

اغلب مواد حل‌شونده یونی به همین ترتیب رفتار می‌کنند.^۲ قفسهٔ انحلال یک جسم در یک محلول تقریباً سیرشده را در نظر بگیرید که با آزاد شدن گرما همراه است:



براساس پیش‌بینی اصل لوشاتلیه اگر دما افزایش یابد، این سیستم به سمت چپ (جهت جذب گرما) میل کرده و مادهٔ حل‌شده رسوب می‌کند. اگر یک مادهٔ حل‌شونده دست‌خوش فرایند انحلال‌گرم‌آزاد شود، انحلال‌پذیری مادهٔ حل‌شونده، با افزایش دما کاهش می‌یابد. برخی از ترکیبات یونی (مانند Li_2CO_3 و Na_2SO_4) چنین رفتار می‌کنند. علاوه بر این انحلال‌پذیری تمام گازها با افزایش دما کاهش می‌یابند. گرم‌کردن یک نوشابه، سبب خارج‌شدن حباب‌های کربن دی‌اکسید از محلول می‌شود. تغییر انحلال‌پذیری نسبت به تغییر دما بستگی به مقدار آنتالپی انحلال دارد. انحلال‌پذیری موادی که آنتالپی انحلال آنها کم است، با تغییر دما تغییر چندانی نمی‌کنند.

تأثیر تغییر فشار بر انحلال‌پذیری مواد حل‌شوندهٔ جامد و مایع معمولاً کم است. ولی افزایش یا کاهش فشار بر محلول‌هایی که یک گاز در آنها حل شده است، اثر قابل ملاحظه‌ای دارد. ویلیام هنری^۳ در ۱۸۰۳ میلادی کشف کرد که مقدار گازی که در مقدار معینی از یک مایع، در دمای ثابت، حل می‌شود، با فشار جزئی گاز بالای محلول نسبتاً مستقیم دارد. قانون هنری فقط برای محلول‌های رقیق و فشارهای نسبتاً کم معتبر است. گازهایی که انحلال‌پذیری شان بسیار زیاد است، اغلب برحلال خود اثر شیمیایی دارند (برای مثال، گاز هیدروژن کلرید وقتی در آب حل می‌شود، بر آب اثر کرده، هیدروکلریک‌اسید تولید می‌کند)، این محلول‌ها از قانون هنری پیروی نمی‌کنند.

خون غواصانی که در اعماق دریا فعالیت می‌کنند در اثر فشار نسبتاً بالای آب، به وسیلهٔ هوا اشباع می‌شود. اگر این فشار، در اثر بازگشت سریع به سطح آب، به سرعت کم شود، هوا از محلول خارج شده و به صورت حباب‌هایی در دستگاه گردش خون به حرکت در می‌آید. این حالت موجب تکان‌های عصبی و همچنین پیدایش اختلال در گردش خون می‌شود و ممکن است مرگ‌آور باشد. راه جلوگیری از این مشکل، استفاده از جؤ مصنوعی هلیوم و اکسیژن به جای هوا (عمدتاً اکسیژن و

برد. انرژی شبکهٔ بلورهای مولکولی به اندازهٔ انرژی شبکهٔ بلورهای یونی نیست، زیرا قدرت نیروهای نگهدارندهٔ بلورهای مولکولی در کنار یکدیگر به قدرت بلورهای یونی نمی‌رسد. البته انرژی حلال‌پوشی نیز برای ترکیبات مولکولی پایین است. برای اجسام مولکولی که بدون یونش و بدون برهمکنش قابل توجه حلال - حل‌شونده در حلال‌های غیرقطبی حل می‌شوند، آنتالپی انحلال گرماگیر است و مقدار آن نیز در حدود آنتالپی ذوب مادهٔ حل‌شونده می‌باشد.

گازها به تدریج در مایعات حل می‌شوند و طی این فرایند، گرما آزاد می‌شود. چون برای جداسازی مولکول‌های گاز انرژی لازم نیست، تغییر عمدهٔ آنتالپی در این فرایندهای انحلال فقط شامل حلال‌پوشی مولکول‌های گاز است؛ به این ترتیب، فرایند گرم‌نااست. البته، موارد استثنا هم وجود دارد، به‌ویژه در صورتی که گاز (حل‌شونده) با مایع (حلال) واکنش بدهد.

۱۲-۵ اثر دما و فشار بر انحلال‌پذیری

اثر تغییر دما بر انحلال‌پذیری یک جسم به جذب گرما یا آزاد شدن گرما ضمن تهیهٔ یک محلول سیرشده، بستگی دارد. فرض کنید که مقدار کوچکی از یک مادهٔ حل‌شونده در یک محلول تقریباً سیرشده، با جذب گرما، حل شود. تعادل بین حل‌شوندهٔ جامد اضافی و حل‌شوندهٔ حل‌شده در محلول سیرشده به صورت زیر است:



اثر تغییر دما بر این سیستم را می‌توان با استفاده از اصل پیشنهاده، هانری لوشاتلیه^۱ در سال ۱۸۸۴ پیش‌بینی کرد. اصل لوشاتلیه می‌گوید که اعمال هر نوع فشار بر یک سیستم درحال تعادل، موجب می‌شود که سیستم به نحوی عمل کند که با این فشار مقابله شود و حالت تعادل جدیدی برقرار گردد.

فرض کنید طرفی حاوی یک محلول سیرشده از نوع محلول‌های سیرشدهٔ قبلی داشته باشیم که با مقداری مادهٔ حل‌شوندهٔ اضافی در تعادل باشد. می‌خواهیم اثر افزایش دما را مطالعه کنیم. براساس اصل لوشاتلیه، سیستم به نحوی عمل خواهد کرد که دما پایین بیاید. این کار را با جابه‌جایی درجهت جذب گرما (در معادله پیش، به سمت راست) انجام می‌دهند. این جابه‌جایی به معنی انحلال مقدار بیشتری از مادهٔ حل‌شونده است. نتیجه می‌گیریم که در این مورد مشخص، افزایش دما سبب افزایش انحلال‌پذیری می‌شود.

اگر دما را کاهش دهیم، چه خواهد شد؟ اصل لوشاتلیه پیش‌بینی می‌کند که سیستم به نحوی عمل خواهد کرد که دما افزایش یابد - به شيوه‌ای که دما آزاد شود. واکنش به سمت چپ متمایل می‌شود؛ یعنی ماده حل‌شده رسوب می‌دهد و از محلول خارج می‌شود. نتیجه می‌گیریم که در مورد این حل‌شوندهٔ مشخص، کاهش دما سبب کاهش انحلال‌پذیری می‌شود. هر دو نتیجه‌گیری ما در واقع، یکسان هستند. اگر یک مادهٔ حل‌شونده دست‌خوش فرایند انحلال‌گرم‌ناگیر شود، انحلال‌پذیری مادهٔ حل‌شونده با افزایش دما افزایش خواهد یافت.

1. Henri Le Chatelier

۲. مقدار گرمای آزاد شده یا جذب شده در اثر انحلال یک مول از مادهٔ حل‌شونده در یک حلال به مقدار حلال بستگی دارد. مقادیر ΔH بحث شده در اینجا به تهیه محلول‌های سیرشده از محلول‌های تقریباً سیرشده اشاره دارند. ولی مقادیر ΔH ثبت شده به‌صورت آنتالپی انحلال، اغلب به تهیهٔ محلول‌های رقیق مربوطند. برای یک حل‌شوندهٔ مشخص، مقادیر عددی در دو عبارت ΔH متفاوتند. گاهی اوقات، مقدار ΔH برای تهیهٔ یک محلول غلیظ، مقدار مثبت است و مقدار ΔH برای تهیهٔ یک محلول رقیق، مقداری منفی می‌باشد. در یک محلول رقیق، یون‌ها به صورت کامل‌تری آب‌پوشیده می‌شوند تا در یک محلول غلیظ. در نتیجهٔ همین تهیهٔ یک محلول رقیق، انرژی بیشتری در اثر آب‌پوشی یون‌ها به‌دست می‌آید تا در تهیهٔ یک محلول غلیظ.

3. William Henry

نیترژن) است. انحلال پذیری هلیوم در خون و سیال‌های بدن بسیار کمتر از نیترژن است.

۱۲-۶ غلظت محلول‌ها

غلظت یک ماده حل شده در یک محلول را به شیوه‌های گوناگون می‌توان بیان کرد. در بخش‌های پیش به برخی از این شیوه‌ها اشاره کردیم و اکنون می‌خواهیم روش‌های متداول برای بیان غلظت محلول را مرور کنیم.

۱ - درصد وزنی یک ماده حل شده در یک محلول، ۱۰۰ برابر جرم ماده حل شده تقسیم بر جرم کل محلول است. یک محلول ۱۰% سدیم کلرید حاوی ۱۰ g NaCl و ۹۰ g آب است. در شیمی به ندرت از درصد‌های حجمی استفاده می‌شود. ارقام ثبت شده برحسب درصد را باید بر مبنای جرم تفسیر کرد، مگر آنکه خلاف آن صریحاً متذکر شود.

۲ - کسر مولی، X ، یک جزء از محلول برابر با نسبت عدهٔ مول‌های آن جزء بر عدهٔ کل مول‌های تمام مواد موجود در محلول است (بخش $۱۰-۱۰$ را ببینید):

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}$$

که در آن X_A کسر مولی A ، n_A ، n_B ، n_C ، ... عدهٔ مول‌های A ، B ، C ، و ... است. مجموع کسرهای مولی تمام اجزای موجود در محلول باید ۱ باشد.

$$X_A + X_B + X_C + \dots = 1$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{He} + n_{O_2}} = \frac{0.125 \text{ mol}}{0.625 \text{ mol}} = 0.200$$

توجه داشته باشید که مجموع کسرهای مولی برابر ۱ است.

۳ - مولاریته، M ، یک محلول برابر با عدهٔ مول‌های ماده حل شده در یک لیتر از محلول است.

$$(۲-۱۲) \quad \text{عدهٔ مول‌های ماده حل شده} \\ \text{حجم محلول برحسب لیتر} = \text{مولاریته}$$

استفاده از مولاریته به عنوان واحد غلظت، در بخش ۴-۵ شرح داده شده است و مثال‌های ۴-۹، ۴-۱۰، ۴-۱۱ نیز بیانگر همین واحد غلظت هستند. در اینجا دو مثال دیگر نیز می‌آوریم.

مثال ۱۲-۲

(الف) چند گرم نیتریک اسید غلیظ، برای تهیهٔ ۲۵۰ mL محلول $۲.۰\% M$ نیتریک اسید (HNO_3) لازم است؟ نیتریک اسید غلیظ حاوی $۷۰\% \text{HNO}_3$ است.

(ب) اگر چگالی محلول نیتریک اسید غلیظ 1.42 g/mL باشد، چه حجمی از آن لازم است؟

حل

(الف) ضرایب مورد استفاده برای حل مسئله را (به ترتیب) از واقعیت‌های تجربی زیر به دست می‌آوریم:

۱ - چون محلول مورد نظر $۲.۰\% M$ است، باید $۲.۰\% \text{ mol}$ نیتریک اسید (HNO_3) در ۱۰۰ L باشد.

۲ - وزن مولکولی HNO_3 برابر با ۶۳ است.

۳ - ۱۰۰ g نیتریک اسید غلیظ ($۷۰\% \text{HNO}_3$)، ۷۰ g از HNO_3 وجود دارد:

$$\begin{aligned} \left(\frac{2 \text{ mol HNO}_3}{100.0 \text{ محلول}} \right) (\text{محلول } 0.025 \text{ L HNO}_3 \text{ غلیظ } ? \text{ g}) \\ \left(\frac{63.0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \right) \left(\frac{100 \text{ g HNO}_3 \text{ غلیظ}}{70.0 \text{ g HNO}_3} \right) \\ = 45.0 \text{ g HNO}_3 \text{ غلیظ} \end{aligned}$$

(ب) چگالی اسید غلیظ را برای تبدیل پاسخ بخش (الف) به mL مورد استفاده قرار می‌دهیم.

$$\begin{aligned} ? \text{ mL HNO}_3 \text{ غلیظ} = 45.0 \text{ g HNO}_3 \text{ غلیظ} \left(\frac{1.00 \text{ mL غلیظ HNO}_3}{1.42 \text{ g غلیظ HNO}_3} \right) \\ = 31.7 \text{ mL غلیظ HNO}_3 \end{aligned}$$

مثال ۱۲-۱

یک محلول گازی شامل ۲.۰ g He و $۴.۰\text{ g اکسیژن (O}_2\text{)}$ است. کسر مولی He و O_2 در این محلول را به دست آورید.

حل

ابتدا عدهٔ مول‌های هریک از اجزای موجود در محلول را به دست می‌آوریم:

$$? \text{ mol He} = 2.00 \text{ g He} \left(\frac{1 \text{ mol He}}{4.00 \text{ g He}} \right) = 0.500 \text{ mol He}$$

$$? \text{ mol O}_2 = 4.00 \text{ g O}_2 \left(\frac{1 \text{ mol O}_2}{32.0 \text{ g O}_2} \right) = 0.125 \text{ mol O}_2$$

این مقادیر را برای محاسبهٔ کسرهای مولی به کار می‌بریم:

$$\begin{aligned} X_{\text{He}} &= \frac{n_{\text{He}}}{n_{\text{He}} + n_{\text{O}_2}} \\ &= \frac{0.500 \text{ mol}}{0.500 \text{ mol} + 0.125 \text{ mol}} = \frac{0.500 \text{ mol}}{0.625 \text{ mol}} = 0.800 \end{aligned}$$

آورید. وزن مولکولی گلوکز ۱۸۰ است.

حل

مولاریته محلول برابر تعداد مول‌های گلوکز حل شده در یک کیلوگرم آب است. ضرایب مورد استفاده را از واقعیت‌های تجربی به دست می‌آوریم:

- ۱ - در محلول ۱۲.۵٪ گلوکز، ۱۲.۵ گرم $C_6H_{12}O_6$ در ۸۷.۵ گرم آب (یعنی $100\text{ g} - 12.5\text{ g}$) حل شده است.
- ۲ - وزن مولکولی $C_6H_{12}O_6$ برابر ۱۸۰ است.

$$? \text{ mol } C_6H_{12}O_6 = 1000. \text{ g } H_2O \left(\frac{12.5 \text{ g } C_6H_{12}O_6}{87.5 \text{ g } H_2O} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right)$$

$$= 0.794 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

محلول نسبت به $C_6H_{12}O_6$ 0.794 m است.

مثال ۱۲ - ۵

کسرهای مولی ماده حل شونده و حلال در محلول آبی 1.0 m چقدر است؟

حل

وزن مولکولی H_2O برابر ۱۸ است. تعداد مول‌های آب در 1000 g از H_2O :

$$? \text{ mol } H_2O = 1000. \text{ g } H_2O \left(\frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.0 \text{ g } H_2O} \right) = 55.6 \text{ mol } H_2O$$

یک محلول آبی 1.0 m شامل:

$$\begin{aligned} n_{\text{حل شونده}} &= 1.0 \text{ mol} \\ \frac{n_{H_2O}}{n_{\text{کل}}} &= \frac{55.6 \text{ mol}}{56.6 \text{ mol}} \end{aligned}$$

کسرهای مولی عبارتند از:

$$X_{\text{حل شونده}} = \frac{n_{\text{حل شونده}}}{n_{\text{کل}}} = \frac{1.0 \text{ mol}}{56.6 \text{ mol}} = 0.018$$

$$X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{\text{کل}}} = \frac{55.6 \text{ mol}}{56.6 \text{ mol}} = 0.982$$

این کسرهای مولی، به تمام محلول‌های 1.0 m مربوط می‌شود.

مثال ۱۲ - ۶

مولاریته یک محلول 0.0005 M سارکوز، $C_{12}H_{22}O_{11}$ ، در آب چقدر است؟ چگالی محلول 1.064 g/mL ، و وزن مولکولی $C_{12}H_{22}O_{11}$

مثال ۱۲ - ۳

مولاریته محلول HCl غلیظ شامل ۳۷٪ جرمی HCl را با چگالی 1.18 g/mL حساب کنید.

حل

برای پیدا کردن مولاریته محول باید عدهٔ مول‌های HCl در 1 L از محلول را محاسبه کنیم. مسئله را با استفاده از ضرایب زیر می‌توان حل کرد:

- ۱ - جرم 1 L از محلول را از چگالی آن به دست می‌آوریم.
- ۲ - جرم HCl خالص در این مقدار از محلول را با استفاده از ترکیب درصد محلول محاسبه می‌کنیم.
- ۳ - وزن مولکولی HCl (36.5) را برای تبدیل جرم HCl به مول HCl به کار می‌بریم:

$$? \text{ mol HCl} = 1.00 \times 10^3 \text{ mL محلول} \left(\frac{1.18 \text{ g محلول}}{1 \text{ mL محلول}} \right) \left(\frac{37.0 \text{ g HCl}}{100 \text{ g محلول}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} \right)$$

$$= 12.0 \text{ mol HCl}$$

چون 1 L از محلول حاوی 12 mol HCl می‌باشد، محلول 12 M است.

بیان واحد غلظت بر مبنای حجم محلول، کاستی‌هایی دارد. وقتی که دما تغییر کند، محلول منبسط یا منقبض می‌شود و به این ترتیب غلظت بر مبنای حجم تغییر می‌کند. برای کار دقیق، محلولی باید تهیه شود که مولاریته آن در دمای استفاده از محلول تعیین شده باشد.

۴ - مولالیته m ، یک محلول به صورت عدهٔ مول‌های ماده حل شونده در یک کیلوگرم حلال بیان می‌شود.

$$(3-12) \quad m = \frac{\text{عده مول‌های ماده حل شونده}}{\text{وزن حلال بر حسب کیلوگرم}} = \text{مولالیته}$$

یک محلول 1.0 m اوره، $CO(NH_2)_2$ ، با حل کردن 100 mol اوره (60 g) در 1000 g آب تهیه شده است. توجه کنید که حجم بر مبنای حجم کل محلول نیست. حجم پایانی محلول، اهمیتی ندارد. محلول‌های یک مولال مواد حل شونده گوناگون، هر یک حاوی 1000 g آب هستند و حجم‌ها متفاوتی دارند. ولی تمام این محلول‌ها دارای کسر مولی یکسانی از ماده حل شده و حلال می‌باشند (مثال ۱۲ - ۵ را ببینید).

مثال ۱۲ - ۴

مولالیتهٔ یک محلول 12.5% گلوکز، $C_6H_{12}O_6$ ، در آب را به دست

برابر با ۳۴۲٫۳ است.

حل

۱ - ابتدا چگالی محلول را برای پیدا کردن جرم یک لیتر محلول به کار می‌بریم.

$$\text{محلول } 1064 \text{ g} = \left(\frac{\text{محلول } 1.064 \text{ g}}{\text{محلول } 1.00 \text{ mL}} \right) \text{ محلول } 1000 \text{ mL} = \text{محلول } ? \text{ g}$$

۲ - چون محلول ۰٫۵۰۰ M است، یک لیتر از محلول حاوی ۰٫۵۰۰ mol از $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ است. جرم $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ از یک لیتر محلول برابر است با:

$$\begin{aligned} ? \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} &= 0.5000 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \left(\frac{342.3 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \right) \\ &= 171.2 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \end{aligned}$$

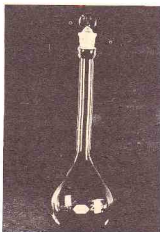
۳ - جرم یک لیتر از محلول (از بند ۱) منهای جرم ماده حل شده در یک لیتر محلول (از بند ۲) برابر است با جرم آب در یک لیتر از محلول

$$1064 \text{ g} - 171 \text{ g} = 893 \text{ g H}_2\text{O}$$

۴ - مولالیت محلول برابر با عدهٔ مول‌های $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ حل شده در ۱۰۰۰ g آب است.

$$\begin{aligned} ? \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} &= 1000. \text{ g H}_2\text{O} \left(\frac{0.5000 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{893 \text{ g H}_2\text{O}} \right) \\ &= 0.560 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \end{aligned}$$

محلول نسبت به $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ۰٫۵۶۰ m است.



بالن حجم سنجی

میتای حجم کل محلول بیان شده‌اند. در نتیجه بال‌ن‌های حجم‌سنجی را برای تهیهٔ محلول‌هایی با نرمالیت معین، به کار می‌گیرند و نرمالیت یک محلول، مانند مولالیت به تغییر دما، اندکی تغییر می‌کند.

۱۲ - فشار بخار محلول‌ها

محلولی شامل دو جزء A و B را در نظر بگیرید. فشار بخار محلول (P) برابر با مجموع فشار بخار A (P_A) و فشار بخار B (P_B) است:

$$P_{\text{کل}} = P_A + P_B \quad (۴-۱۲)$$

فشارهای جزئی این معادله را با استفاده از رابطهٔ معروف به قانون راول^۱ می‌توان به دست آورد که در مورد محلول‌های ایده‌آل صادق است. مثلاً، فشار جزئی A به وسیله معادله زیر بیان می‌شود:

$$P_A = X_A P_A^{\circ} \quad (۵-۱۲)$$

که در آن X_A کسر مولی A در محلول و P_A° فشار بخار A خالص در دمای آزمایش است.

محلول ایده‌آل، محلولی است که در آن نیروهای بین مولکولی بین مولکول‌های A، B و مولکول‌های A و B یکسان باشد. در چنین محلولی، میل یک مولکول A برای فرار به حالت بخار، خواه این مولکول در وزن محلولی تقریباً ۱۲ - ۵ تفاوت دارند، زیرا وزن مولکولی کربن تراکلرید با وزن مولکولی آب تفاوت دارد. در نتیجه، تعداد مول‌های موجود در یک کیلوگرم CCl_4 با تعداد مول‌های موجود در یک کیلوگرم آب متفاوت است.

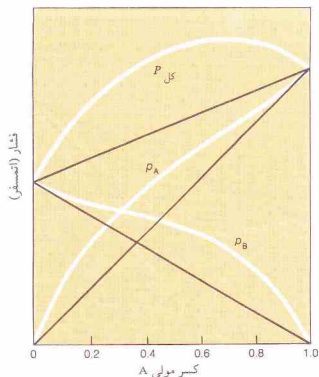
مولالیت یک محلول با دما تغییر نمی‌کند زیرا محلول بر مبنای جرم اجزای تهیه شده است؛ تغییر دما، اثری بر جرم ندارد. مولالیت یک محلول آبی بسیار رقیق تقریباً با مولالیت محلول یکسان است زیرا ۱۰۰۰ g آب تقریباً ۱۰۰۰ mL را اشغال می‌کند.

۵ - نرمالیت، N ، یک محلول تعداد هم‌ارز گرم‌های ماده حل شده در یک لیتر محلول است. هم‌ارز گرم‌ها و نرمالیت، در بخش ۱۳ - بحث شده‌اند. ولی در اینجا غلظت‌های نرمال مانند غلظت‌های مولار، بر

مولالیت اغلب برای بیان غلظت محلول‌های غیرآبی به کار می‌رود. در این موارد، تمام محلول‌های m که حاوی مقدار یکسان حلال باشند، دارای کسر مولی یکسان برای حل شونده و حلال هستند. کسر مولی در هر محلول m کربن تراکلرید ۱۳۳ - است، کسر مولی حلال نیز ۸۶۷ - می‌باشد. این ارقام با ارقام مثال ۱۲ - ۵ تفاوت دارند، زیرا وزن مولکولی کربن تراکلرید با وزن مولکولی آب تفاوت دارد. در نتیجه، تعداد مول‌های موجود در یک کیلوگرم CCl_4 با تعداد مول‌های موجود در یک کیلوگرم آب متفاوت است.

مولالیت یک محلول با دما تغییر نمی‌کند زیرا محلول بر مبنای جرم اجزای تهیه شده است؛ تغییر دما، اثری بر جرم ندارد. مولالیت یک محلول آبی بسیار رقیق تقریباً با مولالیت محلول یکسان است زیرا ۱۰۰۰ g آب تقریباً ۱۰۰۰ mL را اشغال می‌کند.

۵ - نرمالیت، N ، یک محلول تعداد هم‌ارز گرم‌های ماده حل شده در یک لیتر محلول است. هم‌ارز گرم‌ها و نرمالیت، در بخش ۱۳ - بحث شده‌اند. ولی در اینجا غلظت‌های نرمال مانند غلظت‌های مولار، بر



شکل ۱۲-۳ نمونه‌ای از منحنی‌های فشار بخار کل و فشار بخار جزئی محلول‌هایی که انحراف مثبت از قانون راولن دارند. (خط‌های سیاه براساس قانون راولن رسم شده‌اند.)

از مقدار پیش‌بینی شده (شکل ۱۲-۳) است. این نوع انحراف هنگامی مشاهده می‌شود که نیروهای جاذبه بین مولکول‌های A و B ضعیف‌تر از نیروهای جاذبه بین دو مولکول A یا دو مولکول B باشند. در این حالت، قرار مولکول‌های A از مایع آسان‌تر است، و فشار جزئی A نیز بالاتر از مقدار پیش‌بینی شده می‌باشد. رفتار مولکول‌های B نیز مشابه است.

۲ - انحراف‌های منفی. فشارهای جزئی A و B و فشار بخار کل پایین‌تر از مقدار پیش‌بینی شده‌اند (شکل ۱۲-۴). جاذبه‌های A-B > A-A یا B-B هستند. برای مولکول‌های A، ترک مایع دشوارتر می‌شود و فشار جزئی A پایین‌تر از مقدار پیش‌بینی شده است. مولکول‌های B نیز رفتاری مشابه دارند.

مثال ۱۲-۷

هیپتان (C_5H_{10}) و اکتان (C_8H_{18}) محلول‌های ایده‌آل تشکیل می‌دهند. فشار بخار محلولی شامل ۳۰٪ مول هیپتان و ۷۰٪ مول اکتان در $40^\circ C$ چقدر است؟ فشار بخار هیپتان در $40^\circ C$ ، ۴۰۰ mmHg و فشار بخار اکتان در همین دما، ۴۱۰ mmHg است.

حل

تعداد کل مول‌ها، ۰٫۸۰ است. بنابراین،

$$X_{\text{هیپتان}} = \frac{3.00 \text{ mol}}{8.00 \text{ mol}} = 0.375$$

$$X_{\text{اکتان}} = \frac{5.00 \text{ mol}}{8.00 \text{ mol}} = 0.625$$

فشار جزئی A را می‌توان با استفاده از معادله مشابهی به‌دست آورد:

$$P_B = X_B P_B^\circ \quad (۱۲-۶)$$

که در آن X_B ، کسر مولی B در محلول و P_B° فشار بخار B خالص در دمای آزمایش است. در محلول فرضی ما، مول جزئی B برابر ۱/۵ است زیرا یک مول از کل ۵ مول، B است. فشار جزئی B نیز برابر ۱/۵ فشار بخار B خالص است.

براساس معادله ۱۲-۴، فشار بخار محلول برابر با مجموع دو فشار بخار جزئی است (معادله‌های ۱۲-۵ و ۱۲-۶):

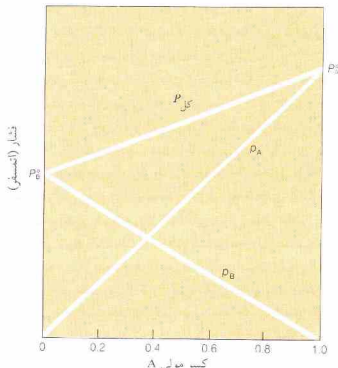
$$P_{\text{کل}} = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ \quad (۱۲-۷)$$

در نتیجه، فشار بخار یک محلول ایده‌آل را می‌توان از فشار بخار اجزای خالص، یا به‌حساب آوردن نسبت اجزای موجود (برحسب مول) در محلول به‌دست آورد.

در شکل ۱۲-۴، فشار بخار A و B و همچنین فشار بخار کل محلول A و B برحسب غلظت محلول رسم شده است. منحنی فشار بخار کل برابر با مجموع دو منحنی فشار جزئی است. در این شکل فشارها برحسب کسر مولی A رسم شده‌اند. چون مجموع مول‌های جزئی A و B برای یک محلول، باید ۱ شود، کسر مولی B در یک نقطه معین، به‌آسانی بر روی محور x خوانده می‌شود. مثلاً، هنگامی که X_A برابر ۰٫۲ باشد، X_B برابر ۰٫۸ خواهد بود.

شمار محلول‌های ایده‌آل آنک است. در اغلب موارد نیروهای جاذبه A به B، A به A یا B به B از نظر قدرت با یکدیگر متفاوت‌اند، در نتیجه محلول ایده‌آل نیست. دو نوع انحراف از قانون راولن مشاهده می‌شود.

۱ - انحراف‌های مثبت. فشارهای جزئی A و B و فشار بخار کل، بالاتر



شکل ۱۲-۲ نمونه‌ای از فشار کل و فشار جزئی محلول‌هایی که از قانون راولن پیروی می‌کنند.

یعنی فشار بخار A خالص، یعنی P_A^* ، به اندازه $X_B P_A^*$ کاهش یافته‌است. فشار بخار محلول تهیه شده از ۱ مول ماده حل شونده غیر فرار و تفکیک ناشدنی و ۹۹ mol از حلال، برابر با ۹۹٪ فشار بخار حلال خالص در همان دماست. در چنین محلولی، میل مولکول‌های حلال برای فرار از محلول کاهش یافته است، زیرا مولکول‌های حلال فقط ۹۹٪ مولکول‌های محلول را تشکیل داده‌اند. فشار بخار محلول به‌اندازه‌ای متناسب با کسر مولی ماده حل‌شونده غیر فرار موجود، کاهش یافته است.

مثال ۱۲ - ۸

با فرض ایده‌آل بودن محلول، فشار بخار محلول $1.0 \times 10^{-3} m$ یک ماده حل‌شونده غیر فرار و تفکیک ناشدنی در آب، در $50^\circ C$ را پیدا کنید. فشار بخار آب در $50^\circ C$ برابر با 122 atm است.

حل

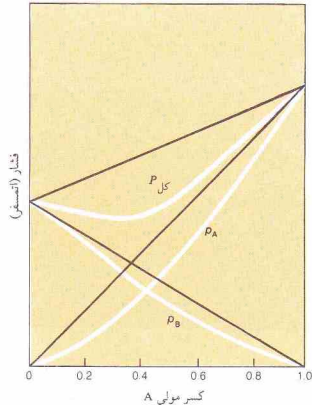
کسر مولی آب در محلول $1.0 \times 10^{-3} m$ برابر با 0.982 است (از مثال ۱۲ - ۵). فشار بخار یک محلول $1.0 \times 10^{-3} m$ از این نوع، در $50^\circ C$ ، برابر است با،

$$\begin{aligned} P_{\text{کل}} &= X_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}^* \\ &= (0.982) (0.122 \text{ atm}) \\ &= 0.120 \text{ atm} \end{aligned}$$

۱۲ - ۸ دمای جوش و دمای انجماد محلول‌ها

کاهش فشار بخار محلول‌های تهیه شده از مواد حل شونده غیر فرار در دمای جوش و دمای انجماد این محلول‌ها اثر می‌گذارد.

دمای جوش یک مایع، دمایی است که در آن، فشار بخار مایع برابر با فشار جو می‌شود. دمای جوش اندازه‌گیری شده در فشار 1 atm را دمای جوش نرمال گویند. چون افزودن یک حل‌شونده غیر فرار به یک مایع، فشار بخار آن را کاهش می‌دهد، دمای جوش مایع برابر با دمای جوش در فشار 1 atm نخواهد بود. برای رسانیدن فشار بخار محلول به 1 atm ، باید دما را افزایش دهیم. در نتیجه، دمای جوش یک محلول شامل ماده حل‌شونده مولکولی غیر فرار، بالاتر از دمای جوش حلال خالص است. افزایش دمای جوش، با غلظت ماده حل‌شده در محلول متناسب است. این اثر به وسیله منحنی‌های فشار بخار رسم شده در شکل ۱۲ - ۵ نمایش داده شده است. میزان قرار گرفتن منحنی فشار بخار محلول در پایین منحنی فشار بخار حلال، با کسر مولی ماده حل‌شونده در محلول متناسب است. افزایش دمای جوش، ΔT_b ، بیانگر این جا به‌جایی منحنی فشار بخار است. برای یک حلال معین، میزان افزایش دمای جوش برای تمام محلول‌های دارای غلظت یکسان، برابر است. در مسائل مربوط به افزایش دمای جوش، غلظت‌ها را معمولاً مولالینته



شکل ۱۲ - ۴. منحنی‌های فشار بخار کل و فشار بخار جزئی محلول‌هایی که نسبت به قانون راول انحراف منفی دارند. (خط‌های سیاه بر مبنای قانون راول رسم شده‌اند.)

فشار بخار برابر است با،

$$\begin{aligned} P_{\text{کل}} &= X_{\text{اکتان}} P_{\text{اکتان}}^* + X_{\text{مبنان}} P_{\text{مبنان}}^* \\ &= 0.375 (0.121 \text{ atm}) + 0.625 (0.041 \text{ atm}) \\ &= 0.045 \text{ atm} + 0.026 \text{ atm} \\ &= 0.071 \text{ atm} \end{aligned}$$

محلول رقیقی را در نظر بگیرید که از یک ماده حل‌شونده (که با B مشخص می‌شود) غیر فرار (عملاً $P_B^* = 0$) و تفکیک‌ناشدنی در محلول تهیه شده است. فشار بخار محلول، فقط از مولکول‌های حلال (مولکول‌های A) ناشی می‌شود. چنین محلول‌هایی معمولاً از قانون راول پیروی می‌کنند:

$$P_{\text{کل}} = X_A P_A^* \quad (8-12)$$

چون $X_A + X_B = 1$ است، $X_A = 1 - X_B$ می‌باشد. در نتیجه

$$P_{\text{کل}} = (1 - X_B) P_A^* \quad (9-12)$$

یا

$$P_{\text{کل}} = P_A^* - X_B P_A^* \quad (10-12)$$

جدول ۱۲- ۱ ثابت‌های مولال‌افزایش دمای جوش و کاهش دمای انجماد

حلال	دمای جوش (°C)	k_b (°C/m)	دمای انجماد (°C)	k_f (°C/m)
استیک‌اسید	۱۱۸٫۱	+ ۳٫۰۷	۱۶٫۶	- ۳٫۹۰
بنزن	۸۰٫۱	+ ۲٫۵۳	۵٫۵	- ۵٫۱۲
کافور	-	-	۱۷۹٫۹	- ۳۹٫۷
کربن تتراکلرید	۷۶٫۸	+ ۵٫۰۲	- ۲۲٫۸	- ۲۹٫۸
کلروفرم	۶۱٫۲	+ ۳٫۶۳	- ۶۳٫۵	- ۲۶٫۸
انیل‌الکل	۷۸٫۴	+ ۱٫۲۲	- ۱۱۴٫۶	- ۱۹٫۹
نفتالن	-	-	۸۰٫۲	- ۶٫۸۰
آب	۱۰۰٫۰	+ ۰٫۵۱۲	۰٫۰	- ۱٫۸۶

$$\Delta t_f = m k_f \quad (۱۲-۱)$$

در این عبارت فرض می‌شود که حل شونده با حلال، محلول جامد تشکیل نمی‌دهد. در صورت تشکیل یک محلول جامد، این رابطه به کار نخواهد آمد.

مثال ۱۲-۹

دمای جوش و دمای انجماد محلول تهیه شده از حل کردن ۳٫۴۰ g بیسفتیل ($C_{12}H_{10}$) در ۵۰ g بنزن چقدر است؟ وزن مولکولی بیسفتیل ۱۵۴ است.

حل

مولالیته محلول برابر با تعداد مول‌های بیسفتیل حل شده در ۱۰۰۰ g بنزن است:

$$7 \text{ mol } C_{12}H_{10} = 1000 \text{ g بنزن} \left(\frac{2.40 \text{ g } C_{12}H_{10}}{75.0 \text{ g بنزن}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } C_{12}H_{10}}{154 \text{ g } C_{12}H_{10}} \right)$$

$$= 0.208 \text{ mol } C_{12}H_{10}$$

ثابت افزایش دمای جوش مولی برای محلول‌های بنزن $3.07^\circ\text{C}/m$ است (جدول ۱۲-۱):

$$\Delta t_b = m k_b \quad (۱۲-۱۱)$$

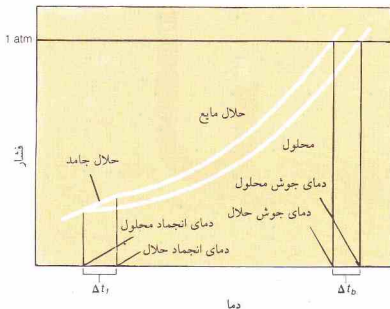
$$= (0.208 \text{ m})(+2.53^\circ\text{C}/m)$$

$$= +0.526^\circ\text{C}$$

دمای جوش نرمال بنزن 80.1°C است (جدول ۱۲-۱). در نتیجه، دمای جوش محلول برابر است با:

$$80.1^\circ\text{C} + 0.5^\circ\text{C} = 80.6^\circ\text{C}$$

ثابت کاهش دمای انجماد مولی برای محلول‌های بنزن $-5.12^\circ\text{C}/m$ است (جدول ۱۲-۱):



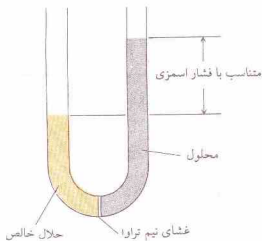
شکل ۱۲-۵ منحنی‌های فشار بخار یک حلال خالص و محلولی شامل یک ماده حل شونده غیرفرار تحت فشار کل ۱ atm. (بر مقیاس رسم نشده است).

بیان می‌کنند، به برحسب کسر مولی. مثلاً، دمای جوش یک محلول آبی 1 m ، 0.512°C ، 100°C به بالاتر از دمای جوش آب است. جدول ۱۲-۱، ثابت‌های افزایش دمای جوش مولی برای چند حلال را نشان می‌دهد. پیش‌بینی می‌شود دمای جوش یک محلول 0.5 m به اندازه نصف ثابت مولی افزایش یابد. بنابراین افزایش دمای جوش، Δt_b ، یک محلول را با ضرب کردن ثابت افزایش دمای جوش مولی حلال، k_b ، در مولالیته محلول، m ، می‌توان محاسبه کرد:

$$\Delta t_b = m k_b \quad (۱۲-۱۱)$$

در واقع، این رابطه فقط یک تقریب است. برای دستیابی به عبارتهای دقیق‌تر باید غلظت برحسب کسر مولی ماده حل شده بیان شود، نه برحسب مولالیته. ولی مولالیته محلول‌های رقیق (دست کم با دقت کافی) با کسر مولی حل شونده متناسب هستند. چون قانون را اول فقط بیانگر رفتار محلول‌های حقیقی رقیق است، استفاده از مولالیته در این محاسبات، قابل توجیه است.

در دمای انجماد، فشار بخار جامد و مایع برابرند. در شکل ۱۲-۵، منحنی‌های فشار بخار حلال مایع و حلال جامد در نقطه انجماد حلال، تلاقی می‌کنند. در این دما، فشار بخار محلول پایین‌تر از فشار بخار تعادلی حلال خالص است. منحنی فشار بخار محلول در دمای پایین‌تری با منحنی فشار بخار حلال جامد تلاقی می‌کند. بنابراین، دمای انجماد محلول پایین‌تر از دمای انجماد حلال خالص است. کاهش دمای انجماد، مانند افزایش دمای جوش، به غلظت محلول و حلال انتخاب شده بستگی دارد. ثابت‌های کاهش دمای انجماد مولی برای برخی حلال‌ها در جدول ۱۲-۱ داده شده است. کاهش دمای انجماد، Δt_f ، یک محلول را می‌توان از مولالیته آن محلول و ثابت مربوط به حلال، k_f ، محاسبه کرد:



شکل ۱۲ - ۶ اسمز



خالص‌سازی آب لوله‌کشی برای مصارف آزمایشگاهی با استفاده از فرایند اسمز معکوس.

با ارتفاع محلول قند یکسان است. مولکول‌های آب، نه مولکول‌های قند، می‌توانند از غشاء بگذرند و در بین دو بخش رفت و آمد کنند. چون تعداد مولکول‌های آب در واحد حجم در سمت چپ بیشتر (سمت دارای آب خالص) از سمت راست است، در نتیجه، سرعت عبور از سمت چپ غشاء به سمت راست آن بیشتر از سرعت در جهت مخالف است. به این ترتیب شمار مولکول‌های آب در سمت راست افزایش می‌یابد و محلول قند رقیق‌تر می‌شود و ارتفاع محلول در بازوی راست لوله U شکل افزایش می‌یابد. این فرایند را اسمز^۳ نامند. تفاوت ارتفاع سطح دو مایع در دو بازوی لوله U شکل، فشار اسمزی را به دست می‌دهد.

از سوی دیگر افزایش فشار هیدرواستاتیکی در سمت راست (در اثر افزایش مقدار محلول در بازوی راست)، مولکول‌های آب را از سمت راست به سمت چپ می‌راند و در نهایت سرعت عبور به چپ برابر با سرعت عبور به راست می‌شود. به این ترتیب حالت نهایی، حالت تعادلی است که در آن سرعت عبور مولکول‌های آب از غشاء در دو جهت برابر است. اگر فشاری بالاتر از فشار تعادلی، در بازوی راست، بر

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= mK_f & (12-12) \\ &= (0.208 \text{ m})(-5.12^\circ\text{C}/m) \\ &= -1.06^\circ\text{C} \end{aligned}$$

دمای انجماد نرمال بنون 5.12°C است (جدول ۱۲ - ۱). به این ترتیب، دمای انجماد محلول برابر است با:

$$5.5^\circ\text{C} - 1.1^\circ\text{C} = 4.4^\circ\text{C}$$

مثال ۱۲ - ۱۰

دمای جوش محلول تهیه شده با حل کردن 3.0 g از یک حل‌شونده غیرفلز مجهول در 30.0 g کربن تتراکلرید 39.2°C بالاتر از CCl_4 خالص است. وزن مولکولی حل‌شونده را به دست آورید.

حل

مقدار K_b برای محلول‌های CCl_4 برابر با $5.0^\circ\text{C}/m$ است (جدول ۱۲ - ۱). مولالیته^۴ محلول را از افزایش دمای انجماد محاسبه می‌کنیم:

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= mK_b & (11-12) \\ +0.392^\circ\text{C} &= m(+5.02^\circ\text{C}/m) \\ m &= 0.0781 \text{ m} \end{aligned}$$

سپس مقدار ماده^۵ حل‌شده در 100.0 g از CCl_4 را برحسب گرم به دست می‌آوریم:

$$\text{حل‌شده } 10.0 \text{ g} = \left(\frac{3.00 \text{ g حل‌شده}}{30.0 \text{ g CCl}_4} \right) \times 1000 \text{ g CCl}_4 \text{ حل‌شده} ?$$

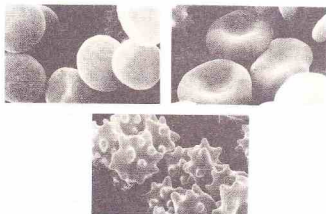
چون محلول 1.0781 m است، 10.0 g ماده^۶ حل‌شده، 9.781 mol از ماده^۷ حل‌شده است:

$$\text{حل‌شده } 128 \text{ g} = \left(\frac{10.0 \text{ g حل‌شده}}{0.0781 \text{ mol حل‌شده}} \right) \times 1 \text{ mol حل‌شده} ?$$

وزن مولکولی ماده^۸ حل‌شده 128 است.

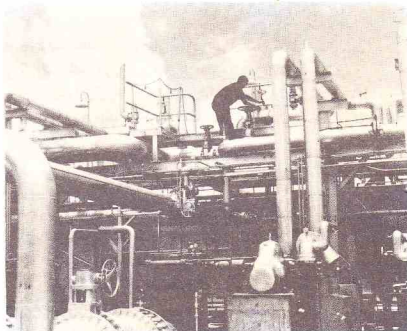
۱۲ - ۹ اسمز

بعضی از خواص محلول‌ها اساساً به غلظت ذرات حل‌شده بستگی دارند، نه به ماهیت این ذره‌ها، این خواص را خواص کولیگاتیو^۹ نامند. برای محلول‌های شامل مواد حل‌شده غیر فزّار، این خواص عبارتند از کاهش فشار بخار، کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش، و فشار اسمزی. آخرین آنها یعنی فشار اسمزی موضوع بحث این بخش است. غشایی مانند سلوفان یا پارشمن که برخی از مولکول‌ها و نه همه آنها را از خود عبور می‌دهد، غشای نیم‌تراوا^{۱۰} نام دارد. شکل ۱۲ - ۶، غشایی را نشان می‌دهد که نسبت به آب تراواست ولی نسبت به ساکارز (قند نیشکر) تراوا نیست و میان آب و محلولی از قند جای داده شده است. در ابتدای آزمایش، ارتفاع آب موجود در بازوی چپ لوله U شکل



(بالا، راست) گلبول‌های قرمز معمولی در یک محلول همفشار. (بالا، چپ) در آب خالص، گلبول‌های قرمز متورم می‌شوند و در اثر این تورم، ممکن است بترکند. (پایین) در محلول قند غلیظ، گلبول‌های قرمز کوچک‌تر و فشرده‌تر می‌شوند.

خون همفشار^۳ باشند (یعنی، فشار اسمزی آنها با فشار اسمزی خون برابر باشد).



کارخانه تهیه آب شیرین

محلول وارد شود، مولکول‌های آب درجهتی خلاف جهت معمولی به حرکت در می‌آیند. این فرایند به اسمز معکوس^۱ مشهور است و برای تهیه آب شیرین از آب نمک‌دار استفاده می‌شود.

بین رفتار مولکول‌های آب در فرایند اسمز و رفتار مولکول‌های گاز در فرایند نفوذ، شباهت‌هایی وجود دارد. در هر دو فرایند مولکول‌ها از نواحی غلیظ به نواحی رقیق‌تر نفوذ می‌کنند. در ۱۸۸۷ یاکوبس وانت هوف^۲ رابطه زیر را کشف کرد:

$$\pi V = nRT \quad (۱۳ - ۱۲)$$

که در آن، π فشار اسمزی (برحسب atm)، n عدد مول‌های ماده حل شده در حجم V (برحسب لیتر)، T دمای مطلق، و R ثابت گازها حالت برای یک گاز ایده‌آل، مشخص است. معادله را به صورت زیر نیز می‌توان نوشت،

$$\pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT \quad (۱۴ - ۱۲)$$

$$\pi = MRT \quad (۱۵ - ۱۲)$$

که در آن، M مولاریته محلول است. اسمز نقش مهمی در فرایندهای فیزیولوژیکی در گیاهان و جانوران دارد؛ عبور مواد از دیواره‌های نیم‌تراوی سلول زنده، کار کلیه‌ها، و صعود شیره گیاهی در درختان، نمونه‌های آن هستند.

عشای گلبول‌های قرمز خون نیم‌تراوست. اگر گلبول‌های قرمز را در آب خالص قرار دهیم، بر اثر جریان آب به داخل سلول، سیال بدون سلولی رقیق می‌شود. در نتیجه سلول متورم شده و ممکن است بترکد. اگر گلبول‌های قرمز در محلول قند غلیظ قرار گیرند، آب موجود در داخل سلول وارد محلول قندی شده و در نتیجه سلول‌ها کوچک‌تر خواهند شد. برای جلوگیری از این دو فرایند محلول‌های به‌کار رفته باید با

مثال ۱۲ - ۱۱

فشار اسمزی خون در دمای معمولی بدن (37°C) را پیدا کنید در صورتی‌که محلولی $2.96M$ از مواد حل شده غیرقابل یونش باشد.

حل

$$\pi = MRT \quad (۱۵ - ۱۲)$$

$$= (0.296 \text{ mol/L})[0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})](310 \text{ K})$$

$$= 7.53 \text{ atm}$$

مثال ۱۲ - ۱۲

محلولی آبی شامل 8 g پروتئین در 1.0 L است. فشار اسمزی محلول در 25°C 2.5 atm 167 است. وزن مولکولی تقریبی پروتئین را به‌دست آورید.

حل

با استفاده از معادله وانت‌هوف، تعداد مول‌های پروتئین موجود در محلول را به‌دست می‌آوریم:

$$\pi = \left(\frac{n}{V}\right)RT \quad (۱۴ - ۱۲)$$

1. Reverse Osmosis

2. Jacobus van't Hoff

3. Isotonic

چون فشار ۱ atm است، دمای آزمایش همان دمای جوش نرمال محلول می‌باشد. فشار جزئی A و B، برابر 0.90 atm و 0.10 atm است.

ترکیب اجزای بخار درحال تعادل با این محلول را می‌توان با مقایسه فشار جزئی هر یک از اجزای با فشار بخار کل محلول محاسبه کرد. در نتیجه فشار بخار،

$$X_A \text{ بخار} = \frac{0.90 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}} = 0.90 \quad X_B \text{ بخار} = \frac{0.10 \text{ atm}}{1.00 \text{ atm}} = 0.10$$

محلولی که در آن $X_A = 0.90$ است با محلولی که در آن $X_A = 0.90$ بخار، X_A می‌باشد درحال تعادل است. بخار محلول‌های ایده‌آل معمولاً از مادهٔ فُزار (در این مورد A که فشار بخار بالاتری دارد) غنی‌تر است.

در تقطیر محلول A و B، بخاری که خارج می‌شود و متراکم می‌گردد از A غنی‌تر است تا مابغ برچای مانده در ظرف تقطیر. با ادامه تقطیر ترکیب اجزای بخار و مابغ تغییر می‌کند، و این نتیجه‌گیری در هر زمان معینی درست است. با جمع‌آوری مابغی که از سرد شدن بخار حاصل می‌شود و تقطیر مجدد آن و تکرار پی‌ری این کار، سرانجام می‌توان اجزای تشکیل‌دهندهٔ مخلوط اصلی را به‌صورت خالص به‌دست آورد.

در مورد سیستم‌هایی که از قانون راولف پیروی نمی‌کنند، وضع واحدی متفاوت است. انحراف مثبت از قانون راولف ممکن است منجر به پیشینه‌ای (ماکزیمی) در منحنی فشار بخار کل شود (شکل ۱۲ - ۳). این پیشینه به‌محلولی با ترکیب درصد مشخص مربوط است که فشار بخار آن بالاتر از هر یک از اجزای خالص می‌باشد. چنین محلولی را همچوش بادمای جوش‌کمینه^۲ نامند و در دمای پایین‌تری نسبت به هر یک از جزء دیگر می‌جوشد. اتیل الکل و آب، یک همچوش با دمای جوش کمینه تشکیل می‌دهند که شامل ۴٪ آب و دمای جوش نرمال 78.1°C است. اتیل الکل و آب به ترتیب در 78.3°C و 100°C می‌جوشند.

اگر سیستم نسبت به قانون راولف انحراف مثبت نشان دهد (شکل ۱۲ - ۴)، در آن صورت کمینه‌ای در منحنی P خواهد داشت. محلولی که غلظت مربوط به این نقطهٔ کمینه را داشته باشد، فشار بخار آن در هر دمایی کمتر از هر یک از اجزای خالص خواهد بود. چنین محلولی در دمای بالاتری از اجزای خالص می‌جوشد و همچوش با دمای جوش پیشینه^۳ نامیده می‌شود. هیدروکلریک اسید و آب چنین همچوشی به وجود می‌آورند که شامل ۲۲٪ HCl و دمای جوش 108.6°C است. دمای جوش HCl خالص 80°C است.

بخار در تعادل با همچوش با دمای جوش کمینه یا پیشینه دارای همان غلظت مابغ است. در نتیجه، همچوش‌ها نیز مانند مواد خالص بدون تغییر تقطیر می‌شوند. از تقطیر جزء به جزء یک محلول حاوی دو

$$0.0167 \text{ atm} = \left(\frac{n}{1.00 \text{ L}} \right) [0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mol})] (298 \text{ K})$$

$$n = 6.83 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

چون 0.90 g پروتئین در محلول وجود دارد،

$$\left(\frac{\text{پروتئین}}{\text{پروتئین}} \right) = \frac{30.0 \text{ g}}{6.83 \times 10^{-4} \text{ mol}} \quad \text{پروتئین } 1 \text{ mol}$$

$$= 4.39 \times 10^4 \text{ g پروتئین}$$

وزن مولکولی تقریبی پروتئین، $43,900$ است.

چون پروتئین‌ها دارای وزن مولکولی‌های بالا هستند، غلظت‌های مولال و مولار محلول‌های سیرشدهٔ پروتئین‌ها بسیار پایین است. برای محلول بیان شده در این مثال، اثرهای زیر را می‌توان محاسبه کرد:

$$\text{کاهش فشار بخار } 3.85 \text{ atm} \quad 0.0000009 \text{ م}$$

$$\text{افزایش دمای جوش } 350^\circ\text{C} \quad 0.0000009 \text{ م}$$

$$\text{کاهش دمای انجماد } 125^\circ\text{C} \quad 0.0000009 \text{ م}$$

$$\text{فشار اسمزی } 167 \text{ atm} \quad 0.0000009 \text{ م}$$

روشن است که سه مورد اول بسیار کوچک‌تر از آن هستند که امکان اندازه‌گیری دقیق به ما بدهند. اما فشار اسمزی این محلول سبب ایجاد تفاوت ارتفاع دو ستون در شکل ۱۲ - ۶ به میزان تقریباً 17 cm می‌شود که به آسانی قابل اندازه‌گیری است.^۱

۱۲-۱۰ تقطیر

اجزای تشکیل‌دهندهٔ محلولی از یک مادهٔ حل‌شدهٔ غیرقوار را می‌توان با تقطیر ساده از هم جدا کرد. در این روش محلول را می‌جوشانیم تا حلال فُزار بخار شود و از مادهٔ حل‌شده جدا گردد. بخار حلال را می‌توان با سرد کردن به مابغ تبدیل کرد. مادهٔ حل‌شده، پس مانده‌ای است که پس از تقطیر باقی می‌ماند.

اجزای تشکیل‌دهندهٔ محلولی شامل دو جزء فُزار را که از قانون راولف پیروی می‌کند (شکل ۱۲ - ۲)، می‌توان با فرایند تقطیر جزء به جزء از هم جدا کرد. براساس قانون راولف، فشار بخار محلول، مجموع فشاربخار اجزای سازندهٔ آن است و سهم هر جزء برابر با حاصل‌ضرب کسر مولی آن جزء در فشار بخار آن، در حالت خالص P_A^* و P_B^* است:

$$P_{\text{کل}} = X_A P_A^* + X_B P_B^* \quad (12-7)$$

محلولی دو جزئی را در نظر بگیرید که در آن کسر مولی A برابر 0.75 و کسر مولی B برابر 0.25 باشد. فرض کنید در دمای آزمایش، فشاربخار A خالص برابر 1.20 atm و فشاربخار B خالص 0.40 atm است. در نتیجه،

$$(12-7)$$

$$\begin{aligned} P_{\text{کل}} &= X_A P_A^* + X_B P_B^* \\ &= 0.75(1.20 \text{ atm}) + 0.25(0.40 \text{ atm}) \\ &= 0.90 \text{ atm} + 0.10 \text{ atm} \\ &= 1.00 \text{ atm} \end{aligned}$$

۱. فشار اسمزی 167 atm در 0.90 M می‌توان به 12.7 torr (1.67 atm) تبدیل کرد که 12.8 mm جیوه یا 0.27 cm جیوه است. چون چگالی جیوه 13.6 g/cm^3 می‌باشد که 13.6 برابر چگالی آب است، در نتیجه، ستونی از آب به بلند 17.3 cm (1.27 cm) 13.6 لازم است تا فشاری برابر فشار ستون جیوه به‌وجود آورد.

2. Minimum boiling azeotrope
3. Maximum boiling azeotrope

۲ - الكتروليت‌هاى ضعيف، مواد قطبى كووالانسى‌اند كه در آب به‌طور ناقص تفكيك مى‌شوند. رسانائى يك محلول ۱m الكتروليت ضعيف کمتر از رسانائى محلول ۱m الكتروليت قوى است.

افزايش دماى جوش و كاهش دماى ذوب محلول‌هاى رقيق الكتروليت‌ها با محلول‌هاى غيرالكتروليت با همان غلظت‌ها تفاوت دارد. چون ۱ mol از NaCl حاوى ۲ mol يون (1 mol Na^+ و 1 mol Cl^-) است و چون خواص كولیگاتيو به تعداد ذرات تفكيك شده بستگى دارد نه به مايمت آنها، مى‌توان انتظار داشت كه كاهش دماى انجماد محلول ۱m NaCl بايد دو برابر يك محلول ۱m غيرالكتروليت باشد. همچنين انتظار داريم كه كاهش دماى انجماد محلولى از K_2SO_4 (كه دارى سه مول يون در يك مول K_2SO_4 است) بايد سه برابر محلولى با همان غلظت از يك ماده تفكيك‌ناپذير باشد.

فهرست كاهش دماى انجماد كه در جدول ۱۲ - ۲ آمده‌است، به‌طور تقريبي با اين پيش‌بينى‌ها سازگار است. هرچه محلول‌ها رقيق‌تر باشند سازگارى بين مقادير تجربى و مقادير پيش‌بينى شده بيشتر است. اين نوع داده‌ها همراه با داده‌هاى به‌دست آمده از آزمون‌هاى مربوط به رسانائى الكترىكى، منجر به پيشنهاد «نظريه شيميايى الكتروليت‌ها» توسط سوانته آرنوسوس^۱ در ۱۸۸۷ ميلادى شد. افزايش دماى جوش محلول‌هاى الكتروليت نسبتاً بالاتر از افزايش دماى جوش محلول‌هاى غيرالكتروليت با همان غلظت است.

۱۲-۱۲ جاذبه‌هاى بين يونى در محلول

ضريب وانت هوف، i ، به‌صورت نسبت ميزان اندازه‌گيرى شده^۲ يك خاصيت كولیگاتيو براى يك ماده حل شده در يك محلول به مقدار پيش‌بينى شده براى يك ماده حل‌شونده تفكيك‌ناپذير تعريف مى‌شود. مثلاً درمورد كاهش دماى انجماد،

$$i = \frac{\Delta T_f}{mk_f} \quad (۱۲-۱۶)$$

معادله بالا را مى‌توان به‌صورت زير درآورد

$$\Delta T_f = imk_f \quad (۱۲-۱۷)$$

هنگامى كه يك ماده حل‌شونده تفكيك گردد، بايد مولاليت محلول را براى محاسبات مربوط به خواص كولیگاتيو اصلاح كرد. ضريب i هيمن كار را مى‌كند. چون از تفكيك ۱ mol از NaCl تعداد ۲ mol يون در محلول به‌وجود مى‌آيد (1 mol Na^+ و 1 mol Cl^-)، ضريب i براى محلولى از NaCl با صورت نظرى برابر ۲ است. اگر فرض كنيم كه هر يون به‌طور مستقل عمل مى‌كند غلظت مؤثر يك محلول ۱m $0.50 =$ از NaCl برابر با $0.20 =$ خواهد بود. به‌عبارت ديگر، $i = 2$ ، و $0.10 = m$.

$$\Delta T_f = 2(0.001)mk_f$$



سوانته آرنوس (۱۸۵۹ تا ۱۹۲۷)

جدول ۱۲ - ۲ كاهش دماى ذوب مشاهده شده براى برخى از محلول‌هاى آبى و مقايسه آن با مقادير محاسبه شده^۳

ماده حل شده	غلظت محلول		
	۰.۱m	۱m	۱۰m
محاسبه شده براى يك غيرالكتروليت	۰.۱۸۶°C	۰.۱۸۶°C	۰.۱۸۶°C
ساکارز	۰.۱۸۸	۰.۱۸۶	۰.۱۸۶
محاسبه شده براى ۲ يون/فرمول	۰.۳۷۲	۰.۳۷۲	۰.۳۷۲
NaCl	۰.۳۴۸	۰.۳۶۰	۰.۳۶۶
محاسبه شده براى ۳ يون/فرمول	۰.۵۵۸	۰.۵۵۸	۰.۵۵۸
K_2SO_4	۰.۲۲۲	۰.۵۰۱	۰.۵۲۸
محاسبه شده براى ۴ يون/فرمول	۰.۷۴۴	۰.۷۴۴	۰.۷۴۴
$K_4 [Fe (CN)_6]$	۰.۵۳۰	۰.۶۲۶	۰.۷۱۰

* با اين فرض محاسبه شده كه k_f آب در تمام غلظت‌ها برابر $1.86^\circ C/mol$ باشد، نمك‌ها در محلول به ميزان ۱۰۰٪ يونى هستند و يون‌ها مستقل از هم بر دماى انجماد محلول اثر مى‌گذارند.

جزء كه يك همجوش تشكيل مى‌دهند، نهايتاً يك جزء خالص و يك همجوش به دست مى‌آيد، نه هر دو جزء به صورت خالص.

۱۲-۱۱ محلول‌هاى الكتروليت

اگر يك محلول آبى حاوى يون‌هاىي باشد جريان الكترىسته را هدايت خواهد كرد. آب خالص، به ميزان بسيار اندكى يونيده است و رسانائى ضعيفى مى‌باشد:



اگر ماده حل شده در يك محلول آبى، رسانائى بهترى از آب خالص باشد، آنرا الكتروليت گويند. يك الكتروليت به‌طور كامل يا جزئى در آب يونيده مى‌شود. مواد حل‌شونده كووالانسى كه در محلول به صورت مولكولى باشند و كمكى به رسانائى حلال نكنند، غيرالكتروليت نام دارند؛ ساكارز (قند نشيكر) نمونه‌اى از اين مواد است.

الكتروليت‌ها را به دو گروه مى‌توان تقسيم كرد:

۱ - الكتروليت‌هاى قوى كه در آب، به‌طور كامل يونى هستند.

جدول ۱۲ - ۴ مشخصات مواد حل شونده

ضرب و انت هوف		ضرب و انت هوف	
برای $n=1$ محلول های		برای $n=1$ محلول های	
ماده	فرم ماده حل شونده	رقیق با مولالیت m	مثال
حل شونده	در محلول $1m$	$\Delta t_f = i k_f m$	
غیرالکترولیت	مولکول	$i = 1$	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (ساکارز) $CO(NH_2)_2$ (اوره)
الکترولیت های یون		$i \approx n^{\oplus}$	$C_6H_5O_7(OH)_4$ (گلیسرول) NaCl KOH
الکترولیت های مولکول یون		$1 < i < n^{\oplus}$	$HC_2H_3O_2$ NH_3 $HgCl_2$

$n =$ تعداد مول های یون ها به ازای هر مول از ماده حل شونده

NaCl هر یک با یون ها دارند (Cl^- و Na^+). در محلول های متبزیسم سوالات، بر هم کنش های بین یونی قوی ترند.

در جدول ۱۲ - ۴ برخی از ویژگی های مواد حل شونده آمده است. فرمول هایی که ضرب و انت هوف، i ، در آنها وجود دارد، برای محاسبه کاهش دمای ذوب، افزایش دمای جوش، و فشار اسمزی محلول الکترولیت ها به کار می رود:

$$\Delta t_f = i m k_f \quad (17-12)$$

$$\Delta t_b = i m k_b \quad (18-12)$$

$$\pi = i M R T \quad (19-12)$$

جدول ۱۲ - ۳ ضرب و انت هوف، i ، برای محلول الکترولیت های قوی[⊕]

ماده حل شده	غلظت محلول		
	$0.1m$	$1m$	$10m$
NaCl	۱.۹۷	۱.۹۴	۱.۸۷
$MgSO_4$	۱.۸۲	۱.۵۳	۱.۲۱
K_2SO_4	۲.۸۴	۲.۶۹	۲.۳۲
$K_2 [Fe (CN)]$	۳.۸۲	۳.۳۶	۲.۸۵

[⊕] از نتایج آزمایش تعیین دمای انجماد

مقادیر i آورده شده در جدول ۱۲ - ۳ نشان می دهد که ضرب i دقیقاً برابر با تعداد یون ها به ازای واحد فرمولی هر یک از الکترولیت های قوی نیست. در نتیجه برای محلول های $0.1m$ ، ضرب i برای NaCl برابر با ۱.۹۷ (نه ۲)، برای K_2SO_4 برابر ۲.۸۴ (نه ۳)، و برای $[Fe (CN)] K_2$ برابر ۳.۸۲ (نه ۴) است. علاوه بر این، مقدار i با غلظت محلول تغییر می کند و با رقیق تر شدن محلول، به مقدار پیش بینی شده برای محلول کامل نزدیک می شود.

در محلول الکترولیت ها، بر هم کنش های بین یونی رخ می دهد، و یون ها به طور کامل مستقل از یکدیگر و به شیوه مولکول های حل شده بدون بار، عمل نمی کنند. نیروهای الکتریکی عمل کننده بین یون های دارای بار مخالف، باعث کاهش اثر این یون ها می شود. با رقیق کردن محلول، فاصله بین یون ها بیشتر می شود و اثر آنها بر هم کاهش می یابد، و ضرب i به مقدار حد خود نزدیک می شود. توجه کنید که جاذبه های بین یونی در محلول $MgSO_4$ ، اثری نیرومندتر از محلول های NaCl به وجود می آورد، هرچند هر دو حل شونده حاوی دو مول یون در یک مول از ترکیب اند. برای $MgSO_4$ $0.1m$ ، مقدار $i = 1.82$ است، حال آنکه برای NaCl $0.1m$ ، $i = 1.97$ می باشد. هر دو یون حاصل از $MgSO_4$ دارای بار دو تایی اند (SO_4^{2-} ، Mg^{2+})، حال آنکه یون های

چکیده مطالب

محلول ها، مخلوط های همگن اند. جزئی که بیشترین مقدار را دارد، معمولاً حلال نامیده می شود و سایر اجزاء نیز به حل شونده مشهورند. مقدار ماده حل شده در مقدار مشخص حلال یا حل شده در مقدار معینی از محلول را غلظت محلول گویند. محلول های رقیق غلظت نسبتاً پایینی دارند؛ محلول های غلیظ دارای غلظت نسبتاً بالایی هستند. محلولی که شامل بیشترین مقدار ممکن از ماده حل شونده باشد، محلول سیر شده نام دارد؛ محلول های رقیق تر را محلول های سیر نشده گویند.

ماهیت و قدرت نیروهای جاذبه بین ذرات حل شونده - حل شونده، حلال - حلال، و حل شونده - حلال، عامل اصلی در تعیین میزان انحلال پذیری یک ماده حل شونده معین در یک حلال هستند. بیشترین انحلال پذیری هنگامی مشاهده می شود که این نیروها مشابه باشند؛ «تظنیر در نظیر» حل می شود.

آنتالپی محلول، مقدار ΔH مربوط به تهیه یک محلول، نتیجه خالص انرژی لازم برای گسستن پیوندها یا جاذبه های معین (حل شونده - حل شونده و حلال - حلال) و انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوندها و جاذبه های جدید (حل شونده - حلال) است.

حلال) است. اگر حلال آب باشد، فرایند جاذبه حل شونده - حلال را آب پیوستگی نامند، و انرژی آزاد شده را نیز آنتالپی آب پیوستگی.

اصل لوشاتلیه را می توان برای پیش بینی اثر تغییر دما بر انحلال پذیری ماده حل شونده به کار برد. اگر فرایند انحلال گرماگیر باشد، با افزایش دما، انحلال پذیری افزایش خواهد یافت. در صورتی که فرایند گرمازا باشد، با افزایش دما، انحلال پذیری کاهش پیدا خواهد کرد. تغییر فشار معمولاً اثری جزئی بر انحلال پذیری مواد حل شونده مایع و جامد دارد. ولی، انحلال پذیری یک گاز در یک محلول مایع با فشار جزئی گاز بالای محلول متناسب است.

(قانون هنری).
غلظت محلول ها برحسب درصد جرمی، کسر مولی (X) ، مولالیت (M) ، مولالیت (m) ، و نرمالیت (N) .

فشار بخار یک محلول برابر با مجموع فشارهای جزئی اجزای آن محلول است.

قانون راولف درباره یک جزء در محلول ایده آل می گوید که فشار جزئی برابر با کسر مولی آن جزء محلول ضرب در فشار بخار جزء خالص است.

آن، مولکول‌های حلال از یک غشای نیم‌تراوا که دو محلول را از یکدیگر جدا می‌کند، عبور می‌کنند. جهت این حرکت، به‌سوی غلیظ‌تر است.

الکترولیت‌ها، مواد حل شده یونی (کم و بیش یونی) در محلول آبی‌اند. در نتیجه محلول الکترولیت‌ها، بهتر از آب خالص جریان برق را هدایت می‌کند. الکترولیت‌های قوی تقریباً به‌طور کامل یونی هستند، و الکترولیت‌های ضعیف به‌طور کامل یونیده نمی‌شوند. چون از هر مول الکترولیت حل شده در آب بیش از یک مول ذره (با احتساب یونها) به‌وجود می‌آید. خواص کولیگاتیو محلول الکترولیت‌ها با خواص محلول‌های مواد مولکولی تفاوت دارد.

طبق قانون راولو، برای محلول‌های رقیق حاصل از یک ماده حل‌شونده غیرقربار در یک حلال فرار، فشار بخار محلول برابر با فشار جزئی حلال است. در نتیجه، فشار بخار و دمای انجماد محلول پایین‌تر و دمای جوش بالاتر از مقدار مربوط به حلال خالص است.

خواص کولیگاتیو به غلظت ماده حل‌شونده در محلول بستگی دارند نه به ماهیت آن. این خواص شامل کاهش فشار بخار، کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش، و فشار اسمزی است.

فشار اسمزی یک محلول برابر با فشار ایجاد شده در فرایندی است که طی

مفاهیم کلیدی

Azeotrope همجوش (بخش ۱۲ - ۱۰). محلولی که فشار بخار آن بالاتر یا پایین‌تر از هر یک از اجزای خالص تشکیل‌دهنده آن باشد، اگر فشار بخار بالاتر باشد، محلول همجوش با دمای جوش کمینه نامند؛ اگر پایین‌تر باشد، محلول را همجوش با دمای جوش بیشینه گویند.

Colligative property خاصیت کولیگاتیو (بخش ۱۲ - ۹). خاصیت یک محلول که عمدتاً به غلظت ذرات حل شده بستگی دارد نه به ماهیت این ذرات؛ کاهش فشار بخار، کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش، و فشار اسمزی.

Distillation تقطیر (بخش ۱۲ - ۱۰). جداسازی یک محلول مایع به اجزای آن با استفاده از تبخیر و تراکم.

Electrolyte الکترولیت (بخش ۱۲ - ۱۱). ماده حل‌شونده‌ای که در آب حل شده و محلولی به وجود می‌آورد که نسبت به آب خالص، رسانای بهتری برای جریان برق است. رسانایی الکتریکی محلول از یون‌های حل‌شده به وسیلهٔ آب ناشی می‌شود.

Enthalpy of hydration آنتالپی آب‌پوشی (بخش‌های ۱۲ - ۱۲ و ۱۲ - ۴). تغییر آنتالپی مربوط به فرایندی که در آن، یون‌های گازی مقدار معینی از حل‌شونده (معمولاً یک مول) آب‌پوشیده می‌شوند.

Enthalpy of solution آنتالپی انحلال (بخش ۱۲ - ۴). تبخیر آنتالپی مربوط به فرایندی که در آن مقدار معینی از ماده حل‌شونده (معمولاً یک مول) در یک حلال حل می‌شود. این مقدار به غلظت محلول‌نهایی و دما بستگی دارد.

Henry's law قانون هنری (بخش ۱۲ - ۵). هنگامی که گاز بدون انجام واکنش شیمیایی در یک مایع حل می‌شود، مقدار گاز حل‌شده در مقدار معینی از مایع، با فشار جزئی گاز بالای محلول نسبت مستقیم دارد.

Hydration آب‌پوشی (بخش‌های ۱۲ - ۱۲ و ۱۲ - ۴). فرایندی که در آن، مولکول‌های آب‌پوشیده ذرات ماده حل‌شده جذب می‌شوند و آنها را فرامی‌گیرند.

Ideal solution محلول ایده‌آل (بخش ۱۲ - ۷). محلولی که از قانون

راولو پیروی کند؛ برای محلولی شامل دو جزء A و B، محلول ایده‌آل محلولی است که در آن نیروهای بین مولکولی مثل A، B و A، B و B یکسان هستند. **Chatelier's principle** اصل لوشاتلیه (بخش ۱۲ - ۵). هنگامی که شرایط یک سیستم درحال تعادل تغییر داده می‌شود، سیستم چنان عمل می‌کند که با آن تغییر مقابله کند.

Molal boiling-point elevation constant ثابت افزایش دمای جوش مولی، K_b (بخش ۱۲ - ۸). افزایش دمای جوش یک حلال در اثر حل کردن یک مول از ماده حل‌شونده غیرقربار و تفکیک ناشدنی در 1000g حلال (یک محلول 1m)، مقدار K_b ، ویژهٔ حلال موردنظر است.

Molal freezing-point depression constant ثابت کاهش دمای انجماد مولی، K_f (بخش ۱۲ - ۸). کاهش دمای انجماد یک حلال در اثر حل شدن یک مول از یک ماده حل‌شده غیرقربار و تفکیک ناشدنی در 1000g حلال (محلولی 1m)، مقدار K_f ، ویژهٔ حلال مورد نظر است.

Molality, m مولالیته، m (بخش ۱۰ - ۶). غلظت محلول؛ عدهٔ مول‌های ماده حل‌شده در یک کیلوگرم از حلال.

Osmosis اسموز (بخش ۱۲ - ۹). فرایندی که طی آن، مولکول‌های حلال از یک غشای نیم‌تراوا عبور می‌کنند؛ حرکت در جهت محلول غلیظ‌تر رخ می‌دهد.

Raoult's law قانون راولو (بخش ۱۲ - ۷). فشار جزئی یک جزء در بخار یک محلول ایده‌آل برابر با کسر مولی آن جزء در محلول ضرب در فشار بخار جزء خالص است.

van't Hoff factor ضریب واتس هوف، i (بخش ۱۲ - ۱۲). نسبت، خواص کولیگاتیو اندازه‌گیری شده برای یک محلول (افزایش دمای جوش، کاهش دمای انجماد، یا فشار اسمزی) به مقدار محاسبه شده برای آن خاصیت با فرض غیرالکترولیت بودن ماده حل‌شونده.

مسائل*

فرایند انحلال

۱ - ۱۲ آنتالپی محلول ΔH_{sol} در CCl_4 حدوداً برابر با آنتالپی ذوب ΔH_{fus} خالص است. چرا در مورد انحلال یک ماده یونی در آب نمی‌توان چنین نتیجه‌ای گرفت؟

۲ - ۱۲ چرا انحلال پذیری در BF_3 در CCl_4 بیشتر از I_2 است؟

۳ - ۱۲ چه عواملی باعث می‌شوند که یک ماده حل‌شده یونی دارای آنتالپی آب‌پوشی بالایی باشد؟

۴ - ۱۲ سه شیوه برای تشکیل آب‌پوش‌های بلوری به‌وسیلهٔ آب-آبیان کنید.

۵ - ۱۲ انتظار دارید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء انحلال‌پذیری بیشتری در آب داشته باشد؟ (الف) CH_3OH یا $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ؛ (ب) CCl_4 یا NaCl ؛ (ج) CH_3F یا CH_2Cl_2 .

۶ - ۱۲ انتظار دارید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء انحلال‌پذیری بیشتری

درآب داشته‌باشد؟ (الف) NF_3 یا NaF ؛ (ب) N_2O یا N_2 ؛ (ج) NH_3 یا CH_4 .

۷ - ۱۲ انتظار دارید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء به مقدار بیشتری آب‌پوشیده شود؟ (الف) Li^+ یا Na^+ ؛ (ب) Fe^{2+} یا Fe^{3+} ؛ (ج) K^+ یا Ca^{2+} ؛ (د) Br^- یا Be^{2+} ؛ (ه) Ba^{2+} یا Ba^{2+} .

۸ - ۱۲ انتظار دارید در هر یک از زوج‌های زیر کدام جزء به مقدار بیشتری آب‌پوشیده شود؟ (الف) Li^+ یا Be^{2+} ؛ (ب) O^{2-} یا S^{2-} ؛ (ج) Sn^{2+} یا Pb^{2+} ؛ (د) Mg^{2+} یا Al^{3+} ؛ (ه) Co^{2+} یا Co^{3+} .

۹ - ۱۲ کدام مقدار نشان‌دهندهٔ آزادشدن انرژی بیشتری است: آنتالپی

* مسائل مشکل‌تر با علامت * مشخص شده‌اند. پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

آبپوشی تهیه محلولی آب رقیق از یک ماده حل شده یونی یا آنیالی آبپوشی تهیه محلولی غیر غلیظ از یک ماده حل شده یونی؟ چرا؟

۱۲ - ۱۰ چرا آنیالی آبپوشی تا این حد برای فرایندی که در آن مواد حل شده یونی در آب حل می‌شوند اهمیت دارد؟

۱۲ - ۱۱ انرژی شبکه $StrCl_2$ برابر kJ/mol ۲۱۵۰ - است. آنیالی آبپوشی $StrCl_2$ (در رقت بی‌نهایت) در $298K$ برابر kJ/mol ۲۲۰۲ - است. آنیالی انحلال $StrCl_2$ برای تهیه محلول‌های بسیار رقیق در $298K$ چقدر است؟

۱۲ - ۱۲ انرژی شبکه $MgCl_2$ برابر kJ/mol ۲۵۲۵ - است. آنیالی آبپوشی $MgCl_2$ (در رقت بی‌نهایت) در $298K$ برابر kJ/mol ۲۶۸۰ - است. آنیالی انحلال $MgCl_2$ برای تهیه محلول‌های رقیق در $298K$ چقدر است؟

۱۲ - ۱۳ آنیالی انحلال KF در $298K$ برای تهیه محلول‌های بسیار رقیق kJ/mol ۱۸۰ - است. انرژی شبکه KF برابر kJ/mol ۸۱۲ - است. آنیالی آبپوشی این ترکیب در $298K$ چقدر است؟ فرایندهایی که این مقدار به آنها مربوط می‌شود را بیان کنید.

۱۲ - ۱۴ آنیالی انحلال KI در $298K$ برای تهیه محلول‌های بسیار رقیق kJ/mol ۲۰ - است. انرژی شبکه KI برابر kJ/mol ۶۲۷ - است. آنیالی آبپوشی این ترکیب در $298K$ چقدر است؟ فرایندهایی که این مقدار به آنها مربوط می‌شود را بیان کنید.

۱۲ - ۱۵ قانون هنری ممکن است به صورت $P = KX$ بیان می‌شود که در آن فشار جزئی گاز بر روی محلول سیر شده، X کسر مولی گاز حل شده در این محلول، و K مقدار ثابت است. برای محلول‌های آبی $N_2O(g)$ در $0^\circ C$ ، K برابر $10^4 \times 9.74 \text{ atm}$ است. چقدر مول $N_2O(g)$ در $0^\circ C$ در 27.0 atm حل خواهد شد در صورتی که فشار جزئی $N_2O(g)$ بر روی این محلول 1 atm در $0^\circ C$ باشد. چند گرم N_2O در این محلول حل می‌شود؟

۱۲ - ۱۶ قانون هنری ممکن است به صورت $P = KX$ بیان شده که در آن P فشار جزئی گاز بر روی محلول سیر شده، X کسر مولی گاز حل شده در این محلول، و K مقدار ثابت است. برای محلول‌های آبی $CO_2(g)$ در $0^\circ C$ ، K برابر $10^4 \times 3.3 \times 10^4 \text{ atm}$ است. چقدر مول $CO_2(g)$ در $0^\circ C$ در 2.25 atm حل خواهد شد در صورتی که فشار جزئی $CO_2(g)$ بر روی این محلول 1 atm در $0^\circ C$ باشد. چند گرم $CO_2(g)$ در این محلول حل می‌شود؟

غلظت محلول‌ها

۱۲ - ۱۷ کسر مولی اتیل الکل (C_2H_5OH) در محلول آبی 39% جرمی اتیل الکل چقدر است؟

۱۲ - ۱۸ محلولی از فنل (C_6H_5OH) در اتیل الکل (C_2H_5OH) شامل 37% جرمی فنل است. کسر مولی فنل در این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۱۹ کسر مولی نفتان در محلولی از نفتان (C_8H_{18}) در تولوئن (C_6H_6) برابر 70% است. درصد جرمی نفتان در این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۲۰ کسر مولی اوره در یک محلول آبی از اوره (CON_2H_4) 30% است. درصد جرمی اوره در این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۲۱ برای تهیه 250 mL محلول 0.06 M $AgNO_3$ چند گرم $AgNO_3$ باید به کار برد؟

۱۲ - ۲۲ برای تهیه 500 mL محلول 0.20 M $KMnO_4$ چند گرم $KMnO_4$ باید به کار برد؟

۱۲ - ۲۳ غلظت HBr برابر 4.8 M جرمی است و چگالی آن 1.075 g/mL است. (الف) برای تهیه 750 mL محلول 0.10 M HBr چند گرم HBr غلیظ باید به کار برد؟ (ب) برای تهیه این محلول چند میلی‌لیتر HBr غلیظ باید به کار برد؟

۱۲ - ۲۴ HCl غلیظ 12.7 M جرمی است و چگالی آن 1.075 g/mL است. (الف) برای تهیه 1.00 M HCl محلول 0.06 M HCl غلیظ باید به کار برد؟ (ب) برای تهیه این محلول چند میلی‌لیتر HCl غلیظ باید به کار برد؟

۱۲ - ۲۵ (الف) - مولاریته یک محلول 2.8 M جرمی HF به چگالی

1.17 g/mL چقدر است؟ (ب) مولاریته این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۲۶ (الف) مولاریته یک محلول 0.1 M جرمی $AgNO_3$ به چگالی 1.09 g/mL چقدر است؟ (ب) مولاریته این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۲۷ محلول غلیظی از $NaOH$ در 50% جرمی است و چگالی آن 1.45 g/mL است. 250 mL این محلول را به حجم 750 mL برسانیم، مولاریته محلول حاصل چقدر است؟

۱۲ - ۲۸ محلول غلیظی از KOH شامل 45% جرمی KOH می‌باشد و چگالی آن 1.46 g/mL است. اگر 125 mL از این محلول را به حجم 1.075 L برسانیم، مولاریته محلول حاصل چقدر است؟

۱۲ - ۲۹ چگالی یک محلول 23.6 M فرمیک اسید، $HCHO$ ، 0.170 g/mL است. غلظت این محلول بر حسب درصد جرمی $HCHO$ چقدر است؟

۱۲ - ۳۰ چگالی یک محلول 11.7 M پیکریک اسید، $HClO_4$ ، 0.167 g/mL است. غلظت این محلول بر حسب درصد جرمی $HClO_4$ چقدر است؟

۱۲ - ۳۱ برای تهیه 250 mL محلول 0.06 M $H_2C_2O_4$ چه حجم استیک اسید غلیظ باید به کاربرد؟ جدول ۱ - ۴ ببینید.

۱۲ - ۳۲ برای تهیه 375 mL محلول 0.10 M HNO_3 چه حجم نیتریک اسید غلیظ باید به کاربرد؟ جدول ۴ - ۱ ببینید.

۱۲ - ۳۳ محلول 250 mL H_2PO_4 غلیظ را به حجم 250 mL می‌رسانیم. مولاریته محلول حاصل چقدر است؟ جدول ۴ - ۱ ببینید.

۱۲ - ۳۴ 150 mL محلول NH_3 غلیظ را به حجم 500 mL می‌رسانیم. مولاریته محلول حاصل چقدر است؟ جدول ۴ - ۱ ببینید.

۱۲ - ۳۵ از افزودن مقداری سدیم به آب 50 mL گاز هیدروژن (به صورت خشک و در STP) و 175 mL محلول $NaOH$ به دست آمده است. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) مولاریته محلول $NaOH$ چقدر است؟

۱۲ - ۳۶ از افزودن مقداری سدیم پراکسید، Na_2O_2 ، به آب 84 mL گاز اکسیژن (روزن خشک و در STP) و 175 mL محلول $NaOH$ به دست آمده است. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) مولاریته محلول $NaOH$ چقدر است؟

۱۲ - ۳۷ کسر مولی ماده حل شده در یک محلول 0.01 M را در حلال تولوئن (C_6H_6) چقدر است؟

۱۲ - ۳۸ کسر مولی ماده حل شده در یک محلول 0.01 M یا حلال سیکلوهاکسان (C_6H_{10}) چقدر است؟

۱۲ - ۳۹ مولاریته محلول آبی 12.5% جرمی سانداز $(C_{12}H_{22}O_{11})$ چقدر است؟

۱۲ - ۴۰ مولاریته محلول آبی 10% جرمی اوره (CON_2H_4) چقدر است؟

فشار بخار، دمای انجماد، دمای جوش محلول‌ها

۱۲ - ۴۱ متیل الکل، CH_3OH ، و اتیل الکل، C_2H_5OH ، در $0^\circ C$ ، $50^\circ C$ محلول‌های ایده‌آلی تشکیل می‌دهند. فشار بخار متیل الکل خاص 29 atm در $0^\circ C$ و فشار بخار اتیل الکل خاص 29 atm است. فشار بخار محلولی شامل 0.02 M متیل الکل و 0.08 M اتیل الکل در $0^\circ C$ چقدر است؟

۱۲ - ۴۲ هیتان، C_2H_6 ، و اکتان، C_8H_{18} ، در $80^\circ C$ محلول‌های ایده‌آلی تشکیل می‌دهند. فشار بخار هیتان خاص 1.06 atm و فشار بخار اکتان خاص 0.23 atm است. فشار بخار محلولی شامل 0.2 M هیتان و 0.8 M اکتان در $80^\circ C$ چقدر است؟

۱۲ - ۴۳ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۲ - ۴۱ کسر مولی متیل الکل را در محلولی شامل متیل الکل و اتیل الکل پیدا کنید، در صورتی که فشار بخار این محلول در $50^\circ C$ برابر 0.30 atm باشد.

۱۲ - ۴۴ با استفاده از داده‌های مسئله ۱۲ - ۴۲ کسر مولی اکتان را در محلولی شامل هیتان و اکتان پیدا کنید، در صورتی که فشار بخار این محلول در $80^\circ C$ برابر 0.8 atm باشد.

۱۰۰g آب چقدر است؟

۱۲ - ۶۰ دمای جوش محلولی شامل ۱۲.۵g یفتیل، $C_{10}H_{16}$ ، در $100^{\circ}C$ ، $100g$ پرمیونین چقدر است؟ دمای جوش شرمال پرمیونین $90^{\circ}C$ و $156^{\circ}C$ و 7_2 آن است. $4676^{\circ}Cm$

۱۲ - ۶۱ محلولی شامل $3.86g$ ماده X در $150g$ اتیل استات در $78.21^{\circ}C$ محلول می‌شود. وزن مولکولی X چقدر است؟ دمای جوش شرمال اتیل استات $77.8^{\circ}C$ و 7_2 آن $2777^{\circ}Cm$ است.

۱۲ - ۶۲ لوریل الکل از روغن نارگیل به دست می‌آید و برای تهیه مواد شوینده به کار می‌رود. محلول شامل $5.00g$ لوریل الکل در $100g$ پنتن در $8.78^{\circ}C$ می‌جوشد. وزن مولکولی لوریل الکل چقدر است؟

فشار اسمزی

۱۲ - ۶۳ فشار اسمزی یک محلول آبی شامل $2.00g$ گلوکز $(C_6H_{12}O_6)$ در $250ml$ محلول در $25^{\circ}C$ چقدر است؟

۱۲ - ۶۴ فشار اسمزی یک محلول آبی شامل $6.00g$ اوره (CON_2H_4) در $200ml$ محلول در $20^{\circ}C$ چقدر است؟

۱۲ - ۶۵ فشار اسمزی محلولی شامل $9.30g$ هموگلوبین در $200ml$ محلول در $27^{\circ}C$ برابری $171atm$ است. وزن مولکولی هموگلوبین چقدر است؟

۱۲ - ۶۶ فشار اسمزی یک محلول آبی $157g$ پنی سیلین G در $100ml$ محلول در $25^{\circ}C$ برابری $15atm$ است. وزن مولکولی پنی سیلین G چقدر است؟

۱۲ - ۶۷ فشار اسمزی یک محلول آبی شامل $1.00g$ اورتو-آکسیلات لوریل الکل در $20^{\circ}C$ برابری $228atm$ است. وزن مولکولی ماده حل شده چقدر است؟

۱۲ - ۶۸ فشار اسمزی یک محلول آبی شامل $3.50g$ پروتئین در $100ml$ محلول در $25^{\circ}C$ برابری $107atm$ است. وزن مولکولی این پروتئین چقدر است؟

۱۲ - ۶۹ وزن مولکولی پروتئینی 30000 است. فشار اسمزی محلول سیرشده این پروتئین در آب $2727atm$ است. (الف) در یک لیتر از این محلول سیرشده چند گرم پروتئین حل شده است؟ (ب) مولاریته این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۷۰ وزن مولکولی کدئین 317 است. فشار اسمزی محلول سیرشده کدئین در آب در $25^{\circ}C$ برابری $441atm$ است. (الف) در یک لیتر از این محلول سیرشده چند گرم کدئین حل شده است؟ (ب) مولاریته این محلول چقدر است؟

محلول‌های الکترولیت

۱۲ - ۷۱ محلولی شامل $2.00g$ $CaCl_2$ در $98.0g$ آب در $88.0^{\circ}C$ - منجمد می‌شود. ضریب وانت هوف، i ، برای دمای انجماد این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۷۲ محلولی شامل $2.00g$ $NiSO_4$ در $98.0g$ آب در $105^{\circ}C$ - منجمد می‌شود. ضریب وانت هوف، i ، برای دمای انجماد این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۷۳ محلولی از $3.0g$ $NaOH$ و $2.0g$ آب تهیه شده است. اگر ضریب وانت هوف، i ، برای دمای انجماد این محلول 1.8 باشد، محلول درجه دمایی منجمد می‌شود؟

۱۲ - ۷۴ محلولی به حجم $400ml$ از $3.81g$ $MgCl_2$ تهیه شده است. ضریب وانت هوف، i ، برای فشار اسمزی این محلول در $25^{\circ}C$ برابری 2.61 است. فشار اسمزی این محلول در $25^{\circ}C$ چقدر است؟

۱۲ - ۷۵ دمای انجماد محلول آبی $250ml$ از یک اسید ضعیف HX چقدر است؛ در صورتی که این اسید به میزان 2.0% یونیزه شده باشد. از نیروهای جاذبه یونی بونی صرف‌نظر کنید.

۱۲ - ۴۵ پنتن، C_5H_{12} ، تولوئن، C_6H_6 ، در $90^{\circ}C$ محلول‌های ایده‌آلی تشکیل می‌دهند. فشار بخار پنتن خالص $1336atm$ و فشار بخار تولوئن خالص $331atm$ است. کسر مولی تولوئن در محلولی در $90^{\circ}C$ و فشار $1000atm$ می‌جوشد چقدر است؟

۱۲ - ۴۶ کلوروفرم، $CHCl_3$ ، و کربن تتراکلرید، CCl_4 ، در $70^{\circ}C$ محلول‌های ایده‌آلی تشکیل می‌دهند. فشار بخار کلوروفرم خالص $131atm$ و فشار بخار کربن تتراکلرید خالص $119atm$ است. کسر مولی کلوروفرم در محلولی در $70^{\circ}C$ و فشار $1000atm$ می‌جوشد چقدر است؟

۱۲ - ۴۷ فشار بخار محلولی شامل 1.00 مول استون و 1.50 مول کلوروفرم در $35^{\circ}C$ برابر $299atm$ است. در این دما، فشار بخار استون خالص $523atm$ و فشار بخار کلوروفرم خالص $388atm$ است. (الف) در صورتی که اجزای سازنده این محلول، محلول‌های ایده‌آل تشکیل دهند فشار بخار محلول چقدر خواهد شد؟ (ب) آیا فشار بخار این محلول نسبت به مقدار پیش‌بینی شده یا قانون راولف انحراف مثبت دارد یا منفی؟ (ج) به هنگام تهیه این محلول گرما آزاد می‌شود یا جذب؟ (د) آیا استون و کلوروفرم همجوشی یا دمای جوش کمیته تشکیل می‌دهند یا بیشینه؟

۱۲ - ۴۸ فشار بخار محلولی شامل $250mol$ اتیل الکل و $375mol$ کلوروفرم در $25^{\circ}C$ برابر $328atm$ است. در این دما، فشار بخار اتیل الکل خالص $326atm$ ، و فشار بخار کلوروفرم خالص $388atm$ است. (الف) در صورتی که اجزای سازنده این محلول، محلول‌های ایده‌آلی تشکیل دهند فشار بخار محلول چقدر خواهد شد؟ (ب) آیا فشار بخار این محلول نسبت به مقدار پیش‌بینی شده یا قانون راولف انحراف مثبت دارد یا منفی؟ (ج) به هنگام تهیه این محلول گرما آزاد می‌شود یا جذب؟ (د) آیا اتیل الکل و کلوروفرم همجوشی یا دمای جوش کمیته تشکیل می‌دهند یا بیشینه؟

۱۲ - ۴۹ فشار بخار محلولی از انحلال $96g$ از یک ماده حل شدنی غیرقارار، غیرقابل تفکیک در $575ml$ تولوئن تهیه شده در $60^{\circ}C$ برابری $161atm$ است. وزن مولکولی ماده حل شدنی چقدر است؟ فشار بخار تولوئن خالص در $60^{\circ}C$ برابر $182atm$ است.

۱۲ - ۵۰ فشار بخار محلولی که از انحلال $196g$ از یک ماده حل شدنی غیرقارار، غیرقابل تفکیک در $500ml$ آب تهیه شده در $75^{\circ}C$ برابر $312atm$ است. وزن مولکولی ماده حل شدنی چقدر است؟ فشار بخار آب خالص در $75^{\circ}C$ برابر $380atm$ است.

۱۲ - ۵۱ اتیلن گلیکول، $C_2H_6(OH)_2$ ، ضدّ یخی است که معمولاً در رادیاتور اتومبیل‌ها به کار برده می‌شود. چند گرم اتیلن گلیکول باید به $100g$ آب افزوده شود تا محلول حاصل در $15^{\circ}C$ - منجمد شود؟

۱۲ - ۵۲ چند گرم گلوکز، $C_6H_{12}O_6$ ، باید به $250g$ آب افزوده شود تا محلول حاصل در $20^{\circ}C$ - منجمد شود؟

۱۲ - ۵۳ محلولی شامل $3.22g$ نفتالن، $C_{10}H_8$ ، در $100g$ اتیلن دی‌برمید در $33^{\circ}C$ منجمد می‌شود. دمای انجماد فرمال اتیلن دی‌برمید $99^{\circ}C$ است. ثابت دمای انجماد، R_f ، اتیلن دی‌برمید چقدر است؟

۱۲ - ۵۴ محلولی شامل $148g$ نفتالن، $C_{10}H_8$ ، در $300g$ نیتروبنز در $30^{\circ}C$ منجمد می‌شود. دمای انجماد نرمال نیتروبنز $57.6^{\circ}C$ است. ثابت دمای انجماد، R_f ، نیتروبنز چقدر است؟

۱۲ - ۵۵ دمای انجماد محلولی شامل $643g$ ساکارز، $C_{12}H_{22}O_{11}$ ، در $200g$ آب چقدر است؟

۱۲ - ۵۶ دمای انجماد محلولی شامل $61g$ پنتزیویک اسید، $HC_7H_9O_4$ ، کافور چقدر است؟

۱۲ - ۵۷ محلولی شامل $13.2g$ ماده حل شدنی در $250g$ CCl_4 در $33^{\circ}C$ - منجمد می‌شود. وزن مولکولی ماده حل شدنی چقدر است؟

۱۲ - ۵۸ محلولی شامل $22g$ اسکوربیک اسید (ویتامین C) در $100g$ آب در $23^{\circ}C$ - منجمد می‌شود. وزن مولکولی اسکوربیک اسید چقدر است؟

۱۲ - ۵۹ دمای جوش محلولی شامل $4.30g$ گلیسرول $(C_3H_8(OH)_3)$ در $100g$ آب چقدر است؟

۱۲ - ۷۶ محلولی 200m^3 هره از یک اسیدضعیف، HY ، در آب در 38.5°C - منجمد می‌شود. با صرف‌نظر از نیروهای جاذبه بین یونی درسد یوتن از این اسید ضعیف را محاسبه کنید.

مسائل طبقه بندی شده

۱۲ - ۷۷ علامت آنالیزی یک محلول چگوتنه اثر تغییر دما را بر انحلال پذیری ماده حل شونده تعیین می‌کند؟

۱۲ - ۷۸ انرژی شبکه LiF برابر 1029kJ/mol - و برای LiCl برابر 827kJ/mol - است. آنالیزی آب‌پوشی برای تهیه یک محلول رقیق از LiF در 298K برابر 33kJ/mol - و برای LiCl برابر 899kJ/mol - است. آنالیزی انحلال را برای تهیه محلول رقیقی از هر یک از این ترکیبات در 298K محاسبه کنید. نتیجه این سه محاسبه برای LiF را با نتایج مربوط به LiCl مقایسه کنید. علت تفاوت این مقادیر در چیست؟

۱۲ - ۷۹ در اثر تغییر دمای یک محلول، حجم آن تغییر می‌کند. بنابراین غلظت یک محلول معین در یک دما ممکن است برای همان محلول در دمای دیگر صحیح نباشد. نتایج کدایمیک از روش‌های بیان غلظت به دما بستگی داشته و کدایمیک به دما بستگی ندارند؟

۱۲ - ۸۰ چگالی یک محلول آبی معین $x\text{ g/mL}$ شامل 6% جرمی از ماده حل شده است. معادله ریاضی مربوط به رابطه مولاریته محلول، M ، به مولاریته محلول، m ، را بیان کنید.

۱۲ - ۸۱ مایع‌های A و B محلول‌های ایده‌آلی تشکیل می‌دهند. فشار بخار A خالص در دمای جوش محلولی که از 250 mol A و 650 mol B تشکیل شده برابر 700 atm است. فشار بخار B خالص در این دما چقدر است؟

۱۲ - ۸۲ فشاربخار محلولی شامل 20 g C_6H_6 در یک ماده حل شدنی غیربازو در دقیقاً 1 mol حلال فزاد در 20°C برابر 50 atm است. با افزودن دو مین مول حلال به این مخلوط، فشار بخار محلول حاصل در 20°C 50 atm به رسیده است. (الف) وزن مولکولی ماده حل شده چقدر است؟ (ب) فشار بخار حلال خالص در 20°C چقدر است؟

۱۲ - ۸۳ به‌طور تقریبی 8% حجم هوا را N_2 و 20% آن را O_2 تشکیل می‌دهد. (الف) فشار جزئی N_2 و O_2 در هوا چقدر است در صورتی که فشار کل 1000 atm باشد. (ب) قانون هنری ممکن است به‌صورت $P = K \cdot X$ بیان شود که در آن P فشار جزئی گاز بر روی یک محلول سیرشده، K کسر مولی گاز حل شده، و X مقدار ثابت است. در دمای 0°C مقادیر K برای N_2 و O_2 به ترتیب 10^5 atm و $5.2 \times 10^5\text{ atm}$ است. کسر مولی N_2 و O_2 در یک محلول آبی سیرشده در 0°C و فشار 1000 atm چقدر است؟ (ب) دمای انجماد این محلول چقدر است؟

۱۲ - ۸۴ محلولی شامل مقدار معینی X که در 750 g استیک اسید حل شده در 140°C منجمد می‌شود. محلولی شامل همین مقدار X که در 750 g سیکلوهگزان حل شده در 32°C می‌جوشد، دمای انجماد نرمال استیک اسید 6°C و 9°C است. ثابت دمای جوش، K_b ، سیکلو هگزان چقدر است؟

۱۲ - ۸۵ محلولی شامل 20 g ماده X در 200 g کلروفرم در دمای 29°C می‌جوشد، وزن مولکولی X چقدر است؟

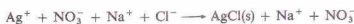
۱۲ - ۸۶ (الف) وزن مولکولی انسولین 5700 است، اما در محلول آبی دیمری با وزن مولکولی 11400 تشکیل می‌دهد. فشار اسمزی محلول آبی شامل 250 g انسولین در 50 mL محلول در 20°C چقدر است؟ (ب) فرض کنید که چگالی محلول انسولین 1 g/cm^3 باشد. تفاوت ارتفاع در بازو در دستگاهی مانند دستگاه نشان داده شده در شکل ۱۲ - ۶ چقدر است؟ چون چگالی جیوه 13.6 g/cm^3 و چگالی آب 1 g/cm^3 است، در اندازه‌گیری فشار ارتفاع ستون آب 13.6 برابر ستون جیوه است.

۱۲ - ۸۷ محلولی که از افزودن جرم معینی از یک ماده حل شونده به 20 g بزن تهیه شده در 38°C پایین‌تر از دمای انجماد بزن خالص منجمد می‌شود. دمای انجماد محلولی که از افزودن همان جرم از ماده حل شونده در 20 g آب تهیه شده 18°C - است. فرض کنید که ماده حل شونده در محلول بزن غیرقابل تفکیک، اما در محلول آب کاملاً به یون تفکیک می‌شود. از یوتن یک مولکول از این ماده حل شونده در آب چند یون حاصل می‌شود؟

واکنش‌های شیمیایی در محلول آبی

به کار می‌روند.

معادله قبلی را با استفاده از فرمول کامل ترکیبات درگیر می‌نویسیم. اما این محلول‌ها، یونی هستند. محلولی از یک ماده یونی انحلال‌پذیر در آب، شامل یون‌های آب‌پوشیده است. معادله را می‌توان با استفاده از فرمول‌های یونی ترکیبات درگیر نوشت — گرچه فرمول کامل AgCl(s) انحلال‌پذیر به کار می‌رود:



راستی، چرا این واکنش رخ می‌دهد. برخورد یون‌های Ag^+ و Cl^- منجر به تشکیل AgCl می‌شود که انحلال‌ناپذیر است و از محلول خارج می‌گردد. ترکیب انحلال‌ناپذیری که به این ترتیب تشکیل شود، رسوب، فرایند را رسوب‌گیری می‌نامیم. سدیم نیترات (NaNO_3)، فرآورده دیگر واکنش، در آب انحلال‌پذیر است و به صورت یون‌های آب‌پوشیده در محلول باقی می‌ماند.

اگر یون‌های تماشاگر در دو طرف معادله را که در واکنش وارد نمی‌شوند، حذف کنیم، به فرم یونی خالص معادله می‌رسیم:



معادلهٔ بالا کلی‌ترین شکل معادله است. این معادله به ما می‌گوید از مخلوط کردن محلول هر نمک انحلال‌پذیر Ag^+ و محلول هر نمک انحلال‌پذیر Cl^- ، رسوب انحلال‌ناپذیر AgCl تشکیل می‌شود. فرض کنید محلول‌های NaCl و NH_4NO_3 را مخلوط کنیم. معادلهٔ یونی «واکنش» به صورت زیر خواهد بود،



تمام مواد درگیر در «واکنش» در آب انحلال‌پذیرند. اگر یون‌های مشترک را از معادله حذف کنیم، چیزی باقی نخواهد ماند. بنابراین واکنشی رخ نخواهد داد. این رخداد را معمولاً به صورت زیر نمایش می‌دهند.



علاوه بر تشکیل نمک انحلال‌ناپذیر، دلایل دیگری نیز برای انجام واکنش ترانساختی وجود دارد. واکنش ناشی از مخلوط کردن محلول

واکنش‌هایی که در محلول آبی انجام می‌شوند، به چند دلیل سریع هستند. مواد واکنش‌دهنده به صورت اجزای کوچکی در می‌آیند (مواد حل شونده به صورت مولکول و یون هستند نه به صورت تجمعی از آنها). با تهیهٔ محلول، جاذبهٔ بین ذرات مادهٔ حل شوندهٔ خالص (مولکول‌ها یا یون‌ها)، تا حدودی ضعیف می‌شود. این ذرات می‌توانند آزادانه در محلول حرکت کنند و بخشی از برخورد‌های بین ذرات حل‌شونده، منجر به انجام واکنش می‌شود. در این فصل چند نوع واکنش قابل انجام در محلول آبی را مورد بحث قرار می‌دهیم.

۱۳-۱ واکنش‌های ترانساختی

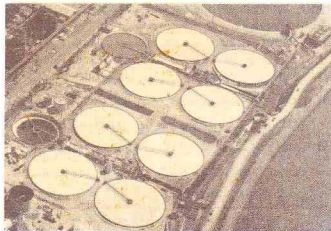
شیمی کلی یک واکنش ترانساختی^۱ به صورت زیر است:



در این واکنش، کاتیون‌ها و آنیون‌های مواد درگیر اجزای خود را مبادله می‌کنند. این نوع واکنش‌ها به‌ویژه در محلول آبی متداولند. فرایند زیر نمونه‌ای از واکنش‌های ترانساختی است.



چون این واکنش‌ها را در آب انجام می‌دهیم، در مثال‌های بعدی نماد (aq) را حذف می‌کنیم. ولی نماد (g) برای گاز و (s) برای جامد، همچنان



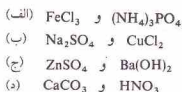
حوضچه‌های ته‌نشینی که در آنها متیازیم هیدروکسید از آب دریا ته‌نشینی می‌شود. Mg(OH)_2 طی واکنش ترانساختی بین یون‌های Mg آب دریا و یون‌های OH^- مربوط به Ca(OH)_2 که به آن اضافه شده است، به وجود می‌آید. Mg(OH)_2 در فرایند تولید فلز Mg به کار می‌رود (بخش ۲۵-۵ را ببینید).

معمولی؛ الکترولیت‌های ضعیفی هستند (H_3PO_4 ، $HC_2H_3O_2$ ، و HNO_2 نمونه‌هایی از اسیدهای ضعیف‌اند).

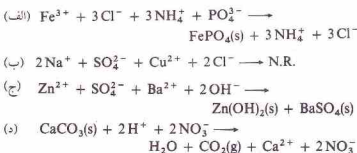
ب- بازها. هیدروکسیدهای انحلال‌پذیر (هیدروکسیدهای مربوط به عناصر IA و Ba^{2+}) و هیدروکسیدهایی که انحلال‌پذیری خوبی دارند (هیدروکسیدهای مربوط به Ca^{2+} و Sl^{2+}) الکترولیت‌های قوی هستند. اغلب هیدروکسیدهای دیگر، انحلال‌ناپذیرند.
ج- نمک‌ها. اغلب نمک‌های معمولی، الکترولیت‌های قوی هستند.
د- آب، الکترولیت ضعیفی است.

مثال ۱۳-۱

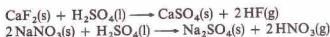
معادله‌های یونی موازنه شده برای واکنش‌های مربوط به مخلوط شدن زوج‌محلول‌های زیر را بسویسید. تمام مواد (واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها) را به صورت حقیقی‌شان بنویسید:



حل



واکنش‌های ترانساختی تا حدی برگشت‌پذیرند. دربارهٔ این نوع سیستم‌های تعادلی آبی در فصل‌های ۱۷ و ۱۸ بحث شده است. واکنش‌های ترانساختی در غیاب آب نیز انجام می‌شوند. به مثال‌های زیر توجه کنید:



با گرم کردن مواد واکنش‌دهندهٔ این واکنش‌ها، اسیدهای مربوطه (HF و HNO_3) که در آب انحلال‌پذیرند) به صورت گاز خارج می‌شوند.

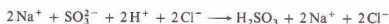
۱۳-۲ عدد اکسایش

واکنش اکسایش-کاهش، واکنش مهمی است که در محلول آبی انجام می‌شود و در بخش بعد مورد بحث قرار خواهد گرفت. پیش از پرداختن به این واکنش‌ها، با مفهوم عدد اکسایش که پیمانی اختیاری و مفید

جدول ۱۳-۲ قواعد تشکیل برخی گازهای معمولی با واکنش ترانساختی

گاز
H_2S تمام سولفیدها (نمک‌های S^{2-}) در مجاورت اسید، $H_2S(g)$ و نمک به وجود می‌آوردند.
CO_2 تمام کربنات‌ها (نمک‌های CO_3^{2-}) در مجاورت اسید، $CO_2(g)$ ، H_2O ، و نمک تشکیل می‌دهند.
SO_2 تمام سولفیت‌ها (نمک‌های SO_3^{2-}) در مجاورت اسید، $SO_2(g)$ ، H_2O ، و نمک تشکیل می‌دهند.
NH_3 تمام نمک‌های آمونیم (نمک‌های NH_4^+) در مجاورت هیدروکسیدهای قوی انحلال‌پذیر، در اثر گرما واکنش می‌دهند و H_2O ، $NH_3(g)$ ، و نمک به وجود می‌آوردند.

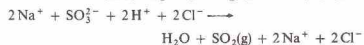
مثلاً واکنش Na_2SO_4 و HCl ، ترکیب H_2SO_4 به دست می‌دهد:



H_2SO_3 ناپایدار است و از تجزیهٔ آن H_2O و SO_2 تولید می‌شود:



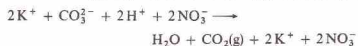
به این ترتیب، معادلهٔ یونی واکنش کامل به قرار زیر است:



معادلهٔ یونی خالص برای واکنش، چنین است:



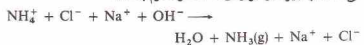
نمونه‌ای از واکنش یک کربنات با اسید به صورت زیر است:



معادله یونی خالص برای این واکنش به قرار زیر است:



نمک‌های آمونیم و بازهای انحلال‌پذیر قوی به صورت زیر واکنش می‌دهند (به‌ویژه در مواردی که محلول گرم باشد):



معادلهٔ یونی خالص برای واکنش یک نمک آمونیم و یک باز قوی به قرار زیر است:



۳- الکترولیت‌های ضعیف. قواعد سادهٔ زیر در مورد این ترکیبات صادق است (بخش ۱۳-۴ را ببینید):

الف- اسیدها. اسیدهای قوی معمولی عبارتند از $HClO_4$ ، $HClO_3$ ، HCl ، HNO_3 ، HI ، HBr ، HCl ، H_2SO_4 (اولین یونش). سایر اسیدهای

هیدریدهای فلزی (مثلاً CaH_2 ، NaH) که در آنها حالت اکسایش هیدروژن -۱ می‌باشد.

۸ - در ترکیبات دو نافلز (خواه به صورت یون چند اتمی یا مولکول) عدد اکسایش عنصر الکترونگاتیوتر، منفی و برابر بار یون یک اتمی معمولی آن عنصر است. مثلاً در PCl_3 ، عدد اکسایش Cl برابر -۱، و P برابر +۳ است. در CS_2 ، عدد اکسایش S برابر -۲، و C برابر +۴ است.

است، آشنا می‌شویم.

عدد اکسایش، عده بارهای مربوط به اتم‌های ترکیب (در مورد ترکیب‌های کووالانسی، بارهای فرضی) براساس برخی قواعد اختیاری است. عدد اکسایش یون‌های یک اتمی برابر با بار آن یون‌هاست. مثلاً در NaCl ، عدد اکسایش سدیم در Na^+ برابر +۱ و عدد اکسایش Cl^- برابر -۱ است.

عدد اکسایش اتم‌ها در یک مولکول کووالانسی را می‌توان با دادن الکترون‌های هر پیوند به اتم الکترونگاتیو به دست آورد. برای مولکول



هر دو الکترون پیوند کووالانسی به اتم کلر داده می‌شود، زیرا کلر الکترونگاتیوتر از هیدروژن است. به این ترتیب، عدد اکسایش اتم کلر به علت گرفتن یک الکترون اضافی، برابر با -۱ است. عدد اکسایش اتم هیدروژن، به علت اختصاص یافتن تنها الکترون آن به اتم کلر، برابر با +۱ است.

در مورد پیوندهای غیرقطبی بین اتم‌های یکسان، که در آنها تفاوت الکترونگاتیوی وجود ندارد، الکترون‌های پیوندی به طور مساوی بین اتم‌های تشکیل‌دهنده پیوند تقسیم می‌شوند. به این ترتیب، عدد اکسایش هر دو اتم کلر در مولکول زیر، صفر است.



براساس این ایده‌ها قواعد زیر را می‌توان برای تعیین عدد اکسایش بیان کرد:

۱ - اتم‌های ترکیب نشده، و اتم‌هایی که عناصر مولکولی را تشکیل داده‌اند، عدد اکسایش صفر دارند.

۲ - مجموع اعداد اکسایش اتم‌ها در یک ترکیب صفر است، زیرا ترکیبات از لحاظ الکتریکی خنثی هستند.

۳ - عدد اکسایش یون‌های یک اتمی برابر با بار یون است. فلزات گروه IA (K ، Na ، Li)، Rb ، Cs) همیشه در ترکیبات خود دارای عدد اکسایش +۱، و عناصر گروه IIA (Be)، Mg ، Ca ، Sr)، Ba) همیشه دارای عدد اکسایش +۲ هستند.

۴ - مجموع اعداد اکسایش اتم‌های تشکیل‌دهنده یک یون چند اتمی برابر با بار آن یون است.

۵ - عدد اکسایش فلزات و الکترونگاتیوترین اتم، در تمام ترکیبات فلزوردار -۱ است.

۶ - عدد اکسایش اکسیژن در اغلب ترکیب‌های اکسیژن‌دار، -۲ است، ولی چند مورد استثناً نیز وجود دارد:

الف - در پراکسیدها، عدد اکسایش هر یک از اتم‌های اکسیژن، -۱ است. دو اتم اکسیژن در یون پراکسید، O_2^{2-} ، هم‌ارزند. هر یک باید عدد اکسایش -۱ داشته باشند تا مجموع آنها برابر با بار یون گردد.

ب - در یون سوپراکسید، O_2^- ، عدد اکسایش هر اتم اکسیژن، $-\frac{1}{2}$ است. ج - در OF_2 ، عدد اکسایش اکسیژن +۲ است (قاعده ۵ را ببینید).

۷ - عدد اکسایش هیدروژن در تمام ترکیبات +۱ است بجز در

مثال ۱۳-۲

عدد اکسایش P در H_3PO_4 چقدر است؟

حل

جمع جبری اعداد اکسایش مولکول باید صفر شود. بنابراین،

$$0 = 4(\text{عدد اکسایش O}) + 3(\text{عدد اکسایش H})$$

اگر عدد اکسایش P را به x اضافه کنیم و به هر H، عدد اکسایش H (قاعده ۷) و به هر O، عدد اکسایش -۲ (قاعده ۶) را نسبت دهیم، خواهیم داشت:

$$0 = 4(-2) + 3(+1) + x$$

$$x = 5+$$

مثال ۱۳-۳

عدد اکسایش Cr در یون دی‌کرومات، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ را به دست آورید.

حل

عدد اکسایش Cr را x اختیار می‌کنیم. مجموع اعداد اکسایش باید برابر با بار یون، یعنی -۲ شود. عدد اکسایش O برابر با -۲ (قاعده ۶) است:

$$-2 = 7(\text{عدد اکسایش O}) + 2(\text{عدد اکسایش Cr})$$

$$-2 = 7(-2) + 2x$$

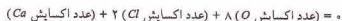
$$-2 = -14 + 2x$$

$$x = +6$$

توجه کنید که حالت اکسایش یک عنصر بر مبنای یک اتم واحد گزارش می‌شود. اینکه بگوییم عدد اکسایش اکسیژن در H_2O ، -۲ و در SO_4^{2-} ، -۴ می‌باشد گمراه کننده است. عدد اکسایش اتم O در هر دو ترکیب -۲ است.

مثال ۱۳-۴

عدد اکسایش Cl در کلسیم پلرکرات، $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ پیدا کنید.



عدد اکسایش Cl را x اختیار می‌کنیم. چون Ca به گروه IIA تعلق دارد، عدد اکسایش آن $+2$ ، یعنی بار یون Ca^{2+} است. عدد اکسایش O نیز -2 است. به این ترتیب،

$$\begin{aligned}(2+) + 2x + 8(-2) &= 0 \\ 2x &= 14 + \\ x &= 7 +\end{aligned}$$

راه دیگری برای حل این نوع مسائل وجود دارد. چون بار یون Ca^{2+} برابر $+2$ است، و به ازای هر یون Ca^{2+} دو یون پرکلرات در ترکیب وجود دارد، بار یون پرکلرات باید -1 باشد. فرمول یون پرکلرات ClO_4^- است. به این ترتیب،

$$\begin{aligned}1 - (\text{عدد اکسایش O}) + 4 (\text{عدد اکسایش Cl}) &= 1 - \\ x + 4(-2) &= 1 - \\ x &= 7 +\end{aligned}$$

این مقادیر با باید با احتیاط تفسیر کرد. بار یونی دارای اهمیت فیزیکی است؛ اعداد اکسایش O و Cl، گرچه اعداد مفیدی می‌باشند، اما صرفاً قراردادی‌اند.

برخی از عناصر، گستره‌ای از اعداد اکسایش را در ترکیبات خود نشان می‌دهند. مثلاً نیتروژن اعداد اکسایش از -3 (در NH_3) تا $+5$ (در HNO_3) نشان می‌دهد.

۱ - بالاترین عدد اکسایش یک عنصر خانواده A برابر با شماره گروه آن عنصر است. تعداد الکترون‌های ظرفیتی یک عنصر خانواده A برابر با شماره گروه آن عنصر است. نمی‌توان انتظار داشت که اتم‌ها بیش از تعداد الکترون‌های ظرفیتی‌شان الکترون از دست بدهند. در نتیجه بالاترین بار ممکن حتی فرضی، برابر با شماره گروه است.

۲ - پایین‌ترین عدد اکسایش یک عنصر خانواده A در ترکیب حاوی آن عنصر برابر با بار یون یک اتمی آن عنصر است.

بالاترین عدد اکسایش گوگرد (عنصری از گروه VI A) برابر $+6$ است (مثلاً در H_2SO_4). پایین‌ترین عدد اکسایش گوگرد -2 است (مثلاً در H_2S و Na_2S). بالاترین عدد اکسایش سدیم (عنصری از گروه IA) با پایین‌ترین عدد اکسایش آن، یعنی $+1$ ، برابر است. البته عدد اکسایش سدیم ترکیب نشده صفر است. ولی استثناهایی بر این قواعد نیز وجود دارد (مثلاً فلور و اکسیژن).

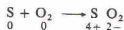
اعداد اکسایش و بارهای قراردادی یکی نیستند. در تعیین بارهای قراردادی اتم‌های یک مولکول کووالانسی، الکترون‌های پیوندی به‌طور مساوی در بین اتم‌های تشکیل دهنده پیوند تقسیم می‌شوند و قطبیت ناشی از تقسیم نابرابر الکترون‌ها در نظر گرفته نمی‌شود. در تعیین اعداد

اکسایش، الکترون‌های پیوندی به اتم الکترونگاتیو تر داده می‌شوند. باید توجه داشت که هر دو مفهوم قراردادی هستند. بارهای قراردادی برای تفسیر ساختار و برخی از خواص مولکول‌های کووالانسی مفیدند. اعداد اکسایش در موارد گوناگونی اهمیت دارند. این اعداد را می‌توان در نوشتن فرمول‌ها، در طبقه‌بندی شیمی عناصر، در شناسایی و سازماندهی پدیده‌های اکسایش - کاهش و در موازنه معادله‌های اکسایش - کاهش به کار گرفت.

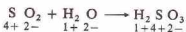
۱۳-۳ واکنش‌های اکسایش - کاهش

واژه اکسایش، ابتدا در مورد واکنش‌هایی به کار گرفته شد که در آنها مواد با اکسیژن ترکیب می‌شدند، و کاهش نیز به صورت حذف اکسیژن از یک ترکیب اکسیژندار تعریف می‌شد. اما معنی این واژه‌ها به تدریج گسترش یافت. امروزه، اکسایش و کاهش بر مبنای تغییر عدد اکسایش تعریف می‌شوند.

اکسایش فرایندی است که در آن عدد اکسایش یک‌اتم افزایش می‌یابد و کاهش فرایندی است که در آن عدد اکسایش یک اتم کاهش می‌یابد. بر این اساس در واکنش زیر با اکسایش - کاهش سرو کار داریم.



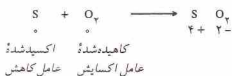
عدد اکسایش هر اتم در زیر نماد آن نوشته می‌شود. چون عدد اکسایش اتم گوگرد از صفر به $+4$ افزایش یافته، گوگرد اکسید شده است. عدد اکسایش اتم اکسیژن از صفر به -2 رسیده و اکسیژن کاهشیده شده است. واکنش زیر شامل اکسایش - کاهش نیست،



زیرا تغییری در عدد اکسایش هیچ‌کدام از اتم‌ها به وجود نیامده است.

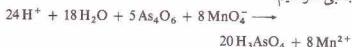
از شیوه نوشتن اعداد اکسایش چنین برمی‌آید که اکسایش و کاهش به تنهایی نمی‌توانند رخ دهند. علاوه بر این افزایش کل عدد اکسایش باید برابر با کاهش کل عدد اکسایش باشد. در واکنش گوگرد و اکسیژن عدد اکسایش گوگرد به $+4$ افزایش می‌یابد. هر اتم اکسیژن کاهش یافته برابر با 2 دارد. چون دو اتم اکسیژن در معادله وجود دارد، کاهش کل برابر با 4 است.

چون کاهش هیچ ترکیبی بدون اکسایش همزمان ترکیب دیگر امکان‌پذیر نیست، ترکیب کاهش شده عامل اکسایش است. در نتیجه چنین ترکیبی را عامل اکسیدکننده یا اکسیدان نامند. به علت بستگی متقابل دو فرایند، عکس قضیه نیز صادق است. ماده‌ای که خودش اکسید می‌شود عامل کاهش یا کاهش‌دهنده نام دارد. بنابراین،



موازنه کردن معادلات واکنش‌های اکسایش - کاهش که معمولاً

۵ - هنگام جمع‌زدن این معادله‌های جزئی مولکول‌های آب و یون‌های هیدروژن و همچنین الکترون‌ها حذف خواهند شد. اگر معادله را با 6H^+ در سمت چپ و 4OH^- در سمت راست رها کنیم، کار جالبی نکرده‌ایم:



موازنه معادلات مربوط به واکنش‌هایی که در محلول قلیایی انجام می‌شوند، به شیوه‌ای نسبتاً متفاوت با واکنش‌های محلول اسیدی انجام می‌شود. تمام مراحل یکسانند، بجز مرحله دوم؛ برای واکنش‌هایی که در محلول قلیایی انجام می‌شوند نمی‌توان از H^+ برای موازنه کردن استفاده کرد. برای مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید که در محلول قلیایی انجام می‌شود:



۱ - معادله را به دو معادله جزئی تقسیم می‌کنیم:



۲ - برای معادله‌هایی که در محلول قلیایی انجام می‌شوند از OH^- و H_2O برای موازنه کردن اکسیژن و هیدروژن استفاده می‌شود. به‌ازای هر اکسیژن مورد نیاز یک مولکول H_2O به آن طرف معادله جزئی که کمبود اکسیژن دارد اضافه می‌شود. سپس هیدروژن‌ها را موازنه می‌کنیم. به‌ازای هر هیدروژن موردنیاز یک مولکول H_2O به آن طرف معادله که کمبود H دارد اضافه می‌شود و یک یون OH^- نیز به سمت مقابل افزوده می‌شود. در معادله جزئی اول سمت راست دو اتم اکسیژن کم دارد. در نتیجه $2\text{H}_2\text{O}$ به سمت راست اضافه می‌کنیم:



اکنون سمت چپ معادله جزئی، ۴ اتم هیدروژن کم دارد. برای تأمین این چهار اتم هیدروژن، $2\text{H}_2\text{O}$ به سمت چپ و 4OH^- به سمت راست اضافه می‌کنیم:



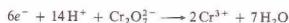
با حذف $2\text{H}_2\text{O}$ از دو طرف معادله جزئی داریم:



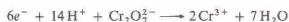
برای موازنه معادله جزئی دوم باید چهار اتم هیدروژن به سمت راست اضافه کنیم. به‌ازای هر اتم هیدروژن مورد نیاز، باید یک H_2O به سمتی که کمبود H دارد و یک OH^- نیز به سمت مقابل اضافه کنیم. در این مورد $2\text{H}_2\text{O}$ به سمت راست و 4OH^- به سمت چپ اضافه می‌کنیم تا چهار اتم H مورد نیاز در سمت راست معادله تأمین شود:



و 6H^+ در سمت راست است. در نتیجه شش الکترون باید به سمت چپ اضافه شود. به این ترتیب بار خالص در دو طرف معادله برابر $6+$ خواهد شد. معادله جزئی دوم را با افزودن دو الکترون به سمت راست می‌توان از لحاظ الکترونی موازنه کرد:



۴ - تعداد الکترون‌های گرفته‌شده باید با تعداد الکترون‌های داده‌شده برابر باشد. در نتیجه معادله جزئی دوم را در ۳ ضرب می‌کنیم.



۵ - با افزودن دو معادله جزئی به یکدیگر، معادله نهایی را به دست می‌آوریم. ضمن این افزایش الکترون‌ها حذف می‌شوند:



دومین مثال ما واکنش زیر است که در محلول اسیدی انجام می‌شود.



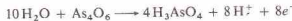
همان مراحل قبلی را برای این واکنش نیز انجام می‌دهیم:
۱ - معادله را به دو معادله جزئی تقسیم می‌کنیم. اتم‌های As موجود در معادله جزئی دوم را موازنه می‌کنیم:



۲ - اولین معادله جزئی را می‌توان با افزودن $4\text{H}_2\text{O}$ به سمت راست و 8H^+ به سمت چپ، موازنه کرد. در معادله جزئی دوم باید $10\text{H}_2\text{O}$ به سمت چپ اضافه شود تا 10 اکسیژن موردنیاز تأمین گردد. اگر کار را در این مرحله متوقف کنیم، در سمت چپ دارای 2 اتم H و در سمت راست دارای 12 اتم H خواهیم بود. در نتیجه باید 8H^+ به سمت راست اضافه شود:



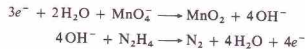
۳ - برای موازنه بار الکترونی خالص الکترون اضافه می‌کنیم:



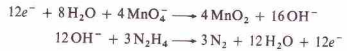
۴ - اولین معادله جزئی را باید در ۸ و دومی را در ۵ ضرب کنیم تا شمار الکترون‌های حذف شده در معادله جزئی اکسایش با تعداد الکترون‌های گرفته‌شده در معادله جزئی کاهش برابر شود:



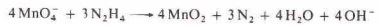
۳- برای موازنه بار الکترونی الکترون اضافه می‌کنیم:



۴- برای موازنه تعداد الکترون‌های گرفته شده و داده شده، معادله جزئی اول را در ۴ و معادله جزئی دوم را در ۳ ضرب می‌کنیم:



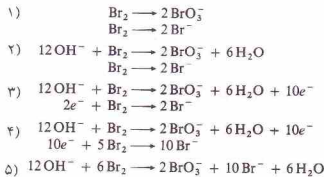
۵- با جمع کردن این معادله‌های جزئی و حذف یون‌های OH^- و مولکول‌های H_2O و همچنین الکترون‌ها معادله نهایی را به دست می‌آوریم:



آخرین مثال ما معادله اسکلتی زیر است که در محلول قلیایی انجام می‌شود:



در این واکنش Br_2 هم اکسید شده و هم کاهش شده است. این واکنش‌ها را تسهیم نامتناصب^۱ یا واکنش‌های خوداکسایشی - کاهش^۲ نامند:



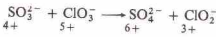
هنگامی که روش یون - الکترون را برای موازنه کردن یک واکنش تسهیم نامتناصب به کار می‌بریم، ضرایب به دست آمده برای معادله حاصل اغلب قابل تقسیم بر عدد مشترکی هستند، زیرا در هر دو معادله جزئی از یک ماده واکنش دهنده استفاده کرده‌ایم. ضرایب این معادله قابل تقسیم بر ۲ هستند و باید به ساده‌ترین صورت آورده شوند:



اغلب معادله‌های اکسایش - کاهش را باید با روش یون - الکترون موازنه کرد که به ویژه برای واکنش‌های الکتروشیمیایی و واکنش‌های یون‌ها در محلول آبی مناسب است، ولی ذکر چند نکته ضروری است. این واکنش‌ها به تنهایی نمی‌توانند رخ دهند و معادله‌های جزئی بیابگر تغییرات شیمیایی کامل نیستند. حتی در پیل‌های الکتروشیمیایی که در آنها دو نیم واکنش در الکترودهای مختلف روی می‌دهند، دو نیم واکنش همواره به‌طور همزمان انجام می‌شوند.

در حالی که معادلات جزئی احتمالاً نمایاگر یک دیدگاه کلی، و نه

تفصیلی، از شیوه انجام یک واکنش اکسایش - کاهش در یک پیل الکتروشیمیایی است، همان واکنش در یک ظرف آزمایشگاهی ممکن است به این شیوه انجام نگیرد، نباید این روش را چنان تفسیر کرد که گویی مکانیسم درست واکنش را به دست خواهد داد. گاهی تشخیص اینکه آیا یک واکنش نمونه‌ای واقعی از واکنش تبادل الکترون هست یا نه، دشوار است، واکنش زیر را در نظر بگیرید:



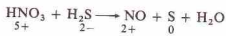
این واکنش به یک واکنش تبادل الکترون شباهت دارد، آنرا می‌توان در یک پیل الکتروشیمیایی انجام داد، و با روش یون - الکترون قابل موازنه است. اما نشان داده شده است که این واکنش با تبادل مستقیم اسیژن (از ClO_3^- به SO_4^{2-}) صورت می‌گیرد، نه با تبادل الکترون.

روش عدد اکسایش برای موازنه کردن معادله‌های کاکس

در روش عدد اکسایش برای موازنه کردن واکنش‌های اکسایش - کاهش، سه مرحله وجود دارد. معادله واکنش نیتریک‌اسید و هیدروژن سولفید را برای نمایش این روش به کار می‌گیریم. معادله موازنه نشده واکنش به قرار زیر است.



۱- اعداد اکسایش اتم‌ها در معادله را برای شناسایی اتم‌هایی که دست‌خوش اکسایش یا کاهش می‌شوند، تعیین می‌کنیم. به این ترتیب،

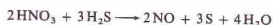


نیتروژن کاهش شده (از ۵ به ۲) کاهش برابر با ۳ و گوگرد اکسید شده (از ۰ به ۲) به صفر افزایش برابر با ۲.

۲- ضرایب به گونه‌ای اضافه می‌شوند که کاهش کل و افزایش کل در عدد اکسایش برابر شود. افزایش برابر با ۲ و کاهش برابر با ۳ در معادله موازنه نشده آمده است. کوچک‌ترین حاصل ضرب مشترک ۳ و ۲ عدد ۶ است. در نتیجه $3HNO_3$ و $2NO$ (برای کاهش کل ۶) و $3H_2S$ و $3S$ (برای افزایش برابر با ۶) به کار می‌گیریم:



۳- با ملاحظه این ارقام موازنه واکنش کامل می‌شود. این روش فقط به مواردی توجه دارد که مستقیماً در تغییر عدد اکسایش دخالت دارند. در این مثال، روش به کار رفته ضریب برای H_2O به دست نمی‌دهد. اما توجه داریم که اکنون هشت اتم H در سمت چپ معادله داریم. با قراردادن $4H_2O$ در سمت راست، می‌توان به همان تعداد اتم H رسید:

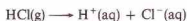


1. Disproportionations

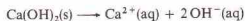
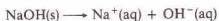
2. Auto-oxidation-reduction reactions

به مولکول H_2O ، یون هیدرونیوم (H_3O^+) و یون Cl^- تولید می‌شوند. در آب، تمام یون‌ها آب‌پوشیده می‌شوند و این پدیده را با نماد (aq) که بعد از فرمول یون قرار می‌گیرد، نشان می‌دهند. این نماد در مورد تعداد مولکول‌های آب مربوط به هر یون، اطلاعی به‌دست نمی‌دهد. البته این تعداد در اغلب موارد معلوم نیست و در بسیاری از موارد نیز متغیر است. ولی یون H^+ یک مورد ویژه است. بار مثبت یون H^+ (پروتون) فاقد الکترون است و در مقایسه با سایر یون‌ها، بسیار کوچک می‌باشد. در نتیجه یون H^+ به شدت به وسیلهٔ زوج الکترون یک مولکول H_2O جذب می‌شود.

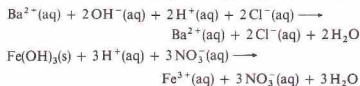
شواهد تجربی نشان می‌دهد که هر یون H_3O^+ با سه مولکول دیگر آب همراه است و در واقع با یون $H_4O_4^+$ سروکار داریم. شواهد دیگری نشان می‌دهد که چندین نوع یون آب‌پوشیده به‌طور هم‌زمان در محلول آبی وجود دارند. بنابراین برخی از شیمی‌دان‌ها ترجیح می‌دهند که پروتون آب‌پوشیده را به‌صورت $H^+(aq)$ نشان‌دهند. فرایندی که در آن مولکول‌های HCl در آب حل می‌شوند را می‌توان به‌صورت زیر نمایش داد:



باز در سیستم آرنیوس، ماده‌ای است که دارای یون‌های هیدروکسید، OH^- باشد و یا در اثر حل شدن در آب، یون هیدروکسید آب‌پوشیده، $OH^-(aq)$ تولید کند:



تنها هیدروکسیدهای فلزی انحلال‌پذیر در آب، به عناصر گروه IA و $Ca(OH)_2$ ، $Ba(OH)_2$ ، $Sr(OH)_2$ و $Ca(OH)_2$ از گروه IIA تعلق دارند. هیدروکسیدهای انحلال‌ناپذیر یا اسیدها و بازها واکنش می‌دهند. واکنش یک اسید و یک باز را خنثی شدن نامند. معادله‌های یونی مربوط به دو واکنش خنثی شدن به‌قرار زیر است:

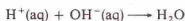


بریلیم کلرید ($BaCl_2$) و آهن (III) نیترات ($Fe(NO_3)_3$) تولید شده در این واکنش‌ها را نمک نامند که ترکیباتی یونی هستند و کاتیون آنها از باز و آنیون‌شان از اسید گرفته شده است.

معادله یونی خالص برای هر دو واکنش خنثی شدن به‌قرار زیر است:



که ممکن است به صورت زیر نوشته شود:

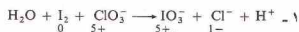


اسیدها را براساس میزان تفکیک آنها در آب به‌صورت قوی یا ضعیف طبقه‌بندی می‌کنند (جدول ۱۳ - ۳ را ببینید). اسید قوی،

معادله موازنه‌شدهٔ نهایی را برای کسب اطمینان از مساوی بودن تعداد اتم‌های هر عنصر در دو طرف معادله باید بررسی کرد. روش عدد اکسایش را می‌توان برای موازنه کردن معادله‌های یونی خالصی که در آنها فقط یون‌ها و مولکول‌هایی که در واکنش شرکت دارند و نمایش داده می‌شوند، نیز به‌کار گرفت. واکنش بین $KClO_3$ و I_2 را در نظر بگیرید:



یون K^+ در واکنش شرکت نمی‌کند و در معادله نشان داده نشده است. مراحل موازنه کردن واکنش به‌قرار زیر است:



۲- هر اتم یازده از صفر به $+5$ (افزایش معادل ۵) می‌رسد، اما دو اتم یازده در I_2 وجود دارد. در نتیجه افزایش عدد اکسایش ۱۰ است. اتم کلر از $+5$ به -1 رسیده است (کاهش برابر ۶). کوچک‌ترین عدد قابل بخش بر ۶ و ۱۰، عدد ۳۰ است. در نتیجه I_2 باید به‌کار رود (افزایش کل برابر با ۳۰) و ClO_3^- ۵ لازم خواهد بود (کاهش کل برابر با ۳۰). ضرایب فرآورده‌ها، یعنی IO_3^- و Cl^- از همین ارقام به‌دست خواهد آمد:



۳- اگر H_2O را نادیده بگیریم، در سمت چپ دارای ۱۵ اتم اکسیژن و در سمت راست دارای ۱۸ اتم اکسیژن هستیم. برای جبران سه اتم اکسیژن کسری در سمت چپ باید $3H_2O$ به‌کار بگیریم. سپس به این نتیجه می‌رسیم که ضریب H^+ باید ۶ باشد تا هیدروژن‌های H_2O موازنه شوند:

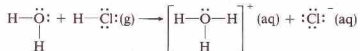


یک معادله یونی، علاوه بر موازنه جرم، باید موازنه بار را نیز نشان دهد. چون جمع جبری بار در سمت چپ (-5) برابر بار در سمت راست (-5) می‌باشد، معادله موازنه است.

۱۳-۲ اسیدها و بازهای آرنیوس

مفاهیم گوناگونی که برای اسیدها و بازها به‌کار برده می‌شوند، موضوع فصل ۱۶ است. مفهوم آرنیوس برای اسیدها و بازها که قدیمی‌ترین آنهاست، در این بخش آمده است.

اسیدها، ماده‌ای است که در آب تفکیک می‌شود و یون‌های H_3O^+ به‌دست می‌دهد که گاهی به صورت $H^+(aq)$ نمایش داده می‌شوند. برای مثال،



گاز HCl خالص شامل مولکول‌های کووالانسی است. در آب، H^+ (که چیزی بیش از یک پروتون نیست) مربوط به مولکول HCl به وسیلهٔ یک زوج الکترون مربوط به اتم اکسیژن H_2O جذب می‌شود. با انتقال پروتون

جدول ۱۳ - برخی اسیدهای معمولی

اسیدها	
ترکیبات دوتایی	
اسیدهای یک پروتونی	اسیدهای چند پروتونی
HF ^{**} هیدروفلوئوریک اسید	H ₃ PO ₄ ^{**} هیدروسولفوریک اسید
HCl هیدروکلریک اسید	
HBr هیدروبرمیکیک اسید	
HI هیدرویدیک اسید	
ترکیبات سه تایی	
اسیدهای یک پروتونی	اسیدهای چند پروتونی
HNO ₂ نیتریک اسید	H ₂ SO ₃ ^{**} سولفوریک اسید
HNO ₃ ^{**} نیتروسید	H ₂ SO ₄ ^{**} سولفوروسید
HClO ₂ پرکلریک اسید	H ₃ PO ₃ ^{**} فسفریک اسید
HClO ₃ کلریک اسید	H ₂ CO ₃ ^{**} کربنیک اسید
HClO ₄ ^{**} کلرواسید	H ₄ BO ₃ ^{**} بوریک اسید
HClO ₁ هیپوکلرواسید	
HC ₂ H ₃ O ₂ ^{**} استیک اسید	

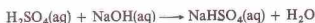
* اسید ضعیف.

** تفکیک دوم ضعیف است.

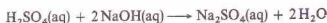
ترکیبات را اسیدهای چندپروتونی گویند. مثلاً یک مولکول سولفوریک اسید می تواند دو پروتون از دست بدهد:



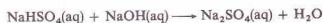
طی واکنش یک مول H₂SO₄ با یک مول NaOH، فقط یک پروتون خنثی می شود:



نمک حاصل یعنی NaHSO₄ را به دلیل دارا بودن یک هیدروژن اسیدی، نمک اسیدی نامند. اگر یک مول H₂SO₄ با ۲ مول NaOH واکنش دهد، در آن صورت هر دو هیدروژن اسیدی خنثی خواهند شد. فرآورده این واکنش نمک نرمال یعنی Na₂SO₄ است:

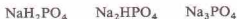


نمک اسیدی می تواند با NaOH واکنش داده و نمک نرمال به دست دهد:



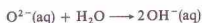
در نتیجه فرآوردهای حاصل از خنثی سازی اسیدهای چند پروتونی به مقدار اسید و باز به کار رفته بستگی دارد.

فسفریک اسید، H₃PO₄، دارای سه هیدروژن اسیدی است و می تواند سه نمک (دو نمک اسیدی و یک نمک نرمال) تولید کند:



۱۳ - ۵ اسیدهای اسیدی و بازی

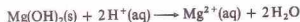
اسید فلزات را اسید بازی نامند. اسید فلزات گروه IA و همچنین اسید عناصر Ca، Sr، و Ba در آب انحلال پذیرند و هیدروکسید تولید می کنند. همه این اسیدها یونی اند. وقتی یکی از آنها در آب حل می شود، یون اسید با آب واکنش می دهد:



اسیدها و هیدروکسیدهای سایر فلزات در آب انحلال ناپذیرند. فلز اسیدها و هیدروکسیدها از لحاظ شیمیایی به هم مربوط هستند. اغلب هیدروکسیدها (بجز هیدروکسیدهای فلزات گروه IA) در الیگرمها به اسید تبدیل می شوند:



فلز اسیدها و همچنین هیدروکسیدها را می توان به وسیله اسیدها خنثی کرد:

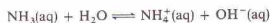


در محلول آبی رقیق به میزان ۱۰۰٪ تفکیک می شود. اسیدهای قوی معمولی عبارتند از HCl، HBr، HI، HNO₃، H₂SO₄ (فقط تفکیک اولین H⁺)، HClO₄، HClO₃، HClO₂، HClO. سایر اسیدهای معمولی اسیدهای ضعیف به شمار می روند و میزان تفکیک آنها در محلول آبی رقیق کمتر از ۱۰۰٪ است. برای مثال استیک اسید (HC₂H₃O₂) یک اسید ضعیف است:



پیکان برگشت پذیر (⇌) نشان می دهد که این واکنش ها در دو جهت انجام می گیرند. در محلول ۱ M استیک اسید با تفکیک ۰.۴٪ از HC₂H₃O₂ به یون های مربوطه تعادل برقرار می شود.

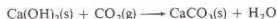
تمام فلز هیدروکسیدهای انحلال پذیر بازی قوی هستند. زیرا این ترکیبات در آب خالص به میزان ۱۰۰٪ یونی می باشند. تعداد اندکی از بازهای مولکولی ضعیف نیز وجود دارند که آمونیاک، NH₃، نمونه ای از آنهاست:



در این واکنش، مولکول آمونیاک با پذیرفتن پروتونی از مولکول آب به صورت یون آمونیوم و یون هیدروکسید در آمده است. ولی واکنش تا حدود یونش استیک اسید برگشت پذیر است.

اسیدهایی که به ازای هر مولکولشان یک پروتون از دست می دهند (مانند HCl، HClO₄، HNO₃) را اسیدهای یک پروتونی نامند. برخی از اسیدها می توانند بیش از یک پروتون از دست بدهند؛ این

اولیهٔ ملاط، از خشک شدن آن ناشی می‌شود. اما طی مدت زمان طولانی، ملاط با جذب $\text{CO}_2(\text{g})$ از هوا و تشکیل CaCO_3 انحلال‌ناپذیر، سخت می‌شود:



برخی از اکسیدها دارای خاصیت اسیدی و بازی هستند (برای نمونه، Al_2O_3 و ZnO). این مواد را اکسیدهای آمفوتری (دو خصلیتی) نامند و عمدتاً از عناصر مرکزی جدول تناوبی، در نزدیکی خط مرزی بین فلزات و نافلزات، به وجود می‌آیند:



یون آلومینات



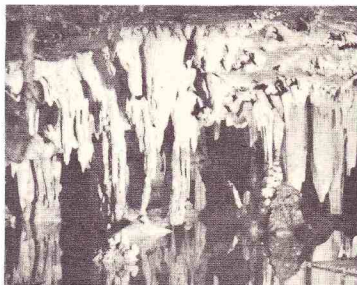
یون زنکات

اکسیدهای اسیدی و بازی مستقیماً واکنش می‌دهند و بسیاری از این واکنش‌ها اهمیت صنعتی دارند. در تولید آهن خام (بخش ۲۵ - ۶)، CaCO_3 (سنگ آهک) به عنوان گدازآور به کار می‌رود. در این فرایند، CaCO_3 در دمای بالای کوره بلند به CaO و CO_2 تجزیه می‌شود. اکسید بازی CaO با اکسید اسیدی SiO_2 موجود در کانه آهن، واکنش می‌دهد و با تولید سر بازهٔ (CaSiO_3) ، SiO_2 ناخواسته را حذف می‌کند:



در فرایند کورهٔ باز برای تولید فولاد از آهن خام، آستر داخلی کوره را از CaO یا MgO (اکسیدهای بازی) می‌پوشانند تا اکسیدهای سیلیسیم، فسفر، و گوگرد (اکسیدهای اسیدی) را که ناخالصی آهن خام هستند، حذف کنند. شیشه ترکیبی از اکسیدهای اسیدی و بازی است. شیشه نرم معمولی، از آهک (CaCO_3) ، سودا (Na_2CO_3) ، و سیلیکا (SiO_2) ساخته می‌شود. اکسیدهای بازی مربوطه عبارتند از CaO و Na_2O ، اکسیداسیدی نیز SiO_2 است. فرآوردهٔ واکنش، مخلوطی از سیلیکات‌های سدیم و کلسیم می‌باشد.

در مواردی این اکسیدها را با اکسیدهای دیگری جایگزین می‌کنند. اگر بوریک‌اکسید که یک اکسید اسیدی است، به جای بخشی از SiO_2 به کار رود، شیشه بوروسیلیکات (پیرکس) تولید خواهد شد. استفاده از PbO به عنوان بخشی از اکسید بازی، شیشهٔ فلیت به دست می‌دهد که در ساخت عدسی به کار می‌رود. با استفاده از اکسیدهای بازی دیگر، می‌توان شیشه‌های رنگی ساخت؛ مثلاً FeO (سبز روشن)، Cr_2O_3 (سبز تیره)، و CoO (آبی).



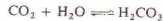
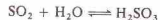
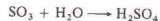
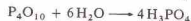
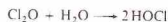
استلاکتیت‌ها (از بالا) و استلاگمیت‌ها (از پایین)، ساختارهای یخ‌گونه حاصل از کلسیم کربنات، CaCO_3 ، هستند که در غارها وجود دارند. این ساختارها در نتیجهٔ تبخیر آب چکه‌های حاری کلسیم هیدروژن کربنات، $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ، تولید شده‌اند:



Fe_2O_3 انحلال‌ناپذیر (مانند بسیاری از اکسیدهای انحلال‌ناپذیر) با اسیدها واکنش می‌دهد، ولی با آب واکنش نمی‌دهد و هیدروکسید تولید نمی‌کند:

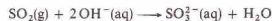
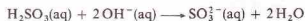


اغلب اکسیدهای نافلزات اکسیدهای اسیدی هستند. اغلب آنها با آب واکنش می‌دهند و اکسی اسیدها را تولید می‌کنند:



در دو مورد آخر، اکسیدها $[\text{CO}_2(\text{g})]$ و $[\text{SO}_2(\text{g})]$ و اسیدها $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]$ و $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]$ در محلول وجود دارند. برخی از اکسیدهای نافلزات (مثلاً CO و N_2O) دارای اسیدهای مربوطه نیستند.

اکسیدنافلزات می‌توانند بازها را خنثی کنند. فرآوردهٔ حاصل از واکنش با یک اکسید اسیدی، همان فرآوردهٔ به دست آمده از اسید مربوطه است:

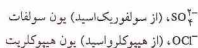


ملاط شامل آهک $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ، شن $[\text{SiO}_2]$ ، و آب است. سخت شدن

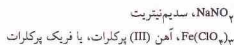
۱۳ - ۶ - نامگذاری اسیدها، هیدروکسیدها، و نمک‌ها

در جدول ۱۳ - ۳ برخی از اسیدهای معمولی آمده است. قواعد

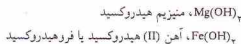
نامگذاری این ترکیبات و نمک‌های حاصل از آنها به‌قرار زیر است:
 ۱ - محلول‌های آبی ترکیبات دوتایی که مانند اسیدها عمل می‌کنند، با تغییر ریشه نام عنصری که با هیدروژن ترکیب شده است، نامگذاری می‌شوند. پیشوند هیبرو - و پسوند یک، و در پایان واژه اسید می‌آید:



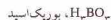
نام نمک را با افزودن نام کاتیون به نام آنیون به‌دست می‌آورند:



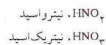
۲ - فلز هیدروکسیدها را به شیوه بیان شده در بخش ۷ - ۸ نامگذاری می‌کنیم:



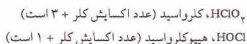
۳ - به نام نمک‌های دوتایی اسیدها، پسوند -ید می‌دهند. نامگذاری آنها مطابق قواعدی که در بخش ۷ - ۸ آمده، انجام می‌گیرد.
 ۴ - اسیدهای سه‌تایی، از سه عنصر تشکیل شده‌اند. هنگامی که عنصر سوم اکسیژن باشد اکسی اسید نامیده می‌شوند.
 الف - اگر عنصری فقط یک اکسی اسید تولید کند با تغییر آخر نام عنصر به یک و افزودن واژه اسید، آن‌را نامگذاری می‌کنند:



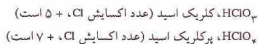
ب - اگر عنصری دارای دو اکسی اسید باشد، پسوند *اُف* (-ous) برای نامگذاری اکسی اسیدی به کار می‌رود که در آن عنصر در حالت اکسایش پایین‌تر باشد؛ پسوند -یک (-ic) برای نشان‌دادن حالت اکسایش بالاتر مورد استفاده قرار می‌گیرد (جدول ۱۳ - ۳ را ببینید):



ج - برای برخی از اکسی‌اسیدها، دو نام کافی نیست، نام اکسی‌اسیدهای کلر را در جدول ۱۳ - ۳ ببینید. پیشوند هیپو به نام اسید و (-ous) اضافه می‌شود تا حالت اکسایش پایین‌تر از و (-ous) عنصر مرکزی را نمایش دهد:



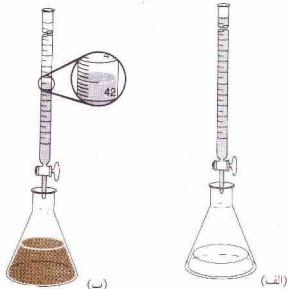
پیشوند پر - به نام یک اسید -یک (-ic) افزوده می‌شود تا حالت اکسایش بالاتر اتم مرکزی را نسبت به اسید -یک نشان دهد:



۵ - نام آنیون‌های نمک‌های نرمال را از نام اسیدهای تشکیل‌دهنده نمک‌ها می‌گیرند. پسوند یک به ات، و پسوند اُف به یت تغییر داده می‌شود. پیشوندها، در صورت وجود، حفظ می‌شوند:

۱۳ - ۷ سنجش حجمی

سنجش حجمی بر اندازه‌گیری دقیق حجم یک محلول استوار است. در این سنجش از روشی به‌نام تیتتر کردن استفاده می‌شود (شکل ۱۳ - ۱ تا ۱۳ - ۲ را ببینید). در نوعی از تیتتر کردن، محلولی با غلظت معین که محلول استاندارد نام دارد، به حجم معینی از محلول مجهول اضافه می‌شود تا واکنش کامل شود. محلول استاندارد را در یک لوله مدرج موسوم به



شکل ۱۳ - ۱ تیتتر کردن اسید - باز. (الف) بورت حاوی محلول استاندارد است. محلول مجهول و شناساگر در بالن قرار دارند. (ب) محلول داخل بورت به بالن افزوده می‌شود. نقطه هم‌راز با تغییر رنگ شناساگر فرا می‌رسد.

چون وزن اتمی Cl^- برابر با ۳۵٫۴۵ است، می‌توان جرم Cl^- موجود در نمونه را به طریق زیر به دست آورد:

$$0.0112 \text{ g Cl}^- = 3.171 \times 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol AgNO}_3} \right) \left(\frac{35.45 \text{ g Cl}}{1 \text{ mol Cl}^-} \right)$$

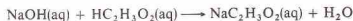
$$= 0.1124 \text{ g Cl}^-$$

جرم Cl^- موجود در نمونه، برابر است با:

$$\left(\frac{0.1124 \text{ g Cl}^-}{10.00 \text{ g نمونه}} \right) 100\% = 1.124\% \text{ Cl}^-$$

مثال ۱۳ - ۶

نمونه‌ای از سرکه به وزن 25.00 g که حاوی استیک اسید ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) است، همراه با چند قطره محلول فنل فتالین (به عنوان شناساگر) در یک بالن قرارداده می‌شود. فنل فتالین، در محلول اسیدی بی‌رنگ است. محلول 0.4600 M NaOH ، از بورت اضافه می‌شود و واکنش زیر صورت می‌گیرد:



پس از افزایش 37.50 mL محلول 0.4600 M NaOH ، فنل فتالین به رنگ صورتی در می‌آید که نشانه پایان تیتر کردن است. جرم استیک اسید موجود در نمونه سرکه را پیدا کنید.

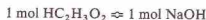
حل

تعداد مول‌های NaOH مصرف شده را به صورت زیر می‌توان محاسبه کرد:

$$\text{mol NaOH} = 37.50 \text{ mL محلول} \left(\frac{0.4600 \text{ mol NaOH}}{1000. \text{ mL محلول}} \right)$$

$$= 1.725 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH}$$

چون معادله واکنش نشان می‌دهد که



و چون وزن مولکولی $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ برابر 60.05 است،

$$? \text{ g HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 1.725 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH} \left(\frac{1 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}{1 \text{ mol NaOH}} \right)$$

$$\left(\frac{60.05 \text{ g HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}{1 \text{ mol HC}_2\text{H}_3\text{O}_2} \right) = 1.036 \text{ g HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$

رصد جرمی $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ در نمونه سرکه براب است، با

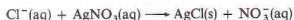
$$\left(\frac{1.036 \text{ g HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}{25.00 \text{ g سرکه}} \right) 100\% = 4.144\% \text{ HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \text{ سرکه}$$

بورت قرار می‌دهند. در قسمت پایین بورت شیری قرار دارد تا به کمک آن بتوان حجم معینی از محلول را خارج ساخت. حجم معینی از محلول مجهول با وزن معینی از جامد مجهول را در آب حل کرده و همراه با چند قطره شناساگر در یک بالن قرار می‌دهند. محلول استاندارد را به تدریج از بورت به بالن اضافه می‌کنند تا شناساگر تغییر رنگ دهد، طی افزایش محلول استاندارد، محتویات بالن را به آرامی و به‌طور مستمر بهم می‌زنند. در نقطه هم‌اوز که با تغییر رنگ شناساگر مشخص می‌شود، مقادیر هم‌اوز از دو واکنش‌دهنده مصرف شده است. حجم محلول استاندارد مصرف‌شده از بورت خوانده می‌شود. در برخی از روش‌های تیتروکند حجم معینی از محلول استاندارد یا جرم معینی از یک ماده با درجه خلوص معلوم را در آب حل کرده و در یک بالن قرار می‌دهند. سپس محلول مجهول را از بورت به بالن اضافه می‌کنند تا نقطه هم‌اوز به‌دست آید.

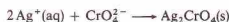
سه روش سنتز حجمی متداول است. این روش‌ها بر واکنش‌های رسوبگیری خنثی‌سازی اسید-باز و واکنش‌های اکسایش-کاهش استوارند. در مثال‌های زیر، با این سه روش آشنا می‌شویم.

مثال ۱۳ - ۵

سپاس یک‌فرایند تولیدی برای اندازه‌گیری مقدار Cl^- آن، اندازه‌گیری شده است. نمونه‌ای به وزن 0.50 g (از پساب، مقداری آب، و چند قطره از محلول رقیق K_2CrO_4 (به عنوان شناساگر) در یک بالن قرارداده می‌شود. محلول 0.1050 M AgNO_3 ، از بورت اضافه می‌شود. واکنش به‌قرار زیر است:



پس از آنکه بخش قابل توجهی از Cl^- به صورت AgCl (رسوب سفید) درآمد، در اثر افزایش مقدار کمی Ag^+ ، رسوب قرمز Ag_2CrO_4 تشکیل خواهد شد:



پیدایش رسوب قرمز، نشانه پایان تیتر کردن است و پس از اضافه کردن 30.20 mL از محلول 0.1050 M AgNO_3 فرا می‌رسد. مقدار موجود در پساب چقدر است؟

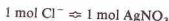
حل

ابتدا تعداد مول‌های AgNO_3 مصرفی را پیدا می‌کنیم:

$$? \text{ mol AgNO}_3 = 30.20 \text{ mL محلول} \left(\frac{0.1050 \text{ mol AgNO}_3}{1000. \text{ mL محلول}} \right)$$

$$= 3.171 \times 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3$$

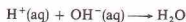
از معادله شیمیایی می‌بینیم که،



دو نوع واکنش که برای آنها هم‌ارز تعریف می‌شود عبارتند از واکنش‌های خنثی شدن و واکنش‌های اکسایش-کاهش. جرم یک هم‌ارز از یک ترکیب را وزن هم‌ارز نامند. به‌طور کلی:

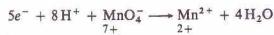
$$(۱-۱۳) \quad \text{وزن فرمولی} = \frac{\text{وزن هم‌ارز}}{a}$$

که در آن، مقدار a به نوع واکنش بستگی دارد.
۱ - وزن هم‌ارز برای واکنش‌های خنثی شدن بر این واقعیت مبتنی است که یک یون $H^+(aq)$ با یک یون $OH^-(aq)$ واکنش می‌دهد:

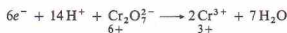


یک وزن هم‌ارز از یک اسید، مقداری از آن اسید است که یک مول یون $H^+(aq)$ بدهد و یک وزن هم‌ارز از یک باز مقداری از آن باز است که یک مول یون $OH^-(aq)$ بدهد. بنابراین، مقدار a در معادله ۱۳ - ۱ برابر با تعداد مول‌های $H^+(aq)$ حاصل از یک مول اسید با تعداد مول‌های $OH^-(aq)$ حاصل از یک مول باز برای واکنش مورد نظر است.

۲ - در واکنش‌های اکسایش-کاهشی وزن هم‌ارز بر تعداد مول‌های الکترون‌های مبادله‌شده یا بر تغییر عدد اکسایش استوار است. تعداد مول‌های الکترون‌های حذف شده از اکسایش (یا افزایش عدد اکسایش) باید با تعداد مول‌های الکترون‌های گرفته‌شده در کاهش (یا کاهش عدد اکسایش) برابر باشد. در نتیجه a در معادله ۱۳ - ۱ بیانگر تعداد مول‌های حذف شده یا گرفته‌شده به وسیله یک مول ماده واکنش‌دهنده است. مقدار a را به‌صورت تغییر کل در عدد اکسایش (خواه افزایش، خواه کاهش) مربوط به اتم‌های فرمول می‌توان تعریف کرد. برای نیم‌واکنش زیر:



a برابر ۵ است و وزن هم‌ارز $KMnO_4$ برابر با وزن فرمولی این ترکیب تقسیم بر ۵ می‌باشد. برای نیم واکنش زیر:



a برابر ۶ است و وزن هم‌ارز $K_2Cr_2O_7$ برابر با وزن فرمولی این ترکیب تقسیم بر ۶ می‌باشد. توجه کنید که تغییر عدد اکسایش هر اتم Cr برابر ۳ است که جمعاً تغییری برابر با ۶ برای ترکیب $K_2Cr_2O_7$ به‌دست می‌دهد (که برابر با تعداد مول‌های الکترون‌های گرفته‌شده در معادله جزئی است).

نرمالیت، N ، یک محلول برابر با تعداد گرم هم‌ارزهای وزنی ماده حل‌شده در یک لیتر محلول است. بین نرمالیت یک محلول و مولاریته (M) آن رابطه زیر برقرار است:

$$N = aM \quad (۲-۱۳)$$

تعداد هم‌ارزهای A در نمونه‌ای از محلول A برابر با a_A است که با ضرب کردن حجم نمونه، یعنی V_A (برحسب لیتر)، در نرمالیت محلول،

مثال ۱۳ - ۷

نمونه‌ای از کائوچو آهن به وزن $4.33 \times 10^{-3} \text{ g}$ در اسید حل شده و آهن به حالت Fe^{2+} تبدیل شده است. این محلول، با محلول 0.02496 M پرمتاسیم پرمنگنات، $KMnO_4$ ، که به‌نفس تیره است، تیترو می‌شود. واکنش زیری افزایش محلول $KMnO_4$ انجام می‌شود:



فرآورده‌های این واکنش، رنگ شدیدی ندارند و محلول به رنگ زرد روشن در می‌آید. اما پس از واکنش تمام Fe^{2+} ، با افزودن یک قطره اضافی از محلول $KMnO_4$ ، محلول به رنگ صورتی در می‌آید. به این ترتیب $KMnO_4$ نقش شناساگر نیز دارد. در این تیترو کردن 27.35 mL از محلول 0.02496 M $KMnO_4$ مصرف می‌شود. درصد جرمی آهن موجود در کائوچو را به‌دست آورید.

حل

ابتدا تعداد مول‌های $KMnO_4$ مصرف شده را به دست می‌آوریم:

$$\left(\frac{0.02496 \text{ mol } KMnO_4}{1000. \text{ mL}} \right) \text{ محلول } = 27.35 \text{ mL } KMnO_4 \text{ ?}$$

$$= 6.827 \times 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4$$

چون فرمول واکنش می‌گوید

و وزن اتمی Fe نیز 55.85 است،

$$? \text{ g } Fe = 6.827 \times 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4 \left(\frac{5 \text{ mol } Fe}{1 \text{ mol } KMnO_4} \right)$$

$$\left(\frac{55.85 \text{ g } Fe}{1 \text{ mol } Fe} \right)$$

$$= 0.1906 \text{ g } Fe$$

این مقدار مقادیر a موجود در $4.33 \times 10^{-3} \text{ g}$ از نمونه است. بنابراین،

$$\text{در کائوچو} \quad \left(\frac{0.1906 \text{ g } Fe}{4.308 \text{ g کائوچو}} \right) 100\% = 44.24\%$$

۱۳ - ۸ وزن هم‌ارز و نرمالیت

تمام مسائل ستجش حجمی را به شیوه بیان شده در بخش قبلی، بر مبنای مول و با استفاده از مولاریته برای بیان غلظت محلول‌ها حل می‌کنیم. اما روش دیگری نیز وجود دارد که بر هم‌ارزها استوار است و در آن از نرمالیت برای بیان غلظت محلول‌ها استفاده می‌شود. تعریف یک هم‌ارز که مقداری از ماده واکنش‌دهنده است، به نوع واکنش مورد نظر بستگی دارد، اما همواره چنان است که یک هم‌ارز از یک ماده واکنش‌دهنده دقیقاً با یک هم‌ارز از ماده دیگر وارد واکنش می‌شود.

مثال ۱۳ - ۹

نمونه‌ای از سنگ آهن به وزن 43.08 g در اسید حل شده و آهن آن به حالت Fe^{2+} درآمده است. این محلول با محلولی از پتاسیم پرمنگنات وارد واکنش می‌شود. واکنشی که طی آن Fe^{2+} به Fe^{3+} اکسید می‌شود، 27.35 mL محلول 0.1248 N KMnO_4 را لازم دارد. درصد جرمی آهن موجود در این کانه چقدر است؟

حل

این مسئله با مثال ۱۳ - ۷ یکی است. اما در اینجا مسئله را با نرمالیت حل می‌کنیم. تعداد هم‌ارزهای KMnO_4 مصرف‌شده را به‌دست می‌آوریم:

$$\begin{aligned} e_A &= V_A N_A \\ &= (0.02735 \text{ L})(0.1248 \text{ equiv/L}) \\ &= 3.413 \times 10^{-3} \text{ equiv} \end{aligned}$$

تعداد هم‌ارزهای KMnO_4 مصرف‌شده برابر با تعداد هم‌ارزهای آهن در نمونه کانه است.

در این واکنش عدد اکسایش آهن به اندازه یک واحد افزایش می‌یابد (از $+2$ به $+3$ می‌رسد). در نتیجه وزن هم‌ارز آهن برابر با وزن اتمی آهن، یعنی 55.85 است:

$$? \text{ g Fe} = 3.413 \times 10^{-3} \text{ equiv Fe} \left(\frac{55.85 \text{ g Fe}}{1 \text{ equiv Fe}} \right) = 0.1906 \text{ g Fe}$$

درصد جرمی Fe در نمونه، برابر است با:

$$\left(\frac{0.1906 \text{ g Fe}}{0.4308 \text{ g کانه}} \right) 100\% = 44.24\% \text{ Fe کانه}$$

یعنی N_A (که برابر با تعداد هم‌ارزهای A در یک لیتر محلول است) محاسبه می‌شود:

$$e_A = V_A N_A \quad (13-3) \quad (\text{برحسب لیتر } V_A)$$

طبق تعریف، $e_A = e_B$ ، در نتیجه،

$$V_A N_A = V_B N_B \quad (13-4)$$

چون در دو طرف معادله $13-4$ عبارت حجم وجود دارد، از هر واحد حجم می‌توان برای بیان V_A و V_B استفاده کرد، به شرط آنکه واحد به کاررفته برای هر دو یکسان باشد.

مثال ۱۳ - ۸

(الف) نرمالیت محلولی از H_2SO_4 را به‌دست آورید که 50.0 mL آن با 37.52 mL از محلول 0.1492 N NaOH به‌طور کامل خنثی می‌شود.

(ب) مولاریته این محلول چقدر است؟

حل

(الف)

$$V_A N_A = V_B N_B$$

$$(50.00 \text{ mL}) N_A = (37.52 \text{ mL})(0.1492 \text{ N})$$

$$N_A = 0.1120 \text{ N}$$

(ب) چون 1 mol از H_2SO_4 شامل 2 هم‌ارز است، $a = 2$ ، بنابراین،

$$N = aM$$

$$0.1120 \text{ equiv/L} = (2 \text{ equiv/mol})M$$

$$M = 0.05600 \text{ mol/L}$$

چکیده مطالب

واکنش‌های تراستاختی آبی که فرم کلی زیر را دارند:



به علت تشکیل یک رسوب، گاز، یا یک الکترولیت ضعیف، انجام می‌شوند. فرآورده بسیاری از این واکنش‌ها را بر مبنای قواعد انحلال‌پذیری، برخی تعمیم‌های ساده درباره تشکیل گازهای مین، و رهنمودهای برای شناسایی الکترولیت‌های قوی و ضعیف می‌توان پیش‌بینی کرد.

با استفاده از چند قاعدهٔ اختیاری، عدد اکسایش اتم‌ها را در حالت آزاد و در ترکیبات شیمیایی می‌توان مشخص کرد. واکنش‌های اکسایش-کاهش (یا واکنش‌های اکسیداسیون) شامل نوع دیگری از واکنش‌هاست که در محلول‌های آبی انجام می‌شوند. اکسایش آن بخش از نیم واکنش است که در آن الکترون حذف می‌شود (یعنی عدد اکسایش یکی از اتم‌ها زیاد می‌شود). نیم دیگر از واکنش که در آن الکترون‌ها گرفته می‌شوند (به وسیلهٔ اتمی که عدد اکسایش آن کم می‌شود)، کاهش نام دارد. معادلات شیمیایی واکنش‌های کاتد را با روش یون-الکترون، که شامل نیم واکنش‌هاست، یا با روش عدد اکسایش می‌توان موازنه کرد.

در مفهوم آرتیوس، اسید ماده‌ای است که در آب حل شود و یون‌های H_3O^+ [که به صورت یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ نیز نمایش داده می‌شوند] به‌وجود آورد، و باز ماده‌ای است که شامل یون‌های OH^- باشد یا در اثر انحلال آن در آب، یون‌های OH^- تولید شوند. واکنش بین یک اسید و یک باز که در آن آب و یک نمک تولید می‌شود، خنثی‌شدن نام دارد. اکسید فلزات، اکسیدهای بازی هستند. این اکسیدها با آب واکنش داده و نمک تشکیل می‌دهند، و از واکنش برخی دیگر از آنها با آب هیدروکسید تولید می‌شود.

بسیاری از اکسیدهای نافلزات، اکسیدهای اسیدی هستند؛ از واکنش آنها با آب، اکسی اسیدها و از واکنش آنها با بازها، نمک تولید می‌شود. نامگذاری اسیدها، هیدروکسیدها، و نمک‌ها نیز مرور شده است. واکنش‌های انجام شده در محلول آبی را می‌توان اساس روش‌های تجزیه‌ای قرار داد. سه نوع متداول سنجش حجمی (تیتراژ) براساس واکنش‌های رسوب‌گیری، واکنش‌های کاتد، و واکنش‌های خنثی‌سازی استوارند. مسائل سنجش حجمی را می‌توان با استفاده از مولاریته به عنوان واحد غلظت محلول و مول به عنوان مقدار مادهٔ واکنش‌دهنده یا با استفاده از نرمالیت به عنوان واحد غلظت محلول و هم‌ارز برای بیان مقدار مادهٔ واکنش‌دهنده، حل کرد.

مفاهیم کلیدی

اسید (بخش ۱۳ - ۴). ترکیبی کووالانسی از هیدروژن که در آب تفکیک شده و یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ یا یون‌های $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ تولید کند.

Acidic oxide اکسید اسیدی (بخش ۱۳ - ۵). اکسیدی از یک نافلز که با آب واکنش داده و اسید تولید کند.

Acid salt نمک اسیدی (بخش ۱۳ - ۴). نمک حاصل از خنثی‌سازی ناقص یک اسید چند پروتون. آبیون این نمک‌ها، یک یا چند اتم هیدروژن قابل یونش اسید مادر را حفظ کرده‌اند.

Amphoteric oxide اکسید آمفوتری (دو خصیصه) (بخش ۱۳ - ۵). اکسیدی که دارای خواص اسیدی و بازی باشد و با اسیدها و بازها ترکیب شود و نمک تولید کند.

Base باز (بخش ۱۳ - ۴) در سیستم آرنیوس، ترکیبی است که در آب تفکیک شود و یون‌های $\text{OH}^-(\text{aq})$ تولید کند.

Disproportionation تسهیم نامتناسب (بخش ۱۳ - ۳). واکنشی که در آن یک جسم هم اکسد و هم کاهشدهنده؛ یک واکنش خود اکسایش - کاهش. **Equivalent point** نقطه هم‌اوزن (بخش ۱۳ - ۷). نقطه‌ای در تیتر کردن که در آن مقادیر استوکیومتری هم‌اوزن از مواد واکنش‌دهنده اضافه شده باشند.

Equivalent weight وزن هم‌اوزن (بخش ۱۳ - ۸). کمیتی که براساس واکنش موردنظر چنان تعریف می‌شود که یک هم‌اوزن از یک ماده واکنش‌دهنده، دقیقاً با یک هم‌اوزن از ماده دیگر ترکیب شود. برای واکنش خنثی شدن اسید - باز، جرم اسید یا باز نامین کننده یک مول $\text{H}^+(\text{aq})$ یا یک مول $\text{OH}^-(\text{aq})$ است. برای یک واکنش اکسایش - کاهش، وزن فرمولی ماده اکسیدکننده یا کاهشدهنده تقسیم بر تعداد مول‌های الکترون‌های حذف شده یا گرفته شده به وسیله یک مول از ماده واکنش‌دهنده یا پارکل در عدد اکسایش برای آن ماده واکنش‌دهنده. **Half reaction** نیم واکنش (بخش ۱۳ - ۳). نیمی از یک واکنش اکسایش - کاهش؛ یک فرایند اکسایش یا کاهش.

Hydronium ion یون هیدرونیم (بخش ۱۳ - ۴). یون تشکیل شده از یک پروتون و یک مولکول آب H_3O^+ .

Indicator شناساگر (بخش ۱۳ - ۷). ماده‌ای که نشان‌دهنده پایان تیتر کردن به وسیله تغییر رنگ است.

Metathesis reaction واکنش تراکشی (بخش ۱۳ - ۱). واکنشی بین دو جزه که در آن، کاتیون‌ها و آنیون‌ها همراه خود را مبادله می‌کنند.

Monoprotic acid اسید یک پروتونی (بخش‌های ۱۳ - ۴ و ۱۳ - ۶). اسیدی که می‌تواند فقط یک پروتون به‌ازای هر مولکول از دست بدهد.

Net ionic equation معادله یونی خالص (بخش ۱۳ - ۱). یک معادله شیمیایی که یون‌های تماشاگر را نشان نمی‌دهد، بلکه فقط شامل اجزای درگیر در واکنش است.

Neutralization خنثی شدن (بخش ۱۳ - ۴). واکنشی که بین یک اسید و یک باز یا بین اسیدهای آنها رخ دهد.

مسائل *

واکنش‌های تراکشی

۱۳ - معادلات یونی موازنه‌شده کامل و معادلات یونی خالص برای واکنش‌های سین ترکیبات زیر بنویسید: (الف) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ و H_3PO_4 ؛ (ب) H_2CO_3 و HCl ؛ (ج) Na_3PO_4 و BaCl_2 ؛ (د) BaS و ZnSO_4 ؛ (ه) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و H_2S .

۱۴ - معادلات یونی موازنه‌شده کامل و معادلات یونی خالص برای واکنش‌های سین ترکیبات زیر بنویسید: (الف) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ و HNO_3 ؛ (ب) $\text{Sr}(\text{OH})_2$

Normality نرمالیه (بخش ۱۳ - ۸). غلظت یک محلول؛ تعداد هم‌اوزهای ماده حل شده در یک لیتر محلول.

Normal salt نمک نرمال (بخش ۱۳ - ۴). نمک یک اسید چندپروتونی که با حذف تمام پروتون‌های قابل یونش اسید تولید شود.

Oxidation اکسایش (بخش ۱۳ - ۳). آن بخش از واکنش اکسایش - کاهش که با حذف الکترون یا با افزایش جبری عدد اکسایش مشخص می‌شود.

Oxidation number عدد اکسایش (بخش ۱۳ - ۲). عددی مثبت یا منفی (یا صفر) که براساس قواعد اختیاری مبتنی بر تطبیق پیوندها به هر یک از اتم‌های مولکول نسبت داده می‌شود.

Oxidizing agent عامل اکسیدکننده (بخش ۱۳ - ۳). ماده‌ای که طی یک فرایند شیمیایی، کاهش یابد و به این ترتیب سبب اکسایش ترکیب دیگر شود.

Oxyacid اکسی اسید (بخش ۱۳ - ۶). اسید منشکل از سه عنصر که اکسیژن یکی از آن سه است.

Partial equation معادله جزئی (بخش ۱۳ - ۳). معادله شیمیایی یک نیم واکنش که برای نشان‌دادن حذف یا افزایش الکترون نوشته شده.

Polyprotic acid اسید چند پروتونی (بخش‌های ۱۳ - ۴ و ۱۳ - ۶). اسیدی که می‌تواند بیش از یک پروتون به‌ازای هر مولکول از دست بدهد.

Precipitation رسوب‌دادن (بخش ۱۳ - ۱). تشکیل یک ماده انحلال‌ناپذیر (موسوم به رسوب) در یک واکنش آب.

Reducing agent عامل کاهش (بخش ۱۳ - ۳). ماده‌ای که در یک واکنش شیمیایی اکسیده شود و به این ترتیب ماده دیگری را کاهش دهد.

Reduction کاهش (بخش ۱۳ - ۳). آن بخش از واکنش اکسایش - کاهش که با گرفتن الکترون یا با کاهش جبری عدد اکسایش همراه باشد.

Salt نمک (بخش ۱۳ - ۴). ترکیب حاصل از واکنش یک اسید و یک باز شامل کاتیونی از باز و آنیونی از اسید است.

Spectator ion یون تماشاگر (بخش ۱۳ - ۱). یونی که طی یک واکنش آبی در محیط وجود دارد ولی در واکنش شرکت نمی‌کند.

Standard solution محلول استاندارد (بخش ۱۳ - ۷). محلولی که شامل غلظت معینی از ماده حل شده است.

Strong acids and bases اسیدها و بازهای قوی (بخش ۱۳ - ۴). اسیدها و بازهایی که در محلول آبی رقیق به‌طور کامل یونیده شوند.

Titration تیتر کردن (بخش ۱۳ - ۷). فرایندی که در آن یک محلول استاندارد یا محلولی با غلظت نامعلوم واکنش می‌دهد تا به این ترتیب غلظت مجهول تعیین شود.

Volumetric analysis حجمی شیمی (بخش ۱۳ - ۷). نوعی تجزیه شیمیایی که بر اندازه‌گیری حجم یک محلول استوار باشد.

Weak acids and bases اسیدها و بازهای ضعیف (بخش ۱۳ - ۴). اسیدها و بازهایی که فقط به مقدار جزئی در محلول آبی تفکیک شوند.

و NiSO_4 (ج) LiClO_4 و AlCl_3 ؛ (د) ZnSO_4 و HCl ؛ (ه) AgNO_3 و CdI_2 ؛ ۱۳ - معادلات یونی موازنه‌شده کامل و معادلات یونی خالص برای واکنش بین ترکیبات زیر بنویسید: (الف) HBr و Na_3PO_4 ؛ (ب) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ و $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ؛ (ج) SnCl_4 و SO_3 ؛ (د) NH_3 ؛ (ه) Na_2CO_3 و $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ؛ (و) HCl و ZnS ؛ (ز) HCl و BaS .

* مسائل مشکلی که با علامت ستاره مشخص شده است. همچنین پاسخ مسائل فرد در پیوست آخر کتاب آمده است.

بنویسید: (الف) KOH ; (ب) Ca(OH)_2 ; (ج) Al(OH)_3 . فرض کنید فرایند خنثی‌شدن کامل است.

۱۳ - ۳۰ معادله شیمیایی واکنش بین NaOH را با هر یک از ترکیبات زیر بنویسید: (الف) HClO_4 ; (ب) H_2SO_4 ; (ج) H_3PO_4 . فرض کنید فرایند خنثی‌شدن کامل است.

۱۳ - ۳۱ معادلات شیمیایی واکنش بین KOH و H_3PO_4 را که منجر به تولید ترکیبات زیر می‌شود را بنویسید: (الف) KH_2PO_4 ; (ب) K_2HPO_4 ; (ج) K_3PO_4 .

۱۳ - ۳۲ معادلات شیمیایی واکنش NaOH را با هر یک از ترکیبات زیر بنویسید: (الف) NaHSO_4 ; (ب) NaH_2PO_4 ; (ج) H_2AsO_4 . فرض کنید مقدار اضافی از NaOH به کار برده شده است.

۱۳ - ۳۳ معادله شیمیایی واکنش ترکیبات زیر را با آب بنویسید: (الف) Cl_2 ; (ب) CaO ; (ج) N_2O_5 ; (د) CO_2 ; (ه) CaO .

۱۳ - ۳۴ معادله شیمیایی ترکیبات زیر را با آب بنویسید: (الف) SO_3 ; (ب) BaO ; (ج) Na_2O ; (د) P_2O_5 ; (ه) Cl_2O .

۱۳ - ۳۵ فرمول انیدرید ترکیبات زیر را به‌دست آورید: (الف) HClO_4 ; (ب) HNO_3 ; (ج) H_2SO_4 ; (د) H_3BO_3 ; (ه) Al(OH)_3 .

۱۳ - ۳۶ فرمول انیدرید ترکیبات زیر را به‌دست آورید: (الف) Zn(OH)_2 ; (ب) KOH ; (ج) HIO_3 ; (د) Fe(OH)_3 ; (ه) H_2SeO_4 .

۱۳ - ۳۷ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) HBrO_3 ; (ب) HNO_3 ; (ج) H_2SO_4 ; (د) KH_2SO_4 ; (ه) K_2SO_4 ; (و) $\text{Cu(ClO}_4)_2$.

۱۳ - ۳۸ ترکیبات زیر را نامگذاری کنید: (الف) NaBr ; (ب) NaBr ; (ج) HBr(aq) ; (د) NaNO_2 ; (ه) NaHCO_3 ; (و) H_3BO_3 .

۱۳ - ۳۹ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) آهن (III) فسفات؛ (ب) منیزیم سربکرات؛ (ج) پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات؛ (د) سرب (II) سولفات؛ (ه) آهن (II) نیتريت؛ (و) نیکل (II) نترات.

۱۳ - ۴۰ فرمول ترکیبات زیر را بنویسید: (الف) هیدرویدرید اسید؛ (ب) یدیک اسید؛ (ج) هیدرویدیک اسید؛ (د) منیزیم هیدروژن کربنات؛ (ه) کلسیم فسفات؛ (و) آهن (III) نترات.

سنجش حجمی

۱۳ - ۴۱ در صورتی‌که برای خنثی‌سازی کامل ۲۵۰ mL محلول H_2SO_4 ۱۰۰ mL ۰.۳۲۱ M محلول NaOH مورد نیاز باشد، مولاریته محلول اسید چقدر است؟

۱۳ - ۴۲ در صورتی‌که برای خنثی‌سازی کامل ۲۵۰ mL محلول Ba(OH)_2 ۱۵۰ mL ۰.۱۰۰ M محلول HCl مورد نیاز باشد، مولاریته محلول باز چقدر است؟

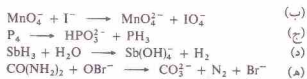
۱۳ - ۴۳ برای خنثی‌سازی ۱.۲۵۰ g نمونه ناخالص Mg(OH)_2 ۲۹.۰۰ mL ۰.۰۰۰ M HCl مورد نیاز است. اگر ناخالصی موجود در این ترکیب MgCl_2 باشد، درصد جرمی Mg(OH)_2 در این نمونه ناخالص چقدر است؟

۱۳ - ۴۴ یک نمونه ۰.۰۰۰ گرمی از ایزوالیک اسید $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ ناخالص به‌طور کامل با ۲۷.۰ mL ۰.۱۷۹ M محلول NaOH خنثی می‌شود. درصد جرمی $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ در این نمونه چقدر است؟

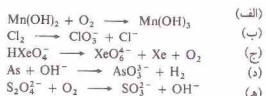
۱۳ - ۴۵ پتاسیم هیدروژن فتالات، $\text{KHC}_2\text{H}_3\text{O}_4$ ، به عنوان یک اسید تک پروتون عمل می‌کند. اگر برای خنثی‌سازی ۱.۲۶۰ g $\text{KHC}_2\text{H}_3\text{O}_4$ ناخالصی، ۳۳.۳ mL ۰.۲۵۰ M NaOH ۰.۲۵۰ M مورد نیاز باشد، چند درصد $\text{KHC}_2\text{H}_3\text{O}_4$ در این ماده وجود دارد؟

۱۳ - ۴۶ پتاسیم هیدروژن فتالات، $\text{KHC}_2\text{H}_3\text{O}_4$ ، به عنوان یک اسید تک پروتون عمل می‌کند. برای خنثی‌سازی ۲۵.۰ g $\text{KHC}_2\text{H}_3\text{O}_4$ خالص ۲۷.۸ mL محلول NaOH مورد نیاز است. مولاریته محلول $\text{KHC}_2\text{H}_3\text{O}_4$ چقدر است؟

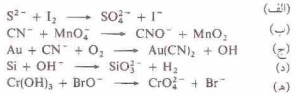
۱۳ - ۴۷ در یک نمونه ۰.۰۰۵ گرمی NaNO_3 مقداری NaCl به‌صورت ناخالصی وجود دارد. برای رسوب‌دادن کامل کلرید موجود در این محلول



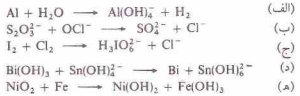
۱۳ - ۲۲ معادلات زیر را با استفاده از روش یون - الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول قلیایی صورت می‌گیرند.



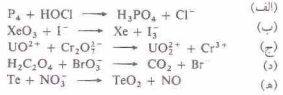
۱۳ - ۲۳ معادلات زیر را با استفاده از روش یون - الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول قلیایی صورت می‌گیرند.



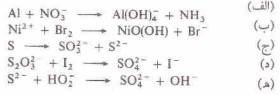
۱۳ - ۲۴ معادلات زیر را با استفاده از روش یون - الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول قلیایی صورت می‌گیرند.



۱۳ - ۲۵ معادلات زیر را با استفاده از روش یون - الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول اسیدی صورت می‌گیرند.



۱۳ - ۲۶ معادلات زیر را با استفاده از روش یون - الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول قلیایی صورت می‌گیرند.



اسیدها و بازها؛ اکسیدهای اسیدی و بازی

۱۳ - ۲۷ اکسید آمفوتری (دو خصی) چیست؟ فرمول یون‌های حاصل از ZnO را در محلول اسیدی و در محلول قلیایی تعیین کنید.

۱۳ - ۲۸ نمونه‌های از اسیدهای یک پروتون و چند پروتون، نمک‌های معمولی و نمک‌های اسیدی بیان کنید.

۱۳ - ۲۹ معادله شیمیایی واکنش HNO_3 را با هر یک از ترکیبات زیر

۳۰۰ mL محلول ۰.۰۵ M AgNO₃ مورد نیاز است. (الف) جرم NaCl موجود در این نمونه چقدر است؟ (ب) درصد جرمی NaCl در این محلول چقدر است؟
۱۳ - ۴۸. g. ۱۰۰ mL نمونه شامل Fe²⁺ در ۳۰۰ mL آب حل شده و محلول به وسیله ۰.۰۲۰۰ M KMnO₄ به Fe³⁺ و Fe²⁺ در این واکنش اکسید شده در ۱۰ mL MnO₂ به Mn²⁺ اکسید شده است. برای رسیدن به نقطه هم‌اوری محلول ۳۵.۰ mL محلول KMnO₄ مصرف شده است. (الف) معادله موازنه‌شده این واکنش را بنویسید؛ (ب) درصد جرمی Fe در این نمونه چقدر است؟

۱۳ - ۴۹. هیدرازین، N₂H₄، در محلول اسیدی با BrO⁻ ترکیب شده و N₂ و H₂ تولید می‌کند. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) برای واکنش کامل ۰.۱۲۲ g هیدرازین ناخالص، ۳۸.۳ mL ۰.۱۷۲ M KBrO₃ مورد نیاز است. درصد جرمی هیدرازین در این نمونه چقدر است؟

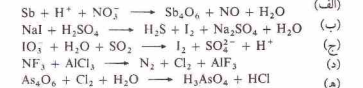
۱۳ - ۵۰. نمونه‌ای از هم‌گلوبین به وزن ۵.۰۰ g چنان تجزیه می‌شود که مولکول‌ها و یون‌های کوچک انحلال‌پذیر در آب به‌وجود آید. یون آهن حاصل از این روش به Fe²⁺ اکسید شده و با KMnO₄ استاندارد تیترو می‌شود. طی این تیتروژن، Fe²⁺ به Fe³⁺ اکسید شده و MnO₄⁻ به Mn²⁺ اکسید می‌شود. برای تیترو کردن این نمونه ۳۰.۰ mL ۰.۲۰۰ M KMnO₄ مورد نیاز است. درصد جرمی آهن در هم‌گلوبین چقدر است؟

مسائل طبقه‌بندی‌نشده
۱۳ - ۶۳. در هر یک از اکسی‌آیون‌های موجود در جدول ۷-۵، عدد اکسایش آنها، بجز اکسیژن، را تعیین کنید.

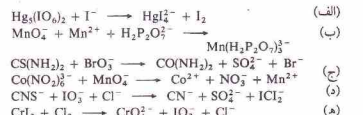
۱۳ - ۶۴. عدد اکسایش عناصر زیر را تعیین کنید: (الف) Mo در محلول ۰.۲۲۸ M K₂Cr₂O₇؛ (ب) U در (OH)⁺؛ (ج) W در W₂Cl₁₀²⁻؛ (د) N در NO₂؛ (ه) Xe در XeOF₄؛ (و) Ge در GeO₃²⁻.

۱۳ - ۶۵. معادلات شیمیایی واکنش‌های زیر در آب بنویسید (فرض کنید خستگی‌ناپذیر به‌صورت کامل است): (الف) Ca(OH)₂ و CO₂؛ (ب) CO₂ و OH⁻؛ (ج) ZnO و H⁺؛ (د) BaO و SO₃؛ (ه) FeO و H⁺؛ (و) Al₂O₃ و H₂O؛ (ز) SO₃ و OH⁻.

۱۳ - ۶۶. معادلات شیمیایی زیر را به‌روش تغییر عدد اکسایش موازنه کنید:



۱۳ - ۶۷. معادلات زیر را به روش یون-الکترون کامل و موازنه کنید. تمام واکنش‌ها در محلول اسیدی صورت می‌گیرند:



۱۳ - ۶۸. از واکنش یه، I₂، یون‌تیوسولفات، S₂O₈²⁻، یون یدید، I⁻ و یون تتراتونات، S₂O₈²⁻ تشکیل می‌شود. (الف) معادله شیمیایی این واکنش را بنویسید؛ (ب) چگندم I₂، ۵۰.۰ mL ۰.۰۵۰۰ M محلول S₂O₈²⁻ به Na₂S₂O₃ ترکیب می‌شود؛ (ج) چگندم I₂، ۶۹.۰ mL هیدرژن پروسید می‌تواند به عنوان یک عامل اکسید کننده با عامل

اکسید کننده عمل کند، چون اکسیژن موجود در H₂O₂ می‌تواند اکسید کننده (به O₂) یا اکسید کننده (به H₂O) شود. معادلاتی برای این واکنش‌های H₂O₂ بنویسید و موازنه کنید (به روش یون-الکترون): (الف) اکسایش PbS به PbSO₄ در محلول اسیدی؛ (ب) اکسایش Cr(OH)₃ به CrO₄²⁻ در محلول قلیایی؛ (ج) کاهش به MnO₄⁻ در محلول اسیدی؛ (د) کاهش Ag₂O به Ag در محلول قلیایی.

۱۳ - ۷۰. ۱.۲۴ g BaO₂ ناخالص در آب حل می‌شود و محلول حاصل با ۰.۰۵۰۰ M KMnO₄ و ۰.۰۲۰۰ M H₂O₂ واکنش می‌دهد. در این تیتروژن MnO₂ به Mn²⁺ اکسید شده و H₂O₂ به O₂ اکسید می‌شود. برای واکنش کامل این نمونه ۳۳.۳ mL محلول ۰.۰۶۵۰ M محلول یودات نیاز است. چند درصد این نمونه BaO₂ است؟

۱۳ - ۷۱. یک وزن هم‌اوز از ترکیبات زیر چند مول است؟ (الف) N₂H₄ در واکنش که طی آن N₂ تولید می‌شود؛ (ب) KBrO₃ در واکنش که طی آن Br⁻ تولید می‌شود؛ (ج) KBrO₃ در واکنش که طی آن Br₂ تولید می‌شود؛ (د) K₂Cr₂O₇ در واکنش که طی آن Cr³⁺ تولید می‌شود؛ (ه) H₃PO₄ در واکنش که طی آن HPO₄²⁻ تولید می‌شود؛ (و) Ca(OCl)₂ در واکنش که طی آن Cl⁻ تولید می‌شود.

۱۳ - ۷۲. یک وزن هم‌اوز از ترکیبات زیر چند مول است؟ (الف) As₂O₃ در واکنش که طی آن H₃AsO₄ تولید می‌شود؛ (ب) Se در واکنش که طی آن H₂SeO₆ تولید می‌شود؛ (ج) H₂SO₃ در واکنش که طی آن NaHSO₃ تولید می‌شود؛ (د) HIO₃ در واکنش که طی آن H₂IO₃ تولید می‌شود؛ (ه) HIO₄ در واکنش که طی آن KIO₃ تولید می‌شود؛ (و) KIO₄ در واکنش که طی آن I⁻ تولید می‌شود.

۱۳ - ۷۳. نرمالیت محلول‌های زیر چقدر است؟ (الف) ۰.۰۶۰ M H₂SO₄؛ (ب) ۰.۰۶۰ M H₂PO₄؛ (ج) ۰.۰۶۰ M HCl؛ (د) فرض کنید اسیدها به‌صورت کامل خشن می‌شوند. ۰.۰۵۴ M مولاریت محلول‌های HCl، ۰.۰۶۰ M NH₄SO₄، ۰.۰۶۰ M H₃PO₄ چقدر است؟ فرض کنید اسیدها به‌صورت کامل خشن می‌شوند. ۰.۰۵۴ M برای خشن شدن ۰.۰۳۰۰ M H₂SO₄؛ (ه) ۰.۰۲۰۵ M چند میلی‌لیتر ۰.۰۵۴ M H₂SO₄ مورد نیاز است؟

۱۳ - ۷۴. برای خشن شدن ۰.۰۳۵۰ mL H₃PO₄، ۰.۰۲۰ N چند میلی‌لیتر محلول ۰.۰۶۰ M NaOH مورد نیاز است؟

۱۳ - ۷۵. برای خشن شدن ۰.۲۵۰ mL یک محلول اسید ۰.۲۳۵ M NaOH، ۰.۱۲۵ M مورد نیاز است. نرمالیت محلول اسید چقدر است؟

۱۳ - ۷۶. برای خشن شدن ۰.۱۰۰ mL یک محلول ۰.۳۷۰ M H₂SO₄، ۰.۱۲۵ M مورد نیاز است. نرمالیت محلول باز چقدر است؟

۱۳ - ۷۷. فرمول مولکولی لاکتیک‌اسید، اسید موجود در شیر ترشیده، C₃H₅O₂ است. برای خشن شدن کامل ۰.۱۲۰ g اسید لاکتیک خالص ۰.۳۹۳ M NaOH، ۰.۱۷۳ mL مورد نیاز است. (الف) وزن هم‌اوز لاکتیک‌اسید چقدر است؟ (ب) هر مولکول لاکتیک‌اسید چند هیدروژن اسیدی دارد؟

۱۳ - ۷۸. فرمول مولکولی سیتریک‌اسید قابل تهیه از آلیمو C₆H₈O₇ است. برای خشن کردن کامل ۰.۰۷۱ g سیتریک‌اسید ۰.۲۲۰ M NaOH، ۰.۲۱۰ mL مورد نیاز است. (الف) وزن هم‌اوز سیتریک‌اسید چقدر است؟ (ب) در هر مولکول سیتریک‌اسید چند هیدروژن اسیدی وجود دارد؟

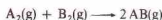
۱۳ - ۷۹. نمونه‌ای از محلول ۰.۲۰۰ M برای واکنش که طی آن Fe³⁺ به Fe²⁺ اکسید شده ۰.۲۶۰ g محلول ۰.۲۰۰ M K₂Cr₂O₇ لازم دارد. طی این واکنش

سینتیک شیمیایی

$$A_2 \text{ سرعت ناپدیدشدن} = \frac{-\Delta[A_2]}{\Delta t}$$

چون غلظت A_2 کوچک تر می شود، $\Delta[A_2]$ مقداری منفی است. علامت منها در این عبارت می آید تا مقدار سرعت مثبت شود.

سرعت بر مبنای افزایش غلظت AB از لحاظ عددی با سرعت بر اساس غلظت A_2 برابر نخواهد بود. فرض کنید که در یک لحظه معین غلظت A_2 به اندازه 2 mol/L در 2 ثانیه افزایش یابد. در نتیجه، سرعت کاهش غلظت A_2 برابر با 1 mol/L در 2 ثانیه خواهد بود. معادله شیمیایی زیر،



نشان می دهد که دو مول از AB به ازای مصرف هر مول از A_2 تولید می شود. در همان فاصله زمانی که غلظت A_2 به اندازه 2 mol/L در 2 ثانیه کاهش می یابد، غلظت AB باید 4 mol/L در 2 ثانیه افزایش یابد. به این ترتیب، سرعت افزایش غلظت AB برابر با 2 mol/L در 2 ثانیه است. این دو مقدار، یعنی سرعت ناپدید شدن A_2 ، 1 mol/L در 2 ثانیه و سرعت پیدایش AB، 2 mol/L در 2 ثانیه، بیانگر سرعت یک واکنش در یک فاصله زمانی هستند. سرعت یک واکنش را می توان براساس سرعت ناپدید شدن یک ماده واکنش دهنده یا بر اساس پیدایش یک فرآورده بیان کرد، ولی اساس اندازه گیری سرعت باید مشخص شود.

سرعت یک واکنش، معمولاً، با پیشرفت آن تغییر می کند. در شکل ۱۴-۱، غلظت AB و A_2 بر حسب زمان رسم شده است. اگر غلظت اولیه B_2 یا غلظت اولیه A_2 یکسان باشد، در آن صورت منحنی $[B_2]$ بر حسب زمان با منحنی نشان داده شده برای $[A_2]$ بر حسب زمان یکسان خواهد بود.

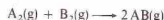
در شکل ۱۴-۱، غلظت فرآورده، یعنی AB، از صفر شروع می شود و در آغاز واکنش سرعت افزایش می یابد. طی این فاصله زمانی غلظت ماده واکنش دهنده یعنی A_2 ، به سرعت کاهش می یابد. ولی هر دو منحنی نشان می دهند که با پیشرفت واکنش، تغییر غلظت آهسته تر می شود. سرعت اغلب واکنش های شیمیایی به غلظت مواد واکنش دهنده بستگی دارد. با مصرف شدن این مواد، از سرعت واکنش کاسته می شود. سرعت در ابتدای واکنش را سرعت اولیه می نامند.

سرعت کاهش غلظت A_2 در هر زمان معین را می توان از شیب منحنی $[A_2]$ در نقطه مربوط به زمان مورد نظر به دست آورد. در شکل

سینتیک شیمیایی، مطالعه تندی، یا سرعت واکنش های شیمیایی است. شمار اندکی از عوامل، در تعیین سرعت وقوع یک واکنش دخالت دارند. مطالعه این عوامل، سر نخ هایی درباره چگونگی تبدیل مواد واکنش دهنده به فرآورده ها در واکنش های شیمیایی به دست می دهد. شرح تفصیلی چگونگی انجام یک واکنش براساس رفتار اتم ها، مولکول ها، و یون ها را مکانیسم واکنش گویند. اغلب تغییرات شیمیایی با مکانیسم هایی صورت می گیرند که شامل چند مرحله اند. هیچگاه نمی توانیم مطمئن شویم که یک مکانیسم پیشنهادی بیانگر واقعیت یک واکنش است - مکانیسم، فقط حدس سنجیده ای بر مبنای مطالعات سینتیکی است.

۱۴-۱ سرعت واکنش ها

واکنش فرضی زیر را در نظر بگیرید:



طی زمانی که واکنش رخ می دهد، A_2 و B_2 به تدریج مصرف می شوند. غلظت این دو ماده، که معمولاً بر حسب مول در لیتر بیان می شود، کاهش می یابد. چون در همان زمان، AB تولید می شود، غلظت AB افزایش می یابد. سرعت واکنش، میزان سرعت انجام این تغییرات است.

نماد غلظت هر یک از مواد، شامل فرمول شیمیایی آنهاست که در داخل کروشه قرار داده می شود. مثلاً، نماد $[AB]$ بیانگر غلظت AB است. به این ترتیب، نماد $\Delta[AB]$ ، بیانگر تغییر غلظت AB می باشد.

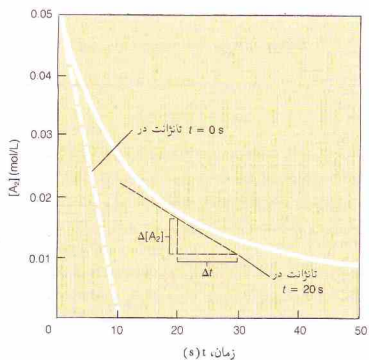
سرعت واکنش بین A_2 و B_2 را می توان بر حسب $\Delta[AB]$ نشان داد، یعنی افزایش غلظت AB در فاصله زمانی معین، Δt :

$$\text{سرعت پیدایش AB} = \frac{\Delta[AB]}{\Delta t}$$

اگر غلظت AB بر حسب mol/L و زمان بر حسب ثانیه بیان شود، سرعت واکنش دارای واحدهای زیر خواهد بود،

$$\frac{\text{mol/L}}{s} = \text{mol/(L}\cdot\text{s)}$$

سرعت واکنش را می توان بر حسب کاهش غلظت A_2 یا B_2 در یک فاصله زمانی معین نیز بیان کرد. مثلاً، سرعت براساس غلظت A_2 ، به صورت زیر خواهد بود:



شکل ۱۴ - ۲ تعیین سرعت واکنش با رسم تانژانت برای منحنی مربوط به $[A_2]$ بر حسب زمان

برای هر واکنش شیمیایی، معادله‌ای ریاضی به نام معادله سرعت یا قانون سرعت می‌توان نوشت که غلظت مواد واکنش دهنده را به سرعت واکنش مربوط می‌سازد. برای واکنش



معادله سرعت زیر را می‌توان نوشت:

$$\text{سرعت} = k[N_2O_5]$$

این معادله به ما می‌گوید که سرعت واکنش با غلظت N_2O_5 رابطه مستقیم دارد. اگر غلظت دو برابر شود، سرعت دو برابر می‌گردد. اگر غلظت سه برابر شود، سرعت نیز سه برابر می‌گردد. ثابت تناسب، یعنی k را ثابت سرعت نامند. قوم معادله سرعت و مقدار k را باید به طور تجربی به دست آورد. مقدار عددی k به دما و عبارت‌هایی که سرعت بر مبنای آنها بیان می‌شود بستگی دارد.

سرعت واکنش



با غلظت NO_2 و ضرب در غلظت HCl متناسب است:

$$\text{سرعت} = k[NO_2][HCl]$$

دو برابر کردن غلظت NO_2 ، سرعت واکنش را دو برابر می‌کند. دو برابر کردن غلظت HCl نیز سرعت واکنش را به دو برابر می‌رساند. اگر غلظت هر دو ماده واکنش دهنده را به طور همزمان دو برابر کنیم، سرعت واکنش چهار برابر می‌شود.

۱۴ - ۲، تانژانت منحنی در $t = 0.8$ رسم شده است. تانژانت را می‌توان چنان گسترش داد که به روشنی بتوان تغییر $[A_2]$ به میزان $0.05 \text{ mol/L} (\Delta[A_2])$ را در فاصله زمانی 10 s مشاهده کرد (Δt):

$$\begin{aligned} A_2 \text{ سرعت ناپدید شده} &= \frac{-\Delta[A_2]}{\Delta t} \\ &= \frac{-(-0.05 \text{ mol/L})}{10 \text{ s}} = 0.005 \text{ mol/(L.s)} \end{aligned}$$

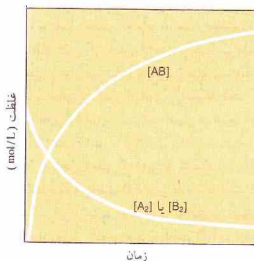
این مقدار، سرعت اولیه واکنش بر حسب ناپدید شدن A_2 است. در $t = 20 \text{ s}$ ، سرعت کاهش یافته است. توجه کنید که تانژانت منحنی در $t = 20 \text{ s}$ به اندازه 0.006 mol/L - برای فاصله زمانی 10 s کاهش یافته است:

$$A_2 \text{ سرعت ناپدید شده} = \frac{-(-0.006 \text{ mol/L})}{10 \text{ s}} = 0.0006 \text{ mol/(L.s)}$$

به دست آوردن داده‌های لازم برای رسم منحنی غلظت، معمولاً دشوار است. غلظت باید در زمان‌های مشخص، در طی انجام واکنش و بدون اختلال اندازه‌گیری شود. بهترین روش برای این اندازه‌گیری‌ها، بر اندازه‌گیری پیوسته یک خاصیت که با انجام واکنش تغییر می‌یابد، استوار است. تغییر فشار، رنگ (پیدایش یا ناپدید شدن مواد رنگی)، قدرت اسیدی، رسانایی، حجم، گرانیوزی مورد استفاده قرار گرفته است.

۱۴ - ۲ غلظت و سرعت واکنش‌ها

سرعت واکنش‌ها معمولاً، به غلظت مواد واکنش دهنده بستگی دارد. برای اغلب واکنش‌ها، بالا بردن غلظت مواد واکنش دهنده به معنی بالا بردن سرعت واکنش است. این اثر را بر مبنای نظریه برخورد می‌توان تبیین کرد (بخش ۱۴ - ۳ را ببینید). غلظت بالا به این معنی است که تعداد زیادی از مولکول‌ها در حجم معینی جمع شده‌اند. در این شرایط، برخوردهای بین مولکول‌های واکنش دهنده که منجر به تبدیل آنها به فرآورده می‌شود، نسبتاً بالاست و در نتیجه واکنش سریع است.



شکل ۱۴ - ۱ منحنی‌های نشان‌دهنده تغییرات غلظت بر حسب زمان برای واکنش $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$

برای واکنش



معادله سرعت به صورت زیر است:

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

سرعت واکنش با مربع غلظت NO ضرب در غلظت H_2 نسبت مستقیم دارد. اگر غلظت NO دو برابر شود، سرعت چهار برابر می‌شود (2^2 برابر با ۴ است). یا دو برابر شدن غلظت H_2 ، سرعت به دو برابر می‌رسد. اگر غلظت NO و H_2 هر دو، دو برابر شود سرعت هشت برابر می‌گردد (زیرا $2 \times 2 = 4$).

مرتبه یک واکنش، مجموع توان‌های عبارت‌های غلظت در معادله سرعت است. تجزیه N_2O_5 ، مرتبه اول است، زیرا توان $[\text{N}_2\text{O}_5]$ در معادله سرعت ۱ است:

$$\text{سرعت} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

واکنش بین NO_2 و HCl، نسبت به NO_2 مرتبه اول، نسبت به HCl مرتبه اول، و به طور کلی، مرتبه دوم است:

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}_2][\text{HCl}]$$

واکنش بین NO و H_2 ، نسبت به NO مرتبه دوم، نسبت به H_2 مرتبه اول، و به طور کلی، مرتبه سوم است.

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

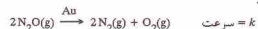
معادله سرعت یک واکنش، و در نتیجه مرتبه واکنش، باید به صورت تجربی تعیین شود. این ویژگی‌ها را نمی‌توان از معادله شیمیایی واکنش به دست آورد. مرتبه یک واکنش ممکن است عدد صحیح نباشد. واکنش‌هایی با مرتبه کسری و همچنین صفر، شناخته شده‌اند. تجزیه استالدهید (CH_3CHO),

در 450°C ، معادله سرعت زیر را دارد،

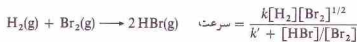
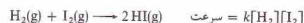
$$\text{سرعت} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

در نتیجه، مرتبه واکنش برابر با $3/2$ است.

تجزیه $\text{N}_2\text{O}(g)$ بر روی سطح طلا در فشار نسبتاً بالای N_2O برابر با صفر است:



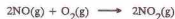
وقتی فشار N_2O بالا باشد، تجزیه با سرعت یکنواختی انجام می‌شود که به غلظت N_2O بستگی ندارد. واکنش‌های شیمیایی مشابه، ضرورتاً معادله سرعت یکسان ندارند. دو واکنش زیر را در نظر بگیرید:



مثال آخر، نشان می‌دهد که برخی از واکنش‌ها مرتبه ساده‌ای ندارند. توجه کنید که این معادله سرعت شامل عبارتی برای غلظت محصول (یعنی HBr) است.

مثال ۱۴ - ۱

ارقام داده شده در جدول، در دمای 25°C برای واکنش زیر به دست آمده است:



فرد معادله سرعت و مقدار ثابت سرعت، k ، را به دست آورید.

آزمایش	غلظت اولیه		سرعت اولیه
	O_2 mol/L	NO mol/L	
A	1×10^{-3}	1×10^{-3}	7×10^{-6}
B	2×10^{-3}	1×10^{-3}	14×10^{-6}
C	3×10^{-3}	1×10^{-3}	21×10^{-6}
D	3×10^{-3}	2×10^{-3}	42×10^{-6}
E	3×10^{-3}	3×10^{-3}	189×10^{-6}

حل

فرد معادله سرعت و مقدار ثابت سرعت، چنین است:

$$\text{سرعت} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

داده‌های جدول را برای پیدا کردن ناهای k و O_2 به کار می‌گیریم.

در سه آزمایش اول (A، B، C)، غلظت NO ثابت است و غلظت O_2 تغییر یافته است. بنابراین هر تغییری که در سرعت این واکنش‌ها مشاهده شود به تغییر غلظت O_2 مربوط است. غلظت O_2 در آزمایش B دو برابر غلظت آن در آزمایش A است و سرعت مشاهده شده در آزمایش B نیز دو برابر سرعت آزمایش A می‌باشد. مقایسه داده‌های آزمایش C با داده‌های آزمایش A نشان می‌دهد که سه برابر شدن غلظت O_2 ، موجب سه برابر شدن سرعت شده است. در نتیجه مقدار O_2 برابر با ۱ است. یعنی، سرعت واکنش با توان اول $[\text{O}_2]$ نسبت مستقیم دارد.

در سه آزمایش آخری (یعنی، D و E)، غلظت O_2 ($3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) ثابت نگهداشته شده و غلظت NO تغییر داده شده است. افزایش سرعت مشاهده شده در این آزمایش‌ها، ناشی از افزایش غلظت NO است. غلظت NO در آزمایش D، دو برابر غلظت NO در آزمایش A است. ولی، سرعت مشاهده شده در آزمایش D، چهار برابر سرعت مشاهده شده در آزمایش C است. چنین به نظر می‌رسد که مربع $[\text{NO}]$ باید در معادله سرعت ظاهر شود زیرا 2^2 برابر با ۴ است.

$$\frac{\Delta[A]}{t} = k[A] \quad (۱۴-۱)$$

با تغییر آرایش معادله، داریم:

$$-\frac{\Delta[A]}{[A]} = k \Delta t \quad (۱۴-۲)$$

که فرم دیفرانسیلی آن، چنین است:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k dt \quad (۱۴-۳)$$

با انتگرال‌گیری معادله ۱۴-۳، داریم:

$$\log\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = \frac{kt}{2.303} \quad (۱۴-۴)$$

که در آن، $[A]_0$ غلظت اولیه A (غلظت در زمان صفر)، $[A]$ غلظت A در زمان t ، و k ثابت سرعت است.

چون:

$$\log(a/b) = \log a - \log b$$

اولین عبارت معادله ۱۴-۴ را می‌توان به صورت زیر در آورد:

$$\log\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = \log[A]_0 - \log[A]$$

به این ترتیب معادله ۱۴-۴ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

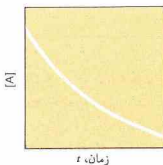
$$\log[A] = -\frac{kt}{2.303} + \log[A]_0 \quad (۱۴-۵)$$

معادله ۱۴-۵، فرم کلی معادله یک خط راست:

$$y = mx + b$$

با $y = \log[A]$ ، $x = t$ ، $m = -k/2.303$ ، $b = \log[A]_0$. در نتیجه اگر $\log[A]$ را بر حسب t رسم کنیم، یک خط راست با شیب (m) برابر با $-k/2.303$ و برخوردگاه (b) برابر با $\log[A]_0$ به دست می‌آوریم.

منحنی‌های نمونه برای واکنش‌های مرتبه اول در شکل‌های ۱۴-۳ و ۱۴-۴ نمایش داده شده است. در شکل ۱۴-۳، غلظت واکنش دهنده بر حسب زمان رسم شده است $([A])$ بر حسب t . در شکل ۱۴-۴، $\log[A]$ بر حسب t برای همان واکنش، رسم شده است. توجه کنید که شکل اخیر، خطی راست با شیب $-k/2.303$ به دست می‌دهد. اگر برای یک واکنش معین، با ترسیم لگاریتم غلظت ماده



شکل ۱۴-۳ نمودار غلظت ماده واکنش دهنده، $[A]$ ، بر حسب زمان، t ، برای یک واکنش مرتبه اول که برای آن، $k =$ سرعت است.

با مقایسه داده‌های آزمایش E با آزمایش C، می‌توان این نتیجه‌گیری را بررسی کرد. غلظت NO سه برابر شده است:

$$\frac{3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 3$$

سرعت ۹ برابر شده است:

$$\frac{189 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}}{21 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}} = 9$$

چون 3^2 برابر ۹ است، نمای x باید ۲ باشد؛ عبارت غلظت NO به توان ۲ می‌رسد. معادله سرعت به صورت زیر است:

$$\text{NO}_2 \text{ سرعت پیدایش } = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

مقدار k را با استفاده از داده‌های هر یک از آزمایش‌ها نیز می‌توان به دست آورد. مقدار به دست آمده برای k در هر یک از آزمایش‌ها، یکسان خواهد بود. با استفاده از داده‌های آزمایش A، مقدار k را به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:

$$(7 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}) = k(1 \times 10^{-3} \text{ mol/L})^2(1 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$$

$$(7 \times 10^{-6} \text{ mol/(L.s)}) = k(1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3)$$

$$k = \frac{7 \times 10^{-6} \text{ (mol/L.s)}}{1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3/\text{L}^3}$$

$$k = 7 \times 10^3 \text{ L}^2/(\text{mol}^2.\text{s})$$

۱۴-۳ غلظت و زمان

سرعت واکنش (یا قانون سرعت) یک واکنش شیمیایی عبارت است از یک معادله ریاضی که سرعت واکنش را به غلظت مواد واکنش دهنده ربط می‌دهد. با محاسبات ساده‌ای می‌توان این معادله سرعت را به رابطه بین غلظت و زمان تبدیل کرد. در این بخش، استفاده از نوع اخیر معادله را برای سه نوع واکنش ساده، مورد بحث قرار می‌دهیم.

واکنش‌های مرتبه اول

تجزیه N_2O_5 :



نمونه‌ای از یک واکنش مرتبه اول است. معادله سرعت برای این واکنش به صورت زیر است:

$$\text{سرعت} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

با نمایش غلظت واکنش دهنده با نماد $[A]$ ، می‌توان معادله کلی زیر را نوشت:

$$\text{سرعت} = k[A]$$

این معادله سرعت را می‌توان بر مبنای سرعت کاهش غلظت A نوشت:

حل

چون پرسش‌های مسئله بر حسب دقیقه است نه ثانیه، باید مقدار k به دست آمده در مثال ۱۴-۲ را از «/s» به «/min» تبدیل کنیم.

$$k = \left(\frac{1.35 \times 10^{-4}}{1 \text{ s}} \right) \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) = 8.10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

(الف) معادله ۱۴-۴ را به کار می‌بریم:

$$\log \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_t}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} \right) = \frac{kt}{2.303}$$

$$\log \left(\frac{0.0300 \text{ mol/L}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \right) = \frac{(8.10 \times 10^{-3} / \text{min})(30.0 \text{ min})}{2.303}$$

$$= 0.1055$$

$$\frac{0.0300 \text{ mol/L}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \text{antilog } 0.1055$$

$$= 1.275$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{0.0300 \text{ mol/L}}{1.275}$$

$$= 0.0235 \text{ mol/L}$$

(ب) معادله ۱۴-۴ را مجدداً به کار می‌بریم:

$$\log \left(\frac{0.0300 \text{ mol/L}}{0.0200 \text{ mol/L}} \right) = \frac{(8.10 \times 10^{-3} / \text{min})t}{2.303}$$

$$2.303 \log 1.50 = (8.10 \times 10^{-3} / \text{min})t$$

$$t = \frac{2.303 \log 1.50}{8.10 \times 10^{-3} / \text{min}}$$

$$= \frac{2.303(0.176)}{8.10 \times 10^{-3} / \text{min}}$$

$$= 50.0 \text{ min}$$

(ج) این نوع مسئله را می‌توان با روش به کار رفته در بخش (ب)، حل کرد. چون هر ۹٪ از N_2O_5 تجزیه شده است، $[\text{N}_2\text{O}_5]$ برابر با «۰٫۱» غلظت اولیه، یعنی $[\text{N}_2\text{O}_5]$ ، است:

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.100[\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

$$= 0.100(0.0300 \text{ mol/L})$$

$$= 0.00300 \text{ mol/L}$$

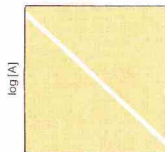
سپس، این مقدار را به شیوه قسمت (ب) در معادله ۱۴-۴ قرار می‌دهیم. راه دیگر برای حل مسئله این است که به معادله‌های زیر توجه کنیم،

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.100[\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{0.100[\text{N}_2\text{O}_5]_0}$$

$$= 10.0$$

معادله ۱۴-۳ را دوباره به کار می‌بریم:



زمان، t

شکل ۱۴-۴ نمودار لگاریتم غلظت ماده واکنش دهنده، $\log[A]$ ، بر حسب زمان، t ، برای یک واکنش مرتبه اول که به صورت یک خط راست با شیب $-k/2.303$ است.

واکنش دهنده بر حسب زمان، یک خط راست به دست آید، واکنش مرتبه اول است. علاوه بر این، مقدار ثابت سرعت، یعنی k را از شیب خط می‌توان به دست آورد.

مثال ۱۴-۲

برای واکنش:



وقتی $\log [\text{N}_2\text{O}_5]$ بر حسب t رسم می‌شود، یک خط راست به دست می‌آید. شیب این خط را از داده‌های واکنشی که در 35°C انجام شده، برابر با $5.86 \times 10^{-3} / \text{s}$ شده است. مقدار ثابت سرعت، k ، برای این واکنش مرتبه اول را به دست آورید.

حل

براساس معادله ۱۴-۴، شیب خط برابر است با:

$$\text{شیب} = -k/2.303$$

بنابراین،

$$-k/2.303 = -5.86 \times 10^{-3} / \text{s}$$

$$k = 1.35 \times 10^{-2} / \text{s}$$

مثال ۱۴-۳

در مطالعه تجزیه $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ در 35°C ، غلظت اولیه $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ ، یعنی $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ ، برابر با 0.300 mol/L به اختیار شده است. با استفاده از ثابت سرعت به دست آمده در مثال ۱۴-۲، (الف) غلظت $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ پس از ۳٫۰ دقیقه را به دست آورید، (ب) پس از چند دقیقه، غلظت $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ برابر با 0.200 mol/L می‌رسد، (ج) پس از چند دقیقه، هر ۹٪ از $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ تجزیه می‌شود؟

مثال ۱۴ - ۵

نیمه عمر تجزیه $N_2O_5(g)$ در $65^\circ C$ برابر 2.38 min است. مقدار ثابت سرعت، k ، این واکنش را در دمای $65^\circ C$ به دست آورید.

حل

از معادله ۱۴ - ۷ داریم،

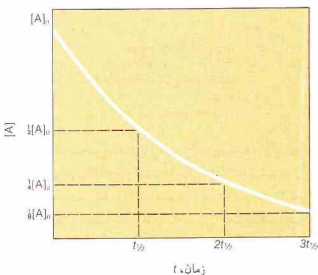
$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

$$= \frac{0.693}{2.38 \text{ min}}$$

$$= 0.291/\text{min}$$

منحنی نشان داده شده در شکل ۱۴ - ۵، نمودار $[A]$ بر حسب t برای واکنش مرتبه اول، مشابه با منحنی نشان داده شده در شکل ۱۴ - ۳ است. ولی، در شکل ۱۴ - ۵، نیمه عمر واکنش نشان داده شده است.

در آغاز واکنش ($t = 0$)، غلظت A برابر با $[A]_0$ می باشد که در شکل ۱۴ - ۵ مشخص شده است. پس از گذشتن یک نیمه عمر، غلظت A به نصف غلظت اولیه، یعنی $[A]_0 / 2$ می رسد. با فرا رسیدن دومین نیمه عمر، یعنی $t = 2t_{1/2}$ در شکل ۱۴ - ۵، غلظت A دوباره نصف می شود و به $[A]_0 / 4$ کاهش می یابد. این کاهش منظم غلظت، از ویژگی های واکنش های مرتبه اول است.



شکل ۱۴ - ۵ نمودار غلظت ماده واکنش دهنده، $[A]$ ، بر حسب زمان، t ، برای یک واکنش مرتبه اول. سه نیمه عمر و غلظت های مربوطه، بر روی منحنی مشخص شده اند.

$$\log \left(\frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]} \right) = \frac{kt}{2.303} \quad (۴ - ۱۴)$$

$$\log 10 = \frac{(8.10 \times 10^{-3}/\text{min})t}{2.303}$$

$$t = \frac{2.303(\log 10)}{8.10 \times 10^{-3}/\text{min}}$$

$$= 284 \text{ min}$$

زمان لازم برای اینکه نصف ماده واکنش دهنده وارد واکنش شود را نیمه عمر آن واکنش، $t_{1/2}$ نامند. اگر نصف غلظت اولیه واکنش دهنده ناپدید شود،

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 \quad (۶ - ۱۴)$$

با قرار دادن معادله ۱۴ - ۶ در معادله ۱۴ - ۴ داریم:

$$\log \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = \frac{kt}{2.303} \quad (۴ - ۱۴)$$

$$\log \left(\frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} \right) = \frac{kt_{1/2}}{2.303}$$

$$\log 2 = \frac{kt_{1/2}}{2.303}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303(\log 2)}{k}$$

$$(۷ - ۱۴)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

توجه کنید که نیمه عمر هر واکنش مرتبه اول، ثابتی مستقل از غلظت ماده واکنش دهنده است.

مثال ۱۴ - ۴

نیمه عمر تجزیه $N_2O_5(g)$ چقدر است؟ $35^\circ C$ ثابت سرعت این واکنش در این دما، $1.0 \times 10^{-3}/\text{min}$ است.

حل

معادله را با قرار دادن ارقام در معادله ۱۴ - ۷ حل می کنیم:

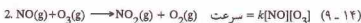
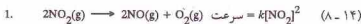
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (۷ - ۱۴)$$

$$= \frac{0.693}{8.10 \times 10^{-3}/\text{min}}$$

$$= 85.6 \text{ min}$$

واکنش‌های مرتبه دوم

فرایندهای زیر نمونه‌هایی از واکنش‌های مرتبه دوم هستند. معادله‌های سرعت نیز در کنار معادلات شیمیایی آمده است.



به این ترتیب، دو عبارت کلی برای معادله سرعت واکنش‌های مرتبه دوم می‌توان نوشت:

$$(۱۰-۱۲) \quad \text{سرعت} = k[A]^2$$

$$(۱۱-۱۲) \quad \text{سرعت} = k[A][B]$$

در اینجا، فقط نوع اول معادله سرعت [معادله ۱۲-۱۰] که از نظر ریاضی ساده‌تر است، را بحث می‌کنیم. این معادله را برای توصیف معادلات سرعت واکنش‌های مرتبه دوم که در آنها فقط یک ماده واکنش‌دهنده (مانند آنچه که در معادله ۱۲-۸ نشان داده شده است) وجود دارد، می‌توان به کار برد. این معادله را همچنین برای مواردی که در آنها دو ماده واکنش‌دهنده (مانند معادله ۱۲-۹) اما با غلظت مساوی وجود دارند، می‌توان مورد استفاده قرار داد.

فرم دیفرانسیلی معادله سرعت (معادله ۱۲-۱۰) به صورت زیر است:

$$(۱۲-۱۲) \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

این معادله را با عملیات ساده ریاضی می‌توان به صورت زیر در آورد:

$$(۱۳-۱۲) \quad \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

که در آن $[A]$ غلظت اولیه A (غلظت در زمان $t=0$)، $[A]$ غلظت در زمان t ، و k ثابت سرعت است. معادله ۱۲-۱۳ را به صورت زیر می‌توان درآورد:

$$(۱۴-۱۲) \quad \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

مقایسه معادله ۱۲-۱۴ با معادله کلی خط راست،

$$y = mx + b$$

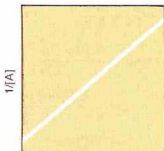
نشان می‌دهد که منحنی حاصل از ترسیم $\frac{1}{[A]}$ برحسب t ، یک خط مستقیم با شیب k و برخوردگاه $\frac{1}{[A]_0}$ است (شکل ۱۲-۶ را ببینید).

معادله نیمه عمر یک واکنش مرتبه دوم را به صورت زیر می‌توان به دست آورد، چون نصف مقدار اولیه A در $t_{1/2}$ مصرف شده است:

$$(۱۵-۱۲) \quad [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

در نتیجه، از معادله ۱۲-۱۴ داریم:

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$



زمان، t

شکل ۱۲-۶ - نمودار $1/[A]$ برحسب زمان، t ، برای یک واکنش مرتبه دوم که در آن، $[A]^2 = k$ سرعت، برای این نوع از واکنش‌های نوع دوم، نمودار $1/[A]$ برحسب t ، به صورت خط راست است.

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

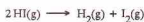
$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (۱۶-۱۲)$$

توجه کنید که نیمه عمر این واکنش، مستقل از غلظت واکنش‌دهنده نیست. نیمه عمر یک واکنش معین مرتبه اول، صرف‌نظر از غلظت اولیه واکنش، یکسان است، ولی، نیمه عمر یک واکنش معین مرتبه دوم بر حسب غلظت اولیه ماده واکنش‌دهنده، متفاوت است.

مثال ۱۲-۶

تجزیه $\text{HI}(\text{g})$

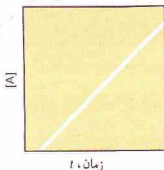


یک واکنش مرتبه دوم است و ثابت سرعت آن در 410°C برابر با $1.0 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ است. در آزمایش انجام شده در 410°C ، غلظت اولیه $\text{HI}(\text{g})$ برابر 3.6×10^{-3} بوده است. (الف) غلظت $\text{HI}(\text{g})$ پس از گذشت ۱۲ دقیقه چقدر است؟ (ب) پس از چند دقیقه غلظت HI به $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ می‌رسد؟ (ج) نیمه عمر این سیستم چقدر است؟

حل

مانند مثال پیش، بهتر است واحد زمان را به جای ثانیه، دقیقه بگیریم. مقدار k را از واحدهای « $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ » به واحدهای « $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ » تبدیل می‌کنیم.

$$k = \left(\frac{5.1 \times 10^{-4}}{1 \text{ (mol}\cdot\text{s)}} \right) \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) = 3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$$



شکل ۱۴ - ۷ نمودار غلظت واکنش دهنده، $[A]$ بر حسب زمان، t ، برای یک واکنش مرتبه صفر که برای آن، سرعت = k ، است. این نوع نمودارها برای واکنش‌های مرتبه صفر، خط راست هستند.



فرم دیفرانسیلی معادله سرعت واکنش مرتبه صفر به صورت زیر است:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad (۱۴ - ۱۹)$$

که قابل تبدیل به معادله زیر است:

$$[A]_0 - [A] = kt \quad (۱۴ - ۲۰)$$

یا

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (۱۴ - ۲۱)$$

مقایسه معادله ۱۴ - ۲۱ با معادله یک خط مستقیم:

$$y = mx + b$$

نشان می‌دهد که ترمیم $[A]$ بر حسب t برای یک واکنش مرتبه صفر، خطی راست با شیب $-k$ و برخوردگاه $[A]_0$ به دست می‌دهد (شکل ۱۴ - ۷ را ببینید).

معادله نیمه عمر واکنش مرتبه صفر را با توجه به اینکه در $t_{1/2}$ ، $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ برای $[A]$ ، است می‌توان از معادله ۱۴ - ۲۰ به دست آورد. به این ترتیب:

$$kt_{1/2} = [A]_0 - \frac{1}{2}[A]_0 \quad (۱۴ - ۲۲)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

جدول ۱۴ - ۱ ویژگی‌های واکنش‌های مرتبه صفر، مرتبه اول، و مرتبه دوم را نشان می‌دهد.

مثال ۱۴ - ۷

از مطالعه تجزیه $\text{NOCl}(\text{g})$ در 200°C :

(الف) معادله ۱۴ - ۱۴ را مورد استفاده قرار می‌دهیم:

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = kt + \frac{1}{[\text{HI}]_0}$$

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = [3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})][12 \text{ min}] + \frac{1}{0.36 \text{ mol/L}}$$

$$= 0.367 \text{ L/mol} + 2.78 \text{ L/mol}$$

$$= 3.15 \text{ L/mol}$$

$$[\text{HI}] = 0.32 \text{ mol/L}$$

(ب) با استفاده از معادله ۱۴ - ۱۳ داریم:

$$kt = \frac{1}{[\text{HI}]} - \frac{1}{[\text{HI}]_0}$$

$$[3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})]t = \frac{1}{0.25 \text{ mol/L}} - \frac{1}{0.36 \text{ mol/L}}$$

$$= 4.00 \text{ L/mol} - 2.78 \text{ L/mol}$$

$$= 1.22 \text{ L/mol}$$

$$t = 40 \text{ min}$$

(ج) نیمه عمر واکنش را از معادله ۱۴ - ۱۶ به دست می‌آوریم:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{HI}]_0}$$

$$= \frac{1}{[3.06 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})][0.36 \text{ mol/L}]}$$

$$= 91 \text{ min}$$

توجه کنید که این نیمه عمر فقط در موردی صادق است که غلظت اولیه HI برابر با 3.06 mol/L باشد. برای سایر مقادیر $[\text{HI}]$ ، مقدار $t_{1/2}$ متفاوت است.

واکنش‌های مرتبه صفر

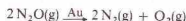
سرعت یک واکنش مرتبه صفر، مستقل از غلظت واکنش دهنده است، به طور کلی،

$$\text{سرعت} = k[\text{A}]^0 \quad (۱۴ - ۱۷)$$

و چون $[\text{A}]^0 = 1$ ،

$$\text{سرعت} = k \quad (۱۴ - ۱۸)$$

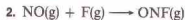
تجزیه گازهای معین بر روی سطح کاتالیزورهای جامد، نمونه‌هایی از واکنش‌های مرتبه صفرند. دو واکنش‌های شیمیایی، کاتالیزور را بر روی پیکان واکنش می‌نویسند:



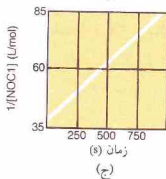
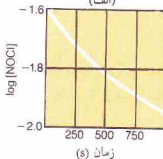
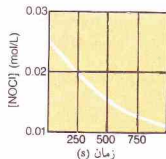
خود ممکن است واکنش دهنده مرحله بعدی باشد. مثلاً، تشکیل تیتروزیل فلئورید (ONF) را در نظر بگیرید:



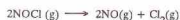
این واکنش مکانیسم دو مرحله‌ای دارد:



توجه کنید که معادله شیمیایی واکنش کلی شامل مجموع معادلات مراحل مکانیسم است. اتم‌های F تولید شده در مرحله اول، در مرحله دوم به مصرف می‌رسند، در نتیجه ضمن جمع زدن معادلات حذف می‌شوند. اتم‌های F، حد واسط‌های واکنش‌اند، یعنی موادی که طی واکنش تولید می‌شوند و به مصرف می‌رسند، در نتیجه نه ماده واکنش دهنده و نه فرآورده واکنش هستند. ولی برخی واکنش‌ها در یک مرحله انجام می‌شوند. واکنش بین متیل برمید (CH_3Br) و سدیم



شکل ۱۴-۸ نمودار داده‌های سینتیکی به دست آمده از مطالعه واکنش



در 200°C ، (الف) [NOCl] بر حسب t ، (ب) $\log[\text{NOCl}]$ بر حسب t ، (ج) $1/[\text{NOCl}]$ بر حسب t ، چون نمودار (ج) خطی است، واکنش مرتبه دوم می‌باشد (جدول ۱۴-۱ را ببینید).

جدول ۱۴-۱ ویژگی‌های برخی واکنش‌ها

مرتبه	معادله	رابطه	نمودار	نیمه عمر
صفر	$k = \text{سرعت}$	$[\text{A}]_t - [\text{A}]_0 = kt$	[A] بر حسب t	$t_{1/2} = \frac{[\text{A}]_0}{k}$
یک	$k[\text{A}] = \text{سرعت}$	$\log \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = \frac{-kt}{2.303}$	$\log[\text{A}]$ بر حسب t	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$
دو	$k[\text{A}]^2 = \text{سرعت}$	$\frac{1}{[\text{A}]_t} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = kt$	$\frac{1}{[\text{A}]}$ بر حسب t	$t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{A}]_0}$



اطلاعات زیر به دست آمده است:

زمان (s)	[NOCl] (mol/L)
0	0.250
200	0.202
400	0.169
700	0.136
900	0.120

مرتبه این واکنش نسبت به NOCl، صفر، اول، یا دوم است؟

حل

جدول زیر را تنظیم می‌کنیم:

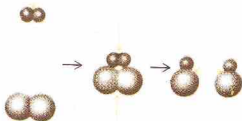
t (s)	[NOCl] (mol/L)	$\log [\text{NOCl}]$	$1/[\text{NOCl}]$ (L/mol)
0	0.250	-1.60	4.00
200	0.202	-1.69	4.95
400	0.169	-1.77	5.92
700	0.136	-1.87	7.35
900	0.120	-1.92	8.33

داده‌های این جدول را برای تهیه سه نمودار به کار می‌بریم: [NOCl] بر حسب t ، $\log[\text{NOCl}]$ بر حسب t ، و $1/[\text{NOCl}]$ بر حسب t ، در شکل ۱۴-۸ می‌بینیم که نمودار $1/[\text{NOCl}]$ بر حسب t خطی است. در نتیجه واکنش نسبت به NOCl مرتبه دوم می‌باشد (جدول ۱۴-۱ را ببینید).

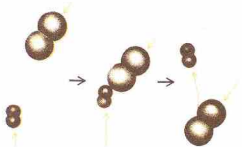
$$\text{سرعت} = k[\text{NOCl}]^2$$

۱۴-۳ واکنش‌های یک مرحله‌ای

معادله شیمیایی یک واکنش، رابطه استوکیومتری بین مواد واکنش دهنده اولیه و فرآورده‌های نهایی را به دست می‌دهد. اما اغلب مکانیسم یک واکنش شامل چندین مرحله است. فرآورده یک مرحله



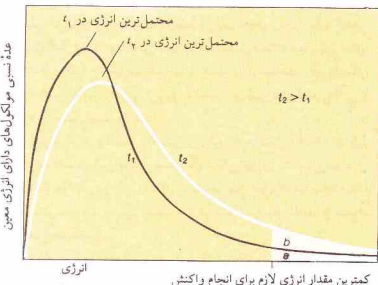
شکل ۱۴ - ۹ برخورد بین یک مولکول A_۲ و یک مولکول B_۲ که منجر به یک واکنش می‌شود.



شکل ۱۴ - ۱۰ برخورد بین یک مولکول A_۲ و یک مولکول B_۲ که منجر به انجام واکنش نمی‌شود.

اثر در مورد واکنش‌های گرمازا و گرماگیر مشاهده می‌شود. افزایش دما به میزان 10°C ، در نزدیکی دمای متعارفی، اغلب موجب افزایش سرعت به میزان ۱۰۰٪ تا ۳۰۰٪ می‌شود. حرکت سریع‌تر مولکول‌ها در اثر افزایش دما، موجب افزایش تعداد برخوردهای مولکولی در واحد زمان می‌شود. اما این عامل به تنهایی نمی‌تواند افزایش سرعت را تبیین کند. افزایش دما از 25°C به 35°C سبب افزایش تعداد برخوردهای مولکولی به میزان ۲٪ می‌شود. روشن است که افزایش دما، تعداد برخوردهای مولکولی مؤثر را افزایش می‌دهد، و این عامل باید مهم‌تر از دو عامل دیگر باشد.

با بررسی شکل ۱۴ - ۱۱، می‌توان علت زیادتر بودن برخوردهای



شکل ۱۴ - ۱۱ توزیع انرژی مولکولی در دماهای T_1 و T_2 .

هیدروکسید در اتیل الکل آبی به عنوان حلال،



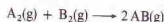
و واکنش زیر که در فاز گازی انجام می‌شود



نمونه‌هایی از واکنش‌های یک مرحله‌ای اند. در این بخش چگونگی انجام این نوع واکنش‌ها را بررسی خواهیم کرد. بحث ما در مورد چگونگی انجام یک مرحله از یک مکانیسم چند مرحله‌ای نیز صادق است.

نظریه برخورد

نظریه برخورد در مورد سرعت واکنش‌ها، واکنش‌ها را براساس برخوردهای بین مولکول‌های واکنش‌دهنده توصیف می‌کند. فرض کنید که واکنش فاز گازی زیر:



همان‌طور که در شکل ۱۴ - ۹ نشان داده شده است، در اثر برخوردهای بین مولکول‌های A_۲ و B_۲ انجام گیرد. یک مولکول A_۲ و یک مولکول B_۲ با هم برخورد می‌کنند. پیوندهای A—A و B—B شکسته می‌شوند و دو پیوند جدید B—A تشکیل می‌دهند و دو مولکول AB صحنه برخورد را ترک می‌کنند. سرعت واکنش با تعداد برخوردهایی که در یک فاصله زمانی معین صورت می‌گیرند، متناسب است.

ولی محاسبات نشان می‌دهد که تعداد برخوردهای مولکولی در واحد زمان در چنین وضعیتی بسیار زیاد است. در دمای متعارفی و فشار ۱atm، حدود 10^{31} برخورد در لیتر، طی یک ثانیه رخ می‌دهد. اگر هر برخورد بین یک مولکول A_۲ و یک مولکول B_۲ منجر به یک واکنش شود، فرایند طی کسری از ثانیه انجام می‌شود. اغلب واکنش‌ها، چنین سریع نیستند.

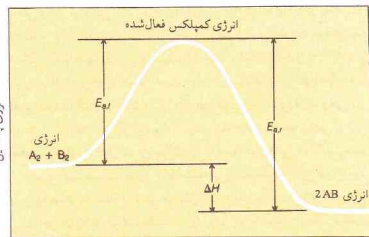
البته تمام برخوردهای بین A_۲ و B_۲ به انجام واکنش ختم نمی‌شود. تعداد برخوردهایی که به واکنش می‌انجامند، یعنی برخوردهای مؤثر، بخش بسیار کوچکی از کل برخوردهای بین مولکول‌های A_۲ و B_۲ است. دو دلیل برای نامؤثر بودن یک برخورد وجود دارد. نخست مولکول‌ها ممکن است جهت‌گیری مناسب نداشته باشند (شکل ۱۴ - ۱۰) یا ببینند. ثانیاً، برخورد ممکن است چنان آرام باشد که مولکول‌ها بدون تغییر بمانند. البته ابر الکترونی یک مولکول، بار منفی دارد. وقتی دو مولکول کند به یکدیگر نزدیک شوند، به علت دافعه ناشی از ابر الکترونی‌شان، از کنار هم رد می‌شوند. اما مولکول‌هایی که با سرعت زیاد در حرکت هستند، بر این دافعه غلبه می‌کنند؛ ضربه ناشی از برخورد بین آنها منجر به انجام واکنش می‌شود. برای یک برخورد مؤثر، مجموع انرژی مولکول‌های برخوردکننده، باید برابر یا، یا بیشتر از یک مقدار کمینه باشد.

اثر دما بر سرعت واکنش این دیدگاه را تقویت می‌کند. تقریباً، سرعت تمام واکنش‌های شیمیایی در اثر افزایش دما زیاد می‌شود. این



لامپ فلاش، پش و پس از روشن شدن. لامپ حاوی سیم منیزیم در جو اکسیژن خالص است. با عبور جریان الکتریکی ضعیفی از سیم منیزیم، سیم گرم می‌شود و به این ترتیب انرژی فعال‌سازی واکنش تأمین می‌گردد. با انجام یک واکنش سریع، منیزیم اکسید، گرما و نور تولید می‌شود.

این صورت واکنشی انجام نمی‌شود. اگر کمپلکس چنان گسسته شود که دو مولکول AB به وجود آید، انرژی نشان داده شده با نماد E_{arr} بر روی شکل ۱۴ - ۱۲، به صورت انرژی جنبشی به مولکول‌های AB می‌رسد. تفاوت بین انرژی جذب شده، E_{arr} ، و انرژی آزاد شده، E_{ar} را تغییر آنتالپی، ΔH ، واکنش نامند:



مختصات واکنش

شکل ۱۴ - ۱۲ نمودار انرژی پتانسیل برای واکنش فرضی



مولکولی در دمای بالاتر نسبت به دمای پایین‌تر دریاقت. دو منحنی توزیع انرژی مولکولی، یکی برای دمای T_1 و دیگری برای دمای بالاتر، یعنی T_2 ، نشان داده شده است. کمترین مقدار انرژی لازم برای واکنش، در شکل ۱۴ - ۱۱ مشخص شده است. تعداد مولکول‌هایی که در T_1 دارای انرژی برابر یا بیشتر از این انرژی کمیته هستند، متناسب با مساحت، a ، زیر منحنی مربوط به T_1 است.

منحنی مربوط به دمای T_2 فقط اندکی در جهت انرژی بالاتر جا به جا شده است. ولی در T_2 ، تعداد مولکول‌هایی که دارای انرژی کافی برای واکنش موفقیت‌آمیز در اثر برخورد دارند، بیشتر است و متناسب با مساحت $a + b$ می‌باشد. به این ترتیب افزایش سرعت واکنش در اثر بالا بردن دما، در اصل به علت افزایش تعداد برخوردهای مؤثر است. افزایش تعداد کل برخوردها در واحد زمان فقط یک عامل جزئی است. تحلیل ریاضی اثر دما بر سرعت واکنش‌ها در بخش ۱۴ - ۷ آمده است.

نظریه حالت گذار

نظریه حالت گذار، انرژی لازم برای انجام یک برخورد موفق را به صورتی نسبتاً متفاوت بیان می‌کند. اجازه بدهید دوباره به سراغ واکنش بین A_2 و B_2 برویم. در یک برخورد آرام، مولکول‌های A_2 و B_2 بر اثر یار مربوط به ایز الکترونی‌شان از یکدیگر دور می‌شوند و هیچگاه چنان به هم نزدیک نمی‌شوند که پیوندها $A-B$ و A به وجود آیند. ولی در یک برخورد موفقیت‌آمیز، مولکول‌های پر انرژی A_2 و B_2 کمپلکس فعال‌شده کوتاه عمری مانند A_2B_2 تشکیل می‌دهند. کمپلکس A_2B_2 ممکن است گسسته شود و مولکول‌های AB تولید کند یا دوباره به صورت مولکول‌های A_2 و B_2 برآید:

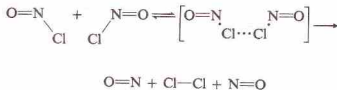


کمپلکس فعال‌شده را معمولاً در داخل گروه‌ها نشان می‌دهند، زیرا مولکولی نیست که بتوان آن را جدا ساخت یا شناسایی کرد. بلکه آرایش ناپایدار از اتم‌هاست که فقط در یک لحظه وجود دارد. گاهی حالت گذار نیز نامیده می‌شود. در کمپلکس فعال‌شده، پیوندهای $A-A$ و $B-B$ ضعیف شده و تا حدودی گسسته‌اند، و پیوندهای $A-B$ نیز به میزان جزئی تشکیل شده‌اند. کمپکس فعال‌شده، حالتی با انرژی پتانسیل نسبتاً بالاست.

نمودار انرژی پتانسیل واکنش بین A_2 و B_2 در شکل ۱۴ - ۱۲ نمایش داده شده است. این شکل نمایشگر نقش انرژی پتانسیل مواد در تغییرات واکنش در طی واکنش است. فواصل مربوط به مختصات واکنش بیانگر میزان پیشرفت در تولید فرآورده‌ها از مواد واکنش‌دهنده است.

تفاوت انرژی پتانسیل مواد واکنش‌دهنده، A_2 و B_2 ، و انرژی پتانسیل کمپلکس فعال‌شده، A_2B_2 ، را از انرژی فعال‌سازی نامند و با نماد E_{arr} به صورت انرژی جنبشی به مولکول‌های A_2 و B_2 می‌رساند. در

N_2O کشیده و ضعیف شده و پیوند جدیدی بین اتم O و اتم N در مولکول NO وجود دارد، به صورت جزئی، به وجود آمده است. انرژی فعال‌سازی واکنش $2NO, Cl_2 \rightarrow 2NO, Cl_2$ برابر با 138 kJ/mol است. انرژی واکنش گرمایی که در شکل ۱۴-۱۳ نمایش داده شده به صورت زیر است:

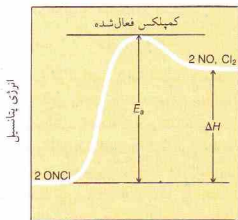


پیوندهای N-Cl هر دو مولکول ONCl در کمپلکس فعال شده، در شرف گسستن‌اند و پیوند جدید Cl-Cl در شرف تشکیل است. انرژی فعال‌سازی برای این واکنش 98 kJ/mol ؛ و ΔH برابر با 76 kJ/mol است.

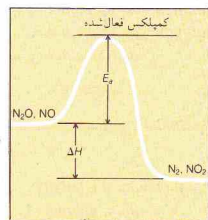
۱۴-۵. معادلات سرعت برای واکنش‌های یک مرحله‌ای

مولکولاریته یک مرحله از یک واکنش به عدهٔ مولکول‌های شرکت‌کننده در آن مرحله اشاره دارد. به این ترتیب مرحله‌ای از یک مکانیسم را برحسب آنکه دو، یا سه مولکول در آن مرحله شرکت داشته باشند، می‌توان یک مولکولی، دو مولکولی، یا سه مولکولی نامید. اغلب واکنش‌ها در یک مرحله انجام نمی‌شوند، بلکه طی چند مرحله صورت می‌گیرند. هر مرحله را براساس مولکولاریته می‌توان توصیف کرد، ولی چنین توصیفی در مورد یک واکنش شامل بیش از یک مرحله صادق نیست.

مولکولاریته یک واکنش یک مرحله‌ای، تعیین‌کنندهٔ مرتبهٔ واکنش است. ضرایب معادلهٔ شیمیایی برای هر مرحله، به صورت‌نمایی در معادلهٔ سرعت ظاهر می‌شوند، مثلاً،



مختصات واکنش
(ب)



مختصات واکنش
(الف)

شکل ۱۴-۱۳ نمودار انرژی پتانسیل برای واکنش‌های یک مرحله‌ای: (الف) یک واکنش گرمازا، و (ب) یک واکنش گرماگیر

$$\Delta H = E_{a,r} - E_{a,p}$$

چون در این مثال، $E_{a,r}$ بزرگ‌تر از $E_{a,p}$ است، ΔH منفی و واکنش گرمازا است.

انرژی فعال‌سازی، یک سد انرژی پتانسیل بین واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌هاست. گرچه انرژی مولکول‌های واکنش‌دهنده بالاتر از انرژی مولکول‌های فرآورده است، سیستم باید بیش از آنکه بتواند به حالت کم انرژی‌تر برسد، از تپهٔ انرژی پتانسیل بالا رود. وقتی مولکول‌های A_p و B_p که انرژی جنبشی نسبتاً کمی دارند به یکدیگر نزدیک شوند، انرژی آنها برای تولید کمپلکس فعال شده کافی نخواهد بود. در این مورد انرژی پتانسیل مولکول‌ها فقط برای بالا رفتن از دامنهٔ تپه کافی است. سپس با دفع یکدیگر، به پایین آمده و بدون تغییر از هم جدا می‌شوند.

اگر واکنش نمایش داده شده، در شکل ۱۴-۱۲ برگشت‌پذیر می‌بود، واکنش معکوس را می‌توانستیم خواندن شکل از راست به چپ تفسیر کنیم. انرژی فعال‌سازی برای واکنش معکوس برابر با $E_{a,r}$ ، و انرژی آزاد شده در اثر تشکیل فرآورده‌ها (در این مورد A_p و B_p) از کمپلکس فعال شده برابر با $E_{a,r}$ خواهد بود. تغییر آنتالپی برای واکنش معکوس به قرار زیر است:

$$\Delta H = E_{a,r} - E_{a,p}$$

تغییر آنتالپی مثبت است، زیرا $E_{a,r}$ بزرگ‌تر از $E_{a,p}$ می‌باشد. در نتیجه واکنش معکوس گرماگیر است. در شکل ۱۴-۱۳، دو نمودار انرژی پتانسیل نمایش داده شده است - یکی برای واکنش یک مرحله‌ای گرمازا و دیگری برای واکنش یک مرحله‌ای گرماگیر. واکنش گرمازا بین N_2O و NO را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



نمودار کمپلکس فعال شده نشان می‌دهد که پیوند N-O در مولکول

چون سرعت واکنش با تعداد کل برخوردها در ثانیه متناسب است،

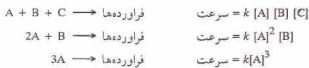
$$n^2 \propto \frac{1}{2} \text{ سرعت}$$

تعداد مولکول‌های موجود در ظرف واکنش، یعنی n ، تعیین‌کننده غلظت A است؛ بنابراین n^2 متناسب با $[A]^2$ است. ثابت $1/2$ را می‌توان در ثابت تناسب، یعنی k ، منظور کرد. در نتیجه،

$$\text{سرعت} = k[A]^2$$

به این ترتیب نظریه برخورد را می‌توان برای توجیه این واقعیت تجربی که مولکولاریته یک مرحله تعیین‌کننده مرتبه واکنش است، به کار گرفت.

۳ - مراحل سه مولکولی. از لحاظ نظری سه نوع واکنش سه مولکولی وجود دارد:



مراحل سه مولکولی در مکانیسم واکنش مطرح می‌شوند. ولی چندان متداول نیستند، زیرا شامل برخورد همزمان بین سه جسم‌اند. چنین برخوردهایی که در آنها باید سه جسم به طور همزمان با یکدیگر برخورد کنند، نادر است.

مراحلی که در فهرست بالا آمده فقط بیانگر انواع احتمالات در مکانیسم واکنش‌هاست. مراحل مکانیسمی شامل مولکولاریته بالاتر از سه، هیچ‌گاه مطرح نشده است. شانس برخورد مؤثر و همزمان چهار جسم، چنان اندک است که هیچ‌گاه چنین برخوردی به عنوان بخشی از مکانیسم یک واکنش پیشنهاد نشده است.

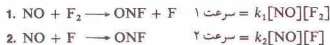
۱۴-۶ مکانیسم واکنش‌ها

معادله سرعت یک واکنش باید به صورت تجربی تعیین شود. براساس این معادله سرعت و شواهد تجربی دیگر (مانند شناسایی یک حد واسط واکنش)، مکانیسمی برای آن واکنش پیشنهاد می‌شود. به این ترتیب، مکانیسم فقط یک فرضیه است.

معادله سرعت زیر برای تشکیل نیتروزیل فلئورید به صورت تجربی به دست آمده است:



مکانیسم‌های پیشنهادی و معادلات سرعت دو مولکولی مربوطه عبارتند از:



مجموع دو مرحله، واکنش کلی را به دست می‌دهد که در آن، اتم‌های F حد واسط واکنش‌اند. فرض می‌کنیم که مرحله اول بسیار آهسته‌تر از مرحله دوم باشد. مرحله ۱، به آهستگی اتم‌های F را تولید می‌کند. این

ضرب (۲) مربوط به A در معادله شیمیایی، نمای $[A]$ در معادله سرعت است؛ ضرب B نیز نمای $[B]$ می‌باشد. چون در این واکنش سه مولکول درگیرند، سه مولکولی است و معادله سرعت، به طور کلی، مرتبه سوم می‌باشد. این روش به دست آوردن معادلات سرعت را نمی‌توان در مورد تمام معادلات شیمیایی به کار برد فقط در صورتی به کار برده می‌شود که معادله شیمیایی به یک واکنش یک مرحله‌ای مربوط باشد. انواع مراحل زیر را در نظر می‌گیریم:

۱ - مراحل یک مولکولی. یک واکنش یک مرحله‌ای، مرتبه اول است:



چنین واکنشی، هنگامی رخ می‌دهد که یک مولکول پر انرژی A به مولکول‌های کوچکتری شکسته شود یا ساختار مولکولی جدیدی پیدا کند. سرعت واکنش، متناسب با غلظت مولکول‌های A است.

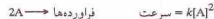
۲ - مراحل دو مولکولی. دو نوع مرحله دو مولکولی وجود دارد. نوع اول، چنین است:



این واکنش، در اثر برخورد بین مولکول‌های A و B رخ می‌دهد. سرعت واکنش متناسب با تعداد برخوردهای بین A و B در ثانیه است. اگر غلظت A را دو برابر کنیم، سرعت نیز دو برابر خواهد شد، زیرا تعداد مولکول‌های A در یک حجم معین، و تعداد برخوردهای بین A و B در یک ثانیه، به دو برابر خواهد رسید. اگر غلظت A را سه برابر کنیم، تعداد برخوردها در ثانیه سه برابر خواهد شد. هر تغییری در غلظت A ، در سرعت واکنش بازتاب پیدا می‌کند. در نتیجه سرعت واکنش با توان اول $[A]$ متناسب است.

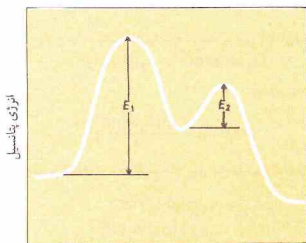
به همین ترتیب تغییر غلظت B تغییرات مشابهی در تعداد برخوردهای بین A و B در ثانیه به وجود می‌آورد. سرعت واکنش با توان اول $[B]$ نیز متناسب است. در نتیجه واکنش نسبت به A ، مرتبه اول و نسبت به B نیز مرتبه اول و به طور کلی همان‌طور که در معادله سرعت نشان داده شده مرتبه دوم است.

دومین نوع مرحله دو مولکولی به صورت زیر است:



این مرحله در اثر برخورد بین دو مولکول A انجام می‌شود. فرض کنید که عدد مولکول‌های A در ظرف واکنش n باشد. تعداد برخوردها برای یک مولکول A در ثانیه متناسب با تعداد بقیه مولکول‌های A ، یعنی $n-1$ است. تعداد کل برخوردهای n مولکول در ثانیه را می‌توان به غلط انتظار داشت که متناسب با n ضرب در $(n-1)$ باشد. ولی با $(n-1) \times 1/2 n$ متناسب است. ضرب $1/2$ به این دلیل وارد شده است که یک برخورد دوبار به حساب نیاید - یکبار برای برخورد مولکول ۱ به مولکول ۲ و بار دیگر برای برخورد مولکول ۲ به مولکول ۱.

چون n عدد بسیار بزرگی است، $(n-1)$ عملاً برابر با n می‌باشد. می‌توان گفت که تعداد کل برخوردها در ثانیه متناسب با $1/2 n^2$ است.



مختصات واکنش

شکل ۱۴-۱۴ نمودار انرژی پتانسیل برای یک مکانیسم دو مرحله‌ای که در آن مرحله اول، مرحله تعیین‌کننده سرعت است.

نمایندهای معادله سرعت تجربی با ضرایب معادله شیمیایی یکسان‌اند. یک مکانیسم سه مولکولی یک مرحله‌ای، با این معادله سرعت سازگار است. ولی واکنش طی چند مرحله که هیچ‌کدام از آنها شامل برخورد سه مولکولی نیست، انجام می‌شود. تصور می‌شود که مرحله سوم آهسته‌ترین مرحله باشد:

- $CH_3OH + H^+ \rightarrow CH_3OH_2^+$ سرعت = $k_1 [CH_3OH] [H^+]$
 - $CH_3OH_2^+ \rightarrow CH_3OH + H^+$ سرعت = $k_2 [CH_3OH_2^+]$
 - $Br^- + Cl_3OH_2^+ \rightarrow CH_3Br + H_2O$ سرعت = $k_3 [CH_3OH_2^+] [Br^-]$
- طی مرحله اول حد واسط واکنش، یعنی $CH_3OH_2^+$ تشکیل می‌شود. این حد واسط می‌تواند به CH_3OH و H^+ تجزیه شود (مرحله ۲) یا با Br^- واکنش دهد و فرآورده‌ها را به وجود آورد (مرحله ۳). چون مرحله سوم، تعیین‌کننده سرعت است، سرعت کلی به آن بستگی دارد:

$$[Br^-] [CH_3OH_2^+] = k_3 \text{ سرعت } ۳ = \text{سرعت}$$

آسا این معادله شامل عبارتی برای غلظت حد واسط واکنش $[CH_3OH_2^+]$ است. برای حذف این عبارت، فرض می‌کنیم که غلظت حد واسط واکنش $CH_3OH_2^+$ پس از گذشتن مدتی از شروع واکنش ثابت بماند. یعنی حد واسط واکنش، به محض تولید، بی‌درنگ به مصرف برسد. حد واسط در مرحله ۱ تولید می‌شود:

$$CH_3OH_2^+ \text{ پیدایش } = k_1 [CH_3OH] [H^+]$$

در مراحل ۲ و ۳ مصرف می‌شود:

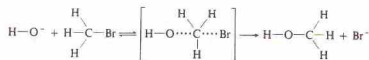
$$[Br^-] [CH_3OH_2^+] = k_2 [CH_3OH_2^+] + k_3 [CH_3OH_2^+] [Br^-]$$

چون مرحله سوم بسیار آهسته‌تر از مرحله دوم است، $k_3 [CH_3OH_2^+] [Br^-]$ از $k_2 [CH_3OH_2^+] [Br^-]$ است. به این ترتیب می‌توان از عبارات

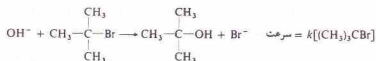
اتم‌ها، به محض تولید، به سرعت در مرحله ۲ مصرف می‌شوند. به این ترتیب مرحله ۳، به مثابه «در تنگ بطری» برای واکنش است؛ واکنش کلی نمی‌تواند سریع‌تر از این مرحله باشد. چون مرحله ۱، سرعت کلی را کنترل می‌کند، مرحله تعیین‌کننده سرعت نام دارد. در همین دلیل معادله سرعت مرحله ۱، معادله سرعت برای تغییر کلی، با $k = k_1$ است. براساس معادله سرعت، نمی‌توان گفت که واکنش مورد نظر یک مرحله‌ای است یا چند مرحله‌ای. دو واکنش مشابه زیر را در نظر بگیرید. واکنش متیل برمید، CH_3Br ، و یون OH^- مرتبه دوم است:



مکانیسمی یک مرحله‌ای با این معادله سرعت سازگار است. واکنش از طریق حالت گذاری انجام می‌شود که در آن، یون OH^- از سمت مقابل اتم Br به اتم C نزدیک می‌شود:



واکنش بین تری‌سری - بوتیل برمید، $(CH_3)_3CBr$ ، و یون OH^- ، از لحاظ شیمیایی با واکنش بالا مشابه است، اما مرتبه اول می‌باشد:



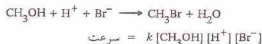
در این واکنش، راه نزدیک شدن OH^- به اتم C مرکزی به وسیله گروه‌های CH_3 بسته شده است و مکانیسم متفاوتی با مکانیسم CH_3Br و OH^- دارد. این واکنش طی دو مرحله انجام می‌شود:

- $(CH_3)_3CBr \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$ سرعت = $k_1 [(CH_3)_3CBr]$
- $(CH_3)_3C^+ + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH$
سرعت = $k_2 [(CH_3)_3C^+] [OH^-]$

مرحله اول، مرحله‌ای یک مولکولی شامل یونش مولکول $(CH_3)_3CBr$ ، مرحله تعیین‌کننده سرعت است. بنابراین معادله سرعت کلی، به معادله سرعت یک مولکولی مرحله ۱ مربوط می‌شود.

هر یک از مراحل یک مکانیسم چند مرحله‌ای دارای یک حالت گذار و یک انرژی فعال‌سازی است. نمودار یک مکانیسم دو مرحله‌ای که در آن، مرحله اول، تعیین‌کننده سرعت باشد، مانند واکنش اخیر یا واکنش NO و F_2 ، مانند شکل ۱۴-۱۴ است. انرژی فعال‌سازی مرحله اول، یعنی E_1 (نمودار را ببینید)، بالاتر از انرژی فعال‌سازی برای مرحله دوم، یعنی E_2 می‌باشد. بنابراین، سرعت کلی، به سرعت عبور مولکول‌های واکنش‌دهنده از اولین سد انرژی پتانسیل بستگی دارد.

راستی، در مورد مکانیسمی چند مرحله‌ای که در آن مرحله اول، تعیین‌کننده سرعت نباشد، چه باید کرد؟ واکنش زیر را در نظر بگیرید.



صرف نظر کرد، زیرا بسیار کوچک‌تر از عبارت $k_1[\text{CH}_3\text{OH}^+]$ است:

$$\text{سرعت ناپدید شدن } \text{CH}_3\text{OH}_2^+ = \text{سرعت پیدایش } \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \\ k_1 [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{H}^+] = k_2 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+]$$

بنابراین،

$$[\text{CH}_3\text{OH}_2^+] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{H}^+]}{k_2}$$

با قراردادن این مقدار در معادله سرعت برای مرحله سوم، داریم:

$$\text{سرعت} = k_3 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+] [\text{Br}^-]$$

$$\text{سرعت} = k_3 \left(\frac{k_1 [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{H}^+]}{k_2} \right) [\text{Br}^-]$$

$$\text{سرعت} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{H}^+] [\text{Br}^-]$$

ثابت‌های معادله را می‌توان به صورت یک ثابت در آورد:

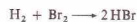
$$\text{سرعت} = k [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{H}^+] [\text{Br}^-]$$

که همان معادله سرعت تعیین شده با روش‌های تجربی است. توجه کنید که

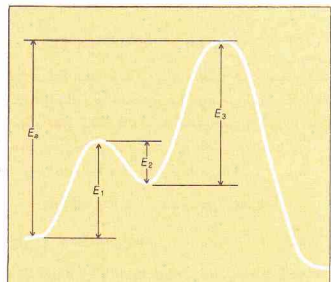
$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

نمودار واکنش برای یک مکانیسم سه مرحله‌ای مانند مکانیسم پیش را می‌توان به صورت شکل ۱۴ - ۱۵ نمایش داد. انرژی فعال‌سازی مراحل (E_1 ، E_2 ، E_3)، بر روی نمودار مشخص شده است. توجه کنید که مرحله ۲ عکس مرحله ۱ است.

واکنش بین گاز H_2 و بخار Br_2 در دمای حدود 200°C ، نمونه‌ای از نوع مهمی از مکانیسم واکنش‌ها به نام مکانیسم زنجیری است:



مکانیسم این واکنش را در چهار بخش می‌توان توصیف کرد:



مختصات واکنش

شکل ۱۴ - ۱۵ نمودار انرژی پتانسیل برای یک مکانیسم سه مرحله‌ای که در آن، مرحله سوم، تعیین‌کننده سرعت است.

۱ - مرحله آغاز زنجیر. برخی از مولکول‌های Br_2 به اتم‌های برم تفکیک می‌شوند:



۲ - مرحله انتشار زنجیر. اتم‌های Br ، حدواسط‌های واکنش‌پذیری به نام حاملان زنجیر هستند. یک اتم Br با یک مولکول H_2 واکنش می‌دهد:



این واکنش، یک مولکول محصول، یعنی HBr ، یک حامل زنجیر، و یک اتم H تولید می‌کند. اتم H با مولکول Br_2 واکنش می‌دهد:

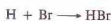


به این ترتیب یک مولکول دیگر HBr و حامل زنجیر اولیه، یعنی یک اتم Br ، تولید می‌شود. اتم Br با مولکول دیگری از H_2 واکنش می‌دهد و چرخه واکنش از نو شروع می‌شود. این دو مرحله همواره تکرار می‌شود. ۳ - بازسازی زنجیر. اگر یک اتم H با یک مولکول HBr برخورد کند واکنش انجام شده مانع ادامه واکنش کلی می‌شود:



چون یک مولکول از فرآورده (HBr) به مصرف می‌رسد و یک مولکول از ماده واکنش‌دهنده (H_2) تولید می‌شود، این مرحله باعث آهسته شدن واکنش کلی می‌گردد. ولی منجر به شکستن زنجیر یا متوقف کردن واکنش نمی‌شود، زیرا یک حامل زنجیر (HBr) نیز به وجود می‌آید.

۴ - مرحله پایانی واکنش زنجیری. با پیوستن دو حامل زنجیر به هم، در زنجیر از میان می‌روند:



واکنش (H_2) و (Cl_2) مکانیسم مشابهی دارد. مخلوطی از این دو گاز در دمای متعارفی را می‌توان برای مدتی طولانی در تاریکی نگهداری کرد. اگر این مخلوط در معرض نور قرار گیرد، یک واکنش بسیار شدید انجام خواهد شد. نوره با تفکیک برخی از مولکول‌های Cl_2 و تولید اتم‌های کلر، واکنش زنجیری آغاز می‌کند. واکنش H_2 و Br_2 نیز به نور حساس است، اما سرعت واکنش در دمای متعارفی کمتر است. بسیاری از واکنش‌ها با مکانیسم زنجیری انجام می‌شوند. واکنش‌های زنجیری معمولاً بسیار سریع هستند؛ برخی از آنها انفجاری می‌باشند.

۱۴-۷ معادلات سرعت و دما

تغییر ثابت سرعت، یعنی k ، با دما، به وسیله معادله زیر بیان می‌شود:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (14-23)$$

که در آن، A ثابت ویژه واکنش مورد مطالعه، E_a پایه لگاریتم طبیعی

که قابل تبدیل به معادله زیر است

$$2.303 \log k = 2.303 \log A - \frac{E_a}{RT} \quad (۱۴ - ۲۵)$$

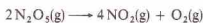
یا

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (۱۴ - ۲۶)$$

برای یک واکنش معین، دو متغیر k و T در این معادله وجود دارد. اگر معادله را به صورت زیر در آوریم:

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T}\right) + \log A \quad (۱۴ - ۲۷)$$

می‌توانیم ببینیم که معادله به صورت معادله یک خط راست ($y=mx+b$) است. نمودار $\log k$ بر حسب $1/T$ ، خطی راست با شیب $E_a/2.303R$ و برخوردگاه $\log A$ است (شکل ۱۴ - ۱۶). اگر مقادیر k در چند دما به دست آید و داده‌ها به همین شیوه ترسیم شود، مقدار E_a برای واکنش را از شیب منحنی می‌توان محاسبه کرد. همچنین A را با گرفتن آنتی لگاریتم از برخوردگاه $\log A$ می‌توان به دست آورد. منحنی شکل ۱۴ - ۱۶ مربوط به یک واکنش مرتبه اول است:

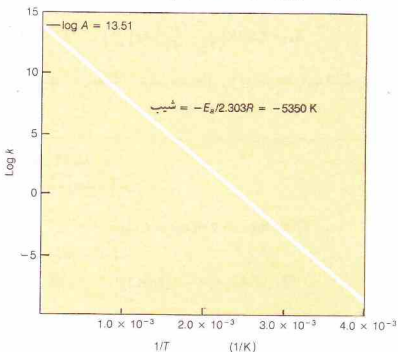


شیب منحنی برابر با $K \times ۵۳۵۰$ - است که از آن می‌توان مقدار E_a را به دست آورد:

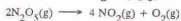
$$-\frac{E_a}{2.303R} = -5350 \text{ K}$$

$$E_a = (5350 \text{ K})(2.303)[8.31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}] \\ = 102,000 \text{ J/mol} = 102 \text{ kJ/mol}$$

برخوردگاه $\log A$ برابر ۱۳.۵۱ است، در نتیجه،



شکل ۱۴ - ۱۶ نمودار $\log k$ بر حسب $1/T$ برای واکنش



$(۲,۷۱۸...)$ ، E_a انرژی فعال‌سازی واکنش (بر حسب J/mol)، R ثابت مولی گاز $[۸.۳۱۴۳ J/(K \cdot mol)]$ ، و T دمای مطلق است. این معادله نخستین بار توسط واسنته آرنیوس در ۱۸۸۹ پیشنهاد شد و به معادله آرنیوس مشهور است.

برای یک واکنش یک مرحله‌ای، ضریب $e^{-E_a/RT}$ بیانگر کسری از مولکول‌هاست که دارای انرژی فعال‌سازی لازم برای یک واکنش موفقیت‌آمیزند (شکل ۱۴ - ۱۱ در بخش ۱۴ - ۴ را ببینید). ثابت A ، که به ضریب فرکانس مشهور است، در برگزیده سایر عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، مانند فرکانس برخوردهای مولکولی و شرایط هندسی لازم برای جهت‌گیری مولکول‌های برخوردکننده می‌باشد. معادله آرنیوس فقط یک معادله تقریبی است، ولی در اغلب موارد تقریب بسیار خوبی است.

معادله آرنیوس همچنین برای واکنش‌های چند مولکولی نیز معتبر است. برای واکنشی که از مکانیسمی مانند مکانیسم شکل ۱۴ - ۱۴ پیروی می‌کند، پارامترهای آرنیوس، مانند A و E_a همان پارامترهای مرحله اول (A_1 و E_1) هستند، زیرا مرحله اول، مرحله تعیین‌کننده سرعت است. ولی، در اغلب واکنش‌های چند مرحله‌ای، A و E_a ترکیبی از مقادیر مراحل جداگانه‌اند.

در واکنش سه مرحله‌ای بخش پیش که در آن مرحله سوم، مرحله تعیین‌کننده سرعت بود (شکل ۱۴ - ۱۵ را ببینید)،

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

ثابت سرعت هر مرحله را می‌توان براساس معادله آرنیوس بیان کرد (معادله ۱۴ - ۲۳ را ببینید). بنابراین،

$$k = \frac{A_1 e^{-E_1/RT} A_2 e^{-E_2/RT} A_3 e^{-E_3/RT}}{A_2 e^{-E_2/RT}}$$

یا

$$k = \frac{A_1 A_3}{A_2} e^{-(E_1 + E_3 - E_2)/RT}$$

در نتیجه پارامترهای آرنیوس برای ثابت سرعت کلی عبارتند از:

$$A = \frac{A_1 A_3}{A_2}$$

و

$$E_a = E_1 + E_3 - E_2$$

با بررسی این عبارات‌های انرژی در شکل ۱۴ - ۱۵ (E_1 متهای E_p به اضافه E_p)، می‌توان دید که انرژی فعال‌سازی کل در این مورد (در شکل با E_a نشان داده شده است) برابر با بلندی سد انرژی پتانسیل مرحله سوم از انرژی پتانسیل واکنش‌دهنده‌های آغازین است.

اگر از معادله آرنیوس لگاریتم طبیعی بگیریم، داریم،

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (۱۴ - ۲۴)$$