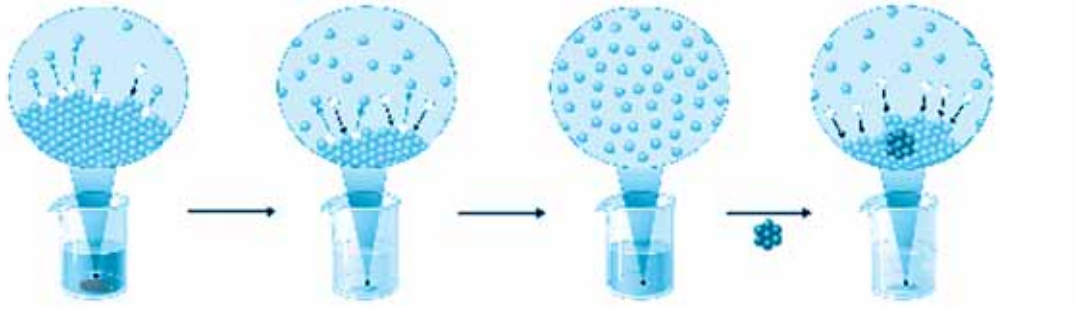
درک انحلال‌پذیری به‌کمک آنتالپی و آنتروپی



زهرا ارزانی، معلم شیمی ناحیه ۲ کرج

چکیده

در این مقاله، روش تدریسی براساس آزمایش در مبحث انحلال‌پذیری پیشنهاد می‌شود که به نقش آنتروپی به میزان آنتالپی می‌پردازد. در فعالیت‌های اولیه، دانش‌آموزان مشاهده می‌کنند که مواد قطبی در آب حل می‌شوند ولی مواد ناقطبی نامحلول هستند و گاهی انحلال گرماگیر است. از آنجا که کم شدن سطح انرژی به تنهایی نمی‌تواند این مشاهده‌ها را توجیه کند، آنتروپی را به‌عنوان عامل دیگر معرفی می‌کنیم. افزایش آنتروپی در اثر مخلوط شدن، اثر نامطلوب آنتالپی را جبران می‌کند. در حالی‌که کاهش آنتروپی در اثر سامان‌یافتنِ دوبارهٔ مولکول‌های آب، علت انحلال‌ناپذیری مواد ناقطبی را به‌خوبی شرح می‌دهد.

در فعالیتی دیگر، دانش‌آموزان تعدادی از محلول‌های یونی را تهیه می‌کنند تا این قانون را برای پیشگویی انحلال‌پذیری ترکیب‌های یونی در آب به‌دست آورند: «بیشتر نمک‌هایی که دارای آنیون و کاتیون با چند بار هستند در آب حل نمی‌شوند و نمک‌های دیگر معمولاً محلول‌اند.» دانش‌آموزان درمی‌یابند نمک‌هایی که از این قانون پیروی نمی‌کنند دارای آنتالپی غیرمعمول بسیار زیاد هستند.

کلیدواژه‌ها: تدریس انحلال‌پذیری، آنتالپی، آنتروپی، ترمودینامیک

مقدمه

آنتالپی و آنتروپی هر دو، در وقوع همهٔ پدیده‌ها مهم هستند. کاهش آنتالپی و افزایش آنتروپی، مطلوب است و به وقوع پدیده‌ها منجر می‌شود. در شیمی دبیرستان و شیمی عمومی دانشگاه‌ها، شاید به‌دلیل مشکل تدریس آنتروپی، اهمیت انرژیِ برهم‌کنش‌ها در انحلال بیشتر مورد تأکید قرار می‌گیرد. معمولاً گفته می‌شود انرژی آزاد شده در اثر برهم‌کنش سرهای مثبت و منفی مولکول آب و بارهای یون در حل‌شونده، انرژی لازم برای جدا شدن مولکول‌های آب (حلال) و ذره‌های حل‌شونده را تأمین می‌کند و دانش‌آموزان یاد می‌گیرند «شبیه در شبیه» حل می‌شود که انحلال مواد قطبی و یونی در آب، یا انحلال‌ناپذیری مواد ناقطبی در آب را توجیه می‌کند. علت نامحلول بودن مواد ناقطبی در آب به نیروی ضعیف بین حلال قطبی و مواد حل‌شونده ناقطبی نسبت داده می‌شود.

یادآوری می‌شود در برخی از کتاب‌های شیمی عمومی، از مبحث تعادل و K_{sp} در توضیح انحلال کمک گرفته می‌شود.

بررسی نقش آنتروپی به همراه آنتالپی

هنگامی که از انرژی مبادله شده در اثر برهم‌کنش حلال و حل شونده صحبت می‌کنیم، این مفهوم تلویحاً در ذهن به‌وجود می‌آید که تفاوت در انحلال‌پذیری بستگی به آنتالپی دارد. برای نمونه، فرد این مفهوم را دریافت می‌کند که حل‌شوندهٔ ناقطبی در آب حل نمی‌شود زیرا نیروی برهم‌کنش بین آب و حل‌شونده بسیار ضعیف‌تر از آن است که بتواند انرژی لازم برای شکستن پیوند هیدروژنی آب و جدا کردن مولکول‌های حل‌شونده را تأمین کند. اگر چنین باشد باید ΔH انحلال‌پذیری مواد ناقطبی مطلوب نباشد[۱]. در حالی‌که از اواسط قرن گذشته می‌دانستند که چنین نیست.[۳]

کانزمان[۱] داده‌های زیادی جمع‌آوری کرد که نشان می‌داد ΔH در انتقال هیدروژن از یک حلال ناقطبی به آب (یا انتقال یک هیدروکربن خالص مایع به آب) برای ترکیب‌های آلیفاتیک

کوچک، عدد منفی و برای ترکیب‌های آروماتیک نزدیک به صفر است. این مشاهده‌ها با توضیحات انحلال براساس آنتالپی و نتیجهٔ «مشابه در مشابه محلول است»، تناقض دارد.

کانزمان اشاره می‌کند که ΔS در همه این حالت‌ها منفی است و این، دلیل انحلال‌ناپذیری هیدروکربن‌ها در آب است. فرانک و ایونز[۲] در سال ۱۹۴۵ به نقش آنتروپی در انحلال پی بردند. [۵] آن‌ها فرض کردند آب در اطراف مولکول ناقطبی ساختمان منظمی شبیه یخ به‌وجود می‌آورد که باعث نامطلوب شدن اثر آنتروپی می‌شود. علت اینکه مواد ناقطبی در مقدار زیاد آب حل نمی‌شوند را می‌توان به تغییر نامطلوب آنتروپی نسبت داد. در کتاب درسی به آنتروپی اشاره می‌شود اما فقط در مواردی که مواد، محلول هستند و نه موقعیت‌های مواد نامحلول در آب.

هنگامی که فقط انحلال نمک‌ها را تدریس می‌کنیم توجیه تفاوت انحلال‌پذیری نمک‌ها بسیار دشوار است. بلیک[۳] قانون زیر را پیشنهاد می‌کند [۶]:

بیشتر نمک‌هایی که دارای آنیون با یک بار منفی (۱−) و کاتیون با یک بار مثبت (۱+) هستند، در آب محلول‌اند. نمک‌های با بار بیشتر، دارای انرژی شبکه بالا بوده، انحلال آن‌ها در آب دشوارتر است. البته باید توجه داشت آنیون و کاتیون‌هایی که چندبار دارند هنگام آبپوشی، انرژی بسیاری آزاد می‌کنند و از این‌رو، مواردی هم وجود دارد که نمک‌ها با یون‌های دارای چندبار در آب به‌خوبی محلول هستند.

آنچه باید در تدریس تأکید شود

✓ دانش‌آموزان باید بدانند انحلال به نیروهای برهم‌کنش بین مولکولی بستگی دارد. انرژی، هنگام شکستن پیوند به مصرف می‌رسد و هنگام تشکیل پیوند (حلال و حل‌شونده) آزاد می‌شود. این خود، دلیل گرماده یا گرماگیر بودن یک انحلال است.

✓ مخلوط کردن دو ماده با افزایش آنتروپی همراه است اما باید دانش‌آموزان متوجه شوند هنگامی که یک ماده ناقطبی یا یک ترکیب یونی با بار زیاد در آب حل می‌شود آنتروپی بسیار نامطلوب است و کاهش می‌یابد؛ زیرا مولکول‌های آب نسبت به حالت قبل از مخلوط، به‌طور منظم‌تری قرار می‌گیرند. بنابراین این مواد کمتر از مواد قطبی یا ترکیب‌های یونی با یک بار- که افزایش آنتروپی در اثر مخلوط کردن آن‌ها غالب است- در آب حل می‌شوند. اگر آنتروپی را به‌عنوان تعداد موقعیت‌های قابل تشخیص در سامانه و اطراف معرفی کنیم و بدانیم واکنش‌های خودبه‌خودی فقط در یک جهت حرکت می‌کنند، متوجه می‌شویم مخلوط‌هایی که خودبه‌خود به‌وجود می‌آیند، خودبه‌خود از هم جدا نمی‌شوند. پس باید دانش‌آموزان توجه کنند انحلال، به ΔG بستگی دارد. نمک‌ها با یک بار مثبت و یک بار منفی، معمولاً ΔS بزرگ‌تر از صفر دارند و در نمک‌های با چندبار، آنتروپی کوچک‌تر از صفر است.

پس از انجام آزمایش‌ها، دادن جدول داده‌های آنتالپی و آنتروپی (جدول ۲) به دانش‌آموزان کمک می‌کند که خود به این نتیجه برسند: «انحلال یون‌ها با بارهای متفاوت فقط به میزان بار بستگی ندارد بلکه چگالی بار نیز نقش مهمی بازی می‌کند.»

انجام آزمایش

آ. انحلال مولکولی

۱. مشاهده تغییر دما در انحلال اتانول در آب و اوره در آب. (اتانول با افزایش، و اوره با کاهش دما همراه است)

۲. مشاهده انحلال اتانول در آب و انحلال‌ناپذیری هگزان در آب

ب. انحلال یونی

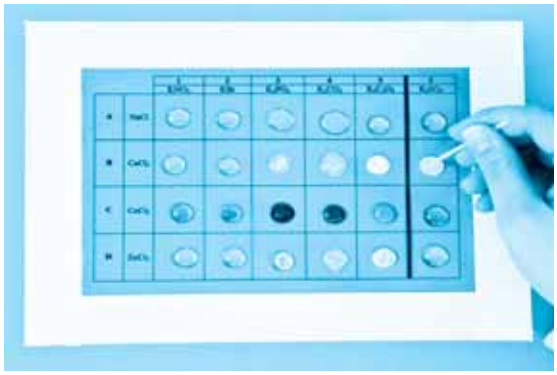
۱. مشاهده تغییر دما در انحلال کلسیم کلرید در آب و پتاسیم یدید در آب (کلسیم کلرید افزایش، و پتاسیم یدید کاهش دما دارد.)

۲. مشاهده انحلال چند ترکیب یونی با بارهای متفاوت. (به رسوب کردن $AgCl$ شامل یون‌های تک‌بار، و محلول بودن بسیاری از سولفات‌ها با داشتن چندبار توجه شود.)

۳. مخلوط کردن چند محلول و به‌دست آوردن جدول ۱ تا حد امکان.

جدول ۱

	KNO_3	KBr	K_2CO_3	$K_2C_2O_4$	K_3PO_4
NaCl					
$CaCl_2$			PPT	PPT	PPT
$CoCl_2$			PPT	PPT	PPT
$ZnCl_2$			PPT	PPT	PPT



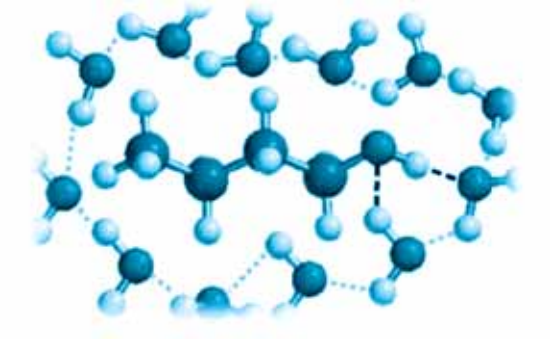
۴. با بررسی نتایج آزمایش، تدریس کامل شود.

در آزمایش «آ» دانش‌آموزان مشاهده می‌کنند که اتانول در آب محلول، و در هگزان نامحلول است. برای توجیه این مشاهده، بی‌تردید آن‌ها به‌وجود پیوند هیدروژنی بین حلال و حل شونده در حالت اول اشاره خواهند کرد[۱]. اما باید توجه داشت ۱- بوتانول با اینکه به‌خوبی با مولکول‌های آب پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند اما به‌خوبی در آب حل نمی‌شود. هرچه سمت ناقطبی مولکول بلندتر شود میزان انحلال‌پذیری در آب کاهش می‌یابد و علت آن، کاهش آنتروپی در اثر سازمان یافتن لایه‌هایی از مولکول‌های آب در اطراف هیدروکربن است.[۷]

کاهش آنتروپی آب بیش از افزایش آنتروپی مخلوط کردن حلال و حل شونده است که باعث کم محلول بودن ۱- بوتانول

علت اینکه مواد ناقطبی در مقدار زیاد آب حل نمی‌شود را می‌توان به تغییر نامطلوب آنتروپی نسبت داد

می‌شود. در مقایسه با حرکت مولکول‌ها در آب خالص، حرکت مولکول‌های آب در نزدیکی ذره‌های حل‌شونده بسیار محدود می‌شود.



شکل ۱ لایه‌ای از مولکول‌های آب که ۱- بوتانول را دربرگرفته است.

در بهترین فعالیت دانش‌آموزان می‌توانند رسوب‌ها را با مخلوط کردن مواد پیدا کنند. برای نمونه در مورد افزودن $CaCl_2$ به K_3PO_4، با توجه به محلول ستون‌های دیگر پی خواهند برد که KCl محلول است و رسوب ایجاد شده در این آزمایش مربوط به $Ca_3(PO_4)_2$ است. همچنین با تکمیل جدول به قانون «نمک‌هایی که آنیون و کاتیون با چندبار دارند به احتمال زیاد نامحلول هستند»، خواهند رسید. برای بررسی علت می‌توان داده‌های زیر را در اختیار دانش‌آموزان قرار داد و از آن‌ها خواست تا گرمای انحلال را در هر مورد محاسبه کنند.

انرژی شبکه:

$CaCO_3$=۲۸۱۱KJ/mol
$CaCl_2$=۲۲۷۱KJ/mol
NaCl=۷۹۰KJ/mol
AgCl=۹۱۸KJ/mol

کل انرژی آبپوشی یون‌ها:

NaCl=-۷۸۶KJ/mol
$CaCl_2$=-۲۲۵۲KJ/mol
$CaCO_3$=-۲۸۲۲KJ/mol
AgCl=-۸۵۲KJ/mol

بهتر است تأکید شود نیروی برهم‌کنش قوی بین یون‌ها با چند بار و مولکول‌های آب، باعث کاهش حرکت مولکول‌های آب می‌شود و آنتروپی کاهش می‌یابد.

هنگامی که یک ماده ناقطبی با یک ترکیب یونی با بار زیاد در آب حل می‌شود آنتروپی بسیار نامطلوب است و کاهش می‌یابد

در داده‌های یاد شده، تفاوت انرژی شبکه AgCl و NaCl- که در هر دو یون‌ها تک‌بار هستند- بسیار چشم‌گیر است و در آزمایش‌ها دانش‌آموز مشاهده کرده است که برخلاف قانون، AgClنامحلول و NaCl محلول است. بنابراین مواردی هم وجود دارد که از قانون پیروی نمی‌شود.

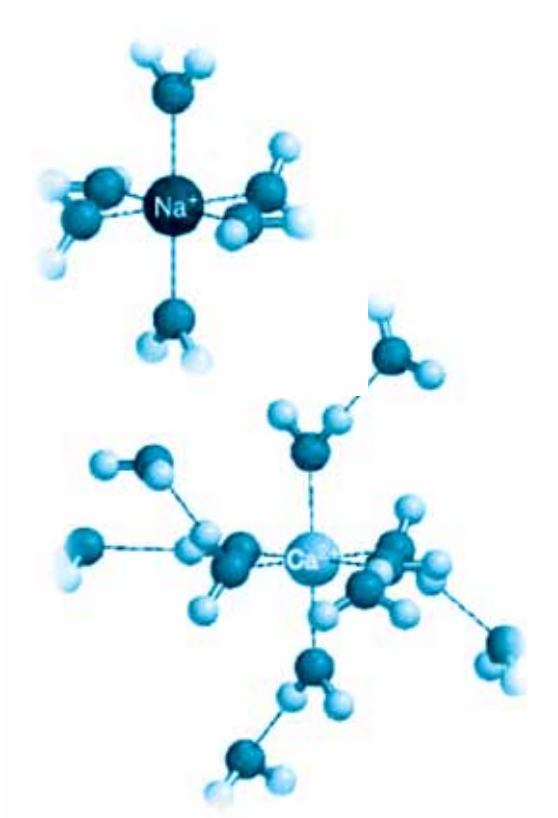
AgCl, AgBr, AgI نمک‌های نامحلول در آب هستند در حالی‌که AgF در آب محلول است. با بزرگ شدن آنیون، پیوند یونی خصلت کووالانسی بیشتری پیدا می‌کند و بنابراین جدا شدن ذره‌ها دشوارتر شده، انحلال به‌خوبی انجام نمی‌شود اما دانش‌آموزان فقط کافی است توجه کنند نمک‌هایی که از قانون پیروی نمی‌کنند دارای آنتالپی غیرمعمول بسیار زیاد هستند.

۵. می‌توان جدول ۲ را در اختیار دانش‌آموزان قرار داد تا ΔG را محاسبه کنند و آن را با مشاهده‌های خود مطابقت دهند.

آن‌ها خود به این نتایج خواهند رسید:

۱. ΔS برای نمک‌ها با یک بار مثبت و منفی، مقداری مثبت است به جز در مواردی که ΔH بسیار بالاست (مانند AgCl).

۲. با زیاد شدن بار یون، آنتروپی کاهش می‌یابد. در شکل زیر مولکول‌های آب بیشتر در اطراف Ca^{2+} محدود شده، حرکت آن‌ها کند می‌شود.



واکنش	معادلهٔ انحلال	$\Delta H^{\circ}/kJ^{\alpha}$	$\Delta S^{\circ}/(J\,K^{-1})^{\alpha}$	$\Delta H^{\circ}-T\Delta S^{\circ}=\Delta G^{\circ}/kJ^{\alpha}$
۱	$AgCl(s) \leftrightarrows Ag^{+}(aq)+Cl^{-}(aq)$	٦٥/٨	٣٣/٨	٥٥/٧
۲	$AgNO_3(s) \leftrightarrows Ag^{+}(aq)+NO_3^{-}(aq)$	٢٣/٣	٧٩/٢	-٠/٣
۳	$KF(s) \leftrightarrows K^{+}(aq)=F^{-}(aq)$	-١٨/٩	٢٠/٨	-٢٥/١
٤	$KCl(s) \leftrightarrows K^{+}(aq)+Cl^{-}(aq)$	١٦/٧	٧٥/١	-٥/٧
٥	$KBr(s) \leftrightarrows K^{+}(aq)+Br^{-}(aq)$	١٨/٦	٨٧/٣	-٧/٤
٦	$KI(s) \leftrightarrows K^{+}(aq)+I^{-}(aq)$	١٨/٧	١٠١/٢	-١١/٤
٧	$LiCl(s) \leftrightarrows Ll^{+}(aq)+Cl^{-}(aq)$	-٣٧/٣	٩/٦	-٤٠/١
٨	$NaCl(s) \leftrightarrows Na^{+}(aq)+Cl^{-}(aq)$	٣/٦	٤٢/٧	-٩/١
٩	$NaClO_4(s) \leftrightarrows Na^{+}(aq)+ClO_4^{-}(aq)$	١٤/٣	١٠٠/٢	-١٥/٥
١٠	$NH_4Cl(s) \leftrightarrows NH_4^{+}(aq)+Cl^{-}(aq)$	١٤/١	٧٣/٢	-٧/٧
١١	$CaCl_2(s) \leftrightarrows Ca^{2+}(aq)+2Cl^{-}(aq)$	-٨١/٤	-٤٧/٦	-٦٧/٢
١٢	$Na_2CO_3(s) \leftrightarrows 2Na^{+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)$	-٢٥/٠	-٦٩/١	-٤/٤
١٣	$Na_2SO_4(s) \leftrightarrows 2Na^{+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$	-٥/٥	-١٤/١	-١/٣
١٤	$MgBr_2(s) \leftrightarrows Mg^{2+}(aq)+2Br^{-}(aq)$	-١٨٥/٥	-٨٩/١	-١٥٩/٠
١٥	$MgCO_3(s) \leftrightarrows Mg^{2+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)$	-٤٦/٤	-٢٥٢/٧	٢٨/٩
١٦	$CaCO_3(s) \leftrightarrows Ca^{2+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)$	-١١/٣	-١٩٩/١	٤٨/٠
١٧	$BaSO_4(s) \leftrightarrows Ba^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$	٢٦/٢	-١٠٤/١	٥٧/٢
١٨	$CaSO_4(s) \leftrightarrows Ca^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$	-١٨/٢	-١٤٤/٤	٢٤/٨
١٩	$CoSO_4(s) \leftrightarrows Co^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$	-٧٩/٢	-٢١٢/٥	-١٥/٩
٢٠	$CuSO_4(s) \leftrightarrows Cu^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$	-٧٣/١	-١٨٨/٣	-١٧/٠

جدول۲

۳. آنتروپی انحلال نمک‌های کلرید لیتیم، سدیم و پتاسیم- که مقدار بار مساوی دارند- با یکدیگر متفاوت است. این نشان می‌دهد هرچه چگالی بار زیادتر باشد، کاهش آنتروپی بیشتر است.

جمع‌بندی

انجام آزمایش، توجه به داده‌های نظری، مقایسهٔ نتایج و پیدا کردن دلیل رویدادها باعث می‌شود دانش‌آموزان با روش پژوهش‌های علمی آشنا شوند و بتوانند مباحث را به‌طور عمیق‌تری درک کنند.

*** پی‌نوشت‌ها**

1. Kanzmann 2. Frank & Evens 3. Blake, B.

*** منابع**

۱. کتاب شیمی سوم دبیرستان، چاپ‌های ۸۵ تا ۹۳.

2. Eisen L, Marano N and Glazier S., *J. Chem. Educ*., **2014**, 91, 484.

3. Butler, J.A.V. The Energy and Entropy of Hydration of Organic Compounds, Trans. Faraday Soc. **1937**, 33, 229.

4. Kauzmann,w., Advances in protein chemistry, Anfinsen C.B., Anson M. L., Bailey K, Edsall J., Academic press inc. Salt Lake City, UT, **1959**. 14-1-63.

5. Franks, H. S.; Evans M.W., *J Chem. Phys*. **1945**, 13, 507.

6. Blake, B. J. Chem. Edu. 2003, 80, 1348.

7. Dill K. A., Bromberg., water as a solvent. Statistical Thermodynamics in biology, Chemistry, Physics and nanoscience, Garland Science, New york, 2011, 621.