)	تیوسولفات ۰/۰۱ M (میلی لیتر)	یدید پتاسیم ۰/۲ M (میلی لیتر)	شماره
	-	۲۰	۰/۵	۲۵	۱
	۲	۱۸	۰/۵	۲۵	۲
	۴	۱۶	۰/۵	۲۵	۳
	۶	۱۴	۰/۵	۲۵	۴
	۸	۱۲	۰/۵	۲۵	۵
	۱۰	۱۰	۰/۵	۲۵	۶

جدول (۲)

شماره آزمایش	$[S_2O_8^{2-}]_i$	$[I^-]_i$	$[S_2O_8^{2-}]_r$	$[S_2O_8^{2-}]_f$	$[I^-]$
۱					
۲					
۳					
۴					
۵					
۶					

جدول (۳)

شماره آزمایش	$\log \frac{[S_2O_8^{2-}]_i}{[S_2O_8^{2-}]_f}$	$2.303 \log \frac{[S_2O_8^{2-}]_i}{[S_2O_8^{2-}]_f}$	$\frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_i}$	$\frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_f}$	$\frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_f} - \frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_i}$
۱					
۲					
۳					
۴					
۵					
۶					

جدول (۴)

شماره آزمایش	$K_1 = \frac{1}{2} \log \frac{[S_2O_8^{2-}]_i}{[S_2O_8^{2-}]_f}$	t	$K_2 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_f} - \frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_i} \right]$
۱			
۲			
۳			
۴			
۵			
۶			

آزمایش شماره ۹:

تعیین نمودار حلالیت سیستم مایع سه جزئی

هدف:

هدف این آزمایش تعیین و ترسیم نمودار فاز برای سیستم مایع سه جزئی آب-اتیل استات-اسید استیک می باشد. این مخلوط بسته به میزان غلظت اسید استیک، تولید یک فاز یا دو فاز می کند (در مواردی که غلظت اسید استیک کم باشد تولید دو فاز می کند).

مبانی نظری آزمایش:

طبق قانون گیبس درجه آزادی (F) یک سیستم در حالت تعادل برابر است با تعداد اجزاء (C) منهای تعداد فازها (P) به اضافه دو (۲)، به شرط این که تعادل فقط تحت تأثیر دما، فشار و غلظت باشد. در این صورت داریم:

$$F = C - P + 2 \quad (۱)$$

درجه آزادی F برابر است با کمترین تعداد متغیرهای شدتی که برای توصیف کامل سیستم احتیاج است. این آزمایش در فشار و دما ثابت انجام می شود و این دو کمیت متغیر نیستند. بنابراین، معادله (۱) به صورت $F = C - P$ ساده می شود. برای سیستم های سه جزئی در دما و فشار ثابت، تعداد درجات آزادی برابر است با:

$$F = 3 - P \quad (۲)$$

بنابراین، در یک سیستم سه جزئی اگر فقط یک فاز مایع موجود باشد، $F = 2$ خواهد بود و برای توصیف کامل سیستم، غلظت دو ماده شیمیایی (دو جزء) از سه ماده شیمیایی (سه جزء) باید معلوم باشد. اگر سیستم سه جزئی از دو فاز در حال تعادل تشکیل شده باشد (مثلاً، دو مایع امتزاج ناپذیر)، آنگاه، $F = 1$ خواهد بود و بنابراین، برای توصیف کامل سیستم فقط به غلظت یک جزء احتیاج است. غلظت اجزاء دیگر را می توان با استفاده از نمودار فاز معین کرد.

ترکیب مخلوط های دوجزئی را می توان در یک دستگاه متعامد بر روی یکی از دو محور مختصات رسم کرد و محور دیگر را برای نشان دادن متغیر دیگری، مثل دما، اختصاص داد. در مورد سیستم های سه جزئی، مثلث متساوی الاضلاع دستگاه خوبی برای نمایش ترکیب غلظت اجزاء می باشد. باید دانست که در نمودارهای مثلثی، برای توصیف هر نقطه، فقط به مقادیر دو کمیت (غلظت دو جزء) نیاز است. معمولاً مقادیر غلظت سه جزء تشکیل دهنده یک سیستم سه جزئی را بر روی سه ضلع این مثلث نمایش می دهند (شکل (۱) را ببینید). ولی محدودیتی وجود ندارد و می توان مقادیر دما و فشار را نیز بر روی اضلاع این مثلث نمایش داد. واضح است که مقادیر کمیت هایی که در این نمودار نمایش داده نشده است، باید ثابت باشند. برای نمایش چهار درجه آزادی بطور هم زمان، بایستی از یک منشور سه ضلعی استفاده شود. مقادیر یکی از درجات آزادی سیستم (به دلخواه) را بر روی محور منشور نمایش داده می شود.

سؤال: آیا برای نمایش یک سیستم با چهار درجه آزادی می توان از یک هرم چهار وجهی استفاده کرد؟ چگونه؟

نمایش نتایج به دست آمده از آزمایش تعیین ترکیب تعادلی یک سیستم سه جزئی با استفاده از یک مثلث متساوی الاضلاع بصورت زیر است. هر ضلع برای نمایش درصد یکی از اجزاء به کار می رود و می توان آن را به فاصله های مناسب تقسیم کرد. برای مثال، در شکل (۱) می توان مشاهده نمود که هر ضلع مثلث نشان دهنده غلظت (یا درصد) یکی از اجزاء می باشد.

اکنون، فرض کنید می خواهیم در شکل (۱) نقطه ای که نشان دهنده یک مخلوط با ۴۵ درصد از A و ۲۵ درصد از B و ۳۰ درصد از C باشد را بیابیم. برای این کار، ابتدا نقطه a را روی ضلع AB به طوری که نشان دهنده ۴۵ درصد از A باشد،

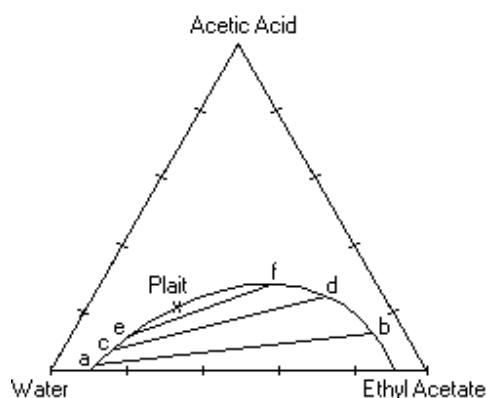
تعیین می‌کنیم. از نقطه a یک خط نقطه‌چین به موازات ضلع BC رسم می‌کنیم تا ضلع مقابل (AC) را در نقطه f قطع کند. تمام مخلوط‌هایی که دارای ۴۵ درصد از A هستند، بر روی این خط قرار دارند. حال نقطه c که نشان‌دهنده ۳۰ درصد از C است، را بر روی ضلع AC معین کرده و از این نقطه یک خط نقطه‌چین به موازات ضلع AB رسم می‌کنیم تا ضلع مقابل (BC) را در نقطه g ، و پاره‌خط af را در نقطه d قطع کند. به همین ترتیب، بر روی ضلع BC نقطه b ، نشان‌دهنده ۲۵ درصد از B را معین کرده و خط نقطه‌چین مربوطه را به موازات ضلع AC رسم می‌کنیم تا ضلع AB را در نقطه h قطع کند. با استفاده از روابط مثلث متساوی‌الاضلاع می‌توان ثابت کرد که سه پاره‌خط af ، cg و bh در یک نقطه هم‌رس هستند. یعنی، پاره‌خط bh نیز از نقطه d خواهد گذشت. نقطه هم‌رسی یا نقطه تقاطع مشترک این سه پاره‌خط نقطه‌چین، نقطه d ، نشان‌دهنده ترکیب مخلوط مورد نظر است. البته بایستی توجه داشت که تنها دو خط نقطه‌چین برای بدست آوردن نقطه d کافی است. بدین ترتیب ملاحظه می‌گردد، مخلوطی که فقط دارای دو جزء باشد، روی یکی از اضلاع قرار دارد. مثلاً، نقطه a نشان می‌دهد که سیستم یک مخلوط دو جزئی با ترکیب ویژه ۴۵٪ A و ۵۵٪ B می‌باشد. روشی که در بالا ذکر شد، روش ترسیم بر اضلاع نام دارد. به روش هندسی می‌توان نشان داد که مجموع طول پاره‌خط‌های ad ، bd و cd برابر با اندازه ضلع مثلث است. به همین ترتیب مجموع پاره خط‌های مشابه برای هر نقطه دیگر در داخل مثلث برابر با ضلع مثلث می‌باشد، به شرط این که این پاره‌خط‌ها به موازات اضلاع مثلث رسم شده باشند.

برای نمایش ترکیب یک سیستم سه‌جزئی با استفاده از مثلث متساوی‌الاضلاع، روش دیگری وجود دارد که روش ترسیم بر عمودها نام دارد. در این روش، ارتفاع مربوط به هر قاعده (یا هر رأس) برای نمایش درصد یکی از اجزاء اختصاص می‌یابد. طول ارتفاع مثلث به عنوان مقیاس صددرصد انتخاب می‌شود و درجه بندی ارتفاع‌ها به گونه‌ای است که محل فرود ارتفاع (نقطه تقاطع با قاعده) صفر درصد و نقطه رأس (نماینده گونه مربوط به آن ارتفاع) صددرصد اختیار می‌شود. نقطه متناظر با هر ترکیب با درصد‌های معین از هر یک از اجزاء، نقطه هم‌رسی پاره‌خط‌هایی است که از نقاط معرف درصد هر جزء تعیین شده بر روی ارتفاع متناظر با آن جزء به موازات قاعده مربوطه رسم می‌شوند. متقابلاً، درصد‌های سه جزء هر مخلوط که در این نمودار مثلثی با یک نقطه مشخص شده است، برابر با طول عمود‌هایی است که از آن نقطه بر اضلاع رسم می‌شوند.

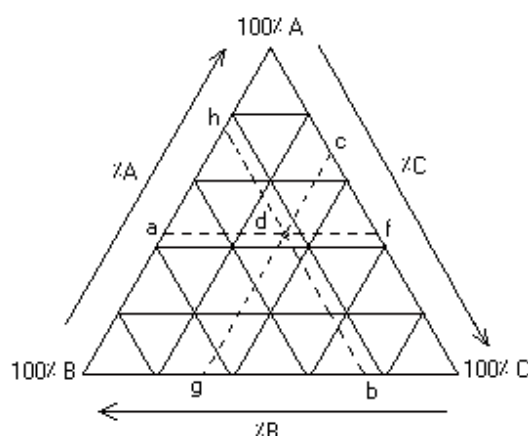
در مورد سیستم اتیل‌استات-اسیداستیک-آب، این نوع نمودار را می‌توان به کار برد. دو تا از اجزاء، یعنی آب و اتیل‌استات، امتزاج پذیر نیستند. در حالی که اتیل‌استات و اسیداستیک و همچنین آب و اسید استیک در هر نسبتی با یکدیگر امتزاج پذیرند. ابتدا مخلوطی از آب و اتیل‌استات را در نظر می‌گیریم. این مخلوط شامل دو لایه است. لایه آب در پایین و لایه اتیل‌استات در بالا قرار دارد. به این مخلوط، مقدار کمی اسید استیک اضافه می‌کنیم. اسید بین دو لایه توزیع می‌شود. علاوه بر آن، ملاحظه می‌شود که مقداری از آب در لایه اتیل‌استات و مقداری اتیل‌استات در آب حل می‌شود. ترکیب دو لایه به وجود آمده را با استفاده از روش‌های تجزیه‌ای می‌توان تعیین کرد. این دو ترکیب در شکل (۲) با نقاط a و b نشان داده شده است. خطی که این دو نقطه را به هم وصل می‌کند خط رابط (Tie Line) نامیده می‌شود و لزومی ندارد که این خط موازی قاعده باشد. الگوی خطوط رابط به نوع سیستم سه‌جزئی و ماهیت مولکول‌های سه جزء و رابطه بین آن‌ها وابسته است.

حال اگر مقدار بیشتری اسید استیک اضافه کنیم ترکیب دو لایه تغییر خواهد کرد. ترکیب دو لایه این مخلوط جدید با نقاط c و d نشان داده شده است. خطی که این دو نقطه را به هم وصل می‌کند، باز هم خط رابط نامیده می‌شود. اگر به اضافه کردن اسید استیک ادامه دهیم، ترکیب دو لایه تغییر خواهد کرد و به یکدیگر نزدیک می‌شود. ولی نکته مهم آنست که مقدار یک فاز مرتباً زیاد و دیگری مرتباً کم می‌شود (به نظر شما چرا؟)، به طوری که بالاخره فقط یک لایه باقی خواهد ماند. این لایه در صورت اضافه کردن مقدار بیشتری از اسید استیک همچنان باقی خواهد ماند. اضافه کردن اسید استیک به مخلوط‌های مختلف از اتیل‌استات و آب منجر به تشکیل یک لایه می‌شود. ترکیب درصدها در لحظه تشکیل این تک لایه بر روی یک منحنی قرار دارد که از اتیل‌استات خالص به سمت آب خالص امتداد دارد. هر مخلوطی که در بالای این منحنی باشد، فقط یک لایه تشکیل خواهد داد و باید دانست که شکل و مکان این منحنی با تغییر دما تغییر خواهد کرد.

اکنون به مطالعه محلول های a و b که در شکل (۲) نشان داده شده می پردازیم. این دو نقطه بوسیله یک خط رابط به هم متصل شده اند، اگر ترکیب هر مخلوط بر روی این خط قرار داشته باشد، تشکیل سیستمی با دو فاز می دهد که دارای ترکیبهای a و b می باشند. مقادیر نسبی دو فاز بستگی به ترکیب کلی دارد. اگر مخلوط کلی دارای آب زیاد باشد، ترکیب حاصله روی نقطه ای نزدیک b می افتد و در این صورت مقدار فاز b از مقدار فاز a خیلی بیشتر خواهد بود. برعکس، اگر مخلوط کل دارای مقدار زیادی از اتیل استات باشد، ترکیب حاصل بر روی خط رابط نزدیک به نقطه a خواهد بود و فاز اتیل استات بیشتر خواهد بود. برای سیستم اسید استیک- اتیل استات- آب، تعدادی خطوط رابط در شکل (۲) رسم شده است. این خطوط نه با قاعده اتیل استات و نه با قاعده آب موازی هستند و نه با یکدیگر. وقتی درصد اسیداستیک زیادتیر شود، ترکیب دو فاز به یکدیگر نزدیک می شود و خطوط رابط کوتاه تر می گردند و بالاخره در نقطه ای به نام نقطه همگونی (*Plait*) با هم برابر می شوند.



شکل (۲) : نمایش خطوط رابط



شکل (۱) : نمودار فاز مثلثی برای سیستم سه جزئی

روش انجام آزمایش

در این آزمایش، نمودار فاز (منحنی حلالیت) سیستم سه جزئی اسید استیک- اتیل استات- آب را برای دمای معینی به دست می آوریم و تعدادی از خطوط رابط را مشخص می کنیم. آزمایش را می توان در دمای اتاق انجام داد. اگر احتیاج به نتایج دقیق تری باشد، باید از یک حمام آب با دمای قابل تنظیم استفاده نمود.

الف) یافتن نمودار فاز (منحنی حلالیت)

مطابق با جدول زیر، مقادیر معینی از آب و اتیل استات را برداشته و در یک ارلن مایر بریزید و با استفاده از یک بورت دقیق آن قدر اسید استیک به این محلول دو فاز بیفزایید تا تک فازی شود. مخلوط دو فازی در اثر هم زدن به یک تعلیق کدر تبدیل می شود. در حالی که مخلوط تک فازی در اثر هم زدن شفاف باقی می ماند. در لحظه ای که مخلوط تک فازی می شود، هم زدن تغییری در شفافیت مخلوط ایجاد نمی کند. حجم های مصرفی اسید استیک را در ستون مربوطه در جدول قرار دهید.

چگالی اسید استیک و اتیل استات را از روی شیشه مادر محتوی این مایعات یادداشت نمایید. توجه کنید که برای حصول نتایج دقیق تر، لازم است تا برای یافتن چگالی ها در دمای آزمایش از کتاب های مرجع استفاده کنید. حال با دانستن مقادیر چگالی، حجم های اضافه شده از سه جزء در ارلن مایر را به وزن (بر حسب گرم) تبدیل کنید و از روی آن تعداد مول های مصرف شده از هر جزء را بدست آورید. سپس، درصد های وزنی و کسر مولی هر یک از اجزاء در مخلوط را محاسبه کنید. با استفاده از آنچه در بالا گفته شد، نمودار فاز مثلثی برای این سیستم سه جزئی را، یکبار بر حسب درصد وزنی و یکبار بر حسب کسر مولی، رسم کنید.

V (ml) (اتیل استات)	۲	۴	۶	۸	۱۰	۱۲	۱۴	۱۶	۱۸
V (ml) (آب)	۱۸	۱۶	۱۴	۱۲	۱۰	۸	۶	۴	۲
V (ml) (اسیداستیک)									

(ب) تعیین خطوط رابط

برای تعیین یک خط رابط، ۱۵ میلی لیتر اتیل استات و ۵ میلی لیتر آب مقطر و ۲ میلی لیتر اسید استیک را در قیف جداکننده ریخته و خوب به هم بزنید. مدتی صبر کنید تا دو فاز از یکدیگر جدا شوند. هر کدام از فازها را جداگانه در ارلن خشک که قبلاً دقیقاً توزین شده اند ریخته و وزن کنید.

ابتدا، فاز آبی را با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق نموده و با سود ۰/۵ نرمال تیترو کنید (از دو تا سه قطره فنل فتالین به عنوان شناساگر استفاده کنید). مقدار اسید استیک در فاز آبی را محاسبه کنید. با داشتن مقدار اسید استیک کل و مقدار اسید استیک توزیع شده در فاز آبی، مقدار اسید استیک موجود در فاز اتیل استات را محاسبه کنید. بدین ترتیب، مقدار و درصد وزنی اسید در هر فاز محاسبه می شود. با استفاده از اطلاعات بدست آمده، خط رابط مربوط به این مخلوط را در نمودار فاز مثلی درصد وزنی رسم کنید.

سپس، با ریختن کل فاز اتیل استات در یک استوانه مدرج ۲۰ میلی لیتری، حجم آن را تعیین کنید و به کمک پیپت، ۵ میلی لیتر از آن را به یک ارلن منتقل کنید و پس از افزودن ۲۰ میلی لیتر آب مقطر و سه قطره شناساگر، آن را با سود نیم مولار تیترو کنید و مشاهدات خود را یادداشت کنید. مقدار اسید معادل با سود مصرفی را محاسبه کنید و از آنجا مقدار اسید موجود در فاز اتیل استات را بدست آورید. این مقدار را با مقداری که براساس تیتراسیون فاز آبی محاسبه کرده اید مقایسه کنید و علت هرگونه اختلاف را توضیح دهید.

پرسش: یک دانشجوی شیمی دانشگاه اصفهان که بین این دو مقدار اختلاف قابل ملاحظه مشاهده کرده بود، پس از بیان این اختلاف، پیشنهاد کرد که تیتراسیون اسیداستیک در فاز اتیل استات بایستی بسیار سریع انجام شود. به نظر شما چرا؟

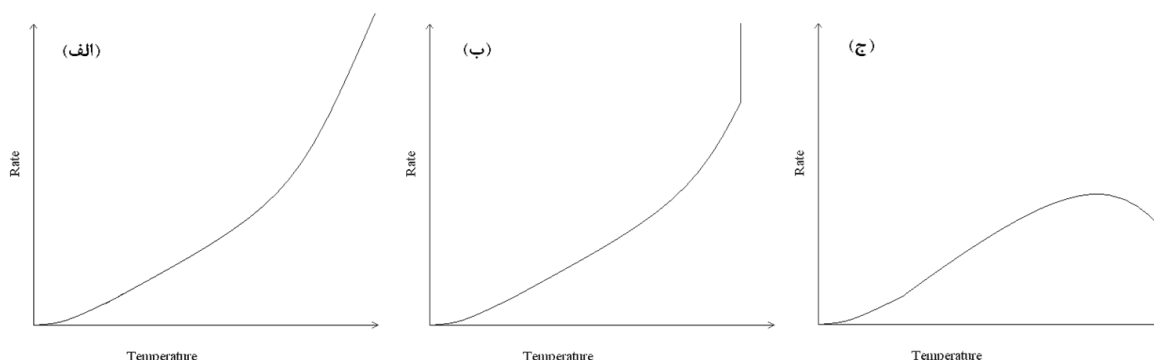
بررسی اثر دما بر روی سرعت واکنش

هدف:

مطالعه اثر دما بر روی سرعت واکنش

مبانی نظری آزمایش:

سرعت یک واکنش غیر از غظلت به دما نیز وابسته است که وابستگی آن در معادله سرعت $\text{Rate} = K[A]$ پنهان است و در واقع K در این معادله به دما وابسته است. نمودار وابستگی سرعت به دما در نمودارهای زیر نشان داده شده است:



شکل (۱)

در شکل (۱)، نمودار (الف) مربوط به بیشتر واکنش‌های شیمیایی است و نمودار (ب) به واکنش‌های انفجاری مربوط است. نمودار (ج) به واکنش‌های کاتالیزوی-آنزیمی مربوط است و رابطه‌ای که به صورت تجربی برای بیان وابستگی K به دما نوشته می‌شود توسط آرنیوس در سال ۱۸۸۹ بیان شده است (Arrhenius Equation):

$$K = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (۱)$$

در این رابطه K ثابت سرعت واکنش، A ضریب پیش‌نمایی نام دارد و به دما وابسته است. E_a انرژی فعال‌سازی که برای واکنش‌های عادی مستقل از دما است. R ثابت گازها، T دما برحسب کلون است.

وسایل و مواد لازم:

لوله آزمایش ۱۶ عدد، زمان‌سنج، حمام آبی دارای دمای، اسید نیتریک ۰/۵ M و تیوسولفات سدیم ۰/۲۵ M

روش انجام آزمایش:

تعداد ۱۶ لوله آزمایش که ۸ تای آن علامت گذاری شده است را انتخاب می‌کنیم و در هر یک از ۸ تای اولی ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۰/۵ M و در هر یک از ۸ تای دوم ۵ میلی‌لیتر تیوسولفات سدیم ۰/۲۵ M بریزید و آنها را در یک جالوله‌ای آزمایشگاهی قرار دهید و آنها در یک حمام آبی دارای دمای قرار دهید. به ترتیب در هر یک از دماهای ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد یکی از لوله‌های حاوی اسید را به یکی از لوله‌های حاوی تیوسولفات سدیم اضافه کنید و هم‌زمان زمان سنج را به کار اندازید. و به محض کدر شدن محلول زمان‌سنج را متوقف کنید و زمان‌سنج را یادداشت نمایید.

نتایج به دست آمده را جدولی همانند جدول زیر یادداشت کنید.

جدول (۱)

ردیف	T(K)	t(sec)	$\frac{1}{t}$	$\frac{1}{T}$	$\log\left(\frac{1}{t}\right)$

باید توجه داشته باشید که در هر دما پس از آن که محلول داخل لوله ها به تعادل دمایی رسیدند به هم اضافه شوند.

محاسبات:

- ۱- منحنی $\log\left(\frac{1}{t}\right)$ بر حسب $1/T$ رسم نمایید.
- ۲- انرژی فعالسازی واکنش را محاسبه کنید.
- ۳- افزایش دما چه تاثیری بر روی سرعت واکنش دارد.
- ۴- ضریب پیش نمایی آرينوس را به دست آورید
- ۵- نشان دهید در این آزمایش K ثابت سرعت متناسب با معکوس زمان است یعنی: $k \propto 1/t$

آزمایش شماره ۱۳:

تعیین ثابت سرعت هیدرولیز اتیل استات به روش هدایت سنجی

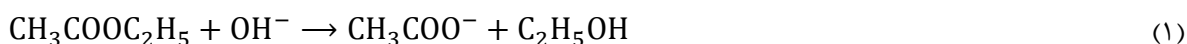
هدف:

بررسی سینتک هیدرولیز اتیل استات، کاربرد روش های هدایت سنجی برای تعیین ثابت سرعت هیدرولیز اتیل استات

مبانی نظری آزمایش:

برای مطالعه سرعت واکنش های شیمیایی، روش های متعددی مورد استفاده قرار می گیرد که هر یک بر مبنای اندازه گیری و دنبال کردن یکی از کمیت های مقداری یا شدتی فیزیکی و یا شیمیایی استوار است. سرعت واکنش شیمیایی مورد نظر و نوع مواد اولیه و محصولات عوامل تعیین کننده در انتخاب روش و کمیت مورد اندازه گیری می باشند. در این آزمایش، سرعت واکنش هیدرولیز اتیل استات با دنبال کردن هدایت محلول مورد مطالعه قرار می گیرد.

هیدرولیز (صابونی شدن) اتیل استات در محیط قلیایی طبق واکنش زیر صورت می گیرد و یک واکنش درجه دوم است.



چنانچه غظلت ابتدایی مواد اولیه (واکنش دهندگان) را برابر با A در نظر بگیریم و غظلت ابتدایی محصولات برابر صفر باشد. با فرض ثابت بودن حجم محلول، رابطه سرعت برای این واکنش را می توان به صورت زیر نوشت.

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \quad (۲)$$

در این رابطه، x غظلت محصولات (مواد تولید شده) در زمان t ، و k ثابت سرعت واکنش می باشد. با انتگرال گیری از رابطه (۲) می توان رابطه زیر را استخراج کرد.

$$k = \left(\frac{1}{at}\right) \left(\frac{x}{a - x}\right) \quad (۳)$$

از آنجا که هدایت اکیوالان حد یون هیدروکسیل (OH^-)، بسیار زیاد (آزمایش ۷ را ببینید) و بیشتر از یون استات می باشد. با پیشرفت واکنش، هدایت محلول کاهش می یابد. لذا پیشرفت واکنش مذکور را می توان به طریق هدایت سنجی مورد مطالعه قرار داد. از آنجا که استات سدیم و هیروکسید سدیم هر دو الکترولیت قوی هستند و با فرض این که پیشرفت واکنش تاثیر قابل ملاحظه ای بر روی تحرک یون ها در محلول و حجم نداشته باشد، هدایت اجزاء در محلول با غظلت آنها نسبت مستقیم دارد. بنابراین می توان نوشت:

$$k = \left(\frac{1}{at}\right) \left(\frac{L_0 - L_t}{L_t - L_\infty}\right) \quad (۴)$$

در این رابطه، L_0 هدایت محلول قبل از شروع واکنش (در زمان $t = 0$) و یا هدایت محلول NaOH در غظلت تجزیه ای a ، L_∞ هدایت محلول در زمان بینهایت و یا در زمان کامل شدن واکنش، که برابر با هدایت محلول CH_3COONa در غظلت تجزیه ای a می باشد، و L_t هدایت محلول در لحظه t می باشد که قاعدتاً به غظلت یون های OH^- و CH_3COO^- در طول واکنش بستگی خواهد داشت. رابطه (۴) امکان تعیین مقدار سرعت واکنش را فراهم می آورد.

مواد و وسایل مورد نیاز:

دستگاه هدایت سنج، کروномتر، محلول اتیل استات یکدهم مولار ، محلول هیدروکسید سدیم یکدهم مولار و محلول استات سدیم یکدهم مولار.

روش انجام آزمایش

(الف) ابتدا روش کار با هدایت سنج را از مسئول آزمایشگاه آموزش ببینید.

(ب) ده میلی لیتر از محلول یک دهم مولار سود را در یک بالن حجمی به حجم یکصد میلی لیتر رسانیده و هدایت آن را اندازه گیری کنید. مقدار هدایت اندازه گیری شده همان L_0 می باشد .

(ج) به طور مشابه با مرحله (الف)، ده میلی لیتر از محلول یک دهم مولار استات سدیم را در یک بالن حجمی به حجم یکصد میلی لیتر رسانیده و هدایت آن را اندازه گیری نمایید. مقدار هدایت به دست آمده برابر با L_∞ می باشد.

(د) دو بالن حجمی ۵۰ CC آماده کنید. در اولی ده میلی لیتر سود یکدهم مولار ریخته و با آب مقطر به حجم برسانید و در دومی ده میلی لیتر اتیل استات یک دهم مولار ریخته و با آب مقطر به حجم برسانید. این دو محلول را یکباره (در مدت زمان کوتاهی) در یک بشر با حجم مناسب (یکصد و پنجاه یا دویست میلی لیتری)، با یکدیگر مخلوط کنید و همزمان با لحظه اختلاط (زمانی که نیمی از محتوای بالن ها وارد بشر شد) کروномتر را به کار اندازید. هدایت محلول را در فواصل زمانی مناسب، L_t ، را تعیین کنید. اندازه گیری را تا زمانی ادامه دهید که پس از گذشت ده دقیقه تغییر قابل ملاحظه ای (حدوداً کمتر از یک تا دو درصد) در هدایت محلول مشاهده نشود.

(ه) به کمک اعداد به دست آمده ، جدول زیر را تکمیل نمایید.

t	1/t	L_t	$a(L_t - L_\infty)/(L_0 - L_t)$

محاسبه ثابت سرعت

مقدار ثابت سرعت واکنش را می توان از طریق یک روش ترسیمی تعیین کرد. با نوآرایی رابطه (۴)، رابطه زیر حاصل می شود.

$$(1/t) = k[a(L_t - L_\infty)/(L_0 - L_t)] \quad (5)$$

بر طبق این رابطه از رسم $(1/t)$ بر حسب $[a(L_t - L_\infty)/(L_0 - L_t)]$ ، یک خط راست حاصل می شود که شیب آن برابر با k خواهد بود.

بر این اساس، مقادیر محاسبه شده $(1/t)$ را بر حسب $[a(L_t - L_\infty)/(L_0 - L_t)]$ در یک نمودار رسم کنید. با استفاده از روش حداقل مربعات و به کمک ماشین حساب یا رایانه، شیب و عرض از مبدأ بهترین خط عبوری از نقاط را به دست آورید و آن را در همین نمودار رسم کنید. میزان و روند انحراف نقاط آزمایشگاهی از این خط را بررسی کنید و آن را تفسیر کنید.

پرسش: آیا می توان از همین روش برای تعیین ثابت سرعت واکنش هیدرولیز (صابونی شدن) اکتیل استات یا اتیل اکتات استفاده کرد؟ چرا؟

آزمایش شماره ۱۴:

تعیین درجه واکنش H_2O_2 و HI

هدف:

تعیین درجه واکنش H_2O_2 و HI

مبانی نظری آزمایش:

سرعت واکنش بین اسید یدیدریک و آب اکسیژنه را می توان توسط عبارت سرعت زیر نشان داد:

$$V = K[\text{H}_2\text{O}_2]^m[\text{HI}]^n \quad (۱)$$

که k ثابت واکنش و تابعی از درجه حرارت بوده و m و n به ترتیب درجه حرارت واکنش نسبت به H_2O_2 و HI را نشان می دهند.

با لگاریتم گیری از رابطه (۲) خواهیم داشت:

$$\log V = \log K + m \log[\text{H}_2\text{O}_2] + n \log[\text{HI}] \quad (۲)$$

اگر غظت HI در هنگام واکنش ثابت بماند می توان نوشت:

$$\log V = m \log[\text{H}_2\text{O}_2] + \text{const.}, +\text{const} = \log K + n \log[\text{HI}] \quad (۳)$$

به عبارت دیگر چنانچه در یک سری آزمایش، شرایط را طوری انتخاب نمائیم که غظت HI تغییر نکند، شیب منحنی خطی تغییرات $\log V$ نسبت به $\log[\text{H}_2\text{O}_2]$ برابر با m خواهد بود. مسلماً در یک سری آزمایش مشابه دیگر که در آنها غظت H_2O_2 ثابت می باشد، منحنی خطی $\log V$ نسبت به $\log[\text{HI}]$ مقدار n را به ما خواهد داد.

روش انجام آزمایش:

در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری ۲۵ میلی لیتر اسید سولفوریک نرمال، ۲۵ میلی لیتر یدور پتاسیم ۰/۰۱ مولار و ۵ میلی لیتر تیوسولفات ۰/۰۱ مولار وارد سازید. چند قطره چسب نشاسته به محلول اضافه کنید. فاصله زمانی را که طول می کشد تا محلول آبی رنگ گردد، توسط کروномتر اندازه گیری نمایید.

افزایش آب اکسیژنه به محلول داخل ارلن که محتوی اسید یدیدریک است، موجب می شود که ید آزاد شود، ولی چون در محلول مقداری تیوسولفات موجود است ید حاصل توسط تیوسولفات بطور مجدد به I^- تبدیل می گردد، لذا پس از آن که تمام تیوسولفات موجود توسط ید آزاد شده خنثی گردید، رنگ محلول آبی خواهد شد.

برای آنکه آزمایش با دقت کافی انجام گردد. اولاً باید محلول را بطور دائم به هم زد تا اختلاط به خوبی صورت گیرد. ثانیاً، اندازه گیری زمان باید خیلی دقیق انجام شود و برای رسیدن به این هدف باید به محض آن که به مقدار دلخواه آب اکسیژنه اضافه شد، زمان سنج را به کار انداخته و درست در لحظه آبی شدن محلول زمان سنج را متوقف ساخت. تجربه بالا را تکرار کرده منتهی در دفعات بعدی ۳، ۴ و ۵ میلی لیتر از آب اکسیژنه دو حجمی بیفزایید. انجام این عملیات بر طبق جدول (۱) صورت می گیرد. باید توجه داشت که در تمام آزمایش ها، آخرین جزئی که اضافه می شود آب اکسیژنه باشد (چرا؟).

جدول (۱)

زمان ظهور رنگ آبی (ثانیه)	آب اکسژنه (میلی لیتر)	اسید سولفوریک نرمال (میلی لیتر)	یدور پتاسیم (میلی لیتر)	تیوسولفات $0.01M$ (میلی لیتر)	آب مقطر (میلی لیتر)	حجم کل
	۲	۲۵	۲۵	۵	۳	۶۰
	۳	۲۵	۲۵	۵	۲	۶۰
	۴	۲۵	۲۵	۵	۱	۶۰
	۵	۲۵	۲۵	۵	۰	۶۰

در یک سری عملیات دیگر غلظت آب اکسیژنه را ثابت انتخاب کنید و غلظت اسید یدئوپریک را تغییر دهید. اجزای این عملیات بر طبق جدول (۲) صورت می گیرد.

جدول (۲)

زمان ظهور رنگ آبی (ثانیه)	آب اکسژنه (میلی لیتر)	اسید سولفوریک نرمال (میلی لیتر)	یدور پتاسیم (میلی لیتر)	تیوسولفات $0.01M$ (میلی لیتر)	آب مقطر (میلی لیتر)	حجم کل
	۳	۲۵	۲۵	۵	۲	۶۰
	۳	۲۵	۲۰	۵	۷	۶۰
	۳	۲۵	۱۵	۵	۱۲	۶۰
	۳	۲۵	۱۰	۵	۱۷	۶۰

برای تجربیاتی که بر طبق جدول (۱) به دست آمد جدول (۳) را کامل کنید.

جدول (۳)

$\log[\text{H}_2\text{O}_2]$	$\log V = \log \frac{1}{t}$	سرعت واکنش	زمان ظهور رنگ آبی (ثانیه)	آب اکسژنه (میلی لیتر)
				۲
				۳
				۴
				۵

و سپس منحنی تغییرات $\log 1/t$ را بر حسب $\log[\text{H}_2\text{O}_2]$ رسم کنید. از شیب منحنی مقدار m را محاسبه نمایید.

برای تجربیاتی که طبق جدول (۲) انجام داده اید جدول مشابه جدول (۳) تشکیل دهید و از رسم منحنی مربوطه مقدار n را محاسبه نمایید.

آیا مقدار m و n به دست آمده با معادله استوکیومتری تطبیق می‌کند؟ در صورت عدم تطبیق علت آن را شرح دهید.
مطالعه سرعت واکنش اکسیداسیون ید، بدلیل آنکه به آسانی می‌توان ید آزاد شده را مورد سنجش قرار داد آسان و مناسب است. در این راستا اکسیده کننده های دیگری همانند پرسولفات پتاسیم و بی کربنات پتاسیم را می‌توان به جای H_2O_2 به کار برد.