

تغییرات انرژی ضمن انحلال:

اکثر مواد در موادی مشابه خود حل می‌شوند و این پدیده را با برهم‌کنش‌های میکروسکوپی بررسی کردیم. برای بررسی میکروسکوپی این پدیده باید تغییرات انرژی (آنتالپی) و تغییرات بی‌نظمی (آنتروپی) را در انحلال ماده‌ای در ماده دیگر بررسی کرد.

همانند آنتالپی (که معیاری از سطح انرژی ماده است)، آنتروپی (S) نیز معیاری از میزان بی‌نظمی در ماده است. کلیه سیستم‌ها تمایل دارند که آنتالپی خود را به حداقل و بی‌نظمی خود را به حداکثر برسانند. بنابراین فرآیندهایی که با کاهش سطح انرژی و افزایش میزان بی‌نظمی همراه باشند خودبه‌خودی هستند.

برعکس آنتالپی، می‌توان به هر ماده‌ای آنتروپی اختصاص داد. هر چه آنتروپی ماده‌ای بیشتر باشد ماده از دید میکروسکوپی، بی‌نظمی بیشتری دارد. هنگامی که جامدی ذوب، تصعید یا در مایعی حل می‌شود مولکول‌ها از فاز جامد به فاز مایع یا گاز می‌پیوندند و می‌توانند آزادانه‌تر حرکت کنند. لذا ترتیب آنتروپی‌های یک ماده در فازهای مختلف معمولاً به صورت زیر است:

$$\text{فاز گازی} < \text{فاز مایع} < \text{فاز جامد}$$

مفهوم دقیق‌تر آنتروپی در ترمودینامیک مورد بررسی قرار می‌گیرد.

آنتالپی انحلال و آنتالپی آبیوشی یونها

فرآیند انحلال مواد معمولاً با تغییرات انرژی همراه است. به مقدار گرمایی که از انحلال یک مول ماده در مقدار زیادی حلال در فشار ثابت، آزاد یا جذب می‌شود، آنتالپی انحلال گویند.

فرآیند انحلال شامل سه مرحله است:

۱. جدا شدن مولکول‌های حلال از هم که فرآیندی گرماگیر است. ($\Delta H_1 > 0$)

۲. جدا شدن مولکول‌های ماده حل‌شونده از هم. این مرحله نیز همانند مرحله قبل، گرماگیر

است. ($\Delta H_2 > 0$)

۳. حلالپوشی مولکول‌های ماده حل‌شونده توسط مولکول‌های حلال. در این مرحله، پیوندهای جدیدی بین

مولکول‌های حلال و ماده حل‌شونده برقرار می‌شود. این مرحله گرماگیر است. ($\Delta H_3 < 0$)

طبق قانون هس، آنتالپی انحلال باید مجموع آنتالپی‌های این سه مرحله باشد:

$$\Delta H (\text{انحلال}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

اگر آنتالپی انحلال ماده‌ای در یک حلال برابر با صفر باشد، به آن محلول، ایده‌آل گویند. برای بررسی بیشتر،

مولکول‌های حلال و ماده حل‌شده را به ترتیب A و B می‌نامیم. ΔH_1 و ΔH_2 در واقع مقدار انرژی لازم برای

گسستن نیروهای بین مولکولی $A - A$ و $B - B$ است. ΔH_3 نیز مقدار انرژی آزاد شده برای تشکیل نیروی

بین مولکولی $A - B$ است. اگر از لحاظ استحکام و قدرت، این انرژی‌ها در حد هم باشند، آنتالپی کل فرآیند یا

آنتالپی انحلال برابر صفر می‌شود. این فرآیند را می‌توان به صورت زیر نیز نمایش داد:



آنتالپی انحلال بعضی مواد، مثلاً آنتالپی انحلال تولوئن ($C_6H_5CH_3$) در بنزن (C_6H_6) یا آنتالپی انحلال

گازهای ایده‌آل در هم، تقریباً برابر صفر است. لذا این محلول‌ها ایده‌آل هستند. در چنین محلول‌هایی، مثلاً محلول

تولوئن در بنزن، نیروهای جاذبه بین مولکول‌های تولوئن-بنزن تقریباً برابر با نیروهای جاذبه بین مولکول‌های تولوئن-

تولوئن و بنزن-بنزن است. در تشکیل چنین محلول‌هایی، حجم نهایی محلول برابر مجموع حجم حلال و حجم ماده

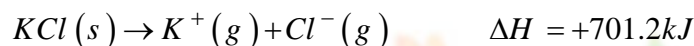
حل‌شونده است.

اگر نیروی بین مولکول‌های حلال و ماده حل‌شونده در محلول، قوی‌تر از نیروهای بین مولکولی تک‌تک مواد باشد، حل شدن گرمازا خواهد بود. در این حالت، در هنگام پیوند یافتن بین مولکول‌های حلال و ماده حل‌شونده، انرژی زیادی آزاد می‌شود، به طوری که $|\Delta H_3| > \Delta H_1 + \Delta H_2$ می‌شود. حجم محلول نهایی نیز کمتر از مجموع حجم اجزای تشکیل‌دهنده محلول است. چنین محلول‌هایی غیر ایده‌آل هستند. نمونه این محلول‌ها، محلول اتانول در آب است.

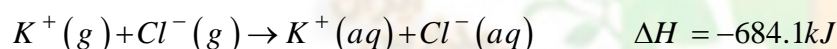
اگر نیروی بین مولکول‌های حلال و ماده حل‌شونده در محلول، ضعیف‌تر از نیروهای بین مولکولی تک‌تک مواد باشد، حل شدن گرماگیر خواهد بود. در این حالت، مقدار عددی ΔH_3 کوچک‌تر از مجموع ΔH_1 و ΔH_2 خواهد بود. این محلول‌ها نیز غیر ایده‌آل هستند. از این محلول‌ها می‌توان محلول پتاسیم‌نیترات در آب را نام برد. در این حالت، اگر فرایند انحلال با افزایش بی‌نظمی همراه باشد، انحلال به خوبی انجام می‌شود. مثلاً در حل شدن پتاسیم‌نیترات، یون‌های NO_3^- , K^+ از فاز جامد به فاز محلول می‌روند. پس انحلال با افزایش بی‌نظمی همراه است. در این مورد، افزایش بی‌نظمی به حدی است که اثر گرماگیری واکنش را خنثی می‌کند؛ لذا واکنش انجام‌پذیر است. در انحلال گاز He در آب، مولکول‌های He از فاز گازی به فاز محلول می‌پیوندند. این فرآیند با کاهش زیاد بی‌نظمی همراه است. لذا حلالیت گاز He در آب ناچیز است.

مثلاً آنتالپی انحلال برای تهیه محلول KCl در آب را می‌توان مجموع دو تغییر آنتالپی در نظر گرفت:

۱. انرژی لازم برای فروپاشی ساختار بلور KCl و تشکیل یونهای گازی (انرژی شبکه با تغییر علامت):



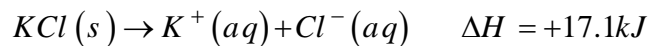
۲. آنتالپی آبپوشی KCl که انرژی آزاد شده در فرایند آبپوشی یونهای گازی است:



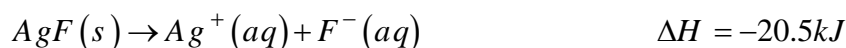
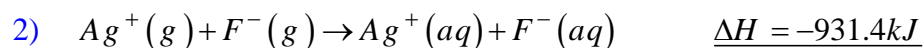
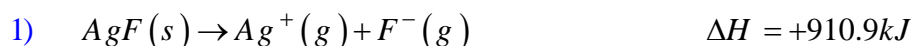
این آنتالپی آبپوشی در واقع مجموع دو تغییر آنتالپی است: یکی انرژی لازم برای گسستن پیوندهای هیدروژنی بین

مولکولهای آب و دیگری انرژی آزاد شده به هنگام آبپوشی یونها توسط مولکولهای آب است. البته بررسی جداگانه این دو اثر مشکل است.

در مثال بالا، فرایند کلی گرماگیر است. آنتالپی انحلال مثبت است زیرا انرژی لازم در مرحله ۱ بیش از انرژی آزاد شده در مرحله ۲ است:



برخی از آنتالپیهای انحلال منفی نیستند زیرا انرژی آزاد شده در مرحله آبپوشی یونهای ماده حل شده (مرحله ۲) بیشتر از انرژی لازم برای فروپاشی ساختار بلور (مرحله ۱) است:



عواملی که سبب می‌شوند تغییر آنتالپی برای مرحله ۱ مقدار بزرگ و مثبت باشد (بار یونی زیاد و اندازه کوچک یونها)، مقدار زیاد و منفی تغییر آنتالپی برای مرحله ۲ را نیز موجب می‌شوند. در نتیجه، مقادیر مربوط به این مراحل (بدون در نظر گرفتن علامت) از لحاظ عددی معمولاً نزدیک به یکدیگرند و مقدار آنتالپی انحلال که شامل این مقادیر است، از هر یک از آنها کوچکتر می‌باشد. بنابراین، یک اشتباه نسبتاً کوچک در انرژی شبکه یا آنتالپی آبپوشی، اشتباه نسبتاً بزرگی در آنتالپی انحلال را سبب می‌شود. مثلاً، محاسبه بالا برای تعیین آنتالپی انحلال AgF را در نظر بگیرید. یک اشتباه $10 kJ$ در مقدار مرحله ۱ یا ۲ (که در حدود ۱٪ اشتباه در هر مورد است)، منجر به $10 kJ$ اشتباه در نتیجه نهایی می‌شود که به معنی تقریباً ۵۰٪ اشتباه در آنتالپی انحلال است! برای محلولهایی هم که حلال آنها غیر از آب است، همین تحلیل به کار می‌رود. در این مورد، مقدار مربوط به مرحله ۲ را آنتالپی حلالپوشی می‌نامیم. فرآیند حلالپوشی یک یون را می‌توان بصورت زیر نمایش داد:



چنین تحلیلی در مورد مواد غیر یونی نیز به کار می‌رود. انرژی شبکه بلورهای مولکولی به اندازه انرژی شبکه بلورهای یونی نیست. زیرا نیروهایی که بلورهای مولکولی را پیوسته به هم نگه می‌دارد ضعیفتر از نیروهای پیوستگی در بلورهای یونی است. ولی انرژی حلالپوشی برای این مواد غیر یونی نیز کم است. برای مواد مولکولی که انحلال آنها در حلالهای ناقطبی بدون تبدیل شدن به یون و بدون برهم‌کنش قابل ملاحظه بین حلال و حل‌شده صورت می‌گیرد، آنتالپی انحلال گرماگیر است و مقدار آن تقریباً برابر با آنتالپی ذوب ماده حل‌شده است.

انحلال گازها در مایعات عموماً با آزاد شدن گرما همراه است. چون جدا شدن مولکولهای گاز از یکدیگر مستلزم جذب انرژی نیست، قسمت عمده تغییر آنتالپی در این فرایند انحلال، مربوط به حلالپوشی مولکولهای گاز می‌شود و لذا این فرایند، گرماده است. البته موارد استثنایی نیز وجود دارد به ویژه اگر گاز (حل‌شده) با مایع (حلال) وارد واکنش شیمیایی شود.

