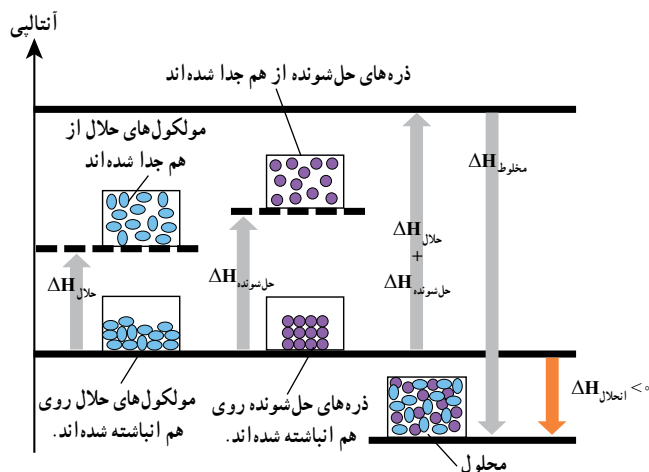


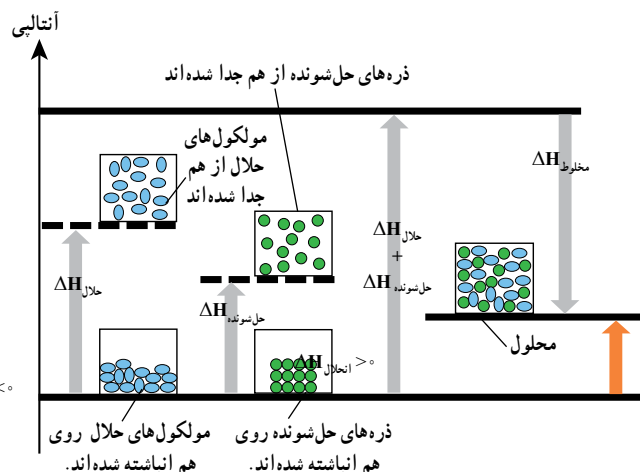
شکل ۷- بررسی $\Delta H_{\text{انحلال}}$ ۱- بوتانول در آب با استفاده از قانون هس

براساس این چرخه، $\Delta H_{\text{انحلال}}$ برای ۱- بوتانول در آب برابر خواهد بود با:

$$\Delta H_{\text{انحلال}} = \Delta H_{\text{v}} + \Delta H_{\text{v}} + \Delta H_{\text{v}} + \Delta H_{\text{v}}$$



شکل ۸- ب- فرآیند انحلال گرماده



شکل ۸- آ- فرآیند انحلال گرماگیر

آنتالپی حلال پوشی (Solvation Enthalpy)

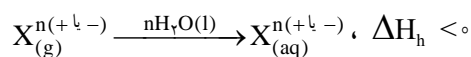
یک محلول بسیار رقیق نزدیک‌ترین حالت به یک محلول ایده‌آل است که یون‌ها یا مولکول‌های حل‌شونده، مجزاً از یکدیگرند و برهم‌کنش آنها بر یکدیگر به حداقل می‌رسد.

در فرآیند انحلال، ذره‌های حل‌شونده، توسط مولکول‌های حلال احاطه می‌شوند. این فرآیند «حلال پوشی» نام دارد. از لحاظ ترمودینامیکی در فرآیند حلال پوشی (در صورتی که حلال آب باشد، آب پوشی) گونه‌ی حل‌شونده باید به حالت گاز باشد و در مقدار زیادی از حلال حل شود و یک محلول بسیار رقیق را ایجاد کند.

برای نمونه به آب پوشی $\text{HCl}(\text{g})$ توجه کنید.



درباره یون‌های مجزاً می‌توان فرآیند آب پوشی را به صورت زیر نشان داد:



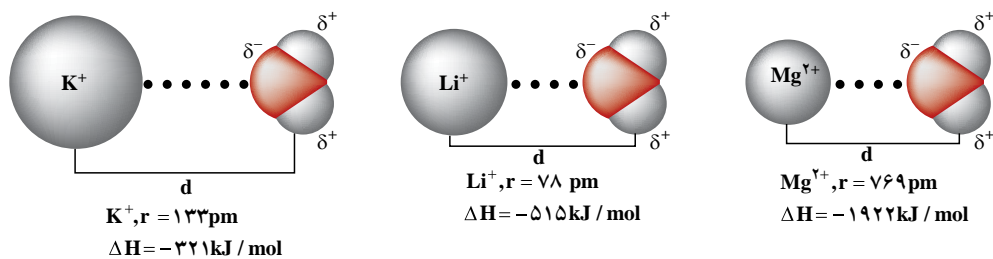
عوامل مؤثر بر آنتالپی آب پوشی عبارت‌اند از:

(۱) فاصله بین مرکز یون با سرناهمنام مولکول دوقطبی آب

(۲) بار کاتیون یا آنیون

توجه کنید که آنتالپی آب پوشی برای یک یون مجزاً به طور مستقیم قابل اندازه‌گیری نیست.

تجربه نشان می‌دهد که آنتالپی آب‌پوشی با افزایش فاصله بین مرکز یون با سر ناهمنام مولکول دوقطبی رابطه وارونه و با بار یون رابطه مستقیم دارد، (شکل ۹).



شکل ۹- شعاع و آنتالپی. آب‌پوشی چند کاتیون

به‌طور کلی در مقایسه آنتالپی آب‌پوشی چند کاتیون یا آنیون با یکدیگر، بهترین عامل چگالی بار یون $\left(\frac{\text{بار یون}}{\text{حجم یون}}\right)$ است؛ زیرا هر دو عامل بار و حجم یون را در بر می‌گیرد.

جدول ۸- آنتالپی آب‌پوشی کاتیون‌های گروه اول و شعاع یونی آنها

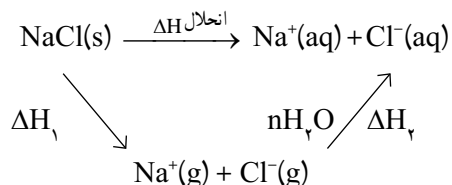
کاتیون	شعاع یونی (pm)	آنتالپی آب‌پوشی (kJmol^{-1})
Li^+	۷۸	-۵۱۵
Na^+	۹۸	-۴۰۵
K^+	۱۳۳	-۳۲۱
Rb^+	۱۴۹	-۲۹۶
Cs^+	۱۶۵	-۲۶۳

از مقایسه داده‌های جدول ۸، با آنتالپی آب‌پوشی H^+ (که برابر با -1090 kJmol^{-1} است)، مشخص می‌شود که شعاع یونی بسیار کوچک H^+ تأثیر بسزایی بر آنتالپی آب‌پوشی آن دارد. آب‌پوشی بعضی از آنیون‌ها مانند F^- و کاتیون‌هایی مانند Li^+ به علت چگالی بار زیاد آنها، آن قدر شدید است که حتی مولکول‌های آب در چند لایه به دور آنها قرار می‌گیرند.

H^+ تنها یونی است که ابر الکترونی نداشته و تنها شامل یک پروتون است.

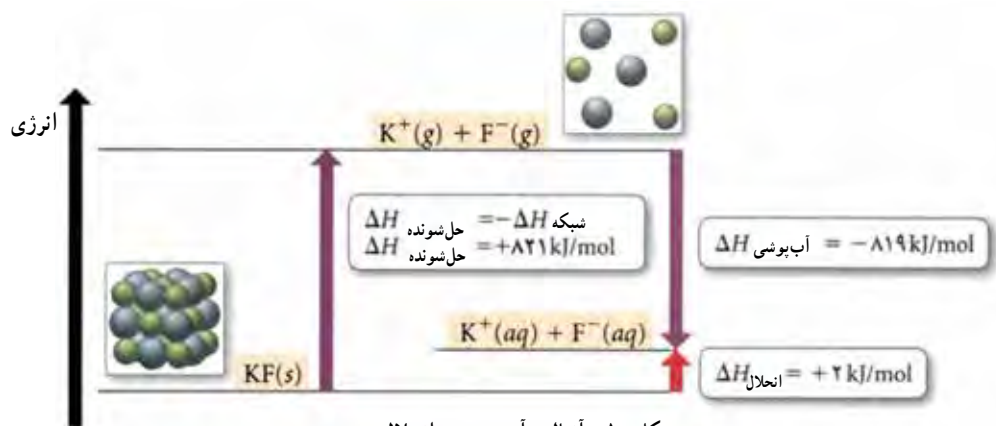
بررسی آنتالپی انحلال ترکیب‌های یونی در آب

در فرایند انحلال یک ترکیب یونی مانند NaCl، قانون هس را می‌توان به صورت زیر نشان داد (نمودار ۷).



نمودار ۷- بررسی آنتالپی انحلال NaCl بر اساس قانون هس

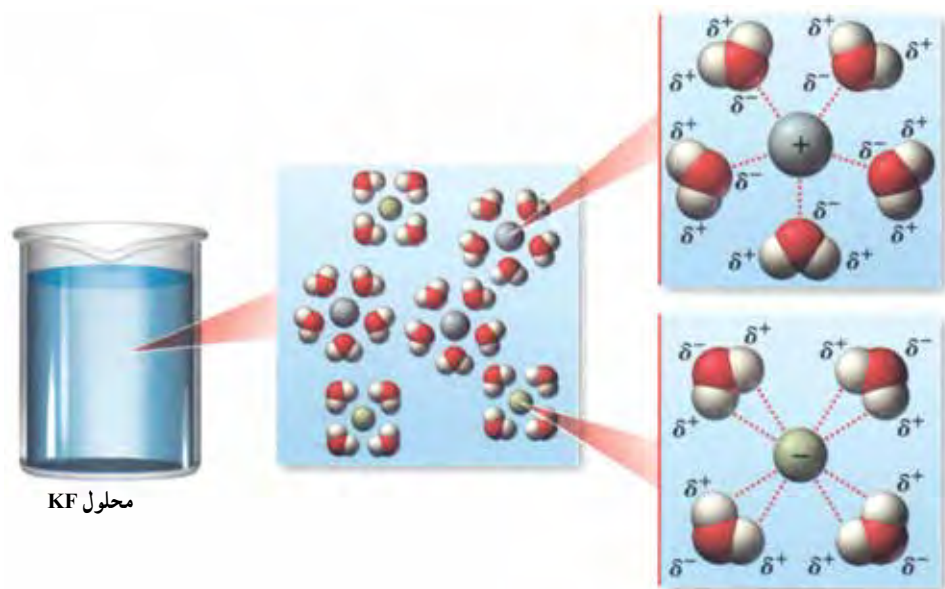
برای درک بهتر ΔH_h آب پوشی ترکیب‌های یونی به شکل ۱۰ دقت کنید.



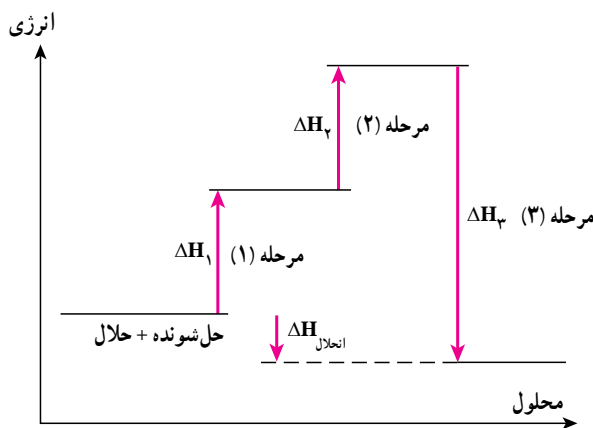
شکل ۱۰- آنتالپی آب پوشی و انحلال

آنتالپی آب پوشی یون‌ها همیشه منفی و فرایند آب پوشی برای ترکیب‌های یونی گرماده است، زیرا جاذبه یون-دوقطبی بین یون‌ها و مولکول‌های قطبی آب، قوی‌تر از مجموع جاذبه هیدروژنی بین مولکول‌های آب و جاذبه یون‌ها در بلور آنها است (شکل ۱۱).

$$\Delta H_{\text{انحلال}} = \Delta H_{\text{فروپاشی شبکه}} + \underbrace{\Delta H_{\text{جداشدن مولکول‌های حلال}} + \Delta H_{\text{مخلوط آب پوشی}}}_{\Delta H_{\text{آب پوشی}}}$$



شکل ۱۱- برهم کنش بین مولکول‌های آب با یون‌های K^+ و F^- در فرایند انحلال $KF(s)$ در آب



مراحل سه گانه انحلال یک ترکیب مولکولی در آب

(ب)

$$\Delta H_{\text{انحلال}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

پ) گرماده؛ زیرا $\Delta H_{\text{انحلال}} < 0$

۲-آ) با توجه به رابطه آنتالپی انحلال با آنتالپی مراحل انحلال داریم:

$$\Delta H_{\text{انحلال}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

گرماده گرمگیر گرمگیر

$$\text{اگر } |\Delta H_3| < \Delta H_1 + \Delta H_2 \rightarrow \Delta H_{\text{انحلال}} < 0$$

به بیان دیگر، گرمای آزاد شده در مرحله (۳) از مجموع گرمای مصرف شده در مرحله های (۱)

و (۲) کوچک تر است.

ب) افزایش آنتروپی سبب می شود که انحلال شکر خود به خودی پیش برود.

ت) سبب افزایش انحلال پذیری می شود زیرا افزایش دما کمک می کند که گرمای لازم برای

انجام مرحله های (۱) و (۲) تأمین شود.

پاسخ «فکر کنید» صفحه ۸۴

۱- در انحلال پتاسیم هیدروکسید، دمای محلول افزایش و در انحلال پتاسیم نترات، دمای

محلول کاهش می یابد؛ زیرا انحلال پتاسیم هیدروکسید گرماده است، در نتیجه پتاسیم هیدروکسید جامد

در اثر حل شدن در آب گرما آزاد می کند. از آنجا که دیواره ظرف عایق است، گرما به محیط منتقل

نمی شود و سبب بالارفتن دمای آب و یون های محلول در آب می شود. اما انحلال پتاسیم نترات

گرمگیر است و چون دیواره ظرف نیز عایق است، سامانه نمی تواند از محیط گرما بگیرد در نتیجه دمای

محلول کاهش می یابد.

آنتروپی و انحلال

تغییر آنتروپی در فرایند انحلال یک حل شونده در حلال، دومین عاملی است که می‌تواند در انحلال یا عدم انحلال ماده حل شونده تأثیر بگذارد. نخست انحلال گاز در گاز را بررسی می‌کنیم. در این سامانه فرض می‌شود که مولکول‌های حل شونده و حلال گازی هیچ برهم‌کنشی با هم ندارند، به عبارت دیگر سامانه ایده‌آل در نظر گرفته می‌شود. به‌طور کلی آنتروپی تابع میزان موقعیت‌های تصادفی است که مولکول‌های حل شونده و حلال نسبت به یکدیگر خواهند داشت، هر اندازه این مولکول‌ها نامنظم‌تر و آشفته‌تر نسبت به یکدیگر قرار گیرند، آنتروپی سامانه بیشتر خواهد بود؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در ایجاد یک مخلوط همگن (محلول) هنگام مخلوط شدن دو گاز با یکدیگر آنتروپی افزایش می‌یابد.

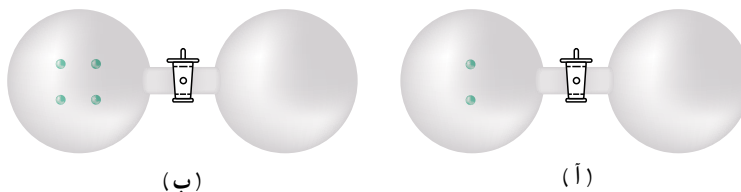
از دیدگاه میکروسکوپی می‌توان چنین عنوان کرد که آنتروپی یک سامانه با مجموع حالت‌های متمایز آن سامانه متناسب است. گفتنی است که یک ریزحالت سامانه، وضعیت یک مولکول نسبت به مولکول‌های دیگر موجود در سامانه را مشخص می‌کند. حال اگر مجموع تعداد حالت‌های یک سامانه متشکل از N مولکول را با W نشان دهیم، برای آنتروپی (S) می‌توان نوشت:

$$S = f(W)$$

از طرف دیگر، با توجه به قضیه‌های آماری می‌توان نتیجه گرفت که تعداد ریزحالت‌های سامانه جدید برابر با حاصل ضرب تعداد ریزحالت‌های دو سامانه اولیه است؛ بنابراین می‌توان نوشت:

$$W = W_1 \cdot W_2$$

برای نمونه دو گاز O_2 و N_2 را در نظر بگیرید. اگر بخواهیم ۲ مولکول O_2 را با ۴ مولکول N_2 مخلوط کنیم، ابتدا دو سامانه (آ) شامل O_2 و (ب) شامل N_2 را به صورت مجزا در نظر می‌گیریم (شکل ۱۲). سپس تعداد ریزحالت‌ها را به صورت مجزا برای هر یک حساب می‌کنیم (جدول‌های ۹ و ۱۰).



شکل ۱۲- (آ) سامانه O_2 (ب) سامانه N_2

جدول ۹- تعداد راه‌های توزیع ۲ مولکول O_2 در دو حباب یکسان در دمای ثابت

تعداد مولکول‌ها در حباب سمت چپ	تعداد مولکول‌ها در حباب سمت راست	تعداد راه‌های رسیدن به یک آرایش
۰	۲	۱
۱	۱	۲
۲	۰	۱
		—————
		۴

جدول ۱۰- راه‌های توزیع ۴ مولکول N_2 در دو حباب یکسان در دمای ثابت

تعداد مولکول‌ها در حباب سمت چپ	تعداد مولکول‌ها در حباب سمت راست	تعداد راه‌های رسیدن به یک آرایش
۰	۴	۱
۱	۳	۴
۲	۲	۶
۳	۱	۴
۴	۰	۱
		—————
		۱۶

در انحلال نمک‌هایی مانند LiF در آب، آنتروپی محلول کاهش می‌یابد زیرا چگالی بار یون‌های مثبت و منفی آزاد شده، زیاد است و حلال‌پوشی با شدت بیشتری انجام می‌شود. در نتیجه تعداد زیادی از مولکول‌های آب در اطراف یون‌ها و در چند لایه به‌طور منظم آرایش پیدا می‌کنند. از این‌رو اگرچه حالت فیزیکی نمک از جامد به محلول تغییر می‌یابد و آنتروپی نمک افزایش می‌یابد، اما آنتروپی مولکول‌های آب نسبت به حالت اولیه کاهش پیدا می‌کند به‌طوری که مجموع ΔS_B و $\Delta S_{\text{می}}$ یعنی مقدار آنتروپی کل در فرایند انحلال منفی می‌شود.

بنابراین اگر این دو گاز را در سامانه مورد نظر با یکدیگر مخلوط کنیم، تعداد ریزحالت‌های سامانه حاصل برابر خواهد بود با:

$$W = W_1 \times W_2$$

$$W = 4 \times 16 = 64$$

تعداد کل ریزحالت‌ها

نتیجه به‌دست آمده نشان می‌دهد که مخلوط کردن دو گاز O_2 و N_2 (که برهم کنشی با هم ندارند) موجب افزایش W می‌شود. با توجه به این که آنتروپی نیز تابع W است، پس آنتروپی سامانه نیز افزایش می‌یابد.

توجه کنید در سامانه‌ای که دو گاز مخلوط شده در آن با یکدیگر برهم کنش دارند، جاذبه بین مولکولی عاملی است که از آنتروپی کل سامانه می‌کاهد؛ بنابراین می‌توان نوشت:

تغییر آنتروپی مخلوط \equiv (افزایش ناشی از تعداد ریزحالت‌ها) + (کاهش ناشی از جاذبه‌های بین مولکولی) به‌عنوان نمونه می‌توان به مخلوط کردن گاز آمونیاک و بخار آب اشاره کرد. چینش تصادفی مولکول‌های آب و آمونیاک در کنار هم، موجب افزایش آنتروپی می‌شود ولی عامل محدودکننده در

افزایش این جنبش‌های تصادفی، وجود جاذبه هیدروژنی بین مولکول‌های آب و آمونیاک خواهد بود که از میزان آنتروپی قابل انتظار می‌کاهد.

برای محاسبه تغییر آنتروپی یک سامانه شامل حل‌شونده و حلال می‌توان از رابطه زیر استفاده

کرد:

$$\Delta S_{\text{انحلال}} = \Delta S_{\text{حلال}} + \Delta S_{\text{حل‌شونده}}$$

درباره افزایش آنتروپی با توجه به تعداد ریزحالت‌ها بحث کردیم. اینک به بررسی تأثیر جاذبه‌های

بین‌ذره‌ای بر تغییر آنتروپی در انحلال یک ترکیب یونی در آب می‌پردازیم.

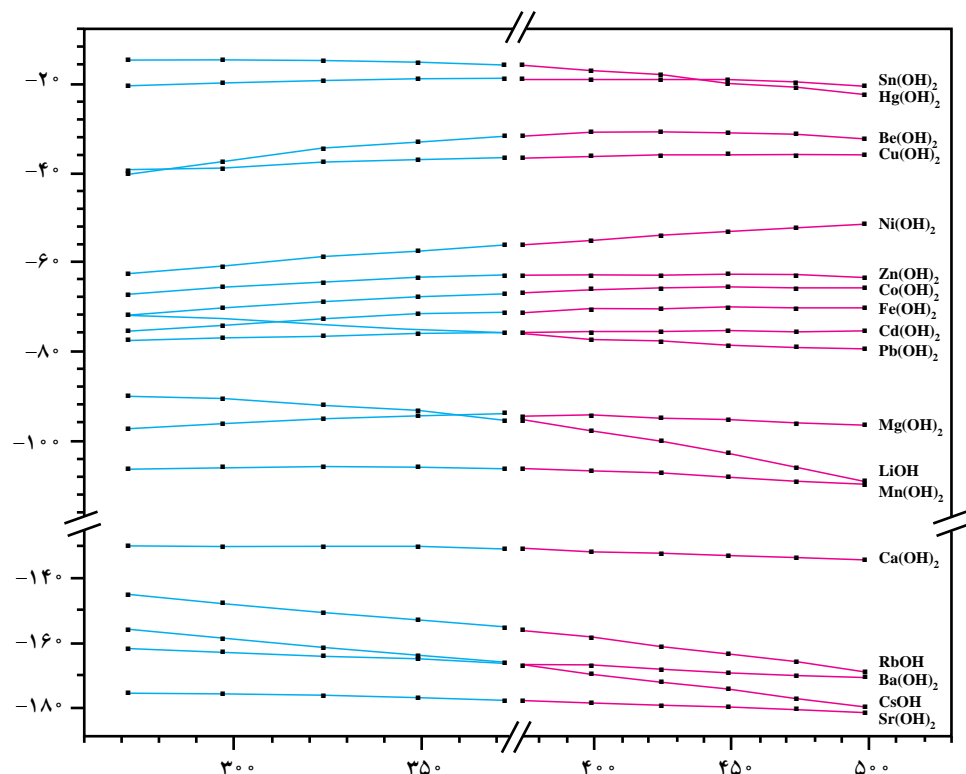
در فرایند انحلال یک ترکیب یونی در آب، آنتروپی حلال کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش

آن است که جاذبه یون-دوقطبی بین یون‌های حل‌شونده و آب قوی‌تر از جاذبه هیدروژنی بین مولکول‌های آب است و در نتیجه با آب‌پوشی یون‌ها توسط مولکول‌های آب، آنتروپی آب نسبت به حالت خالص آن کاهش می‌یابد. از طرف دیگر این جاذبه از پیوند یونی بین یون‌های سازنده حل‌شونده ضعیف‌تر است؛ بنابراین با فروپاشی شبکه بلوری یونی در اثر انحلال در آب، آنتروپی حل‌شونده یونی افزایش می‌یابد.

از این‌رو در پیش‌بینی انحلال‌پذیری یک حل‌شونده در یک حلال باید دو عامل آنتالپی و

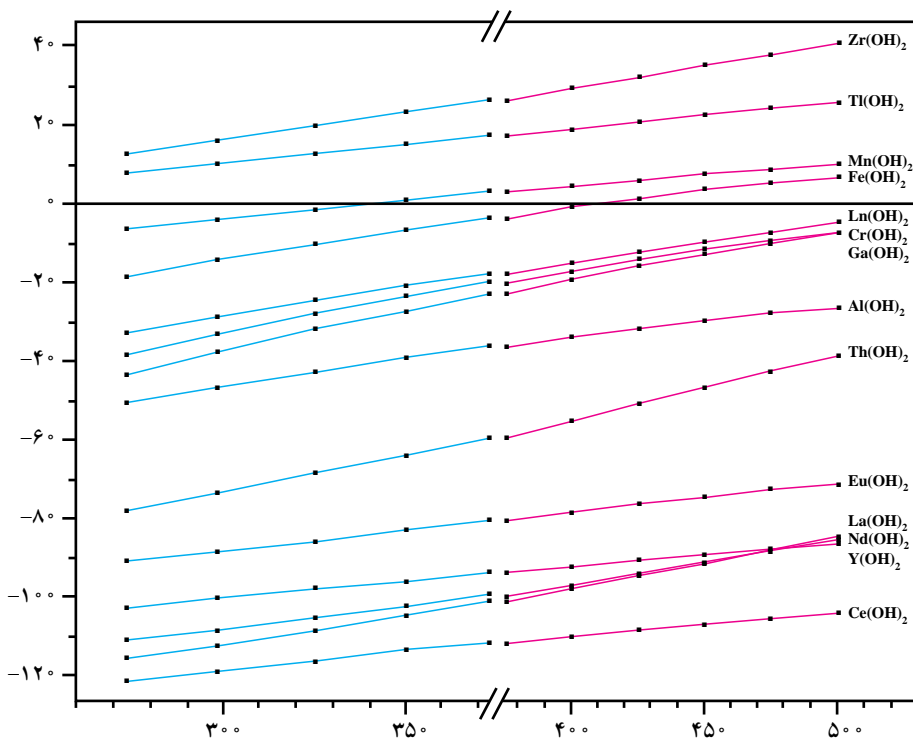
آنتروپی را با یکدیگر در نظر گرفت. تلفیق این دو عامل با توجه به دما، تابع ترمودینامیکی جدیدی به نام تابع حالت گیبس را می‌سازد.

نمودار ۷ و ۸ نشان می‌دهد، دما تأثیر به‌سزایی بر روی انحلال یک ترکیب یونی در آب دارد.



نمودار ۷- تغییرات انرژی آزاد گیبس در انحلال بعضی هیدروکسیدهای یون‌های M^+ و M^{2+} در مقابل دما

این نکته گفتنی است که تغییر دما بر ΔS و ΔH انحلال نیز تأثیرگذار است و این تغییر می‌تواند توجیه کننده بعضی از انحلال‌ها (غیرخطی شدن انحلال پذیری بر حسب دما) شود.



نمودار ۸- تغییر انرژی آزاد گیبس در انحلال بعضی هیدروکسیدها M^{2+} در مقابل دما

پرسش: جدول ۱۱ آنتالپی انحلال و آنتروپی انحلال چند ترکیب یونی در دمای $25^{\circ}C$ را نشان

می دهد.

جدول ۱۱- برخی کمیت‌های ترمودینامیکی چند ترکیب یونی

ترکیب یونی					کمیت ترمودینامیکی انحلال در $25^{\circ}C$
$CaCl_2$	NH_4Cl	LiF	KCl	$CaSO_4$	
-۸۱/۳	+۱۵/۰	+۴/۹	+۱۷/۰	+۱۹/۰	$\Delta H (kJmol^{-1})$
-۲۶/۰	۱۱۶/۰	-۵۴/۰	+۲۰/۰	-۸۵/۰	$\Delta S (JK^{-1}mol^{-1})$

با استفاده از معادله $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ مشخص کنید در دمای $25^{\circ}C$ کدام ترکیب یونی، محلول یا نامحلول است؟ همچنین مشخص کنید با افزایش دما تا $45^{\circ}C$ ، انحلال پذیری آنها چه تغییری می‌کند؟ (فرض کنید تغییر ΔS و ΔH انحلال با افزایش دما ناچیز است).

پاسخ:

برای نمونه به بررسی انحلال $CaCl_2$ می‌پردازیم:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -81/3 - [(273/15 + 25) \times 0/026] = -73/5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

با افزایش دما تا 45°C می‌توان نوشت :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -81/3 - [(273/15 + 45) \times 0/026] = -73/03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

نتایج نشان می‌دهد با افزایش دما، ΔG انحلال CaCl_2 کاهش می‌یابد. در تفسیر این نتایج می‌توان گفت که به علت آب‌پوشی مناسب و بالای یون‌های Ca^{2+} و Cl^- ، کاهش آنتروپی آب به‌عنوان حلال چنان شدید است که افزایش آنتروپی فروپاشی شبکه یونی CaCl_2 به یون‌های Ca^{2+} و 2Cl^- نمی‌تواند کاهش آنتروپی حلال را جبران کند. از این رو فرایند انحلال CaCl_2 در آب با کاهش آنتروپی روبه‌رو بوده و با افزایش دما از میزان انحلال‌پذیری کاسته می‌شود.