



دانشگاه مازندران

دستور کار آزمایشگاه

شیمی فیزیک ۱

پیشگفتار

در دستور کار آزمایشگاه شیمی فیزیک ۱ آزمایش‌هایی به منظور آشنایی دانشجویان با قوانین و مباحث شیمی فیزیکی مطرح می‌شود. مباحث تکمیلی در شیمی فیزیک ۲ ارائه می‌گردد. آزمایش‌ها به صورتی طراحی شده‌اند که با امکانات قابل دسترس در آزمایشگاه به سطح متوسط بتوان آن‌ها را انجام داد. هر آزمایش شامل عنوان، هدف، تئوری، وسایل و مواد لازم جهت انجام آزمایش، روش انجام آزمایش و تفسیر نتایج و سؤالات است.

در این دستور کار ابتدا مقدمه‌ای در مورد ایمنی در آزمایشگاه، تجزیه و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی و محاسبه خطا و نحوه گزارش‌نویسی ارائه شده است.

فهرست مطالب

عنوان
ایمنی در آزمایشگاه
تجزیه و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی
گزارش‌نویسی
آزمایش 1: انبساط آدیاباتیکی و اندازه‌گیری نسبت $\gamma = C_p/C_v$
آزمایش 2: اندازه‌گیری گرمای واکنش‌های یونی
آزمایش 3: آنتالپی استاندارد انحلال
آزمایش 4: تقطیر به وسیله بخار آب
آزمایش 5: اندازه‌گیری وزن مولکولی و چگالی هوا
آزمایش 6: آنتالپی استاندارد ذوب
آزمایش 7: گرمای نهان میعان
آزمایش 8: اندازه‌گیری ویسکوزیته مایعات
آزمایش 9: بررسی بعضی از خواص فیزیکی محلول‌ها
آزمایش 10: اندازه‌گیری فشار بخار یک مایع خالص و تعیین آنتالپی مولی استاندارد تبخیر
آزمایش 11: کشش سطحی مایعات

ایمنی در آزمایشگاه

آزمایشگاه شیمی محلی است که احتمال خطر در آن وجود دارد. این محل محتوی مایعات قابل اشتعال، ظروف شیشه‌ای شکننده و مواد شیمیایی سمی است. با این حال اگر پیشگیری‌های لازم به عمل آید و از دستور کارهای مطمئن استفاده شود از یک آشپزخانه خطرناکتر نخواهد بود. اما متأسفانه در آزمایشگاه‌های آموزشی معمولاً کمتر از آزمایشگاه‌های صنعتی به اصول ایمنی توجه می‌شود. ایمنی شما بیشتر به آگاهی شما از خطرهای و روش‌های جلوگیری از آنها بستگی دارد.

اصول ایمنی زیر توسط مجامع علمی گردآوری شده است و توجه شده است در هر آزمایشگاهی نوشته و در معرض دید همگان قرار گیرد. این اصول عبارتند از:

۱) قبل از انجام آزمایش دستور کار آزمایشگاه را مطالعه نموده و هرگونه امکان خطر در حین کار را شناسایی کنید.

۲) موقعیت و استفاده مناسب همه تجهیزات ایمنی قابل دسترس آزمایشگاه را بیاموزید و همچنین سریع‌ترین روش به آوردن فوریت‌های اولیه پزشکی را بدانید.

۳) هرگز در آزمایشگاه تنها کار نکنید.

۴) از کار با الکتریسیته با ولتاژ بالا تا حد امکان خودداری کنید.

۵) هرگز جهت برداشتن مواد شیمیایی با پی‌پت از دهان خود استفاده نکنید بلکه همواره از پی‌پت پرکن استفاده شود.

۶) در آزمایشگاه همیشه عینک بزنید.

۷) استفاده از شعله‌های باز را محدود نموده و هرگز آنها را در حضور مواد قابل اشتعال استفاده نکنید.

۸) از امکان انفجارات مربوط به فشارهای بالای گاز بخصوص در سیستم‌های شیشه‌ای اجتناب کنید.

۹) از خوردن و آشامیدن و سیگار کشیدن در آزمایشگاه خودداری نمائید.

۱۰) برای جلوگیری کردن از پاشیدن مواد سمی و اسیدی روی لباس‌های شما حتماً روپوش بپوشید.

۱۱) قبل از ترک آزمایشگاه دست و صورت خود را با آب و صابون بشوئید.

۱۲) در شیوه آزمایش به دلخواه تغییری ندهید. حتی یک تغییر بسیار کوچک در آزمایش ممکن است اتفاق خطرناکی شود.

۱۳) برای رقیق کردن مواد شیمیایی به ویژه اسیدها و بازها ابتدا حجم زیادی از آب مورد نیاز را در

ظرف بریزید و سپس ماده حل شدنی را به آن اضافه کنید این کار موجب میشود که مقدار زیادی از

گرمای آزاد شده در اثر انحلال خنثی شود.

معمولی‌ترین خطراتی که در یک آزمایشگاه شیمی وجود دارد به سه دسته تقسیم می‌شود:

(۱) آتش سوزی و انفجار (۲) مواد شیمیایی (۳) ظروف شیشه‌ای

برای هر یک از این خطرات باید پیشگیریها و موارد ایمنی لازم را رعایت نمود:

(۱) آتش سوزی :

الف - در صورت امکان از به کار بردن شعله در آزمایشگاه اجتناب کنید.

ب- اگر از شعله استفاده کنید هرگز یک مایع قابل اشتعال را در ظرف باز حرارت ندهید.

ج- هرگز مایعات قابل اشتعال را نزدیکی شعله از ظرفی به ظرف دیگر منتقل نکنید.

د - محل نزدیکترین کپسول آتش نشانی را یاد بگیرید و مطمئن شوید که طرز استفاده از آن را می‌دانید.
مربی شما طرز کار آن را توضیح خواهد داد.

(۲) مواد شیمیایی :

الف - نگذارید که مواد شیمیایی بیهوده با پوست شما تماس پیدا کند. مواد جامد را به کمک کاردک یا وسایل مناسب جابجا کنید. در صورتی که ماده شیمیایی بر روی پوست بریزد فوراً ناحیه مربوطه را با مقدار زیادی آب و صابون بشویید و چنانچه در سمی بودن ماده شیمیایی تردید دارید مربی خود را در جریان بگذارید.
اسیدهای قوی (بخصوص اسیدهای اکسید کننده، محلول پاک کننده اسید کرومیک) و بازهای قوی میتوانند سبب سوختگی‌های شدید پوستی شوند در این نوع حوادث نیز باید محل آسیب را با مقدار زیادی آب شستشو داد. میتوان در مورد سوختگی با اسید قوی از یک باز ضعیف (نظیر آمونیاک) و در مورد سوختگی با باز قوی از یک اسید ضعیف (نظیر اسید استیک) جهت شستشو استفاده کرد.

ب- هرگز ماده شیمیایی را نچشید مگر اینکه مخصوصاً انجام آن را خواسته شده باشد.

ج- تا آنجا که ممکن است از استنشاق دود و بخارهای مواد شیمیایی و حلالها اجتناب کنید. آزمایشگاه باید خوب تهویه شود هنگامی که در دستگاههای باز با اجسام فرار کار میکنید، در صورت وجود از هود استفاده کنید.

د - در صورت ورود مواد شیمیایی به چشم تا مراجعه به پزشک و مشورت با او باید چشم یا چشمان آلوده را دست کم به مدت ده دقیقه با آب روان شست.

۴) ظروف شیشه‌ای :

الف - اصول کلی در به کار بردن ظروف شیشه‌ای آزمایشگاهی آن است که هرگز نباید به هیچ قسمتی از ظروف شیشه‌ای کشش یا فشار زیادی وارد کرد .

این اصل شامل فروریدن دماسنج یا لوله شیشه‌ای در چوب پنبه پلاستیکی - لوله لاستیکی یا چوب پنبه معمولی نیز میشود.

ب - چنانچه ظروف شیشه‌ای درب سمباده‌ای در دسترس باشد باید رابط آن را خوب چرب کنید تا جدا کردن آنها مشکل یا غیر ممکن نشود.

ج- هیچگاه از وسایل شیشه‌ای شکسته یا ترک خورده استفاده نکنید زیرا امکان دارد در هنگام آزمایش به طور کامل بشکند.

د- بشر و ارلن را به طور مستقیم حرارت ندهید. بلکه در زیر آنها یک شعله پخش کن یا تور سیمی قرار دهید.

ه - استوانه‌های مدرج - بالن ژوژه - قیف و ظروف توزین را حرارت ندهید ... برای این منظور ساخته نشده‌اند و می‌شکنند.

و - ظروف شیشه‌ای داغ را زیر شیر آب سرد نگیرید چون شیشه به سرعت منقبض شده می‌شکند.

تجزیه و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی

قبل از انجام محاسبات با استفاده از نتایج اندازه‌گیری شده اعمالی را روی ارقام حاصله بایستی انجام داد تا نتیجه مورد نظر بدست آید و همچنین حدود واقعی بودن آن را تخمین زد. ممکن است پس از تخمین زدن دقت و واقعی بودن تجربی بعضی از آنها را حذف نمود.

اگر سیستم مورد نظر را بایستی از روی اندازه‌گیری چند کمیت بدست آوریم (چگالی - بایستی حجم و جرم جسم را اندازه بگیریم) درجه واقعی بودن کمیت محاسبه شده را می‌توان از روی دقت کمیت‌های اندازه گرفته شده تخمین زد.

چون برای هر کمیت اندازه گرفته شده یک خطای تصادفی وجود دارد لذا لازم است که به واقعی بودن آنها پی برد. برای اینکار دو روش وجود دارد که عبارتند از:

میزان تطابق کمیت اندازه‌گیری شده با مقدار واقعی آن می‌باشد: **Accuracy** صحت

دقت **Precision** : میزان تطابق اندازه‌گیریها با همدیگر می‌باشد.

معمولاً مقدار حقیقی یک کمیت مشخص نیست مگر کمیت‌های تعریف شده و یا کمیت‌هایی که برای مقدار آن توافق شده است. اما در بسیاری از آزمایش‌های شیمی فیزیکی مقدار حقیقی مشخص نیست در نتیجه به جای استفاده از صحت از دقت استفاده می‌شود.

بیان دقت :

وقتی دقت یک عدد نیاز به گزارش باشد حد خطا به عدد الحاق می‌شود. به عنوان مثال 2.500 ± 0.002 نشان می‌دهد که مقدار فوق بین 2.498 و 2.502 قرار دارد. گاهی اوقات دو محدوده استفاده می‌شود نظیر $16.45 \{+0.01, -0.02\}$

وقتی محاسبات دقت انجام گیرد، حد خطا یا شاخص دقت باید گزارش شود. چنانچه فقط بیان کافی از دقت لازم باشد معمولاً با ارقام معنی‌دار (cant figuresignifi) نشان داده می‌شود.

ارقام معنی‌دار معمولاً آنهایی هستند که همه ارقام با اطمینان در آنها معلوم باشد. مثلاً 38 cm به صورت 38 شناخته می‌شود نه 37 و نه 39. عموماً فرض می‌کنیم که 38 در حقیقت 38 ± 0.5 می‌باشد با یک عدم تعیین نیم واحدی و آخرین رقم. بنابراین عدد پنج رقم معنی‌دار 346.48 در حقیقت 346.48 ± 0.005 می‌باشد.

توجه کنید که تعداد ارقام معنی‌دار تحت تاثیر موقعیت نقطه اعشاری قرار نمی‌گیرد. لذا حجم $0.008m^3$ فقط دارای یک رقم با معنی است. به بیان دیگر مقدار ارقام معنی‌دار مستقل از انتخاب واحد است.

عملیات روی ارقام معنی‌دار:

در جمع و تفریق تعدادی از ارقام معنی‌دار دقت در نتیجه بستگی به عبارتی دارد که بیشترین عدم قطعیت را دارد. به عنوان مثال جمع و تفریق اعداد زیر را ملاحظه کنید.

مقدار	عدم قطعیت
0.03442+	0.00005
1207.6+	0.05
1.33+	0.005
5.002-	0.0005
1204.3+	0.06

دقت در این مثال محدود به عدد 1207.6 میشود زیرا این عدد بیشترین عدم قطعیت یا خطا را می‌باشد.

در یک جمع خطا باید حداقل به اندازه بزرگترین خطا در بین موارد جمع شونده باشد. چنانچه یکی از اعداد دارای خطای 0.05 باشد، مجموع سری اعداد باید حداقل دارای خطای 0.05 باشد.

در ضرب و تقسیم ارقام معنی‌دار دقت نتیجه محاسبه شده بستگی به کمیتی دارد که دارای ماکزیم خطای نسبی باشد (خطای نسبی عبارت است از خطای مطلق تقسیم بر کمیت آن عدد). مثلاً در عدد

$$23.4 \pm 0.2 \text{ خطای مطلق } 0.2 \text{ و خطای نسبی } \frac{0.2}{23.4} \text{ است.}$$

مثال زیر را در نظر می‌گیریم:

$$\frac{(47.61 \times 0.0024)}{2.83} = 0.040 = 4.02$$

تعداد ارقام معنی‌دار نتیجه بدست آمده برابر است با تعداد ارقام معنی‌دار عددی که دارای حداقل رقم باشد.

در مثال فوق 0.0024 فقط دارای دو رقم معنی‌دار است و دارای حداکثر خطای نسبی می‌باشد یعنی در حدود 0.2. بنابراین جواب بدست آمده نمی‌تواند بیش از دو رقم معنی‌دار داشته باشد. گاهی اوقات تعداد ارقام معنی‌دار جواب بیش از تعداد ارقام معنی‌دار کمیت محدود کننده است.

در عملیات روی ارقام معنی‌دار اعداد به گونه‌ای ابتدا گرد می‌شوند که تعداد ارقام معنی‌دار آنها یکی بیش از تعداد ارقام معنی‌دار صحیح باشد. بعد از انجام محاسبات، نتیجه به تعداد ارقام معنی‌دار صحیح گرد می‌شود. توجه داشته باشید که در مثال صفحه قبل چنانچه اعداد تا یک رقم بعد از اعشار گرد شوند جواب 1204.2 به دست می‌آید که 0.1 کمتر از مقدار حقیقی بوده است. در گرد کردن اعداد با انتهای 5 در جمع یا تفریق اعداد

زوج و فرد خلاف هم عمل میشود؛ به عنوان مثال 21.5 تبدیل به 22 می‌شود در حالی که 20.5 تبدیل به 20 میشود تا در هر حال نتیجه یک عدد زوج شود.

خطاهای آزمایشگاهی و حداقل کردن آنها :

یک نتیجه آزمایشگاهی معنی ندارد مگر آنکه صحت و دقت آزمایش معلوم شود. هر آزمایش یا مجموعه‌ای از آزمایش‌ها دارای محدوده خطایی است که ایده‌ای از دقت آزمایش را می‌دهد. یک آزمایشگر خوب سعی بر این دارد که حد خطا را کاهش دهد.

به طور کلی خطاها را به دو دسته تقسیم می‌کنیم :

خطای سیستمی systematic errors

خطای اتفاقی random error

یک خطای سیستمی از آنجا ناشی می‌شود که یک اختلال، همه آزمایش‌ها را به مقدار معین و در جهت معین تحت تاثیر قرار می‌دهد. مثلاً چنانچه یک پی‌پت به جای حجم واقعی 25m^3 به غلط 24.9m^3 تنظیم شده باشد این سبب یک خطای ثابت به میزان 0.1m^3 در سری آزمایش‌هایی که این پی‌پت مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌شود. مقدار خطای سیستمی صحت اندازه‌گیری را تعیین می‌کند. وقتی تکرار اندازه‌گیری یک کمیت مقادیر متفاوتی را بدهد خطای اتفاقی به وجود می‌آید. یک خطای اتفاقی مشاهده میشود وقتی سه بار حجمی از محلول یکسان در تیتراسیون سه مقدار متفاوت از تیترانت گزارش شده باشد. مقدار خطای اتفاقی دقت آزمایش را تعیین می‌کند.

خطاهای اتفاقی می‌توانند کاهش یابند اما به طور کامل حذف نمی‌شوند. این کار با تکرار آزمایش و تعیین مقدار متوسط کمیت انجام می‌گیرد.

خطاهای سیستمی در دسر ساز بوده و به طوری که نه قابل کاهش بوده‌اند با تکرار آزمایش‌ها آشکار می‌شوند. خطای سیستمی با استفاده از بهترین تکنیک ممکن به حداقل می‌رسد.

یک آزمایش‌کننده سعی می‌کند تا آنجا که امکان دارد خطای سیستمی را کاهش دهد.

خطای سیستمی در مقایسه با خطای اتفاقی قابل اغماض است.

روش‌هایی که موجب کاهش خطای سیستمی می‌شوند عبارتند از:

(۱) تنظیم دستگاه‌ها و کالیبره کردن آنها :

همه دستگاه‌ها (بورت‌ها - پی‌پت‌ها - بالن ژوژه‌ها - ترازوها و ...) باید قبل از استفاده کالیبره شده و تصحیحات لازم اعمال شود تا بتوان به اندازه‌گیری کمیت اقدام کرد.

(۲) انجام آزمایش شاهد :

این روش شامل انجام یک آزمایش مجزا تحت شرایط یکسان با آزمایش حقیقی بوده و با این تفاوت که نمونه در آن وجود ندارد.

هدف از آزمایش شاهد این است که اثرات ناخالصی‌ها و منابع دیگر خطا (تقطیر معرف‌های شیمیایی ظروف و غیره) مشخص شود. مقدار کمیت تعیین شده در آزمایش شاهد باید کم باشد.

محاسبه دقت و واقعی بودن :

در استفاده از ارقام تجربی دو سوال پیش می‌آید زیرا در هر اندازه‌گیری تجربی یک خطای تصادفی مجهول و غیر قابل تشخیص وجود دارد. واقعی بودن هر اندازه‌گیری چیست؟ و کدام عدد بیشتر واقعی می‌باشد؟ چنانچه خطاها واقعاً تصادفی باشند قابل اعتمادترین یا محتملترین مقدار صحیح یک کمیت اندازه‌گیری شده A.M یا متوسط حسابی (Arithmetic Mean) می‌باشد.

چنانچه خطای ثابتی وجود نداشته باشد هر مقدار تجربی x_i در واقع مقدار متوسط حسابی \bar{x}

بعلاوه خطای اتفاقی r_i چه مثبت چه منفی می‌باشد.

$$(۱) \quad x_i = \bar{x} + r_i$$

چون مقدار \bar{x} مجهول می‌باشد، هدف دستیابی به آن با استفاده از بهترین مقادیری از است که تقریباً نزدیک به مقدار واقعی باشند. برای این منظور میانگین حسابی را به دست می‌آوریم.

$$(2) \quad \bar{x} = X = \frac{1}{n} \sum x_i = A.M$$

n برابر است با تعداد اندازه‌گیری‌های انجام شده. در این صورت بایستی در نظر داشت که مجموع تمام انحراف‌ها از مقدار متوسط برابر صفر است. مقدار A.M به صفر نزدیک می‌شود ولی لزوماً برابر با صفر نخواهد بود.

برای بی‌نهایت اندازه‌گیری مقدار A.M برابر X می‌باشد، ولی برای تعداد محدودی آزمایش ممکن است مقداری انحراف نامشخص با آن داشته باشد. بنابراین هر چقدر تعداد آزمایش‌ها بیشتر باشد، مقدار بدست آمده به مقدار واقعی نزدیک می‌شود. واقعی بودن یک اندازه‌گیری را از روی دقت ارقام تجربی می‌توان حدس زد. بنابراین بایستی مقدار دقت را پیدا نمود.

روش معمولی برای محاسبه انحراف یک اندازه‌گیری استفاده از میانگین حسابی و مقایسه این انحراف با یکی از چهار اندازه دقت می‌باشد (انحراف متوسط، انحراف احتمال، ریشه متوسط انحراف و انحراف استاندارد).

انحراف متوسط a.d برابر است با مجموع (بدون توجه به علامت) انحرافات هر عدد اندازه‌گیری شده از میانگین حسابی تقسیم بر تعداد آزمایش‌ها :

$$(3) \quad a.d = \frac{1}{n} \sum |\delta_i| \quad \delta_i = x_i - A.M$$

انحراف متوسط از نظر محاسبه ساده‌ترین حد خطا می‌باشد.

انحراف استاندارد عبارت است از ریشه دوم مجموع مربع‌های انحراف متوسط بر ریشه دوم $n - 1$ تقسیم شده است.

$$(4) \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{n - 1}}$$

برای توزیع نرمال یا گوسی خطاهای اتفاقی که اغلب در اندازه‌گیری‌های تجربی فرض می‌شود وجود داشته باشند، انحراف استاندارد 1.25 برابر انحراف میانگین است و از این رو احتمال بیشتری می‌رود که نتایج در محدوده $A.M \pm \sigma$ باشد تا $A.M \pm a.d$. انحراف استاندارد شاخص دقت اصلی در تئوری خطا برای مقادیر بزرگ n میباشد. چنانچه تعداد اندازه‌گیری‌ها به قدر کافی بزرگ باشد ۵۰٪ اندازه‌گیری‌ها حداقل به اندازه انحراف استاندارد از متوسط حسابی اختلاف خواهند داشت. تنها ۵٪ احتمال وجود دارد که اندازه‌گیری به مقدار دو برابر انحراف استاندارد از متوسط حسابی اختلاف داشته باشد.

همچنین انحراف اندازه‌گیری به اندازه‌گیری سه برابر انحراف استاندارد از متوسط حسابی احتمال ۰.۳٪ را دارا می‌باشد. به عبارت دیگر از میان هزار اندازه‌گیری فقط سه مورد وجود دارد که از متوسط حسابی دور هستند. این احتمالات اساس مردود شدن هر اندازه‌گیری را تشکیل می‌دهد.

انحراف ریشه متوسط مربع Square Deviation - Mean - Root یا با اختصار **r.m.d** عبارت است از ریشه دوم متوسط مربعات انحرافات.

$$r.m.d = \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{n}} \quad (5)$$

اگر n بزرگ باشد در این صورت **r.m.d** و انحراف استاندارد با هم برابر خواهند بود. در شیمی فیزیک اغلب از انحراف استاندارد و یا انحراف متوسط که ساده‌ترین نوع می‌باشد استفاده می‌کنند.

واقعی بودن یک کمیت اندازه‌گیری شده :

واقعی بودن یک کمیت اندازه‌گیری شده بستگی به واقعی بودن آمار و ارقام که در محاسبه میانگین حسابی به کار رفته‌اند و همچنین به تعداد اندازه‌گیری‌های انجام شده دارد. افزایش این تعداد اندازه‌گیری‌ها مقدار میانگین حسابی را معتبرتر می‌کند. همچنین نزدیکی و تطابق بیشتر داده‌ها با همدیگر استفاده از آنها را در محاسبات مطمئن‌تر می‌کند.

بررسی مقادیر مشکوک :

یکی از سخت‌ترین اعمالی که بایستی برای بررسی آمار و ارقام بدست آمده انجام داد آن است که تصمیم بگیریم کدام عدد را قبول کنیم و یا کدام عدد را حذف کنیم. با در اختیار داشتن تعداد زیادی اندازه‌گیری‌های تکرار شده، مسئله از نظر آماری به خوبی تعریف می‌شود. در چنین موردی تصمیم‌گیری در مورد یک مقدار مشکوک زیاد مهم نیست چون یک نتیجه بد متوسط حسابی مجموعه زیادی از اندازه‌گیری‌ها را چندان تحت تاثیر قرار نخواهد داد.

با تعداد اندازه‌گیری کم نه تنها به دلیل عدم تعریف درست از توزیع آماری مسئله مشکل‌تر است بلکه تصمیم‌گیری راجع به یک مقدار مشکوک نیز اهمیت پیدا می‌کند. یکی از روش‌هایی که به دلیل سادگی زیاد بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد به صورت زیر است :

ابتدا میانگین نتایج را بدون در نظر گرفتن مقدار مشکوک تعیین کنید و سپس انحراف میانگین $a.d$ را محاسبه نمایید. مقدار مشکوک را با مقدار میانگین مقایسه کنید. چنانچه انحراف مقدار مشکوک از مقدار میانگین حداقل چهار برابر انحراف میانگین باشد مقدار مشکوک را کنار بگذارید اما در بین هر پنج مقدار بیش از یک مقدار را حذف نکنید و همچنین چنانچه مقدار مشکوک با یک یا چند مقدار دیگر همخوانی دارد مبادرت به حذف آن نکنید. به مثال زیر دقت کنید :

مقدار $a.d$ و $A.M$ بدون منظور کردن مقدار مشکوک به ترتیب عبارتند از : 27.1 و 0.7 است که بیشتر از چهار برابر 0.1 می باشد. بنابراین عدد 27.8 مردود است و باید کنار گذاشته شود. چنانچه این مقدار 27.4 و 26.8 بود نباید کنار گذاشته می شد و یک میانگین حسابی جدیدی باید محاسبه می شد که مقدار فوق را هم شامل می شود.

دقت در نتیجه محاسبه شده:

وقتی کمیتی از اندازه گیری چند کمیت تجربی محاسبه می شود اندازه گیری های تجربی هر کمیت مربوطه میانگین گیری شده و میانگین یا متوسط حسابی هر یک در محاسبات نهایی استفاده می شود. روشن است این روش قابل اعتمادترین مقدار هر کمیت تجربی را در محاسبه نهایی به کار می برد. پس دقت نتیجه نهایی بایستی از شاخص های دقت اندازه گیری های تجربی تعیین شود. جزئیات محاسبه بستگی به نوع تابع تجربی مورد تحقیق و محتمل ترین خطای ایجاد شده یا حداکثر خطا در هر کمیت مورد اندازه گیری دارد.

اگر y کمیت مورد محاسبه تابعی از کمیات مورد اندازه گیری a و b و c و ... باشد:

$$y = f(a, b, c, \dots)$$

عدم تعیین در مقدار y ناشی از عدم تعیین در مقدار a به صورت زیر است :

$$\delta y_a = \left| \left(\frac{\partial y}{\partial a} \right)_{b,c,\dots} \delta a \right| \quad (6)$$

توجه داشته باشید که همه عدم یقین های جزئی δ ها δa مثبت در نظر گرفته می شوند. در معادله اخیر عبارت است از $A.D$ و $S.D$ یا هر دقت اندازه گیری دیگر برای $A.M$ کمیت تجربی با استفاده از تئوری های آمار، عدم یقین در مقدار y به دلیل همه عدم یقین ها یا انحرافات کمیات مورد سنجش تجربی می باشد. از این رو می توان نوشت:

$$\delta y = [(\delta y_a)^2 + (\delta y_b)^2 + \dots]^{1/2} \quad (7)$$

$$\delta y = \left[\left[\left(\frac{\partial y}{\partial a} \right)_{b,c,\dots} \delta a \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial y}{\partial b} \right)_{a,c,\dots} \delta b \right]^2 + \dots \right]^{1/2}$$

که در آن δy محتمل‌ترین خطای y میباشد.

دو مورد خاص در تعیین δy با توجه به تابع y مورد بررسی قرار می‌گیرد. چنانچه y تابع جمع و تفریق کمیات مورد اندازه‌گیری نظیر (8) باشد. آنگاه خواهیم داشت:

$$y = a + b - c \quad (8)$$

$$\delta y = [(\delta ya)^2 + (\delta yb)^2 + \dots]^{1/2} \quad (9)$$

چنانچه عملیات محاسبه y شامل ضرب و تقسیم بدون توان و جذر نظیر فرمول (10) باشد خواهیم داشت:

$$y = \frac{ab}{c} \quad (10)$$

$$\frac{\delta y}{y} = \left[\left(\frac{\delta a}{a} \right)^2 + \left(\frac{\delta b}{b} \right)^2 + \left(\frac{\delta c}{c} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (11)$$

قواعد زیر می‌توانند در تعیین خطای استاندارد یک کمیت مورد استفاده قرار گیرند:

$$y = ax \rightarrow \delta y = a\delta x \quad (12)$$

$$y = x^a \rightarrow \frac{\delta y}{y} = \frac{a\delta x}{x} \quad (13)$$

$$y = \log_a bx \rightarrow \delta y = \frac{a\delta x}{x} \quad (14)$$

$$y = ae^{bx} \rightarrow \frac{\delta y}{y} = b\delta x \quad (15)$$

a, b مقادیر ثابتی هستند.

رسم منحنی از روی نتایج تجربی:

در گزارش نتایج تجربی یک منحنی خوب نمایشگر نکات زیادی است که یک منحنی بد فاقد آن است. منحنی می‌تواند وجود یک ماکزیمم را پیش‌بینی کند و رسم یک منحنی تقریبی می‌تواند نشان دهد که در کدام ناحیه نتایج کافی نیستند. برای رسم یک منحنی خوب لازم است که قواعد زیر رعایت شود:

- 1 - همیشه از یک کاغذ خوب رسم که دارای تعداد زیادی خطوط سانتیمتر است (کاغذ میلیمتری بسیار مناسب) استفاده نمایید.
- 2 - برای هر متغیر یک محور انتخاب و آن را به روش مناسب تقسیم‌بندی کنید. دو محور ممکن است دارای مقیاسی متفاوت باشند. جهت هر محور را با پیکان مشخص کنید. همیشه متغیر مستقل را در محور افقی و متغیر وابسته را در محور عمودی قرار دهید.
- 3 - در اطراف هر نقطه دایره‌ای رسم کنید و این دایره نمایش‌دهنده نامعلومی در مقدار هر دو متغیر است.
- 4 - مقیاسی را انتخاب کنید که نقاط در تمام سطح منحنی پراکنده باشند.
- 5 - اگر لازم نباشد که از صفر شروع کنید بهتر است کوچکترین عدد را در مبدأ مختصات کاغذ رسم قرار دهید.
- 6 - اگر بخواهید بیش از یک منحنی بر روی یک کاغذ رسم کنید برای مشخص کردن هر کدام از علامت ویژه استفاده کنید نظیر دایره، مثلث و غیره.

پیدا کردن معادله مناسب برای نتایج بدست آمده:

نظر به اینکه برای هر نقطه تجربی یک نامعلومی وجود دارد نمی‌توان منحنی را فقط از وصل کردن نقاط تجربی بدست آورد. لذا بهتر است بهترین منحنی را که این نقاط تجربی در آن صدق می‌کند رسم کرد چون اغلب منحنی‌ها در شیمی فیزیک از معادله یک خط راست پیروی می‌کنند لذا در اینجا توجه خودمان را فقط به ترسیم بهترین خط معطوف می‌کنیم. برای این کار معمولاً سه روش وجود دارد:

روش اول) نمودار و نخ: در این روش نقاط تجربی در کاغذ نمودار رسم می‌شود. آنگاه به کمک یک خطکش حدود خطا در شیب و عرض از مبدأ بدست می‌آید. این روش دقیق نیست اما می‌توان به سرعت نتایج بدست آمده را تجزیه و تحلیل کرد.

روش دوم) متوسط شیب‌ها: برای n نقطه، n شیب بدست می‌آید. مثلاً برای چهار نقطه چهار شیب همینطور چهار عرض از مبدأ بدست می‌آید. بهترین خط توسط متوسط شیب و متوسط عرض از مبدأ تعیین می‌شود.

روش سوم) روش حداقل مربعات (least square method) :

برای این منظور فرض بر این است که مربعات انحراف از خط محاسبه شده مینیمم باشد. انحراف به وسیله فرمول زیر تعریف می‌شود:

$$r_i = y_i - \bar{y}_i = y_i - (mx_i + b) \quad (16)$$

که در آن \bar{y}_i تغییرات مقدار حقیقی و y_i مقدار اندازه‌گرفته شده می‌باشد. اگر دو طرف رابطه بالا را به توان ۲ برسانیم برای جمیع نقاط خواهیم داشت:

برای یک نقطه:

$$(r_i)^2 = (y_i - mx_i - b)^2$$

برای جمیع نقاط:

$$\sum (r_i)^2 = \sum (y_i - mx_i - b)^2$$

یا:

$$\sum (r_i)^2 = \sum (y_i^2 + m^2 x_i^2 + b^2 - 2mx_i y_i - b2y_i + mb2x_i)$$

انحراف از مقدار حقیقی طبق رابطه بالا تابعی از دو پارامتر m و b بوده و برای اینکه انحراف مینیمم شود باید مشتق آن نسبت به m و b صفر شود.

$$(r_i)^2 = S$$

مشتق می‌گیریم:

$$S'_m = m2 \sum (x_i)^2 - 2 \sum (x_i y_i) + 2 \sum (x_i) = 0 \quad (17)$$

$$S'_b = 2 \sum (y_i) - m2 \sum (x_i) + 2xb = 0 \quad (18)$$

مقدار b از رابطه (18) بدست آمده و در رابطه (17) گذاشته میشود ، مقدار (19) بدست خواهد آمد.

$$b = \frac{\sum (y_i) - m \sum (x_i)}{n} \quad (19)$$

$$m = \frac{n \sum (x_i y_i) - \sum (x_i) \sum (y_i)}{n \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2}$$

که اگر این مقدار m در رابطه (19) گذاشته شود خواهیم داشت :

$$b = \frac{\sum (x_i^2) \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2}$$

به این ترتیب معادله تقریبی خط بدست خواهد آمد:

$$y' = mx + b \quad (20)$$

برای اینکه مقدار واقعی m و b حساب شود باید خطای m و b را تعیین کنیم. مفروضات x_i را تک تک

در معادله تقریبی خط (رابطه 20) قرار داده و y'_i های نظیر را تعیین می‌کنیم. $m\Delta$ و $b\Delta$ یعنی

خطاهای m و b از طریق فرمول‌های زیر تعیین می‌شود. این فرمول‌ها نظیر فرمول‌های قبل m و b بدست می‌آیند.

$$m\Delta = \frac{n \sum x_i \Delta y_i - \sum x_i \sum \Delta y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b\Delta = \frac{n \sum x_i^2 \sum \Delta y_i - \sum x_i \sum x_i \Delta y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

در نتیجه مقدار حقیقی m و b از جمع جبری m با خطای m و b با خطای b تعیین میشود.

$$m_{\text{واقعی}} = m_{\text{(اولیه)}} + m\Delta \quad \text{جمع جبری:}$$

$$b_{\text{واقعی}} = b_{\text{(اولیه)}} + b\Delta \quad \text{جمع جبری:}$$

و به معادله اصلی بهترین خط خواهیم رسید.

$$y = (m + m\Delta)x + (b + b\Delta) \quad \text{معادله بهترین خط:}$$

گزارش نویسی:

... نوشتن گزارش کار بخش مهمی از کار دانشجو در آزمایشگاه شیمی بوده که در فاصله زمانی بین دو آزمایش باید نوشته شود. گزارش کار مربوط به هر آزمایش باید بر روی کاغذ 4A به صورت یک رو، تمیز و بدون خط خوردگی نوشته شود و در بدو ورود به آزمایشگاه دانشجو بایستی گزارش کار آنچه را که جلسه قبل انجام داده است تحویل مسئول آزمایشگاه دهد.

a. مشخصات گزارش: در یک صفحه مجزا نوشته شده و به ترتیب شامل موارد زیر می‌باشد:

(الف) عنوان آزمایش

(ب) نام نویسنده

(پ) نام همکار

(ت) تاریخ انجام آزمایش

(ث) تاریخ تحویل گزارش کار

(۲) **هدف:** منظور نهایی از انجام آزمایش و چگونگی دستیابی به آن.

(۳) **مقدمه:** اگر کار مزبور از لحاظ تاریخی انجام شده باشد و به مدارک دسترسی داشتید، آنها را در این قسمت با ذکر مراجع به صورت شماره در جلوی نام افراد ذکر کنید. در واقع در این قسمت مروری به کارهای انجام شده در زمینه آزمایش باید ذکر گردد.

(۴) **تئوری:** اثبات فرمول‌ها، مقدار دقیق ترم مورد محاسبه از روی مراجع و بحث روی جنبه‌های تئوری مسئله با ذکر مراجع.

(۵) **روش کار:** اشاره‌ای به تکنیک و وسایل اصلی آزمایش و همچنین روش آزمایش به طور دقیق و واضح بیان شود. تعداد دفعاتی که هر آزمایش انجام شده و همچنین شرایط انجام آنها (مانند دما، فشار، pH و...) را باید در این بخش نوشت.

۶) **نتایج:** نتایج حاصل از آزمایش می‌بایست به صورت جدول ذکر گردد.

۷) **محاسبات:** با تکیه بر فرمول‌های داخل دستور کار و مراجع برای یک مورد از نتایج همراه با جزئیات نوشته شده و بقیه موارد در جدول ذکر شود. در صورت امکان می‌توان برای محاسبات برنامه کامپیوتری ارائه کنید و محاسبات را با کامپیوتر انجام دهید.

۸) **محاسبه خطا:** برای تمام ترم‌هایی که بدست می‌آورید محاسبه خطا ضروری است.

۹) **بحث و نتیجه‌گیری:** در این قسمت دانشجو با تکیه بر قضاوت شخصی خود نتایج نهایی آزمایش را به شکل جدول و منحنی به طرز روشنی بیان نموده و حتی الامکان با مقادیر واقعی ذکر شده در مراجع مقایسه می‌کند. ضمن بیان درصد اختلاف، دلایل اختلاف بین مقادیر به دست آمده و مقدار واقعی ذکر شده و عوامل خطای آزمایش مورد بررسی قرار می‌گیرد. اشاره به کاربردهای دیگر روش آزمایشگاهی به کار رفته، مقایسه روش‌های مختلفی که می‌تواند در برآورد هدف آزمایش مفید باشد، ذکر شرایط یا مشکلات خاصی که بر نتیجه آزمایش تاثیر می‌گذارد و بحث در مورد تقریب‌هایی که از آنها استفاده شده است از جمله موارد دیگر مطرح شده در این قسمت می‌باشد.

برای بهبود روش به کار رفته می‌توان پیشنهاداتی را نیز در این قسمت ارائه کرد.

۱۰) **جداول و نمودارها:** جداول و نمودارها باید به طور جداگانه دقیق باشد و دارای شماره ردیف

عنوان و زیرنویس کامل باشد. برای رسم نمودار باید از کاغذ میلیمتری و یا نرم افزارهای کامپیوتری استفاده کرد. در هر حال نوع کمیت و دیمانسیون مربوط به هر محور باید به گونه‌ای باشد که کاملاً واضح و گویا باشد و از تمامی سطح محصور بین محورها استفاده شده باشد.

۱۱) **مراجع:** کلیه مراجع مورد استفاده بخصوص در تئوری، ذکر مقادیر واقعی و ارزیابی روش‌ها باید به ترتیب مورد استفاده در گزارش لیست شوند. حتی الامکان باید از منابع جدید استفاده کرد. آدرس‌دهی باید طوری باشد که خواننده بتواند به راحتی به آن دست یابد.

آزمایش ۱

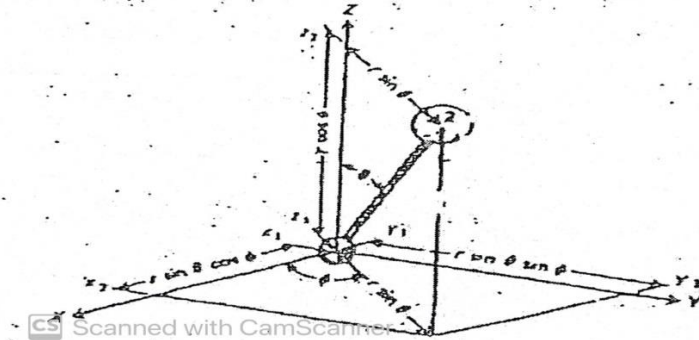
انبساط آدیاباتیکی و اندازه‌گیری نسبت $\gamma = C_p/C_v$

هدف: اندازه‌گیری نسبت ظرفیت‌های گرمایی $\gamma = C_p/C_v$ با استفاده از روش انبساط آدیاباتیکی گازها.

تئوری: منشأ ظرفیت گرمایی و محاسبه نظری آن:

حبابی را در نظر بگیرید که محتوی مقداری گاز تک اتمی در دمای اتاق باشد. اگر این حباب را در حمامی که دمای ثابت دارد گرم کنیم، جذب گرما به وسیله حباب و گاز موجب می‌شود که متوسط انرژی جنبشی انتقالی مولکول‌ها افزایش یابد. افزایش انرژی انتقالی به صورت بالا رفتن دما آشکار می‌شود. مولکول‌های چند اتمی علاوه بر انرژی جنبشی انتقالی، دارای انرژی جنبشی چرخشی و ارتعاشی نیز هستند. اگر چنین مولکولی گرم شود مقداری از انرژی افزوده شده صرف افزایش چرخش و ارتعاش آن می‌شود. در اینجا با ظرفیت مولی در فشار (یا حجم) ثابت، C_p (یا C_v) سر و کار خواهیم داشت و آن مقدار گرمایی است بر حسب کالری که در فشار یا (حجم) ثابت، دمای یک مول ماده معین را یک درجه بالا می‌برد.

در مکانیک آماری کلاسیک، پیش‌بینی ظرفیت گرمایی به کمک قانون توزیع مساوی انرژی و تعداد درجه‌های آزادی مولکول امکان‌پذیر می‌گردد. شمار درجه‌های آزادی یک مولکول، شمار مختصات مستقلی است که برای مشخص کردن موقعیت و آرایش آن مولکول مورد احتیاج است. مثلاً در مورد یک مولکول دواتمی (شکل ۱)، توصیف موقعیت آن در فضا به وسیله سه متغیر X, Y, Z (مختصات مرکز ثقل مولکول) میسر می‌شود. θ و ϕ جهت‌گیری مولکول توسط دو متغیر مشخص شده و توصیف حرکت ارتعاشی آن به یک متغیر نیاز دارد. گوئیم که مولکول سه درجه آزادی انتقالی، دو درجه آزادی دورانی و یک درجه آزادی ارتعاشی دارد. شمار کل درجه‌های آزادی در اینجا ۶ است.



شکل 1: مختصات دکارتی اتم‌های یک مولکول دو اتمی بر حسب فاصله دو اتم r و زوایای θ و ϕ

به طور کلی هر مولکول n اتمی دارای $3n$ درجه آزادی است که از میان آنها سه درجه آزادی مربوط به حرکت انتقالی، سه تا مربوط به حرکت چرخشی (در مورد مولکول‌های خطی دو درجه) و $6 - 3n$ (در مورد مولکول‌های خطی $5 - 3n$) درجه آزادی متعلق به شیب‌های ارتعاشی مولکول است.

بنابر قضیه توزیع مساوی انرژی در مکانیک آماری کلاسیک، به هر درجه آزادی انتقالی یا دورانی یک مولکول مقدار $\frac{1}{2}kT$ (یا $\frac{1}{2}TR$ به ازای هر مول) جنبشی مربوط می‌شود.

همچنین به هر درجه آزادی ارتعاشی، $\frac{1}{2}kT$ انرژی جنبشی و $\frac{1}{2}kT$ انرژی پتانسیل (جمعاً RT به ازای هر مول گاز) تعلق می‌گیرد.

به عنوان مثال، یک گاز تک اتمی که الزاماً فاقد انرژی‌های دورانی و ارتعاشی است، دارای $\frac{3}{2}RT$ انرژی انتقالی برای هر مول گاز است. ظرفیت گرمایی گاز تک اتمی در حجم ثابت برابر می‌شود با:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2}R \quad (1)$$

در مورد مولکول‌های دو یا چند اتمی می‌توان نوشت:

$$E = E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{انتقالی}} \quad (2)$$

لازم به یادآوری است که پیش‌بینی ظرفیت گرمایی بر مبنای مکانیک آماری کلاسیک در مورد حرکت انتقالی مولکول‌ها نتایجی موافق مکانیک کوانتومی و واقعیت بدست می‌دهد. نتایج در مورد حرکت چرخشی مولکول‌ها در دمای معمولی نیز با نتایج مکانیک کوانتومی با تقریب خوبی سازگاری دارد. اما برخی از شیب‌های ارتعاشی به علت فعال نبودن آنها در دمای عادی انرژی‌شان کمتر از آن است که مکانیک کلاسیک پیش‌بینی می‌کند.

روش انبساط آدیاباتیکی در اندازه‌گیری نسبت $\gamma = C_p/C_v$ گازها:

برای این آزمایش دو مرحله می‌توان در نظر گرفت:

مرحله ۱ - در شروع آزمایش فشار گاز درون ظرف (P_1) اندکی بیش از یک اتمسفر است. با برداشتن و دوباره نهادن در لاستیکی، حباب گاز درون آن به طور آدیاباتیکی منبسط شده و فشار آن به فشار اتمسفر (P_2) سقوط می‌کند.

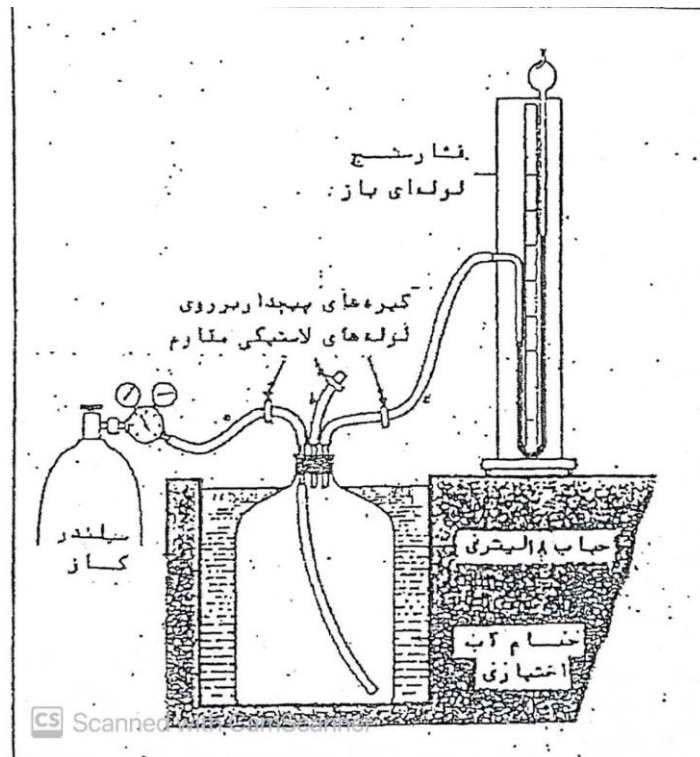
به قسمی که تغییر شرایط را می‌توان چنین نوشت:

$$(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_2, V_2, T_2)$$

توجه کنید که در اینجا حجمی از گاز که انبساط می‌پذیرد، V_2 ، اندکی کمتر از حجم خود ظرف یعنی V_2 است زیرا قسمتی از گاز که از ظرف خارج می‌شود (قسمت هاشور زده در شکل ۲) به صورت یک پیستون عمل می‌کند. می‌توان تصور کرد که گاز درون حباب در ابتدا توسط یک سطح فرضی به دو قسمت تقسیم شده است. آن قسمت که بالای سطح قرار دارد با برداشتن در لاستیکی خارج می‌شود (که این تحول برگشت‌ناپذیر است) و گازی که در ظرف باقی می‌ماند را می‌توان تصور کرد که به طور برگشت‌پذیر در مقابل سطح فرضی منبسط می‌شود و بدین ترتیب کاری برای بیرون راندن گاز انجام می‌دهد. تحول تقریباً آدیاباتیکی است، بدین جهت که سریع می‌باشد. در اینجا فرض می‌شود که در طی انبساط گاز، تبادل گرما با گاز پیستون بسیار ناچیز است.

اگر انبساط گاز برگشت‌پذیر فرض شود می‌توان نوشت:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (3)$$



شکل ۲: منحنی تغییرات فشار با زمان در انبساط آدیاباتیکی و در فرایند گرم شدن در حجم ثابت

$$(P_2, V_2, T_2) \rightarrow (P_3, V_2, T_1)$$

مرحله ۲ - پس از نهادن در لاستیکی، گاز محتوی حباب در حجم ثابت گرم شده و پس از برقراری تعادل گرمایی به دمای اولیه خود (T_1) می‌رسد و فشار آن به (P_3) افزایش می‌یابد. این فرایند را می‌توان چنین خلاصه نمود:

$$(P_2, V_2, T_2) \rightarrow (P_3, V_2, T_1)$$

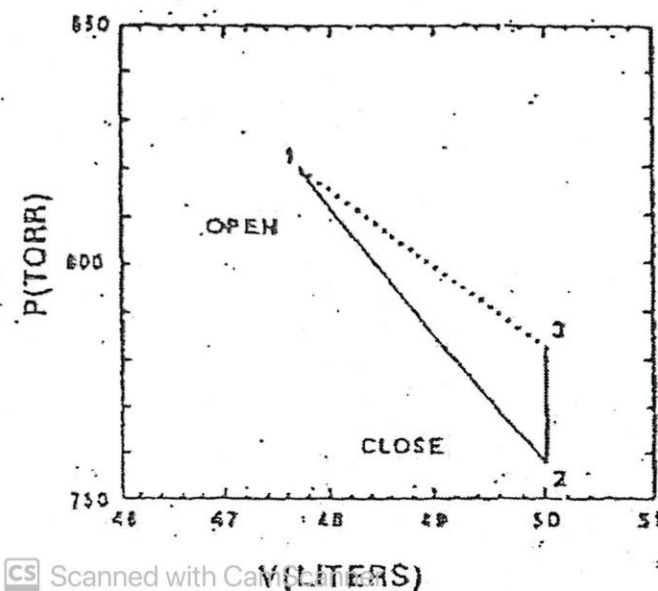
و برای مرحله ۲ می‌توان نوشت:

$$P_1 V_1 = P_3 V_2 \quad (4)$$

بر طبق دو معادله اخیر رابطه‌ای بدست می‌آید که در محاسبات مربوط به این آزمایش از آن استفاده خواهد شد:

$$\gamma = \frac{\log\left(\frac{P_1}{P_2}\right)}{\log\left(\frac{P_1}{P_3}\right)} \quad (5)$$

تغییرات فشار در طی آزمایش را می‌توان به خوبی توسط نموداری مانند شکل ۳ نمایش داد.



شکل ۳: نمودار مربوط به گازی تک اتمی نظیر آرگون (2) → (1) انبساط آدیباتیک گاز، (3) → (2)

گرم شدن گاز در حجم ثابت تا دمای اولیه حباب، (1) → (3) تحول همدمای گاز.

لازم به تذکر است که در این آزمایش و انجام محاسبات آن، چند فرض مهم شده است:

(1) هدایت گرمایی بسیار کم با محیط ، (2) برگشت پذیر بودن فرایندها ، (3) کامل بودن گاز مورد آزمایش.

در مورد صحت فرض های فوق در مراجع شماره ۱ و ۲ توضیحاتی داده شده است که دانشجویان علاقمند می توانند به آنها مراجعه نمایند.

وسایل مورد نیاز:

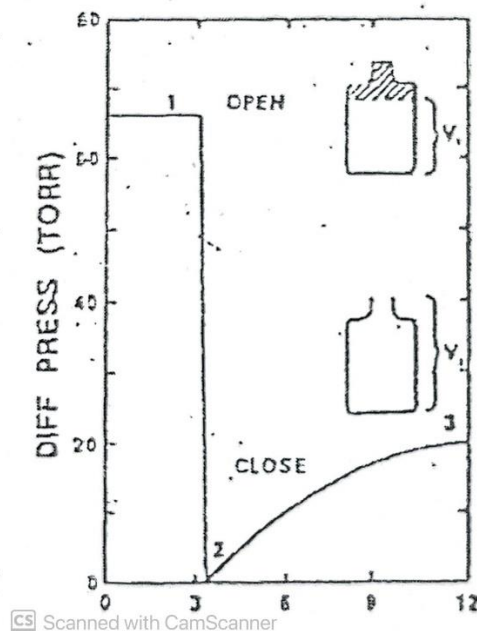
- (۱) حباب شیشه ای بزرگ (۱۸ لیتری یا بزرگتر)
- (۲) در لاستیکی سه سوراخه مجهز به سه لوله شیشه ای
- (۳) فشارسنج لوله ای باز محتوی اتیلن گلیکول یا دی بوتیل فتالات
- (۴) سه لوله بلند و یک لوله کوتاه لاستیکی مقاوم در برابر فشار
- (۵) سه عدد گیره پیچدار

مواد مورد نیاز:

(۱) سیلندر گاز Ar (یا He) ، N_2 و CO_2 مجهز به فشارسنج های مخصوص به خود.

روش کار:

دستگاه آزمایش را باید مطابق شکل (4) سوار کرد و حباب شیشه ای در صورت لزوم در یک حمام آب قرار می گیرد. از آنجا که انتهای فشارسنج باز است لذا به فشاری که انداز گیری می شود باید فشار اتمسفر را افزود.



شکل (4): دستگاه مربوط به انبساط آدیاباتیک گازها

مایع مناسب برای فشارسنج می‌تواند اتیلن گلیکول یا دی بوتیل فتالات باشد. لذا می‌توان با توجه به نسبت دانسیته جیوه به دانسیته مایع درون فشارسنج، مقادیر قرائت شده (Cm.Hg (Cm.E.G) را بر حسب گزارش داد. برای آزمایش، در لاستیکی را در دهانه حباب کاملاً محکم کنید و گیره‌های لوله‌های a و b را باز نمائید. گیره لوله c در این هنگام باید بسته بماند. طرح کشیده شده دستگاه بر این فرض قرار دارد که گاز مورد آزمایش از هوا (یا گازی که پیشتر در حباب بوده) سنگین‌تر است. بگذارید که گاز مورد آزمایش حدود 10-15 دقیقه از حباب و از طریق لوله‌های a و b بگذرد (سرعت جریان گاز را می‌توان با استفاده از یک لوله آزمایش پر از آب که به صورت وارونه درون تشتک آبی قرار دارد اندازه گرفت). حال گیره لوله a را اندکی محکم کرده و گیره لوله c را به آرامی باز کنید و با احتیاط گیره لوله b را کاملاً محکم کنید. وقتی اختلاف ستون‌های مایع در فشارسنج به 60 سانتیمتر رسید گیره لوله a را کاملاً ببندید. اجازه دهید (حدود 15 دقیقه) که گاز داخل حباب به درجه حرارت محیط برسد و فشار P_1 را پس از اینکه ثابت ماند یادداشت کنید. حال در لاستیکی را همانطور که پیشتر گفته شد از دهانه حباب جدا کرده (در فاصله 5-10 سانتیمتری) و دوباره در کوتاه‌ترین زمان ممکن در جای خودش قرار دهید. فشار پس از یک افت ناگهانی در اثر گرم شدن گاز دوباره زیاد می‌شود و پس از مدتی به مقدار ثابت P_3 می‌رسد. این فشار را یادداشت کنید. در طول آزمایش (جدا کردن و باز نهادن در حباب) فشار جو آزمایشگاه (P_2) نیز باید یادداشت شود. آزمایش را حداقل سه بار تکرار کنید. در دفعات بعد احتیاجی نیست که گاز را به مدت طولانی از حباب عبور دهید. آزمایش را به همین نحو برای سایر گازهایی که در دسترس شماست تکرار کنید.

در این آزمایش‌ها اگر انبساط به حد قابل توجهی برگشت‌ناپذیر باشد، نتایج احتمالاً اندکی کمتر از واقعیت خواهد بود. (P_3 کم و بنابراین نسبت C_p/C_v کم خواهد شد). همچنین اگر حباب به مدت طولانی با نگهداشته شود به قسمی که شرایط به قدر کافی آدیباتیک نباشد، مقداری که برای γ بدست می‌آید کمتر از واقعیت خواهد بود. نیز اگر جاگذاری مجدد در لاستیکی به سرعت انجام شده و اجازه داده نشود که فشار به حدود فشار جو سقوط کند، مقدار γ بیش از مقدار واقعی بدست خواهد آمد.

سوالات:

(۱) مقادیر قرانت شده را در جدولی مطابق زیر یادداشت کرده و با کمک رابطه (5) نسبت C_p/C_v را

برای گازهای مورد آزمایش بدست آورید.

(۲) مقادیر نظری C_p/C_v را که از قضیه توزیع مساوی انرژی پیش‌بینی می‌شود، محاسبه کنید.

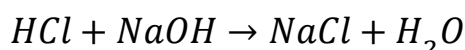
گاز مورد آزمایش	CmE.Gly Δh_1	Cm E. Gly Δh_2	Cm Hg P_1	Cm Hg P_2	Cm Hg P_3	γ
1 N_2						
1 Ar						
1 CO_2						

آزمایش ۲

اندازه‌گیری گرمای واکنش‌های یونی

هدف: تعیین آنتالپی تشکیل آب و گرمای تفکیک استیک اسید

تئوری: انجام واکنش‌های شیمیایی معمولاً با آزاد شدن یا جذب انرژی گرمایی همراه است. واکنش‌هایی که گرما آزاد می‌کنند واکنش‌های گرم‌زا و واکنش‌هایی که گرما جذب می‌کنند را واکنش‌های گرماگیر می‌نامند. بنابراین چنانچه واکنشی در یک جهت گرماگیر باشد، در جهت عکس گرمازا خواهد بود. گرمای واکنش شیمیایی مقدار گرمایی است که به هنگام انجام واکنش در دما و فشار ثابت جذب یا دفع می‌گردد و با Q نشان داده می‌شود. اگر واکنش گرم‌زا باشد و گرما آزاد شود، Q مقداری مثبت است و اگر به وسیله واکنش گرما جذب شود یعنی واکنش گرماگیر باشد، Q مقدار منفی می‌باشد. با مقایسه درجه حرارت مواد قبل از واکنش و دمای مواد حاصل از واکنش می‌توان گفت که واکنش گرماگیر است یا گرم‌زا. اگر محصولات گرم‌تر از واکنش‌دهنده‌ها باشند واکنش گرم‌زا و چنانچه سردتر باشند واکنش گرماگیر است. واکنش خنثی شدن اسیدها و بازها معمولاً گرم‌زا می‌باشد. بطور تجربی گرمای خنثی شدن محلول رقیق هر اسید قوی (HBr, HCl)، H_2SO_4 و HNO_3 و هر باز قوی ($NaOH$ و KOH) تعیین شده و برابر با $71/13$ کیلوکالری بر اکی‌والان است. علت ثابت بودن گرمای خنثی شدن این است که واکنش خنثی شدن برای هر اسید قوی و هر باز قوی یکی است و همواره منجر به تولید آب می‌شود.



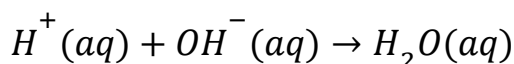
عدد فوق صرفاً برای خنثی شدن اسید قوی با باز قوی است. در صورتی که یکی از آنها و یا هر دو ضعیف باشند، گرمای خنثی شدن با مقدار ذکر شده متفاوت خواهد بود.

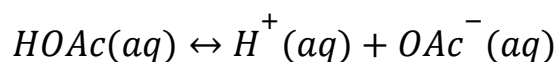
تعیین مقادیر آنتالپی تشکیل آب و گرمای تفکیک استیک اسید به کمک اندازه‌گیری گرمای خنثی شدن محلول HCl توسط محلول $NaOH$ و همین‌طور خنثی شدن محلول استیک اسید توسط محلول سود انجام می‌شود.

از آنجا که استیک اسید، اسید ضعیفی است و به طور کامل یونیزه نمی‌شود، گرمای خنثی شدن آن از گرمای

خنثی شدن کلریدریک اسید کوچکتر بوده و اختلاف این دو یعنی $\Delta H_{HOAc} - \Delta H_{H_2O}$ برابر مقدار

گرمایی است که برای یونیزاسیون کامل یک مول $HOAc$ لازم است.





وسيله‌ای که جهت اندازه‌گیری گرمای واکنش به کار می‌رود، کالریمتر (گرماسنج) نامیده می‌شود. برای محاسبه Q یا گرمای جذب شده توسط کالریمتر باید ارزش آبی آن را بدست آورد. ارزش آبی کالریمتر که همان حاصلضرب جرم در گرمای ویژه (MC) می‌باشد، معادل مقدار آبی است که باید به اندازه کالریمتر گرما بگیرد یا از دست بدهد. ارزش آبی کالریمتر (A) از رابطه (1) محاسبه می‌شود:

$$(A + 250)(T_3 - T_1) = 50(T_2 - T_3) \quad (1)$$

وسایل مورد نیاز:

- | | |
|-------|--|
| 1 عدد | (1) گرماسنج (فلاسک دو جداره) |
| 1 عدد | (2) ترمومتر دقیق ($0 - 100^\circ C$) |
| 2 عدد | (3) ml بالن ژوژه 50 |
| 1 عدد | (4) پی‌پت مدرج 25ml |
| 1 عدد | (5) بشر 100ml |
| 1 عدد | (6) استوانه مدرج 50 ml |
| 1 عدد | (7) استوانه مدرج 100ml |
| 1 عدد | (8) ml ارلن مایر 100 |

مواد مورد نیاز:

- (1) اسید کلریدریک
(2) هیدروکسید سدیم

روش کار:

محلول‌هایی که در این آزمایش باید تهیه شود، به شرح زیر است:

(1) 50ml, NaOH(0.05M)

(2) 50ml, HCl(0.05M)

الف) تعیین ارزش آبی گرماسنج: برای این منظور ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر را در داخل گرماسنج تمیز و خشک ریخته و دمای آن (T_1) را به کمک ترمومتر دقیق تعیین کنید. ضمن این عمل در یک ارلن ۵۰

میلی لیتر آب مقطر ریخته و آن را در حمام آب به دمای حدود $50^{\circ}C$ (T_2) برسانید. آنگاه آب ارلن را دفعتهاً در گرماسنج بریزید. مخلوط آب سرد و گرم را مرتباً بهم بزنید تا در اثر اختلاط به درجه حرارت تعادل (T_3) برسد. اینک می‌توانید ارزش آبی گرماسنج را با استفاده از رابطه (1) محاسبه کنید.

حال به ترتیب زیر عمل کنید:

(1) ۲۵۰ میلی لیتر محلول NaOH به غلظت (کاملاً مشخص ولی نزدیک به ۲/۰ نرمال) را در فلاسک ریخته، درجه حرارت آن (T_1) را دقیقاً اندازه بگیرید. همچنین به طور جداگانه ۵۰ میلی لیتر محلول HCl به غلظت مشخص و کافی - حدود یک نرمال - آماده کرده و دمای آن (T_2) را نیز دقیقاً تعیین کنید. (غلظت اسید باید اندکی بیش از آنچه برای خنثی شدن کامل محلول سود لازم است باشد). آنگاه تمام محلول اسید را دفعتهاً به محلول سود اضافه نموده و پس از بهم زدن مخلوط، دمای تعادلی آن (T_3) را از روی ترمومتر بخوانید.

(۲) HCl، آزمایش قسمت ۱ را عیناً تکرار کنید. با این تفاوت که به جای محلول محلول استیک اسید (حدود یک نرمال) را به کار برید.

سوالات:

(۱) از اطلاعات بدست آمده در آزمایش ۱ و ۲:

الف- آنتالپی تشکیل یک مول آب (ΔH_{H_2O})

ب- گرمای تفکیک استیک اسید ($\Delta H_{dissHOAc}$) را محاسبه کنید.

توجه: بهتر است که هر یک از آزمایش‌های ۱ و ۲ را دوبار انجام داده و میانگین نتایج را گزارش دهید.

بحث:

اختلاف میان ΔH_{H_2O} بدست آمده (بر اساس غلظت‌هایی که در این آزمایش به کار برده‌اید) با مقدار آن در رقت بی‌نهایت را (که از کتاب‌های مرجع یا منابع علمی پیدا می‌کنید) مقایسه نموده و در مورد بستگی تغییر آنتالپی به غلظت بحث کنید.

اندازه‌گیری آنتالپی تشکیل آب:

نمونه	حجم سود (ml)	T_1	حجم اسید (ml)	T_2	T_3	ΔH
۱						
۱۱						
۲						
۱۲						

آزمایش ۳

آنتالپی استاندارد انحلال

هدف: تعیین تغییر آنتالپی استاندارد انحلال (ΔH°) اسید بنزوئیک در آب با استفاده از قابلیت انحلال آن در دماهای مختلف.

تئوری:

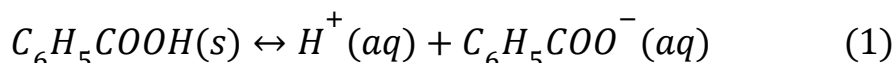
در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی، مواد شرکت‌کننده در واکنش نه به صورت خالص بلکه به صورت محلول شرکت می‌کنند. در این صورت، گرمای انحلال این مواد که ممکن است قابل ملاحظه و غیر قابل اغماض باشد، باید الزاماً در محاسبات ترمودینامیکی منظور شود.

محلول استاندارد ایده‌آل برای روش‌های حجمی باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- (۱) به اندازه کافی پایدار باشد و لذا فقط یک بار به اندازه‌گیری غلظت نیاز داشته باشد.
 - (۲) با آنالیت به سهولت واکنش دهد و لذا مدت زمان بین افزایش‌های متوالی از محلول تیتراکننده به حداقل کاهش یابد.
 - (۳) با آنالیت تقریباً به طور کامل واکنش دهد و لذا نقطه پایانی مطلوبی ارائه دهد.
- تعداد بسیار کمی از واکنشگرها حائز تمامی این ایده‌آل‌ها هستند.

کمیت تغییر آنتالپی استاندارد انحلال را نباید با گرمای انحلال (heat of solution) که مستقیماً از طریق آزمایش بدست می‌آید، اشتباه گرفت. گرمای انحلال عبارت است از گرمای حاصل از حل شدن یک مولکول گرم جسم (در P و T ثابت) در مقدار بینهایت زیاد از حلال، که آن را گرمای انحلال مولی در رقت بینهایت ΔH° می‌نامند. در حالیکه انحلال ΔH° یک جسم، تغییر آنتالپی استاندارد است که در نتیجه حل شدن آن جسم در مقدار معین و محدودی از حلال به وجود می‌آید. در این شرایط، برهمکنش‌های یون‌ها و مولکول‌های حل شده (در صورتی که حل شده غیر الکترولیت باشد) قابل اغماض است.

در یک محلول آبی اشباع، تعادل اسید بنزوئیک حل شده با جامد خود چنین نوشته می‌شود:



با فرض اینکه محلول خیلی رقیق باشد، طوری که بتوان غلظت یون‌ها را با فعالیت آنها یکی دانست، ثابت حاصلضرب انحلال اسید بنزوئیک از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$K_s = [H^+] \cdot [C_6H_5COO^-] = s^2 \quad (2)$$

s قابلیت انحلال اسید بنزوئیک بر حسب مول در لیتر است. با استفاده از معادله وانت هوف می‌توان نوشت:

$$\left[\frac{\ln \partial K_s}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3)$$

در صورتیکه ΔH° نسبت به تغییرات دما ثابت بماند، از انتگرال‌گیری معادله (3) نتیجه می‌شود که:

$$\log K_s = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + C \quad (4)$$

بنابراین منحنی نمایش تغییرات $\log K_s$ بر حسب $1/T$ به صورت خط مستقیمی است که شیب آن برابر $-\Delta H^\circ / 2.303R$ بوده و از روی آن آنتالپی استاندارد انحلال اسید بنزوئیک بدست می‌آید.

وسایل مورد نیاز:

- | | |
|---------|---------------------------|
| یک عدد | (۱) ارلن مایر 500 ml |
| یک عدد | (۲) ارلن مایر 100 ml |
| یک عدد | (۳) بالن ژوژه 50 ml |
| یک عدد | (۴) ml بورت 50 |
| یک عدد | (۵) پی‌پت 10 ml |
| یک عدد | (۶) ml پی‌پت 25 |
| یک عدد | (۷) بشر 100 ml |
| یک عدد | (۸) ترمومتر $100^\circ C$ |
| یک عدد | (۹) درپوش پلاستیکی |
| یک عدد | (۱۰) همزن شیشه‌ای |
| یک بسته | (۱۱) پنبه |
| یک عدد | (۱۲) هیتر |

مواد مورد نیاز:

- (۱) اسید بنزوئیک

(۲) سود

(۳) فنل فتالئین

روش کار:

در یک ارلن ۵۰۰ میلی لیتری، ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر بریزید و حدود ۲ گرم اسید بنزوئیک جامد به آن بیفزائید. محلول را در حالیکه را بهم می‌زنید روی هیتر به آرامی گرم کنید تا به دمای $70^{\circ}C$ برسد. حلالیت اسید بنزوئیک در آب بسیار کم است و با گرم کردن مقداری از حلالیت آن بیشتر می‌شود. سپس آن را از روی هیتر برداشته و مدتی صبر کنید تا درجه حرارت آن به حدود $50^{\circ}C$ برسد. اینک ۱۰ میلی لیتر از محلول اشباع را به کمک پی‌پت برداشته و آن را توسط محلول سود $0.1 N$ در حضور معرف فنل فتالئین مورد سنجش قرار دهید. چون محلول اشباع با ذرات جامد اسید بنزوئیک در حال تعادل حرارتی می‌باشد، در حال برداشتن نمونه از محلول اشباع دقت کنید که ذرات جامد اسید بنزوئیک به درون پی‌پت کشیده نشود. برای این منظور از فیلتری که از درپوش پلاستیکی و پنبه تشکیل شده است، در دهانه پی‌پت استفاده کنید. قبل از برداشتن نمونه با پی‌پت باید آن را با آب گرم شستشو داد تا نمونه گرم در داخل پی‌پت رسوب نکند. سپس این تیتراسیون را عیناً در دماهای حدود ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و $25^{\circ}C$ بر روی محلول اشباع تکرار کنید. با این تفاوت که چون قابلیت انحلال اسید بنزوئیک در دماهای پائین‌تر کمتر می‌باشد، بهتر است حجم بیشتری (مثلاً ۲۵ میلی لیتر) از محلول اشباع را برای سنجش انتخاب نمود.

سوالات:

(۱) با استفاده از حجم سود مصرفی در هر آزمایش قابلیت انحلال اسید بنزوئیک را در درجه حرارت‌های مربوطه محاسبه و در جدولی مطابق زیر یادداشت کنید. در این محاسبات، دانسیته محلول را برابر واحد در نظر بگیرید.

قابلیت انحلال اسید بنزوئیک در دماهای مختلف:

شماره نمونه	درجه حرارت	حجم اسید (ml)	حجم سود (ml)	قابلیت انحلال اسید (mol/lit)	Log k_s	T/1
۱						
۲						

۲) با رسم منحنی تغییرات $\log k_s$ بر حسب $1/T$ ، ΔH° را بدست آورید.

۳) تغییرات انحلال با دما چگونه است؟ چرا در دمای پائین‌تر باید حجم بیشتری از محلول برداشت کرد؟

۴) چرا آزمایش را از دمای بالاتر به پائین‌تر انجام می‌دهیم نه از دمای پائین‌تر به بالاتر؟

آزمایش ۴

اندازه گیری وزن مولکولی مایعات به روش تقطیر با بخار آب

هدف: تعیین وزن مولکولی تولوئن به روش تقطیر با بخار آب.

تئوری:

برای مایعات غیر قابل اختلاط با هم در یک مخلوط فشار جزئی بخار هر مایع طبق قانون فشارهای جزئی دالتون است یعنی:

$$P = \sum p_i = P_1 + P_2 + \dots$$

اگر حجم کل بخارات حاصل V باشد و فرض کنیم این بخارات از قانون گازهای کامل پیروی کند

$$PV = nRT \quad \text{خواهیم داشت:}$$

در صورتی که اجزاء مخلوط دو جزء باشد روابط زیر به دست می آید.

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_B V = n_B RT \quad \frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B}$$

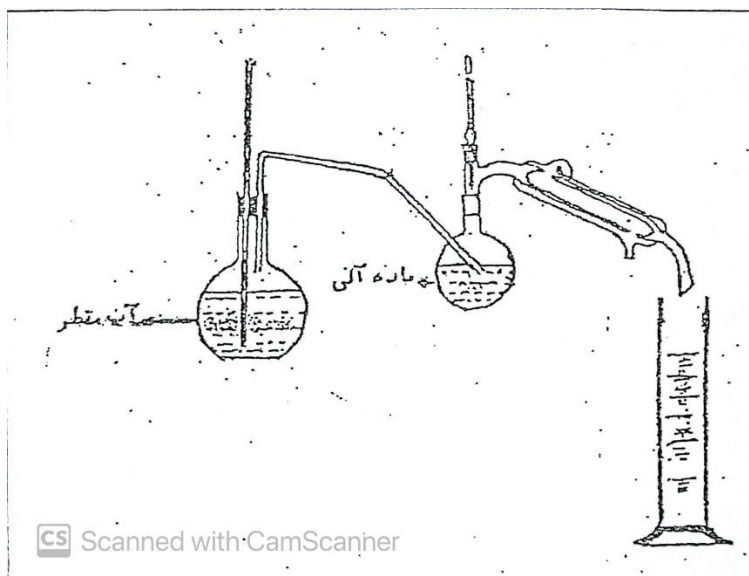
که از تقسیم روابط دو رابطه اول به دست می آید اگر به جای n (تعداد مولها) مقدار مساوی آن را قرار دهیم که W جرم ماده به گرم و M جرم مولکولی ماده است خواهیم داشت.

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{W_A / M_A}{W_B / M_B} \Rightarrow \frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B}$$

که در آن P_A و P_B فشارهای جزئی ساده A و B هستند.

حال اگر یکی از این مواد آب باشد یعنی ماده B آب باشد در این صورت $M_B = 18 \text{ gr/mol}$ و P_B نیز در جداول در درجه حرارت های متفاوت موجود است. $P_{\text{کل}}$ فشاری است که فشارسنج در شرایط عادی در آزمایشگاه نشان می دهد. طبق رابطه دالتون $P_A = P_{\text{کل}} - P_B$ فشار جزء دیگر را می توان به دست آورد پس:

$$M_A = \frac{M_B W_A P_B}{W_B (P_{\text{کل}} - P_B)}$$



وسایل مورد نیاز:

۱. مولد بخار 1 عدد
۲. بالن سه دهانه 1 عدد
۳. مبرد 1 عدد
۴. ترمومتر با دقت ۱/۰ 1 عدد
۵. سه راهی 1 عدد
۶. استوانه مدرج 100 ml 1 عدد
۷. استوانه مدرج 25 ml 3 عدد
۸. لوله موئین 1 عدد

مواد مورد نیاز:

(۱) تولوئن

روش کار:

بالن تولید بخار را تا نیمه از آب مقطر پر نمایید. یک لوله شیشه‌ای برای اطمینان به دهانه آن وصل کنید. دستگاه تولید بخار را توسط لوله شیشه‌ای به بالن محتوی ماده آلی که قبلاً ۷۵ میلی لیتر تولوئن را با ۵/۷ میلی لیتر آب مقطر در آن مخلوط نموده‌اید متصل نمایید. جریان آب را به خنک‌کننده (مبرد) وصل نموده و دستگاه تولید بخار را حرارت دهید. حرارت وارده به دستگاه تولید بخار را به نحوی تنظیم کنید که بخار به مقدار کافی به بالن محتوی ماده آلی جریان پیدا کند. فشار آزمایشگاه را نیز یادداشت کنید. ۱۰ تا ۲۰ میلی لیتر

از مایع تقطیر شده اولیه را جداگانه جمع‌آوری نموده و دور بریزید تا تقطیر جریان عادی خود را طی کند.
سپس ۷۵ میلی‌لیتر از مایع تقطیر شده را در سه مزور ۲۵ میلی‌لیتری جمع‌آوری نمایید.

درجه حرارت جوش مخلوط را نیز یادداشت کنید. اگر مواد تقطیر شده کاملاً از یکدیگر جدا نشده باشند، آنها را مدتی به حال سکون نگه دارید. حجم دو فاز را یادداشت نمایید.

سوالات:

(۱) با توجه به حجم مواد تقطیر شده و فشارهای جزئی آب و ماده آلی، وزن مولکولی ماده آلی را بدست آورید.

(۲) چرا مخلوط آب - تولوئن دارای نقطه جوش کمتری از آب و تولوئن می‌باشد؟

(۳) انحراف از قانون راولت را برای سیستم آب - تولوئن با رسم دیاگرام توصیف کنید. علت انحراف را نیز بیان نمایید.

(۴) درصد اختلاف نسبی جرم مولکولی تجربی و تئوری را به دست آورده و روی عوامل خطا بحث کنید.

(۵) علاوه بر این روش، چه روش‌های دیگری برای تعیین وزن مولکولی مواد بسراغ دارید؟

(۶) اگر فشار بارومتر در طول آزمایش 0.5 torr تغییر کند، چه تأثیری در وزن مولکولی ماده خواهد داشت؟ این مسئله را با محاسبه نشان دهید.

آزمایش ۵

اندازه‌گیری وزن مولکولی و چگالی هوا

هدف: تعیین وزن مولکولی و چگالی هوا در دما و فشار معین.

تئوری:

قوانین بویل و گیلوساک درباره گازها به طور جداگانه بستگی حجم یک نمونه گاز را به فشار و دما توصیف می‌کند. بستگی حجم نمونه به این دو متغیر توسط سطح نمایش داده شده است که هر مقطعی با یک صفحه عمودی بر محور دما (T) یعنی مقطعی برای دما ثابت، منحنی هذلولی قانون بویل را نشان می‌دهد. هر مقطعی با یک صفحه عمود بر محور P یعنی مقطعی برای فشار ثابت، رابطه خطی T و V قانون گیلوساک را نشان می‌دهد.

$$V = f(P, T)$$

در این رابطه $f(P, T)$ معرف تابعی است از متغیرهای P و T . این تناسب متناظر با تساوی می‌باشد بعنوان یک حالت خاص می‌بایست تناسب‌های بویل و گیلوساک را بدست دهد. بر این اساس می‌نویسیم:

$$V \propto \frac{T}{P} \quad \text{و برای یک نمونه گاز که حجم آن در یک دما و فشار مشخص می‌شود تساوی زیر را می‌توان}$$

نوشت:

$$V = \alpha \frac{T}{P} \quad \text{مقدار ثابت}$$

معادله بالا را به علت سهولت کاربرد واحد مول در محاسبات، می‌توان چنین نوشت که بستگی حجم را به مقدار گاز که بر حسب تعداد مول (n) اندازه‌گیری می‌شود شامل شود.

فرضیه آووگادرو می‌گوید: n حجم‌های مساوی از گازها در شرایط یکسان فشار و دما شامل تعداد مولکول‌های مساوی هستند. این فرضیه می‌رساند که یک مول از یک گاز در شرایط معینی از دما و فشار همان حجمی را اشغال می‌کند که یک مول از هر گاز دیگر. R به عنوان ضریب تناسب وارد معادله شده و تناسب را به تساوی تبدیل می‌کند:

$$V = Rn \frac{T}{P} \rightarrow PV = nRT \quad (1)$$

R مقدار ثابتی دارد که در مورد تمام گازهایی که به طور ایده‌آل رفتار می‌کنند به کار می‌رود. از این نتیجه که در شرایط صفر درجه سانتی‌گراد و یک اتمسفر فشار، مشهور به فشار و دمای متعارفی، یک مول از یک گاز کامل، ۴/۲۲ لیتر حجم دارد، می‌توان مقدار عددی را برای ثابت گازها بدست آورد. با جایگزین کردن این داده‌ها در معادله بالا چنین نتیجه می‌شود:

$$R = \frac{(1 \text{ atm})(24.4 \text{ lit})}{(1 \text{ mol})(273 \text{ K})} = 0.082056 \text{ atm.lit.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

از رابطه (1) و مقدار اندازه‌گیری شده چگالی نمونه در یک دما و فشار معین، جرم یک مول از یک گاز را می‌توان محاسبه کرد. تعداد مولهای n به صورت m/M که در آن m جرم نمونه و M جرم مولی است،

بیان میشود. چگالی ρ را می‌توان به صورت $\rho = \frac{m}{V}$ نوشت. از رابطه $VP = nRT$ ابتدا به

$$PV = \left(\frac{m}{M}\right) RT$$

و آنگاه به رابطه زیر دست خواهیم یافت:

$$PM = \left(\frac{m}{V}\right) RT \rightarrow M = \rho RT/P$$

$$M = \left(\frac{m}{v}\right) \frac{RT}{P}$$

بدین ترتیب چگالی آن نیز از رابطه مقابل محاسبه می‌شود:

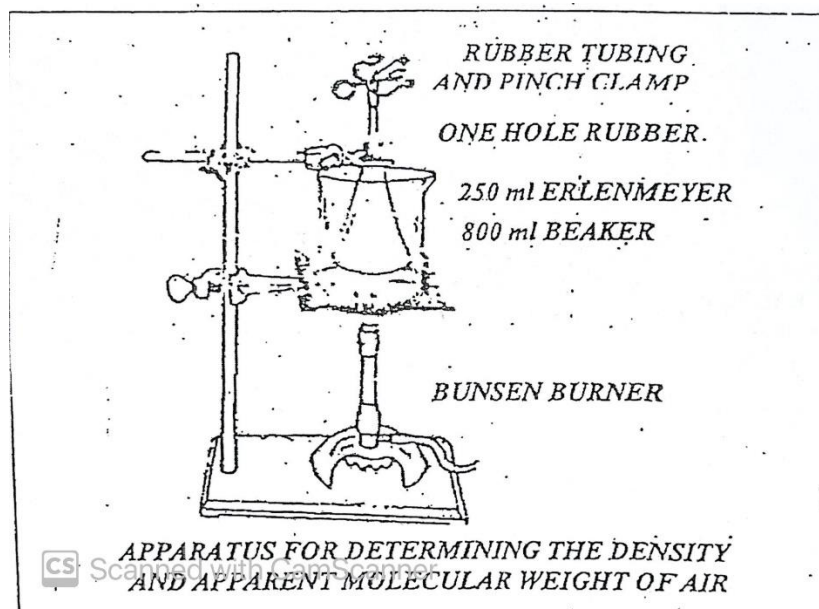
$$\rho = \frac{m}{V}$$

وسایل مورد نیاز:

۱. ارلن و محتویات 1 عدد
۲. حمام آب 1 عدد
۳. گیره دوتایی و پایه 1 عدد
۴. استوانه مدرج 250 ml 1 عدد
۵. دماسنج 1 عدد
۶. شیلنگ و گیره 1 عدد
۷. کاغذ حوله‌ای 2 عدد

روش کار:

وسایل آزمایش را مطابق شکل زیر سوار کنید:



بعد از سوار کردن دستگاه کارهای زیر را انجام دهید:

درپوش شیشه‌ای برای ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری انتخاب کنید. از میان این درپوش لوله شیشه‌ای عبور دهید بطوریکه ته لوله شیشه‌ای با ته درپوش پلاستیکی همسطح باشد. به قسمت بالایی و انتهایی لوله شیشه‌ای شیلنگ پلاستیکی وصل کنید و به قسمت انتهایی شیلنگ گیره‌ای وصل کنید ولی آن را محکم نکنید تا هوا به آسانی بتواند در دماهای بالا از ارلن مایر خارج شود.

مجموعه وسایل آزمایش که شامل ارلن مایر، درپوش، لوله شیشه‌ای، شیلنگ و گیره است را در دمای اتاق وزن کنید (با دقت 0.1 mg). دمای اتاق را با دقت 0.1°C اندازه‌گیری و یادداشت کنید. ارلن مایر و قطعات مربوطه را داخل حمام آب قرار دهید. حمام را تا بالاترین نقطه از آب پر کنید. سپس آن را روشن کرده تا آب بجوشد و بگذارید عمل جوشیدن به مدت ۱۰ دقیقه به شدت ادامه یابد. دما را با دقت 0.1°C یادداشت کنید. در حالیکه آب هنوز در حال جوشیدن است شیلنگ پلاستیکی را چند تا کنید و به وسیله گیره آن را محکم ببندید. سیستم بسته را سریع از داخل آب جوش خارج نموده و بر روی کاغذ حوله‌ای قرار دهید. به وسیله کاغذ حوله‌ای دیگر جدار خارجی ارلن مایر را خشک کنید. پس از خشک کردن، سیستم بسته را وزن کنید.

درپوش ارلن مایر را بردارید و آن را به وسیله آب پر کنید. درپوش آن را بگذارید. سپس آب داخل ارلن مایر را به داخل استوانه مدرج خالی کنید و حجم ارلن مایر را با دقت 0.1 mg اندازه‌گیری کنید.

سوالات:

۱. با استفاده از اطلاعات بدست آمده از آزمایش، وزن مخصوص هوا را بدست آورید.
۲. با استفاده از اطلاعات بدست آمده از آزمایش، وزن مولکولی هوا را بدست آورید.
۳. وزن مولکولی و وزن مخصوص بدست آمده از آزمایش را با وزن مولکولی و وزن مخصوص هوا در حالت تئوری با یکدیگر مقایسه کنید.
۴. رابطه زیر را با استفاده از رابطه ایده‌آل برای گازها ($PV = nRT$) بدست آورید.

$$m_1 T_1 = m_2 T_2$$

m_1 و m_2 جرم هوا در دماهای T_1 و T_2 است.

آزمایش ۶

آنتالپی استاندارد ذوب

هدف: تعیین آنتالپی استاندارد ذوب نفتالین در حضور حلال‌های مختلف

تئوری:

آنتالپی ذوب همواره از آنتالپی تبخیر کمتر است چون در حالت ذوب، ذرات از حالت بلور جامد به حالت مایع می‌رسند که حالت مایع نسبت به حالت جامد خیلی بی‌نظم نیست و مستلزم صرف انرژی زیادی نمی‌باشد. ولی در تبخیر، یک مایع از حالت نسبتاً منظم به حالت نامنظم گازی تبدیل می‌شود و این مستلزم صرف انرژی بیشتری است.

دمایی که در فشار خاصی فازهای مایع و جامد در تعادل قرار می‌گیرند دمای ذوب نامیده می‌شود. چون ماده در همان دمایی که ذوب می‌شود منجمد می‌گردد دمای ذوب ماده با دمای انجماد آن یکسان است. دمای انجماد در فشار ۱ اتمسفر را نقطه انجماد نرمال (T_f) می‌نامند. نقطه انجماد در فشار یک بار را نقطه انجماد استاندارد گویند. عموماً تفاوت نقاط ذوب استاندارد و نرمال جزئی است و نقطه انجماد نرمال به نقطه ذوب نرمال هم معروف است.

در این آزمایش برای تعیین آنتالپی ذوب از آنتالپی انجماد استفاده می‌شود. آنتالپی استاندارد ذوب مقداری ثابت است و به نوع حلال بستگی ندارد ولی نقطه ذوب به نوع حلال وابسته است. با اضافه کردن حلال، چون فشار بخار کاهش می‌یابد از نقطه ذوب هم کاسته می‌شود. با افزایش کسر مولی حلال، دمای ذوب بیشتر کاهش می‌یابد تا به نقطه اتکتیک برسد.

بنزن بیشتر از تولوئن نقطه ذوب را کاهش می‌دهد چون حلال غیر قطبی حل‌شونده غیر قطبی را بیشتر در خود حل می‌کند و برهمکنش‌های آنها بیشتر شبیه یکدیگر می‌باشد.

مرحله ۲:

به یک لوله آزمایش ۵/۲ میلی‌لیتر بنزن و به لوله دیگر ۵/۲ میلی‌لیتر تولوئن اضافه کنید. مطابق مرحله قبل، درب لوله‌های آزمایش را ببندید. لوله‌های آزمایش حاوی نفتالین را در حمام آب حرارت دهید تا نفتالین حل شود و محلول داخل لوله آزمایش کاملاً شفاف گردد. در این زمان، لوله‌ها را از حمام بیرون آورده در هوا نگهدارید تا دمای آن کاهش یابد و تشکیل بلور دهد. همان مقدار ماده جامدی را که در بار اول تشکیل شده بود را مشاهده کردید، دمای انجماد را یادداشت کنید.

مرحله ۳:

آزمایش را ۶ بار و هر بار با اضافه کردن ۱ میلی‌لیتر بنزن به لوله آزمایش حاوی بنزن و ۱ میلی‌لیتر تولوئن به لوله آزمایش حاوی تولوئن و یادداشت کردن دمای انجماد تکرار کنید.

سوالات:

۱. معادله (Helmholtz -Gibbs) را برای یک ماده حل شده بدست آورید.
راهنمایی: برای بدست آوردن معادله مذکور از معادله پتانسیل شیمیایی (انرژی آزاد) یک ماده خالص در یک محلول استفاده کنید.

$$\frac{\ln \partial x_2}{\partial T} = \frac{\Delta H_{fus}}{RT^2}$$

x_2 مول جزئی حل شده، ΔH_{fus} آنتالپی ذوب ماده حل شده است.

۲. با استفاده از چگالی تولوئن (0.867 gr/cm^3) و چگالی بنزن (0.878 gr/cm^3) و با کمک معادله فوق، مول جزئی نفتالین را در هر یک از اندازه‌گیری‌ها پیدا کنید.
۳. بر روی یک منحنی، تغییرات دما بر حسب مول جزئی را برای هر دو محلول رسم کنید.
۴. منحنی رسم شده را با منحنی حالت ایده‌آل مقایسه نمایید.

در مورد انحراف از حالت ایده‌آل بحث کنید و مقدار ΔH_{fus} مشاهده شده و ΔH_{fus} در حالت ایده‌آل را با یکدیگر مقایسه نمایید.

آزمایش 7

گرمای نهان میعان

هدف: اندازه گیری گرمای نهان میعان (q_D) بخار آب.

تئوری:

در این آزمایش، در یک گرماسنج، بخار آبی به جرم m_2 در دمای $100^\circ C$ در مجاورت آبی به جرم m_1 و دمای θ_1 قرار می گیرند. در طی آزمایش، گرمای نهان میعان بخار آب را از دمای تعادل θ_M بدست می آوریم. گرمای جذب شده برای رساندن آب $100^\circ C$ به بخار $100^\circ C$ را گرمای نهان تبخیر گویند.

اگر بخار آبی به جرم m_2 و دمای $100^\circ C$ را در مجاورت آبی به جرم m_1 و دمای θ_1 قرار دهیم، دمای آب به θ_M افزایش می یابد. مقدار گرمایی که آب سرد به خود می گیرد برابر است با:

$$Q = C_w \cdot m_1 \cdot (\theta_M - \theta_1) \quad (1)$$

C_w : گرمای ویژه آب.

مقدار گرمای Q ، ترکیبی از گرمای Q_w پس داده شده توسط آب جوش، هنگامیکه از $100^\circ C$ به دمای θ_M می رسد و گرمای آزاد شده هنگام میعان بخار آب یعنی تغییر حالت ماده از بخار $100^\circ C$ به آب $100^\circ C$ است. کمیت آخری، هنگامیکه به جرمی معادل واحد مربوط می شود، گرمای نهان میعان q_D خوانده می شود.

$$Q = Q_w + Q_D \quad , \quad q_D = \frac{Q_D}{m_2} \quad (2)$$

و نیز:

$$Q_w = C_w \cdot m_2 \cdot (100 - \theta_M) \quad (4)$$

نتیجه می شود که:

$$C_w \cdot m_1 \cdot (\theta_M - \theta_1) = C_w \cdot m_2 \cdot (100 - \theta_M) + q_D \cdot m_2$$

و یا:

$$q_D = \frac{m_1}{m_2} \cdot C_w \cdot (\theta_M - \theta_1) - C_w \cdot (100 - \theta_M) \quad (4)$$

گرمای نهان میعان بخار آب برابر با گرمای نهان تبخیر آب است.

تذکر:

می بایست به یاد داشت که ظرف گرماسنج نیز گرم می شود. بنابراین مقدار معینی می توان به عنوان هم ارز جرمی گرماسنج در نظر گرفت (در این آزمایش، آب معادل گرماسنج $m_w = 0.023$ در نظر بگیرید).

بنابراین معادله (4) به شکل زیر تصحیح می گردد:

$$q_D = \frac{m_1 + m_w}{m_2} \cdot C_w \cdot (\theta_M - \theta_1) - C_w \cdot (100 - \theta_M)$$

وسایل مورد نیاز:

- | | | |
|-------|----------------------|-----|
| 1 عدد | هیتز مایل | - 1 |
| 1 عدد | کالریمتر | - 2 |
| 1 عدد | ترمومتر | - 3 |
| 1 عدد | تله بخار | - 4 |
| 1 عدد | بالن تک دهانه ته گرد | - 5 |
| 1 عدد | لوله رابط | - 6 |
| 1 عدد | گیره و پایه | - 7 |
| 1 عدد | جک (بالابر) | - 8 |

روش کار:

ابتدا کالریمتر خشک و خالی را وزن کنید. سپس ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر داخل کالریمتر بریزید. با ترمومتر دمای اولیه آب (θ_1) را بخوانید و یادداشت کنید. سپس کالریمتر را به همراه آب وزن کنید.

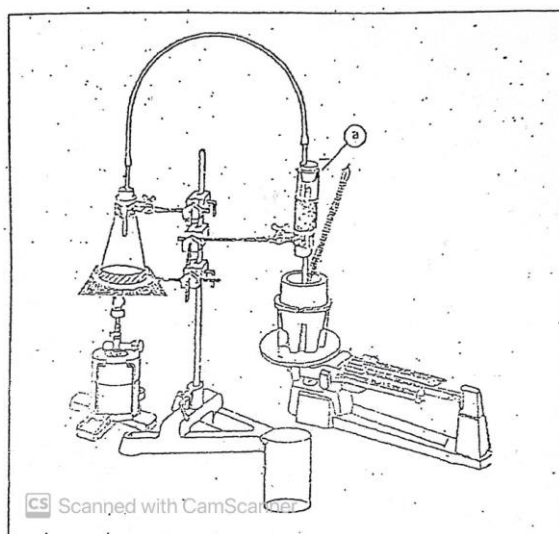
از طرفی $\frac{2}{3}$ بالن تک دهانه را با آب مقطر پر کنید و درون هیتری که روی بالابر قرار دارد، بگذارید. دهانه بالن را با گیره محکم کنید. دستگاه را به درستی برای محاسبه Q_D سوار کنید. بالن را حرارت دهید تا آب درون بالن به دمای $100^\circ C$ برسد و این آب به بخار $100^\circ C$ تبدیل شده، از بالن بالا رود و وارد لوله‌ای که به بالن وصل شده است (تله بخار) گردد.

همچنین بخار آب $100^\circ C$ در اثر برخورد به جداره لوله، به آب $100^\circ C$ مبدل می‌شود. این تبادل بین بخار $100^\circ C$ و آب $100^\circ C$ همچنان ادامه دارد.

به محض حضور بخار دود مانند از انتهای لوله تله بخار، کالریمتر را به همراه دماسنج در زیر لوله قرار دهید به طوری که ته لوله، کاملاً داخل آب درون کالریمتر قرار گیرد. بالابر را در زیر کالریمتر بگذارید. منتظر بمانید تا دمای آب درون کالریمتر به $60^\circ C$ برسد. در این هنگام کالریمتر را از زیر تله بخار بیرون آورده وزن کنید.

$$m_2 = (\text{وزن کالریمتر} + 150\text{cc آب}) - (\text{وزن کالریمتر} + \text{بخار آب})$$

$$m_1 = (\text{وزن کالریمتر}) - (\text{وزن کالریمتر} + 150\text{cc آب})$$



(شکل ۱: دستگاه آزمایش تعیین گرمای نهان میعان آب)

آزمایش 8

اندازه گیری ویسکوزیته مایعات

هدف: اندازه گیری ویسکوزیته مایعات به روش سقوط گلوله در درجه حرارت‌های مختلف..

تئوری: بعضی از سیالات آسانتر از سیالات دیگر جاری می‌شوند. خاصیتی که سختی جاری شدن یک سیال را مشخص می‌کند ویسکوزیته آن است که با η (اتا) نشان داده می‌شود. بدین نکته پی می‌بریم که سرعت جریان یک سیال از داخل یک لوله با ویسکوزیته آن نسبت معکوس دارد. به منظور دسترسی به تعریف دقیقی از η ، سیالی را در نظر بگیرید که بین دو صفحه موازی مسطح در حرکت است. آزمایش نشان می‌دهد که سرعت سیال در وسط صفحه ماکزیمم است و در سطح هر صفحه به صفر می‌رسد. شرط جریان صفر در مرز بین یک سطح جامد و یک سیال واقعیت تجربی است و به شرط (نسزیدن) مرسوم است. لایه‌های افقی مجاور هم در سیال با سرعتها متفاوتی حرکت می‌کنند و روی یکدیگر می‌غلطند. در هنگام عبور لایه‌ها از روی یکدیگر، هر کدام یک نیروی مقاومت اصطکاکی به یکدیگر وارد می‌کنند که این اصطکاک داخلی منشأ ویسکوزیته است. یک سطح فرضی را که با مساحت A بین دو صفحه و به موازات صفحات قرار دارد در نظر بگیرید (خواه سیال ساکن باشد یا متحرک). سیال یک طرف این سطح، نیرویی به اندازه PA و در جهت محور x به سیال دیگر وارد می‌سازد که P فشار موضعی در سیال است. با وجود این به خاطر تغییر در سرعت جریان سیال با تغییر x ، سیال یک طرف سطح یک نیروی اصطکاکی در جهت y به سیال دیگر وارد می‌سازد. فرض کنید F_y نیروی اصطکاک وارد شده به وسیله سیال با سرعت کمتر به یک طرف سطح به مایع سریعتر وارد سازد. آزمایشهای انجام شده در جریان سیال نشان می‌دهند که F_y متناسب با مساحت سطح تماس و گرادیان $\frac{dv_y}{dx}$ سرعت جریان است. ثابت تناسب ویسکوزیته نام دارد.

$$F_y = -\eta A \frac{dv_y}{dx}$$

علامت منفی گویای آن است که نیروی ویسکوز بر سیال تندرو در خلاف جهت حرکت آن است. این معادله معروف به قانون ویسکوزیته نیوتن است. بسیاری از گازها و مایعات از این قانون تبعیت می‌کنند، به شرط آنکه سرعت جریان سیال بسیار زیاد نباشد (یعنی جریان آرام، چنانچه سرعت زیاد باشد معادله برقرار نخواهد بود و جریان آشفته خواهد بود. هر دو جریان آشفته و آرام از نوع جریان ویسکوز هستند).

واحد η :

بر اساس معادله بالا واحد η در سیستم SI عبارت است از : $Pa \cdot s = kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-1}$ چون

$$N1 = kg1 \cdot m \cdot s^{-2}$$

واحد η در سیستم C.g.s عبارت است از : $dyn \cdot s \cdot cm^{-2} = g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1}$ و

$dyn1 \cdot s \cdot cm^{-2}$ یک پواز (Poise) نامیده میشود و با P نشان داده میشود. چون $dyn1 = 10^{-5} N$

است خواهیم داشت:

$$P1 = dyn1 \cdot s \cdot cm^{-2} = 0.N1 \cdot s \cdot m^{-2}$$

اندازه گیری ویسکوزیته:

یکی از روشهای تعیین η یک مایع، اندازه گیری زمان سقوط یک جسم جامد کروی داخل یک مایع است. لایه در تماس با گلوله با آن حرکت می کند (شرط بدون سریدن) و یک گرادیان سرعت در مایع اطراف گلوله ایجاد می شود. این گرادیان یک نیروی ویسکوز F_{fr} که در مقابل گلوله مقاومت می کند به وجود می آورد. این نیروی ویسکوز با سرعت بدنه متحرک (v) متناسب است که f ثابت موسوم به ضریب اصطکاک است. در این روش گلوله ای با جرم و قطر مشخص را از داخل محلول مورد نظر عبور داده ، زمان را اندازه می گیریم و از رابطه زیر ویسکوزیته را تعیین می کنیم:

$$\eta = \frac{2r^2 g}{h9} (\rho - \rho') t$$

فاصله ای که گلوله طی می کند = h

شعاع گلوله = r

شتاب ثقل = g

ویسکوزیته = η

وزن مخصوص گلوله = ρ

وزن مخصوص مایع = ρ'

زمان عبور گلوله = t

برای یک گلوله که دارای شعاع معین است، مقدار $\frac{2r^2 g}{h9}$ مقداری ثابت است که با K نشان داده می شود:

$$\eta = K(\rho - \rho')t$$

ویسکوزیته مایعات با درجه حرارت تغییر می کند و تغییر آن به صورت تابع زیر می باشد:

$$\eta = Ae^{E/RT}$$

انرژی لازم جهت جریان یافتن یک مول مایع $E =$

درجه حرارت بر حسب کلوین $T =$

ثابت گازها $R =$

مقدار ثابت $A =$

وسایل مورد نیاز:

- | | |
|---------------|-------|
| ۱. ویسکومتر | 1 عدد |
| ۲. ترموستات | 1 عدد |
| ۳. پیکنومتر | 1 عدد |
| ۴. کرومومتر | 1 عدد |
| ۵. گلوله فلزی | 1 عدد |
| ۶. پی پت | 1 عدد |
| ۷. بشر کوچک | 1 عدد |

مواد مورد نیاز:

1) گلیسرول یا اتیلن گلیکول

روش کار: لوله ویسکومتر را که کاملاً تمیز شده است با گلیسرول پر کنید. ترموستات (حمام آب) را در درجه حرارت معین تنظیم کنید. سپس آب تنظیم شده در یک درجه حرارت را به داخل حمام آب مربوط به ویسکومتر با روشن کردن (Calculator Pump) بچرخانید. پس از برقراری تبادل حرارتی، گلوله فلزی را به داخل ویسکومتر رها کنید. لحظه ای که گلوله از نشانه بالا عبور می کند را با راه انداختن کرومومتر مشخص کنید. پس از پیمودن مسیر و در لحظه ای که از نشانه پائین عبور می کند کرومومتر را متوقف نمایید. فاصله زمانی عبور گلوله از دو خط را از روی کرومومتر بخوانید و آن را یادداشت کنید.

آزمایش را در درجه حرارت‌های محیط آزمایشگاه، 25، 35، 45 درجه سانتی‌گراد انجام دهید. وزن مخصوص گلیسرول را به وسیله پیکنومتر در درجه حرارت‌های مختلف اندازه‌گیری کنید. اندازه‌گیری ویسکوزیته و وزن مخصوص را از درجه حرارت پائین شروع کنید و تدریجاً درجه حرارت را افزایش دهید.

نتایج آزمایش را در جدول زیر تنظیم کنید:

<u>Serial.No</u>	(time (t	(Temp (T	(ρ)Density
1			
2			
3			
4			

سوالات:

۱. ویسکوزیته مایع را در درجه حرارت‌های مختلف آزمایش شده بدست آورید.
۲. منحنی تغییرات ویسکوزیته بر حسب درجه حرارت رسم کنید و مقدار E را بدست آورید.
۳. طریقه‌های مختلف اندازه‌گیری ویسکوزیته را مشخص کنید.
۴. ویسکوزیته محلول‌های رقیق را چگونه می‌توان اندازه‌گیری کرد؟

آزمایش 9

بررسی بعضی از خواص فیزیکی محلول‌ها

هدف: تعیین ویسکوزیته نسبی محلول‌های نمک طعام با غلظت‌های مختلف

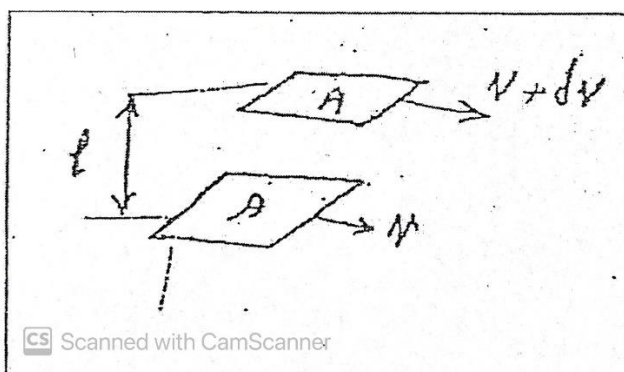
تئوری:

مایعات، هنگام جاری شدن در یک لوله از قشرهای بی‌نهایت زیادی تشکیل یافته‌اند که در داخل هم لیز می‌خورند. قشرهای در تماس با لوله با سرعت صفر و بتدریج قشرهای مرکزی سرعت بیشتری دارند. این لایه‌های مختلف بر روی یکدیگر اصطکاک وارد می‌کنند که به این نیروی اصطکاک، ویسکوزیته گویند.

ویسکوزیته یک ماده را با η نمایش می‌دهند. واحد ویسکوزیته (پواز) است. جهت تعیین ویسکوزیته، ظرفی

را در نظر گرفته و صفحه‌ای از سیال به ابعاد $A \text{ cm}^2$ در عمق 1 cm آن را مد نظر قرار می‌دهیم. اگر ابعاد ظرف نسبت به A بزرگ باشد و برای اینکه صفحه A با سرعت 1 cm/sec حرکت کند، نیروی برابر یک دین لازم باشد، ویسکوزیته چنین سیالی برابر یک پواز است. اگر نیروی لازم 10 دین باشد، ویسکوزیته 10 پواز خواهد بود.

$$1 \text{ پواز} = 1 \frac{\text{ثانیه} \times \text{دین}}{\text{سانتی‌متر مربع}} = \frac{\text{gr 1}}{\text{Cm. Sec}}$$



سرعت لایه بالایی به اندازه dv از سرعت لایه پایینی که به فاصله L از آن قرار دارد، بیشتر است. نیروی لازم برای به حرکت درآوردن این لایه با سرعت مزبور برابر است با:

$$F \propto \frac{Av}{L} \Rightarrow F = \eta \frac{Av}{L} \quad (1)$$

که در این رابطه، ثابت تناسب همان η است.

واحد ویسکوزیته:

مقدار η برای یک سیال را ویسکوزیته مطلق (Absolute Viscosity) می‌نامند. واحد اصلی ویسکوزیته مطلق، پواز ($gr/Cm.Sec$) است. لیکن چون واحد پواز بزرگ است، از واحد سانتی‌پواز (cP) که معادل 0.01 است، استفاده می‌گردد. واحد ویسکوزیته در سیستم SI، پاسکال ثانیه ($Pa.Sec$) است.

$$P1 = 10^{-1} Pa.Sec$$

ویسکوزیته نسبی (Relative Viscosity):

نسبت ویسکوزیته دو جسم را ویسکوزیته نسبی گویند و آن را با η/η_0 نشان می‌دهند. برای مایعات معمولاً آب را به عنوان مرجع انتخاب نموده و ویسکوزیته نسبی به شکل زیر تعریف می‌گردد:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{20^\circ C \text{ ویسکوزیته مطلق محلول در } 20^\circ C}{20^\circ C \text{ ویسکوزیته مطلق آب در } 20^\circ C}$$

ویسکوزیته سینماتیک (Kinematic Viscosity):

علامت آن η/ρ است. نسبت ویسکوزیته مطلق محلول در $20^\circ C$ به دانسیته محلول می‌باشد و واحد آن سانتی استوکس (Centi Stokes) CS است.

سیالیت (Fluidity):

با علامت ϕ نشان داده می‌شود. سیالیت، عکس ویسکوزیته مطلق در $20^\circ C$ است و واحد آن CS^{-1} و یا $Poise^{-1}$ می‌باشد.

بر طبق آنچه بیان گردید، ویسکوزیته مطلق با واحد سانتی‌پواز CP از حاصلضرب ویسکوزیته سینماتیک بر حسب سانتی استوکس در دانسیته نسبی بدست می‌آید:

$$CP = CS \times D_4^{20} \quad (2)$$

اندازه‌گیری ویسکوزیته:

یکی از روش‌های اندازه‌گیری ویسکوزیته، استفاده از عبور مایع از یک لوله می‌باشد. به عبارت دیگر در

این روش حجم معینی (V) مایع از میان یک لوله موئین عمودی در زمان t و دمایی معین جاری می‌گردد. عبور این حجم در زمان t توسط قانون پواز ارائه می‌گردد:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2)}{\eta L 8} \quad (3)$$

در این فرمول $\frac{dV}{dt}$ سرعت عبور مایع از لوله استوانه‌ای به شعاع r و طول L است.

اختلاف فشار $(P_1 - P_2)$ بین دو انتهای این لوله می‌باشد. از آنجائیکه $(P_1 - P_2)$ متناسب با دانسیته ρ است می‌توان برای حجم معینی از مایع نشان داد که:

$$\frac{\eta}{\rho} = B \cdot t \quad (4)$$

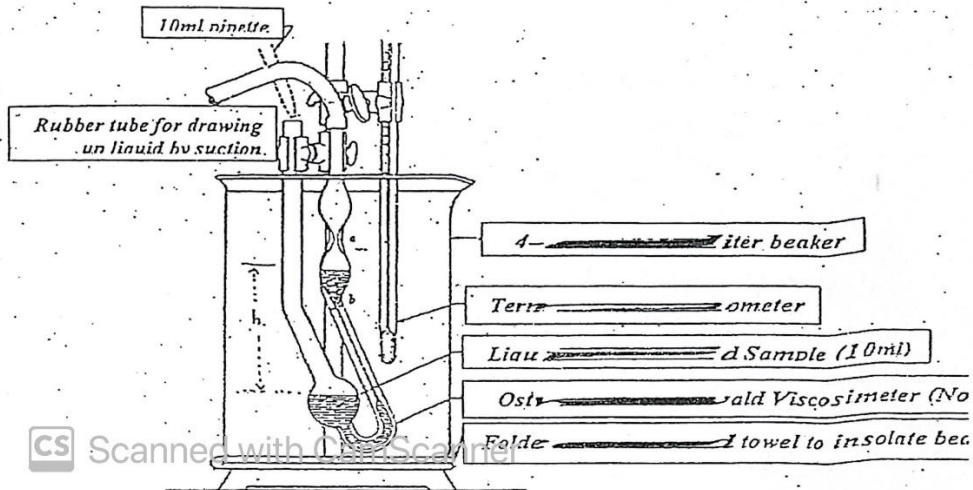
در این فرمول، t زمان عبور سطح بالایی مایع از نشانه a تا b در شکل می‌باشد. B ثابت ویسکوزیتر است که می‌بایست به وسیله مایعی با ویسکوزیته معلوم مانند آب آن را تعیین نمود. فرمول دقیق‌تر به صورت زیر است:

$$\frac{\eta}{\rho} = Bt - \frac{V}{\pi L t 8} \quad (5)$$

در این فرمول V حجم حباب بین a و b ، L طول a - b می‌باشد.

فرمول پواز را بر حسب حجم و زمان انتگرال‌گیری کرده و η را حساب نمائیم، به رابطه زیر می‌رسیم:

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{V L 8} \quad (6)$$



در این فرمول:

η : ویسکوزیته بر حسب پواز یا دین بر سانتی‌متر

P : فشار راندن مایع در داخل لوله بر حسب دین بر سانتی‌متر مربع

r : شعاع لوله بر حسب سانتی‌متر

t : زمان جاری شدن مایع

L : طول لوله بر حسب سانتی‌متر

V : حجم مایع بر حسب سانتی‌متر مکعب

فشار راندن مایع $P = P_1 - P_2$ همان نیروی جاذبه زمین باشد

$$P = h\rho g$$

که در آن h ارتفاع مایع، ρ چگالی مایع و g شتاب ثقل زمین است.

از ترکیب روابط به نتیجه زیر می‌رسیم:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\left(\frac{\pi r^4 gh}{VL8}\right) \rho_1 t_1}{\left(\frac{\pi r^4 gh}{VL8}\right) \rho_2 t_2} \Rightarrow \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (7)$$

در این رابطه می‌توان ویسکوزیته مایعی را با دانستن ویسکوزیته مایع دیگر تعیین کرد. در حقیقت فرمول (7) نتیجه‌ای از فرمول (4) می‌باشد.

جهت کالیبره کردن ویسکوزیتر و تعیین B ، یعنی ثابت آن از آب استفاده می‌گردد. دو فرمول تجربی برای اندازه‌گیری ویسکوزیته آب ارائه شده است. R.L. Cottingham و rdyR.C. Ha فرمول زیر را برای ویسکوزیته آب در دمای بین $0 - 20^{\circ}C$ بر حسب پواز ارائه کردند. بدیهی است که جهت تبدیل مقدار حاصله به سانتی‌پواز، می‌بایست مقدار η_T حاصله را در ۱۰۰ ضرب کرد.

$$0 - 20^{\circ}C: \log \eta_T = \frac{1301}{998.333 + 8.1855(T - 20) + (T - 20)^2} - 3.30231 \quad (8)$$

در فرمول فوق میزان ویسکوزیته آب بر حسب سانتی‌پواز در $20^{\circ}C$ CP 1.002 را بدست می‌آید. T در فرمول بالا بر حسب درجه سانتی‌گراد می‌باشد. به کمک این فرمول و میزان CP 1.002، از فرمول زیر که توسط J. F. Swindells ارائه گردیده است می‌توان میزان ویسکوزیته آب را در دماهای بین صفر تا $100^{\circ}C$ بدست آورد.

مقدار دقیق ویسکوزیته آب در C برابر، $20^{\circ}C$ $0.0003 mN.S.m^{-2}(cP) \pm 1.0019$ می‌باشد.

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{20}} = \frac{1.3272(20 - T) - 0.001053(T - 20)^2}{T + 105} \quad (9)$$

فرمول دیگری که برای محدوده ۱۵ تا $60^{\circ}C$ مقادیر دقیق‌تری را بدست می‌دهد، معادله Agoe می‌باشد:

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{20}} = \frac{1.2348(20 - T) - 0.001467(T - 20)^2}{T + 96} \quad (10)$$

انیشتین رابطه زیر را در دمای ثابت بین ویسکوزیته حلال و محلول برقرار ساخت:

$$\frac{\eta_{\text{محلول}}}{\eta_{\text{حلال}}} = 1 + 2.5\Phi \quad (11)$$

$$\Phi = \frac{\text{حجم ماده حل شده}}{\text{حجم کل مخلوط}} \quad (12)$$

Φ کسر حجمی ماده حل شده در محلول می باشد. Φ از روی ویسکوزیته نسبی قابل حصول است. تعیین Φ ، حجم کل ماده حل شده در محلول را تعیین می نماید. حجم یک مولکول برابر حجم کل ما تقسیم بر تعداد مولکول هایش می باشد.

وسایل مورد نیاز:

- | | |
|-------|----------------------|
| 1 عدد | 1 - کرومتر |
| 1 عدد | 2 - پیکنومتر |
| 1 عدد | 3 - ترمومتر |
| 1 عدد | 4 - ویسکومتر استوالد |
| 1 عدد | 5 - بشر بزرگ |
| 1 عدد | 6 - گیره و پایه |
| 4 عدد | 7 - بالن ژوژه ۱۰۰ ml |
| 1 عدد | 8 - سشوار |

مواد مورد نیاز:

(۱) نمک طعام

روش کار:

- ۱۰۰ cc محلول های ۱٪، ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ نمک طعام تهیه کنید.
- ویسکوزیته این محلول ها را با استفاده از ویسکومتر استوالد به طریق زیر تعیین کنید:
- 10 میلی لیتر از محلول های فوق را داخل ویسکومتر ریخته و با دهان محلول را بمکید و رها کنید.
 - زمانی که محلول از دو خط نشانه ویسکومتر عبور کرده را اندازه گیری نمائید.
- از آنجایی که طول مسیر (شعاع حباب) مشخص نیست، ویسکوزیته مطلق را نمی توان محاسبه کرد. باید ویسکوزیته نسبی، یعنی ویسکوزیته هر کدام از محلول ها را نسبت به ویسکوزیته آب مقطر تعیین کنید.

تعیین ویسکوزیته آب مقطر:

به وسیله ترمومتر، دمای آب داخل بشر (T) را بخوانید و در رابطه‌ی مطلق η آب قرار داده، ویسکوزیته مطلق آب مقطر را تعیین کنید.

تعیین دانسیته آب مقطر و محلول‌های نمک طعام:

پیکنومتر را با سشوار خشک کرده، وزن کنید سپس آن را با آب مقطر و هر کدام از محلول‌های نمک طعام تهیه شده پر کرده، وزن کنید. از تقسیم اختلاف وزن پیکنومتر پر و خالی بر حجم پیکنومتر، دانسیته آب مقطر و محلول‌های نمک طعام بدست می‌آید.

محاسبات:

1. محاسبه دانسیته آب مقطر و محلول‌های نمک طعام با غلظت‌های مختلف.

2. محاسبه η مطلق آب

3. محاسبه ویسکوزیته نسبی محلول‌های نمک طعام:

$$\frac{\eta_{\text{محلول}}}{\eta_{H_2O}} = \frac{\rho_1 \cdot t_1}{\rho_2 \cdot t_2}$$

4. محاسبه ویسکوزیته سینماتیک: (Kinematic Viscosity)

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

5. محاسبه سیالیت: (Fluidity)

$$Q = \frac{1}{\eta}$$

6. محاسبه ثابت ویسکومتر:

$$\frac{\eta}{\rho} = \beta \cdot t$$

7. محاسبه Φ از فرمول انیشتین:

$$\frac{\eta_{\text{محلول}}}{\eta_{\text{حلال}}} = 1 + 2.5\Phi$$

8. محاسبه حجم ماده حل شده از رابطه انیشتین.

9. محاسبه حجم NaCl فرضی از روی حجم سل واحد:

$$V = a^3$$

$$a = \text{طول سل}$$

آرایش ۱۰

اندازه‌گیری فشار بخار یک مایع خالص و تعیین آنتالپی مولی استاندارد تبخیر

هدف:

درک مفهوم فشار بخار و وابستگی آن به دما

نظری:

مولکول‌های سیال در دیدگاه میکروسکوپی دارای انرژی‌های متفاوتی هستند. بعضی از مولکول‌ها انرژی بیشتری از متوسط مولکولی دارند و بعضی دیگر انرژی کمتری خواهند داشت. نحوه توزیع انرژی در بین مولکول‌های سیال از قانون توزیع ماکسول-بولتسمن پیروی می‌کند. در یک مایع طبق این قانون عده کمی از مولکول‌ها وجود دارند که دارای انرژی نسبتاً زیادی هستند که در داخل مایع در حال حرکت هستند که جهت این حرکت‌ها به صورت اتفاقی است. اگر حرکت این مولکول‌ها به سمت مایع باشد به دلیل انرژی زیاد این مولکول‌ها از مایع خارج شده به فاز گازی شکل می‌روند. اگر در ظرف درب بسته‌ای مقداری مایع بریزیم در اثر گذشت زمان تعدادی مولکول‌های مایع وارد فاز گازی شده و تعادلی میان مولکول‌ها در فاز گازی و مایع به وجود می‌آید. در این شرایط تعداد مولکول‌های وارد شده به گاز و برگشت خورده از گاز به مایع یکسان است. مولکول‌های موجود در فاز گازی شکل فشاری به دیواره ظرف وارد می‌کند که به فشار بخار مایع موسوم است. فشار بخار یک مایع علاوه بر ماهیت جسم به دمای محیط نیز بستگی دارد. روش‌های مختلفی برای به دست آوردن فشار بخار مایع وجود دارد که در همه این روش‌ها وجود تعادل بین مایع و بخار فرضی اساسی است. یکی از این روش‌ها استفاده از حباب دوما است که در این جا مورد آزمایش قرار می‌گیرد.

مواد شیمیایی لازم	وسایل لازم
آب مقطر	بشر ۵۰۰ ml
یخ	استوانه مدرج ۱۰ ml
	ظرف مناسب برای قرار دادن بشر ۵۰۰ ml

شرح آزمایش:

استوانه مدرج ۱۰ ml را تا دو سوم از آب مقطر پر می‌کنیم دهانه آن را با انگشت ببندید و آن را به‌طور واژگون در داخل یک بشر ۵۰۰ ml که تا نصف از آب مقطر پر شده است قرار دهید به‌طوری که آب استوانه را بپوشاند. بشر را تا حدود ۸۰°C گرم کنید در حین گرم کردن آب داخل بشر را به هم بزنید بشر را به یک ظرف آب در دمای معمولی منتقل کنید (د صورت سرد بودن دمای محیط در روی میز کار قرار دهید) به ازای هر پنج درجه کاهش دما حجم استوانه مدرج را بخوانید. این عمل را تا دمای حدود ۳۰°C تکرار کنید و حجم‌های به‌دست آمده را با کم کردن ۰/۲ میلی‌لیتر به عنوان ضریب تصحیح که از انحنای واژگون ناشی می‌شود، یادداشت کنید. ظرف را در یخ قرار دهید تا دما سریعتر کاهش یافته و به حدود ۱۵°C برسد. حجم را دوباره بخوانید و تصحیح کنید. با استفاده از رابطه زیر تعداد مول‌های هوای عاری از بخار آب را در دو نمونه محاسبه کنید.

$$n = \frac{P_{\text{محیط}} V_{\text{هوای}}}{RT}$$

در این دما می‌توان از فشار بخار آب در مزور صرف‌نظر کرد در عین حال می‌توان از مراجع مختلف این مقدار را نیز به‌دست آورد. (در این آزمایش صرف‌نظر کنید) با معلوم بودن تعداد مول‌های هوای بدون بخار آب و حجم‌های اندازه‌گیری شده در فاصله دمای ۳۰ تا ۸۰ درجه سانتیگراد فشار جزئی هوا را با استفاده از رابطه زیر محاسبه کنید:

$$P_{\text{هوای}} V = n_{\text{هوای}} RT$$

سپس فشار بخار آب را از طریق معادله زیر به‌دست آورید.

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{محیط}} - P_{\text{هوای}}$$

نتایج را در جدولی مانند زیر تنظیم کنید.

ردیف	دما	حجم هوا بر حسب ml	$P_{\text{هوای}}(\text{atm})$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{Ln } P_{\text{H}_2\text{O}}$	$1/T (\text{K})$
۱						
۲						
۳						
۴						
۵						

محاسبات و پرسش‌ها

۱- نمودار $\ln P_{H_2O}$ را بر حسب $1/T$ (K) رسم کنید و از روی آن آنتالپی و آنتروپی مولی استاندارد

تبخیر را با استفاده از رابطه زیر محاسبه کنید.

$$\ln P = \frac{-\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

۲- فشار بخار آب را در دمای 65°C با استفاده از نمودار به دست آورید.

۳- نقطه جوش آب را با استفاده از نمودار به دست آورید.

۴- در مورد عوامل ایجادکننده خطا بحث و نتیجه‌گیری کنید.

آزمایش 11

کشش سطحی مایعات

هدف: آشنایی مقدماتی با پدیده کشش سطحی و روش‌های اندازه‌گیری آن.

تئوری:

نیروهای جاذبه مولکولی، در فشار بخار مایع و در نقطه جوش مایع تأثیر می‌گذارد. هر چه این نیروها بیشتر باشد فشار بخار مایع پایین‌تر و نقطه جوش مایع بالاتر خواهد بود. اثر دیگر این نیروها تحت عنوان کشش سطحی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. دو نوع نیروی جاذبه را در مایعات می‌توان مورد بررسی قرار داد، نیروهای بین مولکولی در خود مایع و دیگر نیروهای بین مایع و جامد مجاور یا ظرفی که در آن مایع قرار گرفته است. برحسب اینکه کدام بیشتر باشد، سطح مایع کاو و یا کوژ خواهد بود. اگر وابستگی‌های بین مایع و جداره ظرف بیشتر از وابستگی‌های بین مولکولی مایع با مولکول‌های خود باشد، سطح مایع مقعر و در صورت عکس سطح مایع محدب خواهد بود. به ترتیب، آب و شیشه برای حالت اول و جیوه و شیشه برای حالت دوم.

هر گاه مولکولی مانند A را در داخل مایع فرض کنیم نیروهای وارد به این مولکول از طرف مولکول‌های مجاور یکدیگر را خنثی نموده و در نتیجه نیروی وارده بر آن مساوی صفر است. اگر A خیلی نزدیک سطح مایع باشد این نیروها یکدیگر را خنثی نموده و در نتیجه مولکول با نیرویی به طرف پایین کشیده می‌شود. هر چه به سطح آزاد مایع نزدیک‌تر شویم مقدار نیروی کشش زیادتر می‌شود و در سطح آزاد مایع به ماکزیمم حد خود میل می‌نماید. در حقیقت در اثر این نیروها سطح آزاد مایع مانند الاستیکی که کشیده شده باشد در حال کشش می‌باشد. در حقیقت مولکولی که در درون مایع در نظر گرفته می‌شود، به وسیله قشری از مولکول‌های مایع احاطه می‌شود که این قشر از مولکول‌های مایع که روی قشر اول قرار می‌گیرند نسبت به مولکول مرکزی در مقام مقایسه با اولین قشر کمتر جهت‌یابی شده‌اند و نیروی کمتری به مولکول مرکزی وارد نمایند و باز برآیند صفر است.

هر چه از مولکول مرکزی دورتر می‌شویم جاذبه الکترواستاتیکی با مولکول مرکزی کمتر می‌شود این جاذبه تا فاصله‌ای نسبت به مولکول مرکزی وجود خواهد داشت (فاصله $R - R$ شعاع کره‌ای که مولکول‌های درون آن به مولکول مرکزی نیرو وارد می‌نمایند). خارج از این فاصله مولکول‌ها به مولکول مرکزی نیرو وارد نمی‌کنند. اگر کره موردنظر سطح مایع را قطع کند، دیگر برآیند نیروها صفر نبوده و نیروهای سمت پایین بیشتر از جهت سطحی است، مولکول به سمت پایین کشیده می‌شود. نیروی عمود بر سطح، زمانی که مولکول در سطح مایع قرار می‌گیرد به حداقل یعنی صفر میل می‌نماید و مولکول در لایه سطحی با نیروی بزرگی (بسته به نوع مایع) به سمت پایین کشیده می‌شود و بر همین اصل سطح مایع به حداقل میل می‌نماید. تمایل به کم شدن سطح را می‌توان تظاهری

از انرژی آزاد دانست زیرا تغییرات خودبخودی در درجه حرارت و فشار ثابت به سمت کم شدن انرژی پیش می‌رود.

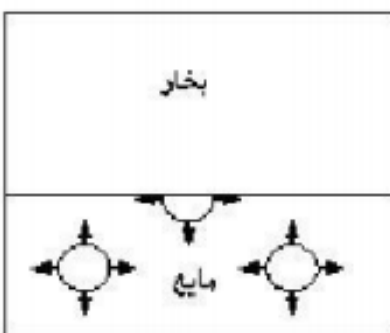
کشش سطحی معیاری از این نیروی کشش است که از درون به سطح وارد می‌شود، نیرویی که باید بر آن غلبه کرد تا مساحت سطح مایع گسترش یابد. کشش سطحی برای تمام مایعات با افزایش درجه حرارت کاهش می‌یابد زیرا افزایش اغتشاش مولکولی سبب کاهش تأثیر نیروهای پیوستگی مولکول می‌شود.

کشش سطحی به ساختمان مولکولی جسم بستگی دارد. کشش سطحی در آب زیاد است که به نظر می‌رسد به علت پیوندهای هیدروژنی قوی در آب می‌باشد. گلیسرین نیز به علت پیوندهای هیدروژنی کشش سطحی قابل اهمیت است.

مولکول‌های مایع یکدیگر را به وسیله پیوندهای بین مولکولی جذب می‌نمایند و به همین علت است که اجزای مایع به هم پیوسته و توده بزرگ قابل مشاهده‌ای را به وجود می‌آورند، در صورتی که اگر این پیوندها نبودند مولکول‌ها از هم جدا و با چشم قابل مشاهده نبودند. به علت همین کشش سطحی، سطح مایعات افقی، مساحت سطح حداقل و شکل قطرات نیز در جهت حداقل سطح، کروی است. وزن قطرات نیز رابطه نزدیکی با نیروی کشش سطحی دارد. اگر حلقه‌ای پلاتینی را بر سطح آب قرار دهیم برای بلند کردن حلقه نیرویی لازم است و هنگام جدا شدن از سطح آب، ورقه‌ای از آب همراه حلقه جدا می‌شود که نشان می‌دهد مولکول‌های مایع با نیرویی به هم پیوند دارند به طوری که بدون اعمال نیرو اجزای سطحی گسیختگی پیدا نمی‌کنند.

کشش سطحی از نظر کمی:

برای افزایش مساحت سطح مشترک مایع-بخار (شکل ۱) باید کار انجام داد، زیرا چنین افزایشی به معنی تعداد مولکول کمتری در فاز توده‌ای و تعداد مولکول بیشتری در لایه سطح مشترک است. عموماً این واقعیت وجود دارد که برای افزایش مساحت سطح مشترک بین دو فاز به کار مثبت نیاز داریم. به همین دلیل است که سیستم‌ها تمایل دارند که آرایشی با کمترین سطح را به خود بگیرند. از آنجایی که نسبت سطح به حجم در کره کمترین است، قطره مایع منزوی به صورت کروی در می‌آید.



شکل (۱): نیروهای جاذبه بر روی مولکول‌های درون مایع

فرض کنید A ، مساحت سطح مشترک بین فازهای α و β باشد. تعداد مولکول‌ها در ناحیه دورویه متناسب با A است. فرض کنید یک فرآیند برگشت‌پذیر مکانیکی را انجام دهیم که مساحت سطح مشترک را به اندازه dA افزایش دهد. افزایش تعداد مولکول‌ها در ناحیه دورویه متناسب با dA است و لذا کار لازم برای افزایش مساحت سطح مشترک با dA متناسب است.

فرض کنید $\gamma^{\alpha\beta}$ ثابت تناسب باشد، که شاخص‌های بالا مؤید این است که مقدار ثابت به ماهیت فازهایی بستگی دارد که در تماس‌اند. در این صورت کار لازم برای افزایش مساحت سطح مشترک برابر با $\gamma^{\alpha\beta} dA$ است.

$\gamma^{\alpha\beta}$ به کشش سطح مشترک یا کشش سطحی موسوم است. موقعی که یکی از فازها گاز باشد غالباً از واژه کشش سطحی استفاده می‌شود. چون برای افزایش A کار مثبت لازم است در این صورت $\gamma^{\alpha\beta}$ مثبت است. با وجود جاذبه‌های بین مولکولی قوی‌تر در مایع، کار بیشتری لازم دارد تا مولکول‌ها را از کپه مایع به سطح مایع منتقل کند و بنابراین $\gamma^{\alpha\beta}$ بزرگتر خواهد بود.

کشش سطحی در یک لایه از مایع، کشش به صورت نسبت نیروی F به L یعنی طولی که نیرو در آن طول اثر می‌کند، تعریف می‌شود.

$$\gamma = \frac{F_{(N)}}{L^{(m)}} = \frac{\text{برآیند نیروها در راستای عمود بر طول}}{\text{طول اثر نیرو}} \quad (1)$$

بعد کشش سطحی در دستگاه بین‌المللی واحدها (SI) نیوتن بر متر است.

توجه داشته باشید که نیروی کشش سطحی بسته به جنس ناخالصی و دمای مایع تغییر می‌کند. وسیله‌ای که برای اندازه‌گیری نیروی کشش سطحی به کار می‌رود در شکل (۲) نشان داده شده است. در این شکل حلقه‌ای با لبه بسیار باریک که طول محیط آن L است به کمک یک نیروسنج با دقت حدود هزارم نیوتن از داخل مایع بیرون کشیده می‌شود. هنگام بالا کشیدن، وقتی که حلقه از داخل مایع بیرون می‌رود لایه‌ای از مایع سطح داخلی و خارجی حلقه را به سوی پایین می‌کشد.



شکل (۲)

مایع بالا آمده به وسیله مایع موجود در سطح مایع به طرف داخل کشیده می‌شود. نیروسنج نیروی لازم برای غلبه بر کشش سطحی مایع را نشان می‌دهد. در این حالت طولی از سطح مایع که لایه مایع و در نتیجه حلقه را به پایین می‌کشد، با دو برابر طول محیط حلقه برابر است $l2L =$. نیرویی که نیروسنج نشان می‌دهد (F) نیز با مجموع نیروی کشش سطحی و وزن حلقه برابر است. اگر از این مقدار نیرو، نیروی وزن حلقه را کم کنیم ($F=f$ - w)، نیروی کشش سطحی وارد بر طول $L2$ به دست می‌آید. طبق تعریف، با استفاده از رابطه زیر γ به دست می‌آید:

$$\gamma = \frac{F}{L} \Rightarrow \frac{f-w}{2l} = \gamma \quad (2)$$

گفته شد با بالا رفتن دما، γ کاهش پیدا می‌کند. علت این است که در یک مایع گرم، مولکول‌ها نسبت به هم بستگی کمتری دارند. ضمناً گفتیم با ایجاد ناخالصی می‌توان γ را کاهش داد. با افزودن مقداری صابون مایع، یا مایع ظرفشویی در داخل آب کشش سطحی آب کم می‌شود.

در اثر کاهش γ آب و صابون در تار و پود لباس‌ها نفوذ کرده و آنها را بهتر از آب خالص تمیز می‌کند.

انرژی آزاد سطح یا کشش سطحی:

تحت فشار و درجه حرارت معین، حالت تعادل هر سیستم حالتی است که انرژی آزاد G به پایین ترین مقدار خود برسد. در این شرایط ماکزیمم کاری که سیستم (به جز کار انبساط) در هر تغییر حالتی انجام می‌دهد برابر کاهش انرژی آزاد $G\Delta$ است. یک محلول با سطح آزاد گرایش دارد شکلی به خود گیرد که در یک درجه حرارت و فشار معین کمترین انرژی آزاد ممکن را داشته باشد. می‌توان انرژی آزاد سیستمی که شامل سطح متغیر است را به صورت زیر نشان داد:

$$G = G^{\circ} + \sum \gamma_i A_i \quad (3)$$

که در آن $\gamma_i = \bar{G}_{Ai}$ انرژی آزاد سطح مخصوص یا کشش سطحی است که می‌تواند یک سطح آزاد (در معرض با هوا یا بخار یا خلأ) یا سطح مشترک با مایع یا جامد دیگر باشد. در حالتی که سطح، یک سطح مشترک است این کمیت، **کشش بین سطحی** نامیده می‌شود. مسلماً کشش سطحی یک مایع آزاد و پایدار، باید مثبت باشد. کشش سطحی γ_i برابر است با مصرف کار لازم جهت افزایش مساحت سطح A به اندازه واحد سطح (مثلاً یک سانتی‌متر مربع) یعنی اگر افزایش مساحت سطح با حرکت میله‌ای به طول یک سانتی‌متر در جهت عمود بر میله انجام پذیرد، برابر است با نیرو، یا کشش بر حسب دین که با حرکت میله مقابله می‌نماید، لذا کشش سطحی معمولاً بر حسب آحاد دین بر سانتی‌متر یا ارگ بر سانتی‌متر مربع بیان می‌گردد. تغییرات کشش سطحی با درجه حرارت در اینجا بحث نمی‌گردد، به جز آن که اشاره داریم که کشش سطحی با درجه حرارت کاهش یافته و سرعت این کاهش آنقدر بزرگ است که ایجاب می‌نماید درجه حرارت اندازه‌گیری کشش سطحی به وسیله ترموستات تا $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ثابت نگه داشته شود.

ایزوترم گیبس:

معلوم شده است که معمولاً کشش سطحی محلول‌ها با کشش سطحی حلال‌های خالص مربوط متفاوت است. همچنین معلوم شده است که اجسام حل‌شونده که اضافه نمودن آنها سبب کاهش کشش سطحی می‌گردد، تمایل دارند مقداری در حوالی سطح تجمع نمایند (غلظت سطحی مثبت). حل‌شونده‌هایی که اضافه نمودن آنها سبب افزایش کشش سطحی می‌گردد، تمایل دارند کمتر در حوالی سطح تجمع نمایند (غلظت سطحی منفی). مهاجرت حل‌شونده به طرف یا به دور از سطح همواره طوری است که کشش سطحی محلول (و لذا انرژی آزاد سیستم) را کمتر از حالت نهایی که غلظت حل‌شونده در داخل محلول یکنواخت است (غلظت سطحی برابر صفر باشد). وقتی به تعادل می‌رسیم که تمایل کاهش انرژی آزاد سبب افزایش عدم یکنواختی غلظت حل‌شونده در نزدیکی سطح موازنه گردد. محلولی را در نظر بگیرید که حجم آن V ، مساحت سطح آن A ، غلظت داخلی آن C و فشار اسمزی

آن در درجه حرارت T و فشار خارجی P برابر π باشد. تغییرات انرژی آزاد برابر تغییرات اختیاری dA و dV در مساحت و حجم محلول را می توان چنین نوشت:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_V dA + \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_A dV \quad (4)$$

ولی طبق تعریف کشش سطحی داریم $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_V$ و $-\pi = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_A$ نیز، بنابراین:

$$dG = \gamma \cdot dA - \pi dV \quad (5)$$

تفکر: تغییر را می توان نتیجه حرکت پیستونی که شامل یک نیم تراوا است در مقابل فشار اسمز π در نظر گرفت.

طبق معادله (۵) که معادله دیفرانسیل دقیق است می توان چنین نوشت:

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_A = \left(\frac{\partial \pi}{\partial A}\right)_V \quad (6)$$

علت صادق بودن معادلات دیفرانسیل بالا آن است که در درجه حرارت و فشار ثابت، فشار اسمزی و کشش سطحی کاملاً به وسیله غلظت تعیین می شود. اکنون می توان برای تعداد کل مول های جسم حل شونده N چنین نوشت:

$$N = C \cdot V + u \cdot A \quad (7)$$

که در آن u غلظت سطحی و A سطح محلول است. معادله (۷) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$C = \frac{N - u \cdot A}{V} \quad (8)$$

با دیفرانسیل گیری از معادله (۸) داریم:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)_A &= -\left(\frac{N - u \cdot A}{V^2}\right) = \frac{-C}{V} \\ \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_V &= -\frac{u}{V} \end{aligned} \quad (9)$$

ضمناً برای یک جسم حل شونده که به طور ایده آل عمل می نماید داریم:

$$\pi = \frac{N}{V} RT = CRT \quad (10)$$

و یا:

$$\frac{d\pi}{dC} = RT \quad (11)$$

با تلفیق کردن معادلات (۶) و (۹) و (۱۱) خواهیم داشت:

$$\frac{u}{C} = \frac{-1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dC} \quad (12)$$

این معادله اولین بار به وسیله ویلارد گیبس به دست آمد و ایزوترم گیبس نامیده می‌شود. این معادله را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$u = \frac{-1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln C} = \frac{-1}{2.303 RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \log C} \quad (13)$$

اندازه‌گیری نیروی کشش سطحی γ به وسیله لوله‌های موئین:

اگر یک سر لوله موئین را در مایع فرو کنیم به طوری که انتهای لوله قدری از مایع پایین‌تر قرار گیرد، قشری از مایع سطح لوله را پوشانده و باعث صعود در لوله موئین می‌شود. بسته به اینکه وابستگی بین (مایع-جداره ظرف) بیشتر و یا کمتر از وابستگی بین (مایع-مایع) باشد، سطح مایع در لوله موئین، حالت کاو و یا کوژ را به خود می‌گیرد. اگر وابستگی مایع با جداره از وابستگی بین مایع-مایع بیشتر باشد، سطح مایع در لوله موئین بالاتر از سطح مایع در ظرف اصلی خواهد بود زیرا:

$$\frac{\pi r^2}{\pi R^2} > \frac{\pi r^2}{\pi R^2}$$

در اینجا شعاع دایره مقطع لوله موئین می‌باشد و R شعاع دایره سطح مایع در ظرف اصلی است (آب و شیشه) و اما برای مایعاتی که نیروی بین مولکولی (مایع-مایع) از (مایع-جداره ظرف) بیشتر است، مانع صعود سطح مایع در

لوله موئین شده و سطح مایع در لوله موئین از سطح مایع در ظرف اصلی پایین‌تر است. چون $\frac{\pi r^2}{\pi R^2} > \frac{\pi r^2}{\pi R^2}$

این نابرابری سطح مایع در لوله موئین و ظرف را **اثر لوله‌های موئین** می‌نامند.

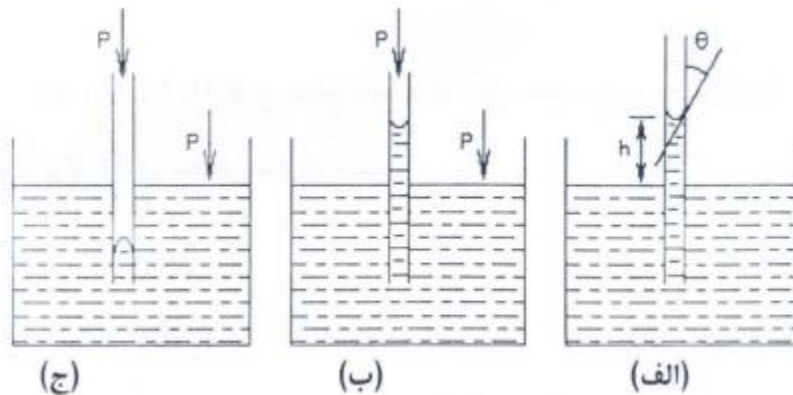
تعیین کشش سطحی با استفاده از لوله‌های موئین مطابق شکل از برابری نیروها به دست می‌آید: وزن ستون مایع

در لوله موئین تا سطح مایع ظرف اصلی، $\pi r^2 \rho g h$ که به سمت پایین است و نیروی $\pi r^2 \cos \theta$ (تصویر قائم

نیروی کشش سطحی در امتداد قائم) حاصل از کشش سطحی که به سمت بالا می‌باشد (نیروی که در خط مجاورت مایع و شیشه در نتیجه کشش سطحی وجود دارد).

$$2\pi r(\gamma \cos \theta) = \pi^2 h \rho g \quad \text{یا} \quad \gamma = \frac{1}{2} h \rho g r / \cos \theta \quad (14)$$

γ نیروی کشش سطحی، r شعاع لوله موئین، g شتاب ثقل، h اختلاف سطح مایع در ظرف و لوله موئین، ρ دانسیته مایع و θ زاویه بین دیواره لوله موئین با خط مماس بر سطح مقعر مایع در نقطه تماس با دیواره لوله می‌باشد.



اگر لوله خیلی موئین باشد در این صورت θ برای مایعات ترکنده به سمت صفر میل می‌نماید، لذا $\cos \theta$ برابر یک خواهد شد و خواهیم داشت:

$$\gamma = \frac{1}{2} h \rho g r$$

در حالتی که نیروی جاذبه بین مولکولی مولکول‌های مایع با هم از نیروی جاذبه بین مایع-جداره بیشتر باشد، مایع در لوله موئین سطح محدب می‌گیرد و مطابق شکل سطح مایع در لوله موئین پایین‌تر از سطح در ظرف اصلی است و خواهیم داشت:

$$-\pi^2 h \rho g = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad (15)$$

θ منفرجه و $\cos \theta$ منفی است و اگر لوله خیلی موئین باشد θ به سمت 180° میل میکند و $\cos \theta$ به سمت -1 میل می‌نماید و خواهیم داشت:

$$\gamma = -\frac{1}{2} h \rho g r / \cos \theta \quad \text{یا} \quad \gamma = \frac{1}{2} h \rho g r \quad (16)$$

ناگفته نماند که h عبارت است از فاصله سطح مایع در ظرف اصلی تا ارتفاع $\frac{2}{3}$ شعاع مقطع از مرکز دایره و $\frac{1}{3}$ شعاع از سمت پایین مطابق شکل. به وسیله لوله موئین می توان کشش سطحی نسبی دو مایع را تعیین نمود. با یک لوله موئین دو آزمایش انجام می دهیم: یک مرتبه برای مایع A و دفعه دوم برای مایع B و مطابق فرمول کشش سطحی نسبی را تعیین می کنیم.

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= 1/2 h_1 \rho_1 g r & \frac{\gamma_1}{\gamma_2} &= \frac{h_1 \rho_1}{h_2 \rho_2} \\ \gamma_2 &= 1/2 h_2 \rho_2 g r \end{aligned} \quad (17)$$

اگر در رابطه (16)، h را ارتفاع سطح مایع تا ته تقعر سطح مایع درون لوله موئین بگیریم، رابطه صحیح تر برای کشش سطحی عبارت است از:

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(h + \frac{r}{3} \right) \rho g r \quad (18)$$

که $\frac{r}{3}$ برای تصحیح مقدار مایع بالای ته تقعر سطح مایع درون لوله وارد شده است.

جدول زیر گویای کشش سطحی چند ماده در درجات مختلف است.

مایع در تماس با هوا	دما (سانتیگراد)	کشش سطحی بر حسب $\frac{dyn}{Cm}$
بنزن	۲۰	۲۸/۹
تتراکلرید کربن	۲۰	۲۶/۸
گلیسرین	۲۰	۶۳/۱
جیوه	۲۰	۴۶۵
روغن زیتون	۲۰	۳۲
آب	۲۰	۷۵/۶

تعیین کشش سطحی با لوله موین:

۱. ارتفاع h لوله موین را برای آب خالص در 25°C تعیین کنید (حداقل ۴ مرتبه بخوانید).
۲. قسمت ۱ را برای محلول‌های ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪، ۲۰٪ و ۲۵٪ الکل اتیلیک در آب تکرار کنید.
۳. قسمت ۱ را برای محلول‌های ۵٪، ۱۰٪، ۱۵٪، ۲۰٪ و ۲۵٪ NaCl تکرار کنید.

تذکر:

می‌توان لوله‌های موین را با سولفوکرومیک یا در اسید نیتریک داغ شستشو دهید و سپس با آب مقطر مجدداً آن را شست و شو دهید.

محاسبات:

۱. از داده‌های به دست آمده برای آب خالص، شعاع لوله موین r را محاسبه کنید و از r به دست آمده در قسمت ۱ برای محاسبه کشش سطحی محلول‌های قسمت ۲ و ۳ استفاده کنید.
۲. کشش سطحی محلول‌های الکل اتیلیک و محلول‌های NaCl را به دست آورید.
۳. کشش سطحی را در مقابل غلظت برای هر دو سری محلول رسم نمائید و آنها را با یکدیگر مقایسه نمایید.

تعیین کشش سطحی به طریق حلقه:

در این روش اندازه‌گیری از وسیله‌ای مطابق شکل ۲ استفاده می‌شود که به وسیله آن می‌توان به سهولت نیرویی را که برای جدا کردن حلقه‌ای که به سطح مایع چسبیده است تعیین نمود (نیروی سطح). حلقه از پلاتین انتخاب شده، مقاوم بوده و به وسیله اغلب مایعات تر می‌شود. هنگام جدا شدن حلقه از سطح مایع، قشری از مایع (یا لایه‌ای از مایع) به طول $2r\pi$ از بقیه مایع جدا می‌گردد. نیرو از دو طرف بر خط $2r\pi$ وارد می‌شود، لذا اگر کل نیرو برای جدا کردن حلقه مساوی f باشد، نیروی کشش سطحی خواهد شد.

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r}$$

که در آن r مساوی نصف مجموع شعاع داخلی و خارجی حلقه می‌باشد.

در بعضی از انواع دستگاه، عددی که روی دستگاه خوانده می‌شود مستقیماً کشش سطحی می‌باشد و در انواع دیگر، اعدادی که متناسب با کشش سطحی است خوانده می‌شود. برای این نوع دستگاه، اعداد خوانده شده

برحسب کشش سطحی رسم می‌شود و با خواندن عدد مایعی که کشش سطحی آن نامعلوم است و بردن روی خط، فوراً می‌توان کشش سطح مایع را به دست آورد. (طرز کار با دستگاه را از مسئول آزمایشگاه یاد بگیرید.)
روش آزمایش: پس از آموزش کار با دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی، کشش سطحی محلول‌های ۰.۵٪، ۱.۰٪، ۱.۵٪، ۲.۰٪ و ۲.۵٪ الکل اتیلیک و نمک طعام را اندازه بگیرید.

محاسبه:

نمودار کشش سطحی در مقابل غلظت را برای محلول‌های الکل و محلول‌های نمک رسم نمایید و این دو نمودار را با همدیگر مقایسه نمایید.