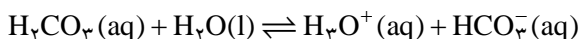


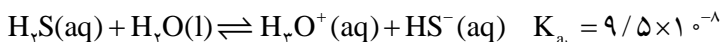
جدول ۱۲ — مقایسه انحلال پذیری گاز CH_4 و CO_2 ، H_2S در دماهای مختلف در آب

دما (°C)	انحلال پذیری (گرم در ۱۰۰ گرم آب)		
	CH_4	CO_2	H_2S
۳۵	۲۲	۴۸۰	۵۰۰
۳۰	۲۳	۵۴۰	۱۶۵۰
۲۵	۲۵	۶۱۰	۱۸۵۰
۲۰	۲۶	۷۰۰	۲۰۰۰
۱۵	۳۱	۸۲۰	۲۳۰۰
۱۰	۳۶	۱۰۰۰	۲۶۰۰

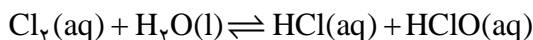
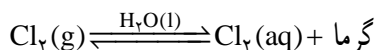
از آنجا که ممان دوقطبی H_2S بزرگ تر از CO_2 است، ($\mu_{\text{CO}_2} = 0.0004 \text{ D}$ و $\mu_{\text{H}_2\text{S}} = 0.097 \text{ D}$)؛ میزان برهم کنش مولکول های H_2S و آب به مراتب بیشتر از CO_2 است. گفتنی است واکنش بین آب و کربن دی اکسید و همچنین یونش اسید حاصل در آب نیز می تواند بر میزان انحلال کربن دی اکسید در آب تأثیر گذار باشد. مقایسه ثابت های یونش اسیدی مرحله اول، $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ نشان می دهد که اهمیت این عامل در انحلال CO_2 در آب بیشتر از H_2S در آب است.



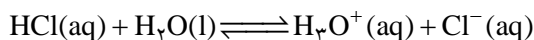
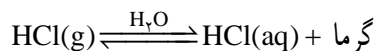
$$K_{a_1} = 4.5 \times 10^{-7}$$



واکنش های جانبی در انحلال چنان اهمیت دارد که سبب می شود انحلال پذیری گاز Cl_2 در مقایسه با گازهای CO_2 و H_2S در دماهای یکسان بیشتر باشد؛ در حالی که ممان دوقطبی Cl_2 صفر است (ناقطبی است)؛ ولی به علت واکنش شیمیایی $\text{Cl}_2(\text{aq})$ با آب، میزان انحلال Cl_2 در آب افزایش می یابد.



در انحلال گاز HCl ، قطبیت بالای مولکول و واکنش جانبی یونش، که بعد از انحلال این گاز در آب صورت می پذیرد، تأثیر به سزایی در انحلال پذیری آن در آب دارد.



ثابت تعادل واکنش یونش (دوم) بسیار بزرگ است؛ به طوری که می توان این واکنش را یک طرفه در نظر گرفت. با مصرف $\text{HCl}(\text{aq})$ در این واکنش، تعادل به سمت راست جابه جا شده و این پدیده باعث انحلال بیشتر $\text{HCl}(\text{g})$ در آب می شود.

دو عامل فشار و دما، نقش بسیار مهمی در انحلال گازها در آب دارند. برای درک این عوامل به بررسی قانون راول و هنری می پردازیم.

قانون راول و هنری (Raoult's law و Henry's law)

فرض کنید می خواهیم محلولی از تولوئن و بنزن تهیه کنیم. تجربه ثابت کرده است که این مخلوط از قانون راول پیروی می کند؛ زیرا اجزای آن، یک محلول ایده آل را تشکیل داده اند. در قانون راول، فشار بخار هر جزء سازنده در محلول ایده آل به فشار بخار خالص آن جزء و کسر مولی آن در محلول وابسته است.

$$P_B = P_B^0 X_B \quad P_A = P_A^0 X_A$$

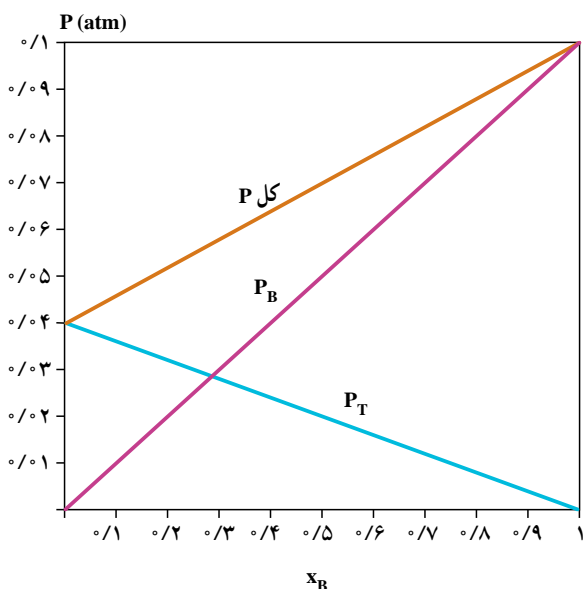
$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \text{کسر مولی جزء A}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \text{کسر مولی جزء B}$$

x کسر مولی، p و p^0 به ترتیب فشار بخار آن جزء در حالت خالص و محلول است. اینک در نظر بگیرید n_1 مول از بنزن (B) و n_2 مول از تولوئن (T) در تشکیل محلول با دمای ثابت شرکت می کنند. پیش از مخلوط شدن، هریک از آنها در حالت خالص با بخار خود در تعادل اند. هنگامی که آنها را با هم مخلوط می کنیم، محلول شامل n_1 مول بنزن و n_2 مول از تولوئن با مخلوطی از بخارهای بنزن و تولوئن در حال تعادل خواهند بود. اگر فشار بخار تولوئن و بنزن در حالت خالص به ترتیب برابر با P_T^0 و P_B^0 و در حالت مخلوط (محلول) به ترتیب برابر با P_T و P_B باشند، در حالت محلول فشار کل برابر خواهد بود با:

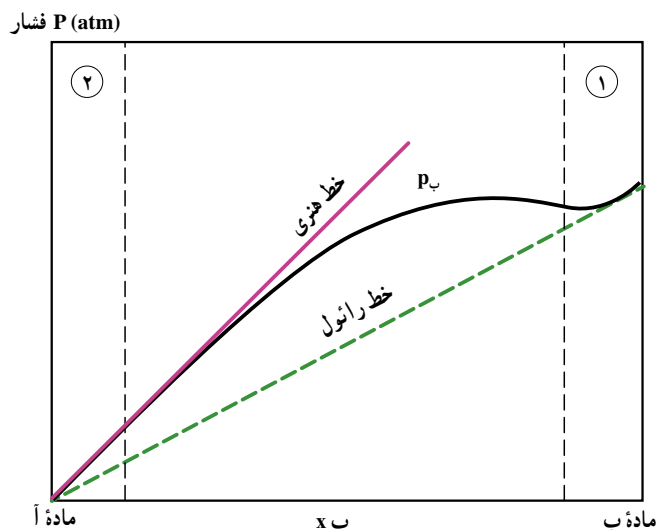
$$P_{\text{کل}} = P_T + P_B = P_T^0 X_T + P_B^0 X_B = (P_B^0 - P_T^0) X_B + P_T^0$$

این رابطه نشان می دهد که در محلول ایده آل، فشار بخار کل بالای محلول به طور خطی با کسر مولی حل شونده تغییر می کند. نمودار ۹ به خوبی تغییر فشار بخار بنزن، فشار بخار تولوئن و فشار بخار کل در محلول بنزن و تولوئن را در دمای 20°C نشان می دهد.



نمودار ۹ — نمایش تغییر فشار بخار مخلوط همگن محلول تولوئن و بنزن برحسب کسر مولی بنزن (x_B)

اگر محلول ایده‌آل نباشد (محلول حقیقی)، دیگر فشار بخار کل از قانون راول پیروی نخواهد کرد. در این حالت محلول نسبت به قانون راول انحراف نشان می‌دهد. این انحراف می‌تواند مثبت یا منفی باشد. به عنوان نمونه در نمودار ۱۰ یک انحراف مثبت را نسبت به قانون راول مشاهده می‌کنید.



نمودار ۱۰ - نمایش یک انحراف مثبت از قانون راول

همان‌گونه که مشاهده می‌کنید، از نمودار مشخص است که مخلوط حاصل از ماده‌های آ و ب یک محلول غیرایده‌آل (حقیقی) را می‌سازد؛ ولی قسمت‌های قابل تأمل در این نمودار قسمت‌هایی‌اند که غلظت یکی از مواد (آ) یا (ب) نسبت به دیگری به یک مینیمم می‌رسد. همان‌طور که در نمودار ۱۱ مشخص شده، در دو ناحیه ① و ② به ترتیب برای ماده (ب) و ماده (آ) یک مینیمم کسر مولی مشاهده می‌شود. در ناحیه ①، ماده آ به‌عنوان حلال و ماده ب به‌عنوان حل‌شونده است و در ناحیه ②، ماده ب نقش حلال را دارد؛ ولی ویژگی مشترک هر دو ناحیه آن است که با یک محلول رقیق روبه‌رو هستیم. این نمودار نشان می‌دهد که فشار بخار ماده ب در ناحیه ① بر خط راول منطبق است و از قانون راول پیروی می‌کند؛ زیرا در این حالت ماده ب حلال است و مقدار ماده آ در محلول ناچیز است. ولی فشار بخار ماده ب در ناحیه ② فاصله زیادی از قانون راول دارد؛ در حالی که فشار بخار ماده ب در ناحیه ② به وسیله خطی که بر منحنی در آن گستره مماس است، نشان داده می‌شود. در این حالت می‌توان نوشت:

$$p_{(b)} \propto X_{(b)}$$

و یا

$$p_{(b)} = k_{(b)} X_{(b)}$$

در اینجا، $k_{(b)}$ ثابت هنری برای سازنده ب است و به رابطه $p_{(b)} = k_{(b)} X_{(b)}$ «بیان قانون هنری»

می‌گویند.

قانون هنری بیان می‌کند: در یک محلول رقیق، فشار بخار ماده حل‌شونده از روی شیب خط

مماس رسم شده بر روی منحنی فشار بخار ماده حل شونده به دست می آید (ناحیه ۲). یکی از مثال های کاربردی که برای درک این مفهوم مفید است، انحلال گاز O_2 و N_2 در آب است. طبق قانون هنری:

$$p_{O_2} = k_{O_2} \cdot x_{O_2}$$

$$p_{N_2} = k_{N_2} \cdot x_{N_2}$$

با استفاده از قانون هنری می توان انحلال پذیری گاز حل شونده در یک حلال را برحسب

مول $\frac{\text{مول}}{\text{لیتر محلول}}$ محاسبه کرد. به عنوان نمونه اگر در دمای $25^\circ C$ ، فشار بخار اکسیژن بالای آب

19°Torr و ثابت هنری برای آن برابر با $3/30 \times 10^7 \text{Torr}$ باشد:

$$p_{O_2} = k_{O_2} \cdot x_{O_2} = 19^\circ \text{Torr} = x_{O_2} \times 3/30 \times 10^7 \text{Torr} = 5/75 \times 10^{-6}$$

$$x_{O_2} = 5/75 \times 10^{-6} = \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O} + \underbrace{n_{O_2}}_{\text{ناچیز}}} \approx \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}} = \frac{n_{O_2}}{\frac{1000}{18}}$$

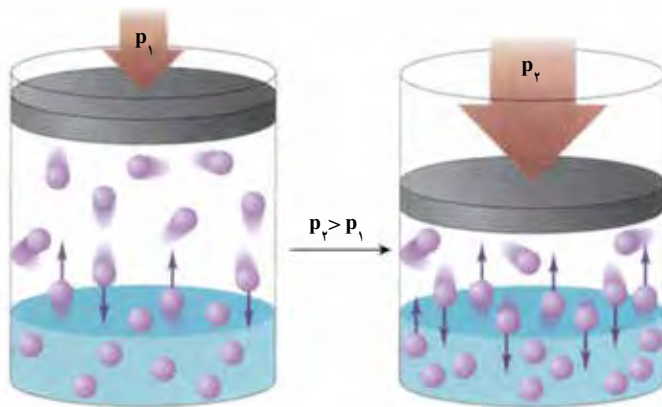
$$n_{O_2} = 5/75 \times 10^{-6} \times \frac{1000}{18} = 3/2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

این مقدار مول در 1000 g یا یک لیتر آب حل شده است که همان غلظت مولال اکسیژن در آب

است و با کمی خطا می توان آن را غلظت مولی اکسیژن حل شده در آب دانست.

به عنوان یک نتیجه گیری کلی در یک محلول غیرایده آل، حلال از قانون راول و جسم

حل شونده از قانون هنری پیروی می کند.



شکل ۱۳- اثر فشار بر میزان انحلال گاز در محلول

شکل ۱۳ به خوبی نشان می دهد که در تعادل، سرعت ورود مولکول های گاز به داخل محلول

با سرعت خروج آنها یکسان است. اگر فشار گاز ناگهان افزایش یابد در این حالت تعداد مولکول های

گاز در واحد حجم بالای محلول افزایش می یابد و در نتیجه تعداد مولکول های گازی که در واحد زمان

وارد محلول می شوند، از تعداد مولکول هایی که در واحد زمان از آن خارج می شوند، بیشتر خواهد

تور $1 \text{Torr} = 1 \text{ mmHg}$

هم ارز با میلی متر جیوه است

و به افتخار تورچلی به عنوان

یکای اندازه گیری فشار انتخاب

شده است.

شد. در این حالت همان طور که غلظت گاز حل شده در محلول افزایش می یابد، به تدریج سرعت خروج مولکول ها از محلول نیز افزایش می یابد تا دوباره سامانه به یک تعادل جدید برسد. در این تعادل جدید محلول شامل تعداد مولکول های گاز حل شده بیشتری نسبت به تعادل آغازی است. رابطه بین فشار گاز و غلظت گاز حل شده در محلول نیز می تواند با استفاده از قانون هنری به صورت زیر بیان شود.

$$M = kp$$

توجه داشته باشید که در این حالت با یک سامانه دوفازی جدید شامل گاز - مایع روبه رو هستیم. M غلظت گاز حل شده بر حسب $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ و p فشار جزئی گاز در بالای محلول است؛ بنابراین می توان در این حالت قانون هنری را بدین صورت تعریف کرد؛ مقدار گاز حل شده در یک محلول متناسب با فشار گاز بالای محلول است؛ در این حالت نیز قانون هنری برای محلول های بسیار رقیق کاربرد دارد، توجه کنید که نباید ماده حل شونده با حلال واکنش شیمیایی بدهد. به عنوان نمونه کاربرد این قانون برای انحلال گاز اکسیژن در آب است؛ ولی نباید برای بررسی محلول هیدروژن کلرید در آب به کار رود؛ زیرا انحلال این ماده با واکنش یونش هیدروکلریک اسید همراه است.

برای درک بهتر کاربرد قانون هنری به مثال زیر دقت کنید.

در نوشابه های معمولی در دمای 25°C ، فشار گاز کربن دی اکسید در بالای محلول 5 atm است. اگر فرض کنیم فشار جزئی گاز کربن دی اکسید در اتمسفر برابر با $4 \times 10^{-4} \text{ atm}$ باشد، غلظت تعادلی گاز کربن دی اکسید را پیش و پس از باز کردن در نوشابه می توان حساب کرد. ثابت هنری برای کربن دی اکسید در محلول آبی در دمای 25°C برابر است با $3/1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ (فرض کنید هیچ واکنش شیمیایی میان CO_2 و آب رخ نمی دهد).

پیش از باز شدن در بطری :

$$C_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} = (3/1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) \times (5 \text{ atm}) = 0/16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

پس از باز شدن در بطری :

$$C_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} = (3/1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) \times (4/0 \times 10^{-4} \text{ atm}) = 1/2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

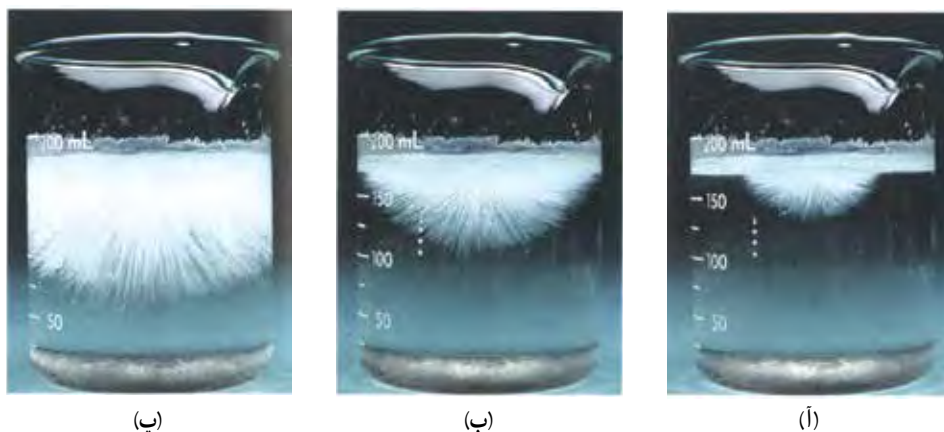
کم شدن مقدار گاز حل شده نشان می دهد که چرا با باز کردن در نوشابه و با گذشت زمان، نوشابه ویژگی خود را از دست می دهد.

محلول سیر شده و فراسیر شده

در شاخه ای از علم شیمی که آن را شیمی فیزیک می نامند، محلول سیر شده، محلولی است که نمی تواند مقدار بیشتری از یک حل شونده را در دما و فشار ثابت در خود حل کند و مقدار اضافی آن را به صورت یک فاز جدا (مانند رسوب، هنگامی که ماده حل شونده جامد باشد) یا به صورت گاز (هنگامی که ماده حل شونده گاز باشد) رها می کند. ویژگی محلول سیر شده یک حل شونده، بستگی به دما، فشار، ماهیت ماده حل شونده و حلال دارد. یکی از کاربردهای محلول سیر شده، خالص سازی

توجه کنید فشار گاز CO_2 در نوشابه در بسته نزدیک به 5 atm و در نوشابه در باز نزدیک به $4 \times 10^{-4} \text{ atm}$ (معادل فشار CO_2 در هوا) است.

یک ماده با استفاده از روش تبلور دوباره حل شونده است. در این روش ابتدا در دمای بالاتر، یک محلول سیرشده تهیه می‌شود؛ سپس با کاهش تدریجی و آهسته دمای سامانه، محلول را به صورت فراسیرشده درمی‌آورند. در این حالت با یک محلول ناپایدار روبه‌رو خواهیم بود که با تغییر عاملی مانند دما، فشار، افزودن یک بلور کوچک از حل شونده (اگر ماده حل شونده جامد باشد) و ایجاد یک صوت با فرکانس بالا در محلول، ناپایداری این محلول افزایش می‌یابد و سبب رسوب دادن ماده اضافی از حل شونده در محلول می‌شود (شکل ۱۴). بنابراین ناخالصی‌ها در محلول باقی خواهد ماند؛ زیرا محلول نسبت به آنها فراسیرشده نیست.



شکل ۱۴- تبلور دوباره در یک محلول فراسیرشده از سدیم استات
 تصویر (آ) شروع تبلور دوباره با افزودن یک بلور ریز از سدیم استات را نشان می‌دهد.
 (ب) و (پ) لحظه‌های پس از شروع تبلور دوباره را نشان می‌دهند که بلور در حال رشد در سرتاسر محلول است.