

فصل ۲

تعادل در محلولهای یونی

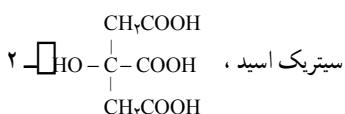
هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود که بعد از پایان این فصل بتواند:

- ۱- فرآیند حل شدن را در حالت کلی تشریح نماید و انواع غلظت را با توجه به کاربرد آنها در شیمی تجزیه توضیح دهد.
- ۲- مکانیسم انحلال ترکیبات مختلف را در آب توضیح دهد.
- ۳- خواص محلولهای یونی را از نظر رسانایی، فشار بخار، کاهش دمای انجماد و افزایش دمای جوش تشریح نماید.
- ۴- نیروهای جاذبه‌ی میان مولکولهای حلال و ماده‌ی حل شده را توضیح دهد.
- ۵- الکترولیتهاي قوي و ضعيف، ثابت تعادل تفکيك و درجه‌ی تفکيك یونی را توضیح دهد.

۱-۲- مروری بر فرآیند حل شدن

از دوره‌ی راهنمایی تحصیلی به یاد دارید که اگر جوش شیرین^۱ و جوهاریمو^۲ را که هر دو جامد هستند با هم مخلوط کنیم واکنشی انجام نمی‌شود، اما اگر آنها را به صورت محلول بر یکدیگر اثر دهیم واکنش انجام می‌شود که نشانه‌ی آن آزاد شدن گاز کربن دی‌اکسید است. بیشتر واکنشهای شیمیایی در صنایع و در آزمایشگاه و نیز در بدن موجودات زنده در محلول صورت می‌گیرند و تا غذا به صورت محلول در نماید، قابل جذب بدن نخواهد بود. گیاهان، غذاي موردنیاز خود را به صورت محلول جذب می‌کنند.

۱- NaHCO_3 سدیم بی‌کربنات یا سدیم هیدروژن کربنات ،



آب دریاها، دریاچه‌ها، رودخانه‌ها، چاهها و چشمه‌ها و نیز هوایی را که تنفس می‌کنیم، همه به صورت محلول هستند. بنابراین، ما در جهانی از محلولها زندگی می‌کنیم که در آن، آب مهمترین حلال است.^۱ نوع خاصی از محلوت دو یا چند ماده که یک فاز^۲ یا به عبارتی یک محلوت یکنواخت^۳ را تشکیل دهنده و در آن ماده‌ی حل شدنی^۴ (ماده‌ای که معمولاً مقدار آن کمتر است) به صورت ذراتی بسیار ریز (اتم، مولکول یا یون) به طور یکنواخت در حلال^۵ (ماده‌ای که معمولاً مقدار آن بیشتر است) پراکنده شده باشد، «محلول^۶» نامیده می‌شود.

به عنوان مثال، وقتی شکر یا نمک طعام را در آب حل می‌کنیم، حتی به کمک میکروسکوپ هم نمی‌توانیم وجود ذرات شکر یا نمک را در آب تشخیص دهیم. ذرات ماده‌ی حل شدنی ممکن است به صورت مولکول (مانند شکر) یا به صورت یون (مانند نمک طعام) در آب (حلال) پراکنده شوند.

معمول‌ترین نوع محلول، محلول یک جسم جامد در مایع است که جامد را جسم حل شده و مایع را حلال و مجموع این دو را «محلول» می‌نامند. وقتی قند را در آب حل می‌کنیم، در واقع محلولی از یک جامد در مایع ساخته‌ایم.

گازها معمولاً^۷ با هر نسبتی باهم محلوت می‌شوند و از این جهت تمام محلوطهای گازی در حال تعادل را می‌توان محلول خواند.

اجسام مایع غالباً تعدادی از گازها، جامدات و مایعات دیگر را در خود حل می‌کنند. غلظت محلولهای مایع بر حسب قابلیت انحلال سازنده‌های آنها متغیر است.

هنگامی که یک جسم جامد در جسم جامد دیگری حل شود، محلوت حاصل را «محلول جامد» می‌نامند. مانند آلیاژ مس و نیکل و یا سکه‌های معمولی.

در بررسی محلولها غالباً ترجیح می‌دهند که یکی از سازنده‌ها را «حلال» و سازنده‌ی دیگر را

۱- وَ مِنَ الْمَاءِ كُلُّ شَيْءٍ حَيٌّ (از آب هر چیزی زنده است). قرآن مجید

۲- فاز قسمت همگن یک سیستم، یعنی قسمتی است که در همه‌جا یکنواخت است. به عبارت دیگر، تمام نقاط فیزیکی و شیمیایی آن یکسان می‌باشد. منظور از سیستم، مجموعه‌ای است که از بقیه‌ی جهان جدا شده است. سیستم ممکن است شامل یک فاز و یا چند فاز باشد. بنابراین محلول، سیستمی است با یک فاز.

۳- Homogen

۴- Solute

۵- Solvent

۶- Solution

«جسم حل شده» بخوانند.

معمولًاً جسمی را که به مقدار زیادتر وجود دارد «حلال» می‌نامند و می‌گویند که جسم دیگر را در خود حل کرده است. جسم اخیر را جسم حل شده می‌نامند. بنابراین جسم حل شده در حلال پراکنده می‌شود. آنگاه جسم حل شده و حلال، در مجموع محلول را تشکیل می‌دهند.

۲-۲- انواع محلولها از لحاظ حالت فیزیکی حلال و جسم حل شونده

حالت‌های مختلفی از حلال و جسم حل شونده برای تشکیل محلول وجود دارند که مهمترین آنها عبارتند از :

۱- محلول مایع در مایع (اتانول در آب یا آب در اتانول)، ۲- محلول یک جامد در مایع (مانند NaCl یا شکر در آب)، ۳- محلول یک گاز در مایع (گاز اکسیژن در آب که ماهیها به هنگام تنفس از آن استفاده می‌کنند)، ۴- محلول یک جامد در جامد (مانند آلیاژ مس و نیکل)، ۵- محلول یک گاز در گاز (گازهای نجیب در هوا)، ۶- محلول یک جامد در گاز (ذرات سرب معلق در هوا)، ۷- محلول یک گاز در جامد (گاز هیدروژن جذب شده به روی سطح فلز پالادیم) و ۸- محلول مایع در جامد (نقره - جیوه (ملغمه دندانسازی)).

۳- حل شدن ترکیبات یونی و قطبی در آب از دیدگاه مولکولی

آب حلالی است که برای تهیه محلولهای آبی به کار می‌رود. این حلال از چند لحاظ در شیمی تجزیه مورد توجه است. یکی اینکه به فراوانی یافت می‌شود؛ دیگر آنکه به علت قطبی بودن، تعداد زیادی از ترکیبات آلی و معدنی را در خود حل می‌کند و این امر، اجرای تعداد زیادی از واکنشهای شیمیایی را در محلولهای آبی ممکن می‌سازد.

مولکولهای H_2O در حالت مایع از طریق پیوند هیدروژنی، باهم در ارتباط هستند و خوشهای چند مولکولی تشکیل می‌دهند.

بررسی مکانیسم انحلال در آب : می‌توان حل شدن یک ماده در ماده‌ی دیگر را براساس نوع پیوندهای موجود در آن مواد و چگونگی برهم‌کنشی که بین آنها به وجود می‌آید، توضیح داد. برای توجیه مکانیسم انحلال در آب، ترکیبات مختلف را به دو گروه تقسیم می‌کنیم.

الف - حل شدن ترکیبات یونی: عامل پایداری ترکیبات یونی در بلور آنها، نیروهای جاذبه‌ی

الکتروستاتیکی است که یونهای با بار مخالف بر یکدیگر وارد می‌کنند.

وقتی قطعه بلوری از ترکیب یونی مانند نمک طعام با مولکولهای قطبی آب تماس پیدا کند، یونهای موجود در سطح بلور تحت تأثیر مولکولهای قطبی آب قرار می‌گیرند و به صورت یونهای آبپوشیده در آب پخش می‌شوند و بدین ترتیب انحلال انجام می‌شود. شکل ۲-۱ چگونگی حل شدن نمک طعام را در آب نشان می‌دهد.

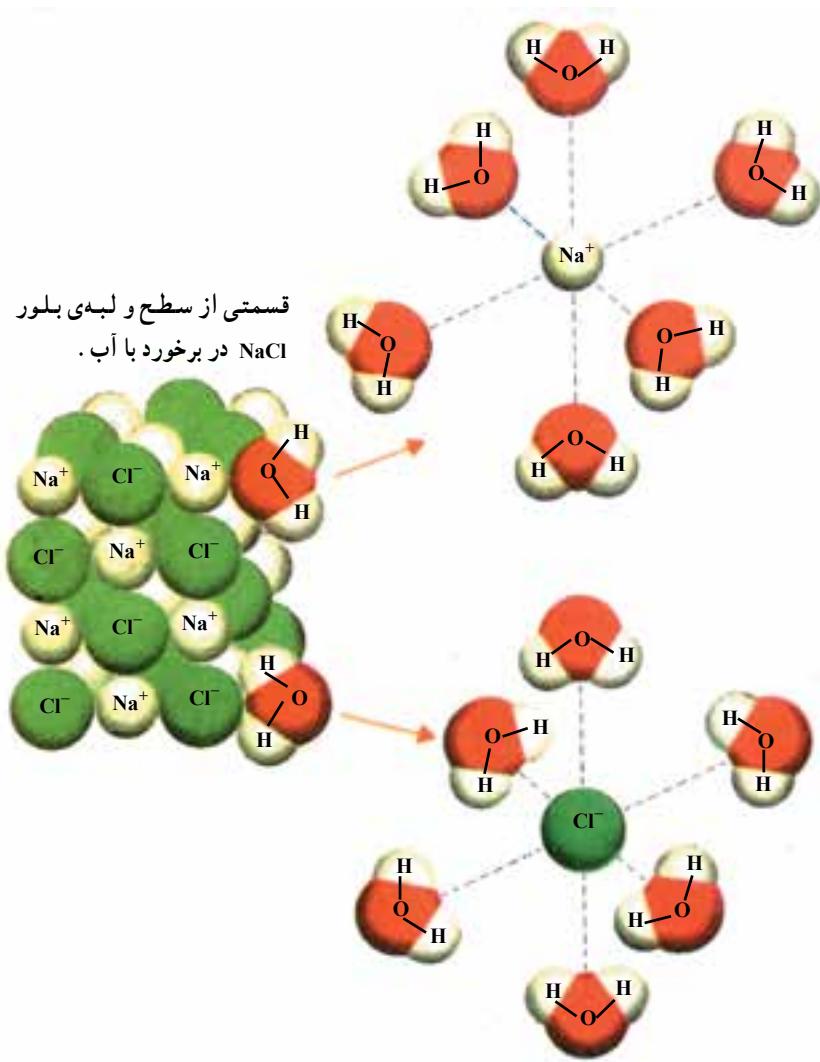
همانطور که مشاهده می‌شود شبکه‌ی یونی نمک طعام در نتیجه‌ی تأثیر مولکولهای قطبی آب، از هم پاشیده شده و یونهای مثبت و منفی به صورت آبپوشیده در بین مولکولهای آب (حلال) پراکنده می‌شوند. بدین ترتیب که مولکولهای قطبی آب به طرف یونها، در سطح بلور، جهت‌گیری می‌کنند. برخی از مولکولهای آب از سر منفی خود به یونهای Na^+ و تعدادی دیگر از سر مثبت خود به یونهای Cl^- نزدیک می‌شوند. این مولکولهای آب با یونهای یاد شده تأثیر متقابل نسبتاً شدید برقرار کرده و بین آنها جاذبه‌ی شدیدی برقرار می‌شود. این جاذبه از نظر انرژی در حدی است که بر جاذبه‌ی موجود میان یونهای مثبت و منفی در شبکه‌ی یونی غالب می‌شود. با این عمل شبکه‌ی بلوری نمک طعام در هم ریخته شده و یونها به صورت آبپوشیده در محلول پراکنده می‌شوند.

چنانکه در شکل ۲-۱ ملاحظه می‌کنید، هر یون حل شده در آب، آبپوشیده می‌شود. به این عمل «آبپوشی^۱ یونها» گویند و هریک از یونها را که به وسیله‌ی چند مولکول آب احاطه شده است، «یون آبپوشیده^۲» می‌نامند.

در هر یون آبپوشیده نیروهای الکتریکی قطبی - یونی بین آب و یون مورد نظر وجود دارد. این یونها در محلول آزادانه حرکت کرده و حرکتی نامنظم دارند. این یونها را در محلول آبی با نشانه‌های $(\text{آب}) \text{Na}^+ \text{ ya } (\text{آب}) \text{Cl}^-$ یا $\text{Na}^+(\text{aq}) \text{ و } \text{Cl}^-(\text{aq})$ نشان می‌دهند.

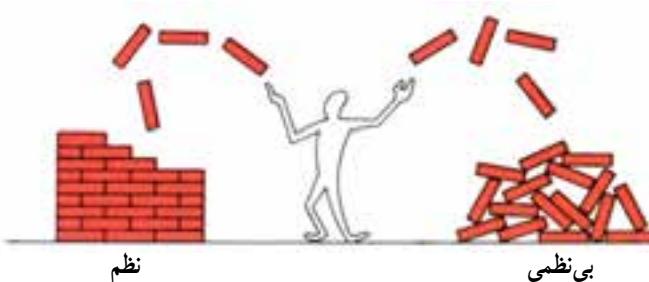
۱— Hydration هیدراتاسیون یا هیدراسیون نیز گفته می‌شود.

۲— Hydratation



شکل ۱-۲- مکانیسم حل شدن نمک طعام در آب، بر مبنای آبپوشی یونها.

بحث حل شدن ترکیبات یونی در آب از دیدگاه انرژی و تغییر بی‌نظمی: به طور کلی در فرآیند حل شدن ترکیبات یونی در آب، سه عامل انرژی شبکه، انرژی آبپوشی و تغییر بی‌نظمی مؤثر هستند. تجسم نظم و بی‌نظمی در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



محتمل‌ترین راه برای افتادن آجرها یک راه غیرمحتمل برای افتادن آجرها

شکل ۲-۲- نمایش نظم و بی‌نظمی

انرژی شبکه، انرژی‌ای است که برای تفکیک یونهای مثبت و منفی در شبکه مصرف می‌شود. انرژی آپووشی، از آپووشی یونهای مثبت و منفی حاصل می‌شود. اگر در گام نخست تغییر بی‌نظمی را کنار بگذاریم در مورد حل شدن جامدات یونی در آب می‌توانیم بنویسیم :

مانند حل شدن NH_4Cl در آب، گرمگیر ، انرژی آپووشی > انرژی شبکه بلوری

مانند حل شدن CuSO_4 در آب ، گرماده ، انرژی آپووشی < انرژی شبکه بلوری

دو عامل افزایش میزان بی‌نظمی و انرژی حاصل از آپووشی موجب پیشرفت انحلال جامدات یونی در آب می‌شوند، در حالی که، انرژی شبکه‌ی بلور جامدات یونی و همین طور کاهش بی‌نظمی مانع پیشرفت انحلال می‌شود.

ب - حل شدن ترکیبات غیریونی : در بلورهای ترکیبات غیریونی، اجتماعاتی از مولکولها

وجود دارد و ثبات و پایداری بلور (مانند شکر، قند و نبات) مربوط به وجود نیروهایی است که مولکولهای هم‌جوار بر یکدیگر وارد می‌سازند. در حقیقت این نیروی بین‌مولکولی، جایگزین نیروی الکتروستاتیکی^۱ است که در بلورهای یونی از طرف یونهای مختلف بر یکدیگر وارد می‌آید؛ ولی در مقام مقایسه، از آن ضعیف‌تر است. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که این‌گونه ترکیبات به آسانی در حلالهای مناسب حل شوند.

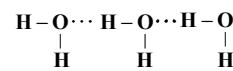
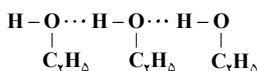
البته این امر در مواردی که حلال غیرقطبی باشد نیز صادق است. ولی برای حلالهای قطبی مانند آب، انحلال موقعی به خوبی انجام می‌شود که ترکیبات غیریونی دارای گروههای قطبی نظیر O^- ، SH^- و یا NH_3^+ باشند. این عوامل در حقیقت نقطه‌ی اتصالی برای مولکولهای قطبی نظری آب به وجود می‌آورند.

۱- یعنی تعادل از لحاظ بارهای الکتریکی به همان اندازه که ذره‌ی مثبت، ذره‌ی منفی را می‌رباید به همان اندازه ذره‌ی منفی، ذره‌ی مثبت را جذب می‌کند.

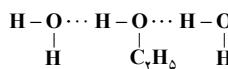
به عنوان مثال، اتان، C_2H_6 ، در آب نامحلول است. در صورتی که اتانول، C_2H_5OH و اتیل آمین، $C_2H_5NH_2$ ، در آب به خوبی حل می‌شوند. با این حال، وجود یک عامل قطبی در ترکیب غیریونی، تضمینی برای انحلال پذیر بودن آن در آب نیست.

مولکولهایی از این نوع به جهت آنکه بین آنها نیروهای ضعیف واندروالسی وجود دارد قادر نیستند به صورت قابل ملاحظه جذب مولکولهای آب شده و از سوی دیگر مولکولهای آب نیز سخت به یکدیگر چسبیده‌اند (باتشكيل پيوند هيدروژني) و حاضر نیستند توسيط مولکولهای مزبور کثار رانده شوند. بنابراین علی‌رغم افزایش بی‌نظمی به‌هنگام انحلال، نیروهای جاذبه بین مولکولهای آب بقدرتی قوی است که مولکولهای موردنظر نمی‌توانند بر آن غلبه کنند و بنابراین در آب نامحلول هستند.

در اینجا عامل دیگری را که عبارت از تشکیل پیوند هیدروژنی^۱ بین مولکولهای آب و گروههای قطبی از مولکولهای ترکیبات غیریونی است بررسی می‌کنیم. اتانول، C_2H_5OH ، در آب حل می‌شود. به دلیل اینکه بین مولکولهای اتانول پیوند هیدروژنی وجود دارد، وقتی آن را در آب می‌ریزیم، بین مولکولهای اتانول (ماده‌ی حل شدنی) و مولکولهای آب (حلال) پیوندهای هیدروژنی جدیدی تشکیل می‌شود، که پیوندهای جدید از پیوندهای هیدروژنی موجود بین مولکولهای آب و همچنین از پیوندهای هیدروژنی موجود بین مولکولهای اتانول قوی‌تر است. در نتیجه، مولکولهای اتانول در آب پراکنده می‌شوند و بدین ترتیب الكل در آب حل می‌شود. شکل ۲-۳ تشکیل این پیوندها را نشان می‌دهد.



۱—پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب



۲—تشکیل پیوند هیدروژنی میان مولکولهای اتانول

۳—تشکیل پیوند هیدروژنی جدید بین مولکولهای آب و اتانول

شکل ۲-۳—تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب و اتانول

در اینجا دو عامل در انحلال آب و اتانول در یکدیگر، مؤثر است. یکی مبادله‌ی گرمای و دیگری تغییر بی‌نظمی. بنابراین، جاذبه‌ی بین مولکولهای آب و اتانول، تنها عامل مطلوب نیست. افزایش بی‌نظمی در انحلال آب و اتانول در یکدیگر به عنوان یک عامل مساعد قوی می‌باشد، هرچند که حل شدن آب و اتانول در یکدیگر در دمای اتاق معمولاً گرماده است.

۱—جهت یادآوری پیوند هیدروژنی به کتاب شیمی عمومی مراجعه نمایید.

ترکیبات غیرقطبی^۱ در چه حلالهای حل می‌شوند؟ در اینجا موضوع انحلال ید، $I_{(2)}$ را، که یک جامد مولکولی و یک مولکول غیرقطبی می‌باشد، در حلالهای کربن تراکلرید، CCl_4 ، الكل، محلول پتاسیم ییدید، KI ، و آب، H_2O ، مورد بررسی قرار می‌دهیم تا فرآیند حل شدن یُد در هر یک از این حلالها روشن شود.

الف – کربن تراکلرید، CCl_4 ، مایعی با مولکولهای غیرقطبی می‌باشد. چرا؟ جاذبه‌ی میان مولکولهای آن از نوع نیروهای لاندن^۲ است. یُد نیز یک جامد مولکولی با مولکولهای غیرقطبی است و نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولهای آن در حالت جامد، نیز از همان نوع نیروهای جاذبه‌ی لاندن است. میزان این نیروهای جاذبه در کربن تراکلرید و در یُد در حدود هم است. از طرفی، میزان این نیروها بین مولکولهای کربن تراکلرید و یُد در همان حدود است. این عامل همراه با افزایش بی‌نظمی ضمن حل شدن یُد در کربن تراکلرید، باعث حل شدن یُد در کربن تراکلرید می‌شود. بنابراین، می‌توان گفت که :

مواد غیرقطبی در حلالهای غیرقطبی حل می‌شوند.

یُد به حالت بخار بنفس رنگ است. محلول یُد در کربن تراکلرید نیز به رنگ بنفس می‌باشد و از این رو می‌توان گفت که یُد به صورت مولکولهای مجزا در بین مولکولهای کربن تراکلرید پراکنده شده است.

ب – اتانول، مایعی است قطبی و حل شدن یُد در آن براساس فرآیند حلّال پوشی^۳، قابل توجیه است.

محلول یُد در اتانول قهوه‌ای رنگ است و این امر مؤید آن است که مولکولهای یُد در اتانول به صورت حلّال پوشیده هستند.

به طور کلی، وقتی شرایط ساختاری مولکولهای حلّال و جسم حل شونده، به گونه‌ای باشد که مولکولهای جسم حل شونده بتوانند به وسیله‌ی مولکولهای حلّال، پوشیده شوند، احتمال انجام فرآیند حل شدن بیشتر خواهد شد. زیرا این فرآیند به احتمال زیاد انرژی زا بوده و موجب پایداری سیستم تشکیل شده از حلّال و حل شونده می‌شود.

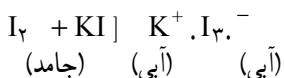
ج – پتاسیم ییدید، KI ، یک ترکیب یونی می‌باشد، و حل شدن یُد در محلول پتاسیم ییدید، به این ترتیب قابل توجیه است که مولکولهای I_2^- با یونهای I^- حاصل از تفکیک KI ، یون I^-

۱ – Nonpolar

۲ – Landen

۳ – Solvation

(پریدید) را تشکیل می‌دهند، یعنی :



که حل شدن ید از این طریق امکان‌پذیر می‌شود.

ترکیبات قطبی^۱ در چه حلالهای حل می‌شوند؟ ترکیبات قطبی در حلالهای قطبی حل می‌شوند. علت این امر آن است که نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی در این ترکیبات تقریباً یکسان است. دو ترکیب قطبی قادر هستند یکدیگر را جذب کنند و به هم متصل شوند. در واقع، سرثربت ترکیب قطبی به سمت قطب منفی مولکول حلّال و سرمنفی آن به سمت قطب مثبت حلّال جذب می‌شود. به این ترتیب، بین آنها نیروهای دوقطبی – دو قطبی به وجود می‌آید، که حاصل آن حل شدن ترکیب قطبی در حلّال قطبی است. این عمل با آزاد شدن انرژی همراه است. افزایش بی‌نظمی را که یک عامل مساعد قوی در پدیده انحلال می‌باشد نیز نباید فراموش کرد.

اگر به مثال زیر توجه نمایید، مطلب بهتر فهمیده می‌شود. متanol، CH_3OH ، مانند آب دارای مولکولهای قطبی است. در هر دو مایع مولکولها دارای پیوندهای هیدروژنی هستند. بنابراین، متanol و آب را به هر نسبت می‌توان در هم حل کرد. مولکولهای CH_3OH و H_2O از طریق پیوندهای هیدروژنی به هم متصل می‌شوند. یعنی : ...

$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} \\ | & & | \\ \text{H} & \text{O}^- & \text{H}-\text{O}^+ & \text{H} & \text{O}^- & \text{H} & \text{O}^+ & \text{H} \\ | & & & | & & & | & & | \\ \text{H} & & & \text{H} & & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$$

متanol در حلالهای غیرقطبی قابل حل نیست. نیروهای جاذبه بین مولکولی شدید در متanol خالص را فقط آن دسته از حلالها می‌توانند خنثی کنند که مانند مولکولهای متanol دارای نیروهای جاذبه بین مولکولی قوی بوده و به عبارت ساده‌تر قطبی باشند.

عموماً ترکیبات قطبی در حلالهای قطبی و ترکیبات غیرقطبی در حلالهای غیرقطبی حل می‌شوند. به این ترتیب، «هم‌جنس در هم‌جنس حل می‌شود». ترکیباتی با ساختار الماس، که در آن اتمهای این بلور به وسیله‌ی پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده‌اند، در هیچ مایعی حل نمی‌شوند. هیچ نوع تأثیر متقابلاً، با حلالها، به شدتی که بتواند بر نیروهای پیوندهای کووالانسی در ساختار چنین ترکیبی فائق آید، در میان نیست.

۱-۲- محلولهای تیتره (سنجده)

محلول تیتره، محلولی است که غلظت آن معلوم باشد و در حالت کلی شامل وزن معینی از جسم حل شده در یک لیتر محلول باشد. مثلاً محلولی شامل ۲۰ گرم سدیم کربنات (Na_2CO_3) در یک لیتر را محلول تیتره می‌نامند. به عبارت دیگر تیتره یک محلول عددی است که مقدار حجم مؤثر را معلوم می‌نماید.

مثال ۱: در آزمایشی ۲۰٪ گرم سدیم کربنات لازم است. محلول ۲۰ گرم در لیتر سدیم کربنات در اختیار است. چند میلی لیتر از این محلول معادل ۲۰٪ گرم سدیم کربنات است؟

$$\frac{\text{حجم محلول سدیم کربنات}}{\text{وزن سدیم کربنات موردنیاز} \times \text{وزن سدیم کربنات}} = \text{حجم محلول موردنیاز}$$

$$? \text{ mL } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{100 \text{ mL Na}_2\text{CO}_3}{20 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \times 20 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 = 10 \text{ mL Na}_2\text{CO}_3$$

غلظت درصد: ساده‌ترین روش برای بیان غلظت یک محلول، مقدار درصد جسم حل شده در محلول است. یعنی اینکه در هر یکصد قسمت از محلول، چند قسمت جسم حل شده وجود دارد. به کار بردن غلظت درصد می‌تواند بر حسب وزن و یا حجم باشد، که شکل‌های مختلف آن عبارتند از:

$$\frac{\# \text{ وزن جسم حل شده}}{\# \text{ وزن کل محلول}} \cdot \frac{\% \text{ درصد}}{\% \text{ وزن کل محلول}} = ?$$

$$\frac{\# \text{ حجم جسم حل شده}}{\# \text{ حجم کل محلول}} \cdot \frac{\% \text{ درصد}}{\% \text{ وزن کل محلول}} = ?$$

بیشتر با غلظت درصد وزنی یعنی $(\frac{W}{W})$ سروکار داریم. به طور کلی غلظت درصد $(\frac{W}{W})$

سازنده‌ی A در یک محلول، از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید.

۱- در شیمی عمومی با برخی تعریف‌های متداول غلظت آشنا شدید. در اینجا با یادآوری آن‌ها اصطلاحات دیگر غلظت نیز بیان خواهد شد.

$$\% A = \left(\frac{W}{W} \right) = \frac{\text{وزن } A}{\text{وزن کل محلول}} \times 100$$

مثال زیر کاربرد رابطه‌ی فوق را نشان می‌دهد.

مثال ۲: چند گرم NH_3 در ۲۴۰g از محلول غلیظ آمونیاک ۲۸٪ وجود دارد؟

$$\text{حل: } \text{وزن } \text{NH}_3 = \frac{28}{100} \times 240 \text{g} = 67.2 \text{g}$$

غلظت معمولی (غلظت گرم در لیتر): این نوع غلظت همچنان که از نامش پیداست، بر حسب گرم در لیتر بیان می‌شود که معمولاً آن را با حرف C نمایش می‌دهند و عبارت از تعداد گرم‌های جسم حل شده در یک لیتر محلول است. یعنی:

$$C = \frac{\text{تعداد گرم‌های جسم حل شده}}{\text{لیترهای محلول}}$$

غلظت مولی^۱ (مولاریته): مولاریته^۱ یک محلول که با M نشان داده می‌شود، عبارت از تعداد مولهای جسم حل شده در یک لیتر محلول است یا

$$M = \frac{\text{تعداد مولهای جسم حل شده}}{\text{لیترهای محلول}}$$

به طور کلی برای محاسبه‌ی مولاریته غلظت معمولی را بر جرم مولی تقسیم می‌نماییم.
برای روشن شدن موضوع به مثال زیر توجه نمایید.

مثال ۳: الف - محلول پتاسیم هیدروکسید ۱۱۲ گرم در لیتر چند مولار است:

$$\text{حل: } \text{KOH} = 56 \text{ گرم} , 1 \text{ مول} = 56 \text{ g}$$

$$112.56 = 2 , M = 2$$

ب - برای تهیه ۵٪ لیتر محلول ۱M باریم کلرید، چند گرم باریم کلرید لازم است؟

$$\text{حل: } \text{تعداد لیترهای محلول} \times M = \text{تعداد مولهای BaCl}_2$$

$$= 0.1 \text{ mol/L} \times 0.5 \text{ L} = 0.05 \text{ mol}$$

$$\text{BaCl}_2 = 208 \text{ g/mol} , 0.05 \times 208 = 10.4 \text{ g}$$

بنابراین $\frac{1}{4}$ گرم باریم کلرید جامد را وزن کرده آنگاه با افزایش آب مقطر حجم محلول را به $\frac{5}{4}$ لیتر می‌رسانیم. برای این کار از بالن حجمی با حجم 50 ml باید استفاده کرد. (باید توجه داشت که بعضی از نمکها در تجارت بصورت اندیزتیره یا بی‌آب موجود می‌باشند. در مثال ۲-۲ فرض شده است که باریم کلرید فاقد آب تبلور است).

یکی از معایب محلولها آن است که غلظت آنها با تغییر دما تغییر می‌کند. بنابراین، برای رفع اشکال، محلول را باید در همان دمایی که تهیه شده است، مصرف کرد.

غلظت نرمال: به محلولی که در یک لیتر آن، یک اکی‌والان^۱ گرم از جسم حل شده وجود داشته باشد، «محلول نرمال» گویند. ضریب نرمال، «نرمالیته» نامیده می‌شود. یا :

$$\text{نرمالیته} = \frac{\text{تعداد میلی اکی‌والان گرم‌های جسم حل شده}}{\text{لیترهای محلول}}$$

مقداری از ماده که اثر آن در واکنشهای شیمیایی معادل یک یون گرم هیدروژن باشد، اکی‌والان گرم آن ماده است. به عنوان مثال $\frac{36}{5}$ گرم HCl معادل یک یون گرم هیدروژن اسیدی است که این مقدار هیدروکلریک اسید یک اکی‌والان گرم آن را تشکیل می‌دهد. در مورد سولفوریک اسید $(\frac{98}{4})$ گرم آن یعنی 49 گرم اسید معادل یک اکی‌والان گرم خواهد بود.

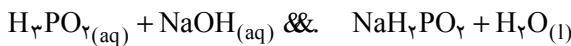
در مورد بازها یک یون OH^- معادل یک یون گرم هیدروژن اسیدی است. به عنوان مثال، $\frac{40}{4}$ گرم سود (NaOH جرم مولی) برابر یک اکی‌والان گرم است و در کلسیم هیدروکسید $\frac{74}{2}$ آن یک اکی‌والان گرم است. در مورد نمکها می‌توان گفت که مقداری از نمک که معادل یک ظرفیت یون فلزی (یا یک یون H^+) باشد، اکی‌والان گرم آن نمک است. مثلاً در مورد نمک طعام (NaCl جرم مولی $= 58/5$) آن یک اکی‌والان گرم است و در مورد آلومنیم سولفات ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ جرم مولی) آن یک اکی‌والان گرم می‌باشد. و بنابراین ظرفیت هر عنصر بر مبنای ظرفیت هیدروژن، که برابر یک است، تعریف می‌شود.

محلولهای نرمال، محلولهایی هستند که در محاسبات مزایای زیادی را دارا می‌باشند به طوری که دو محلول دارای نرمالیته یکسان با حجم‌های مساوی بر یکدیگر اثر می‌کنند.

اما باید توجه داشته باشید که در رابطه‌ی :

$$\frac{\text{وزن یک مولکول گرم}}{\text{ظرفیت مؤثر}} = \text{اکی‌والان گرم (E}_q)$$

ظرفیت مؤثر بسته به نرخ واکنش تغییر می‌کند. به عنوان مثال هیپوفسفر و اسید به فرمول H_3PO_2 دارای سه اتم هیدروژن است ولی فقط یکی از هیدروژنهای آن قابل تغییر باشد که اتم گرم فلز یک ظرفیتی است. بنابراین در هیپوفسفر و اسید ظرفیت مؤثر یک می‌باشد.



همچنین در فسفوک اسید در صورتی که واکنش زیر در نظر گرفته شود :



ظرفیت مؤثر برابر یک می‌باشد. بنابراین محلول نرمال فسفوک اسید حاوی یک مول فسفوک اسید است اما اگر واکنش زیر مورد توجه قرار گیرد :



ظرفیت مؤثر مساوی ۲ می‌باشد. بنابراین محلول نرمال فسفوک اسید حاوی $\frac{98}{2}$ گرم فسفوک اسید در لیتر می‌باشد.

تمرین : اکی والان گرم H_2SO_4 را وقتی به طور کامل با سود خنثی می‌شود، به دست آورید.

مثال ۴ : نرمالیتهٔ محلول سولفوریک اسید $98g/L$ را به دست آورید.

$$Eq_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49g, \quad 98 \cdot 49 = 2 Eq/L = 2N$$

ضمناً از روابط زیر می‌توانید نرمالیته را به دست آورید.

$$C = E \times N, \quad N = \frac{C}{E} = \frac{98}{49} = 2N$$

$$98 \cdot 98 = 1 / L = 1M$$

$$M = \frac{N}{n}, \quad N = M \times n = 1 \times 2 = 2N$$

تمرین : نرمالیتهٔ هریک از محلولهای زیر را به دست آورید.

الف - محلول $10g/L$ سدیم هیدروکسید، ب - محلول $1g/L$ سدیم سولفات، ج - محلول $2M$ سولفوریک اسید و د - محلول $2M$ پتانس.

در آزمایشگاه اغلب محلولهای رقیق‌تر از نرمال مثلاً دسی نرمال (یک دهم نرمال = $\frac{N}{10}$) و یا سانتی نرمال (یک صدم نرمال = $\frac{N}{100}$) تهیه می‌گردد.

کاربرد محلولهای نرمال: قبل اگفته شد دو محلول با نرمالیته یکسان با حجم‌های مساوی

بر یکدیگر اثر می‌کنند. پس اگر یک محلول با نرمالیته N_1 و حجم V_1 با محلولی با نرمالیته N_2 و حجم V_2 واکنش دهد در این شرایط می‌توان نوشت:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

مثال ۵: چه حجم سولفوریک اسید 1 M نرمال برای ختنی کردن 1 L میلی لیتر سود 2 M نرمال مصرف می‌شود؟

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$1\text{ M} \times V_1 = 2\text{ M} \times 1\text{ L}$$

تمرین: الف - 2 M میلی لیتر فسفریک اسید 1 M نرمال (وقتی که ظرفیت مؤثر مساوی یک باشد) با چند میلی لیتر پتانس 2 M نرمال ختنی می‌شود؟
ب - چند میلی لیتر باریم هیدروکسید 1 M مولار با 2 M میلی لیتر سولفوریک اسید 1 M نرمال ختنی می‌گردد؟

غلظت مولال^۱ (مولالیته): غلظت مولال بر حسب تعداد مولهای جسم حل شده در کیلوگرم‌های حلال تعريف می‌شود. به تعداد مولهای جسم حل شده در یک کیلوگرم حلال مولالیته گویند. و با حرف m نشان داده می‌شود. یعنی:

$$m = \frac{\text{تعداد مولهای جسم حل شده}}{\text{کیلوگرم‌های حلال}}$$

مولالیته یک محلول با تغییر دما تغییر نمی‌کند و در محلولهای خیلی رقیق مولالیته تقریباً با مولاریته برابر است. یعنی، $m \approx M$.

مثال ۶: مولالیته محلولی را که از حل شدن یک گرم اوره، $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ، در 48 g آب تهیه شده است، به دست آورید. $(\text{mol})^{-1} = \text{جرم مولکولی اوره}$

$$\text{/mol CO(NH}_2)_2 = \frac{1\text{ mol CO(NH}_2)_2}{6\text{ g CO(NH}_2)_2} = 167\text{ mol CO(NH}_2)_2$$

$$\text{تعداد کیلوگرم‌های آب} = 48\text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1\text{ kg H}_2\text{O}}{1000\text{ g H}_2\text{O}} = 0.048\text{ kg}$$

$$\text{مولالیته} = m = \frac{0.167}{0.048} = 3.48$$

کسر مولی^۱: کسر مولی که با X نشان داده می‌شود، نسبت تعداد مولهای (n) جسم مورد نظر به تعداد کل مولهای اجسام موجود در محلول است. بدین معنی که اگر محلول از دو سازندهٔ حلال و جسم حل شده تشکیل شده باشد، کل مولهای موجود $n_1 + n_2$ می‌باشد که در آن n_1 تعداد مولهای جسم حل شده و n_2 تعداد مولهای حلال است.

بنابراین، کسر مولی برای جسم حل شده برابر با $X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ و برای حلال برابر $X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ می‌باشد.

مثال ۷: کسر مولی H_2SO_4 را در محلول سولفوریک اسید غلیظ ۹۸٪ وزنی به دست آورید.

حل:

$$100 - 98 = 2 \text{ g آب}$$

$$n_1 = 2 \cancel{\text{g} H_2O} \times \frac{1 \text{ mol} H_2O}{18 \cancel{\text{g} H_2O}} = 0.11 \text{ mol} H_2O$$

$$n_2 = 98 \cancel{\text{g} H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ mol} H_2SO_4}{98 \cancel{\text{g} H_2SO_4}} = 1 \text{ mol} H_2SO_4$$

$$\text{کل تعداد مولهای موجود} = n_1 + n_2 = 0.11 + 1 = 1.11 \text{ mol}$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0.11}{1.11} = 0.10$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{1}{1.11} = 0.90$$

واضح است که $X_1 + X_2 = 1$ می‌باشد یعنی $0.10 + 0.90 = 1$

تمرین: سولفوریک اسید تجاری $\frac{W}{W} 98\%$ موجود است. وزن حجمی این اسید

$1/84 \text{ g/mL}$ با ناخالصی آب است. غلظت g/L ، مولاریته، مولالیته و کسر مولی اجزا را در این اسید به دست آورید (حلال را آب در نظر بگیرید).

جدول ۱ – ۲ – سیستمهای مختلف برای بیان غلظت محلولها

سیستم	علامت اختصاری	اساس (تعریف)	موارد کاربرد
درصد گرم در لیتر	%	قسمت درصد $(\frac{V}{V}, \frac{V}{W}, \frac{W}{V}, \frac{W}{W})$	عمومی
مولاریته	g/L	تعداد گرم‌های جسم حل شده در یک لیتر محلول	شیمیابی
نرمالیته	M	تعداد مولهای جسم حل شده در یک لیتر محلول	شیمیابی
مولالیته	N	تعداد اکی والان گرم‌های جسم حل شده در یک لیتر محلول	شیمیابی
کسر مولی	m	تعداد مولهای جسم حل شده در یک کیلوگرم حلال	فیزیکی و شیمیابی
قسمت در میلیون ^۱	X	نسبت تعداد مولهای یک جزء به تعداد کل مولها در محلول	فیزیکی و شیمیابی
قسمت در بیلیون ^۲	ppm	اجزای جسم حل شده در یک میلیون قسمت از محلول	شیمیابی
قسمت در بیلیون ^۳	ppb	اجزای جسم حل شده در یک بیلیون قسمت از محلول	شیمیابی

۵-۲- خواص محلولهای یونی از نظر رسانایی، فشار بخار، کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش و ... (خواص غلظتی محلولها)

تاکنون آموخته‌اید که خواص محلولها به دو عامل مهم بستگی دارد که این دو عامل عبارتند از نوع ماده‌ی حل شده و غلظت آن در محلول.

به عنوان مثال، محلول آبی نمک طعام بی‌رنگ و محلول پتاسیم پرمنگنات در آب بنفس است و هرچه محلول آبی پتاسیم پرمنگنات رقیق‌تر باشد، کمرنگ‌تر خواهد بود. یکی دیگر از خواص فیزیکی محلولها، قابلیت هدایت الکتریکی آنها است.

خاصه‌های دیگر محلولهای آبی عبارتند از: فشار بخار محلول، دمای انجماد محلول، دمای جوش محلول و فشار اسمزی محلول که این چهار خاصه جزء خواص غلظتی «کولیگاتیو» محلولها محسوب می‌شود. خواص کولیگاتیو محلولهای رقیق به نوع و ماهیت ماده‌ی حل شده بستگی ندارد و

۱- یک میکروگرم جسم حل شده در یک میلی‌لیتر و یا یک میلی‌گرم جسم حل شده در یک لیتر محلول ppm گویند.

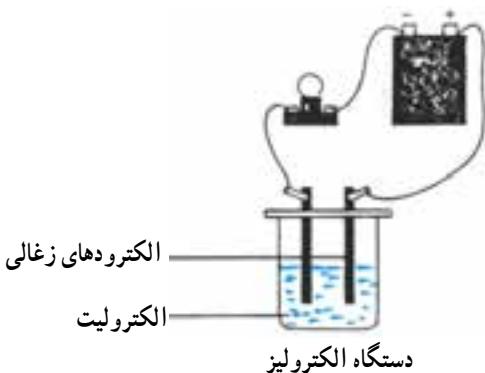
۲- یک میکروگرم جسم حل شده در یک لیتر محلول را ppb گویند.

۳- Colligative Properties (خواص جمعی یا خواص غلظتی)

فقط به مجموع ذرات حل شده در واحد حجم، یعنی به غلظت محلول وابسته است. کاهش فشار بخار محلولها را در بند ۶-۲ مورد بررسی قرار خواهد گرفت و اینک به بررسی بقیه این خواص می پردازیم.

محلولهای الکترولیت و غیر الکترولیت : برای اینکه رسانایی الکتریکی محلولهای آبی

ترکیبات مختلف را بررسی کنید، در آزمایشگاه آزمایشی مطابق شکل ۴-۲ انجام دهید.



شکل ۴-۲—بررسی رسانایی الکتریکی محلولها

هر یک از محلولها را با مولاریته‌ی یکسان در بشر ریخته و شدت روشنایی لامپ را در جدول زیر یادداشت کنید.

جدول ۲-۲— انواع محلول از نظر رسانایی الکتریکی

شدت روشنایی چراغ			نام محلول یا حلال
خاموش	روشنایی کم	روشنایی زیاد	
			آب
			محلول نمک طعام (NaCl)
			محلول مس (II) سولفات، CuSO_4
			محلول هیدروکلریک اسید، HCl
			محلول سود، NaOH
			محلول استیک اسید، CH_3COOH
			محلول کلسیم هیدروکسید، $\text{Ca}(\text{OH})_2$
			محلول الکل معمولی (اتانول)، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
			محلول قند، $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

محلولی که جریان الکتریسیته را از خود عبور می‌دهد و لامپ را روشن می‌کند الکترولیت نامیده می‌شود و محلولی که الکتریسیته را از خود به خوبی عبور دهد و روشنایی لامپ زیاد باشد، یک الکترولیت قوی است.

محلولی که کمی جریان الکتریسیته را عبور دهد و روشنایی کمی در لامپ پدید آورد، الکترولیت ضعیف محسوب می‌شود. و سرانجام محلولی که رسانای جریان برق نیست، غیرالکترولیت است. شناسایی کاملتر الکترولیت قوی و ضعیف در ادامه‌ی همین فصل بررسی خواهد شد.

یک آزمایش تحقیقی (مطالعه‌ی آزاد)

مقایسه‌ی خواص محلول HCl در آب و در تولوئن^۱: این آزمایش را در آزمایشگاه انجام دهید. اگر آزمایش قبلی را با هیدروژن کلرید مایع انجام دهیم، مشاهده می‌کنیم که این ترکیب رسانای جریان الکتریسیته نیست. اما اگر محلول آن را در آب که هیدروکلریک اسید، نامیده می‌شود، مورد آزمایش قرار دهیم، خواهیم دید که جریان برق را از خود عبور می‌دهد. و چنانچه هیدروژن کلرید، HCl، را در یک حلال آلی مانند تولوئن حل کنیم، خواهیم دید که محلول حاصل رسانای جریان الکتریسیته نیست. در جدول ۲-۳ خواص محلول هیدروژن کلرید در آب و محلول آن در تولوئن، مقایسه شده است.

جدول ۲-۳— مقایسه‌ی رسانایی الکتریکی محلول هیدروژن کلرید HCl ، در آب و در تولوئن

خواص	محلول هیدروژن کلرید در آب	محلول هیدروژن کلرید در تولوئن
رسانایی جریان برق	رسانا	نارسانا
اثر بر معرفهای رنگی	تورنسیل را قرمز می‌کند.	بر تورنسیل اثری ندارد.
اثر بر کلسیم کربنات	گاز کربن دی‌اکسید تولید می‌کند.	اثری ندارد.
اثیر	گاز هیدروژن تولید می‌کند.	اثری ندارد.
تغییرات گرمایی	ضمن حل شدن گرمای تولید می‌شود.	گرمای محسوسی تولید نمی‌کند.

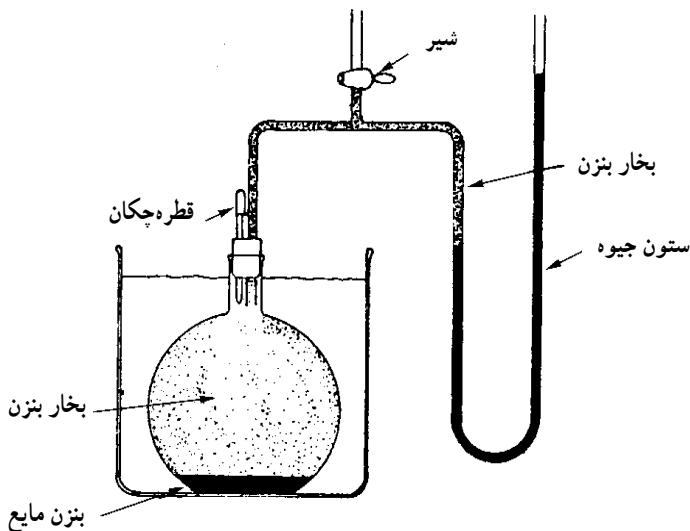
آزمایش‌های فوق نشان می‌دهد که حل شدن HCl در آب، با حل شدن HCl در تولوئن بسیار تفاوت دارد.

تولوئن نوعی ترکیب آلی می‌باشد که در درس شیمی آلی با آن آشنا خواهید شد. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ — ۱

۶-۲- فشار بخار

آموخته اید که مایعات در هر دمایی ممکن است تا حدودی تبخیر شوند. حال اگر مایعی در ظرف تخلیه شده‌ی مسدودی قرار داشته باشد، این مایع تبخیر می‌شود و در بالای سطح مایع بخاری از این مایع به وجود می‌آید که دارای فشاری است.

«به فشار بخار در حال تعادل با مایع در یک دمای معین، فشار بخار آن مایع گفته می‌شود».
دستگاه ساده‌ی نشان داده شده در شکل ۶-۵ می‌تواند برای اندازه‌گیری فشار بخار یک مایع به کار رود. اگر بنزن (C_6H_6) را که یک مایع می‌باشد، در بالن قرار دهیم و در دمای آزمایشگاه مثلاً در $25^{\circ}C$ ، بنزن در حالت تعادل با بخار آن قرار گیرد، اختلاف ارتفاع جیوه در دو شاخه ۹۲mm می‌شود. این اختلاف ارتفاع فشار بخار بنزن در $25^{\circ}C$ را می‌رساند.



شکل ۶-۵- اندازه‌گیری فشار بخار یک مایع. تفاوت دو ارتفاع جیوه در دو شاخه در حالت تعادل، مستقیماً فشار بخار را بحسب mmHg نشان می‌دهد.

اگر آزمایش را با آب تکرار کنیم، درمی‌یابیم که فشار بخار آب به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از فشار بخار بنزن است. از این آزمایش در $25^{\circ}C$ ، فشار بخار آب 24mmHg به دست می‌آید. نتیجه آنکه هر مایع خالص فشار بخار مخصوص به خود را دارد که به ساختار و نیروهای بین مولکولی در آن مایع بستگی دارد. به دلیل ضعیفتر بودن نیروهای بین مولکولی در بنزن این مایع فرآرتر از آب می‌باشد و فشار بخار آن پیشتر از آب است.

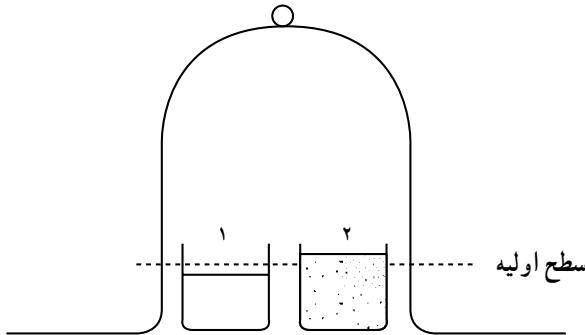
تمرین : با ذکر دلیل ثابت کنید که وزن فرآرتر از آب است.

فشار بخار حلال و کاهش فشار بخار در محلولها

تفسیر شد و ببردیم که مایعات در هر دمایی تبخیر می‌شوند، زیرا در هر دمایی براثر برخورد مولکولها به یکدیگر، تعدادی از مولکولها که انرژی جنبشی آنها بیشتر از مولکولهای دیگر است از فاز مایع فرار می‌کنند، و نیز دانستیم که، هر مایع فشار بخار مخصوص به خود را دارد به عنوان مثال فشار بخار آب در دمای 25°C برابر 24mmHg است.

از مایش نشان می‌دهد که فشار بخار محلول وقتی که جسم حل شده در آن غیرفرار است همیشه کمتر از فشار بخار حلال خالص می‌باشد. به عنوان مثال، فشار بخار محلول شکر در آب و فشار بخار محلول اوره در آب در دمای 25°C ، از مقدار 24mmHg که فشار بخار آب خالص می‌باشد، کمتر است.

از نظر مولکولی، می‌توان کاهش فشار بخار آب را در محلول چنین توجیه کرد: دو ظرف (۱) و (۲) را مطابق شکل ۶-۲ در نظر بگیرید، که در آنها حجم‌های مساوی از یک حلال خالص و یک محلول وجود دارد. ظرف (۱) دارای آب خالص و ظرف (۲) محتوی محلول شکر در آب است.



شکل ۶-۲- مقایسه تجربی تفاوت سرعت تبخیر در ظرف دارای آب خالص (۱) و محلول شکر (۲).

مسلم است که تعداد مولکولهای آب در واحد حجم محلول شکر، کمتر از تعداد مولکولها در واحد حجم آب خالص می‌باشد. بنابراین، نتیجه‌گیری می‌شود که سرعت تبخیر مولکولهای آب در محلول شکر از سرعت تبخیر مولکولهای آب در آب خالص، در دمای یکسان، کمتر است.

از طرف دیگر، مولکولهای آب در آب خالص آزادتر از مولکولهای آب در محلول شکر هستند. چرا؟ در نتیجه وجود یک ماده‌ی حل شده در آب و یا در هر حلال دیگر، موجب کاهش فشار بخار محلول نسبت به حلال می‌شود.

پرسش

الف - چرا سطح آب خالص پایین‌تر آمده است؟

ب - چرا سطح محلول قند بالاتر رفته است؟

ج - سرعت تبخیر در کدام ظرف بیشتر است؟

د - مقایسه سرعت میعان در دو ظرف چگونه است؟

افزایش دمای جوش محلول : آب در فشار یک آتمسفر که برابر 76°mmHg می‌باشد،

در دمای 100°C می‌جوشد. یعنی دمای جوش آن 100°C است، که این دما، دمای جوش نرمال آن است. یعنی وقتی فشار بخار آب برابر 76°mmHg شود، که این فشار برابر فشار هوا در کنار دریا می‌باشد، آنگاه به جوش می‌آید (البته در نقاط مختلف زمین فشار هوا یکسان و برابر 76°mmHg نیست). حال اگر در آب مقداری شکر حل کنیم، به دلیل کاهش فشار بخار محلول نسبت به حلال، انتظار نداریم که این محلول در 100°C بجوشد.

در واقع، محلول در فشار یک آتمسفر در 100°C نمی‌جوشد، و برای اینکه به جوش آید باید دمای آن را بالاتر بیریم. برای مثال، آزمایش نشان می‌دهد که دمای محلول یک مولال شکر در آب را باید تا دمای $52^{\circ}/100^{\circ}\text{C}$ بالا بیریم تا بجوشد. نتیجه‌ی کلی این است که :

دمای جوش محلول هر ماده‌ی غیرفرار در آب، بالاتر از دمای جوش آب خالص است.

باید توجه کرد که محلول باید از یک ماده‌ی حل شده‌ی غیر فرار و غیر الکترولیت تشکیل شده باشد تا دمای جوش محلول یک مولال آن $52^{\circ}/100^{\circ}\text{C}$ باشد.

کاهش دمای انجماد محلول : در مبحث دمای جوش محلول به یک نظام کلی رسیدیم که دمای جوش هر محلول بالاتر از دمای جوش حلال خالصی است که آن محلول را تشکیل داده است. (به شرطی که حل شده غیر فرار باشد). حال اگر به مطالعه‌ی کاهش دمای انجماد محلولها بپردازیم، باز هم به یک نظام کلی می‌رسیم. به این ترتیب که دمای انجماد هر محلول معمولاً کمتر از دمای انجماد حلال خالصی است که این محلول را تشکیل داده است.

رانول، دانشمند فرانسوی، نشان داد که کاهش نقطه‌ی انجماد یکی از خواص غلظتی برای محلولها محسوب می‌شود یعنی به تعداد ذرات حل شده بستگی دارد نه به ماهیت و جنس آنها. یعنی

دماهی شروع به انجماد محلول یک مولال شکر در آب به اندازه‌ی $C = 1/86$ پایین‌تر از دماهی انجماد حلال خالص، است و به همین ترتیب، دماهی شروع به انجماد محلول یک مولال اتانول در آب به اندازه‌ی همان $C = 1/86$ پایین‌تر از دماهی انجماد حلال خالص یعنی آب است.

کاهش دماهی انجماد در محلول رقیق، مانند کاهش فشار بخار و افزایش دماهی جوش، با غلظت ماده‌ی حل شده نسبت مستقیم دارد.

کاربرد روش علمی و رسیدن به نظریه آرنیوس در مورد محلولها:

اگر به جای محلولهای شکر یا الکل که غیر الکترولیت هستند، نزول نقطه‌ی انجماد محلولهای یک مولال NaCl ، KOH ، CaCl_2 و استیک اسید، CH_3COOH را بررسی نماییم، مشاهده می‌شود که کاهش دماهی انجماد در این گونه محلولها بیشتر از محلولهای غیر الکترولیت هم غلظت با آنهاست. سوانح آرنیوس^۱ داشمند سوئدی که در سال ۱۷۶۸ یک دانش‌آموز دیپرستانی بود برای توجیه چنین پدیده‌هایی، تلاشهای فراوانی کرد. او می‌کوشید هدایت الکتریکی محلولها را بررسی کند و ضمن کار متوجه شد که برخی از محلولها جریان الکتریسیته را از خود عبور می‌دهند و بعضی دیگر رسانای جریان الکتریسیته نیستند.

وی نه می‌توانست علت عبور جریان الکتریسیته را بیان کند و نه توانایی آن را داشت که توضیح دهد وقتی جریان الکتریسیته از محلولی عبور می‌کند، چه اتفاقی رخ می‌دهد. او برای فارغ‌التحصیل شدن، پایان‌نامه خود را در مورد «چگونگی عبور جریان الکتریسیته از محلولها» نوشت. خلاصه تلاشها و روش کار او به شرح زیر بود:

الف – مرحله‌ی اول: مشاهدات و ثبت داده‌ها در مورد محلولها:

با بررسی جدول ۲-۴ آرنیوس، به نکات زیر توجه کنید.

- ۱- کاهش دماهی انجماد محلول، به غلظت محلول بستگی دارد، یعنی به تعداد ذرات ماده حل شده بستگی دارد نه به نوع و ماهیت آنها.
- ۲- در یک مول (مولکول گرم) از اجسام غیر الکترولیت تعداد مولکولهای برابر وجود دارد. (امروزه می‌دانیم این تعداد برابر 6×10^{23} است).
- ۳- محلولها از نظر بار الکتریکی ختنی هستند.

ب – مرحله‌ی دوم: جستجوی نظام علمی از روی داده‌های جدول:

۴- معلوم می‌شود که ترکیباتی که در آب حل می‌شوند به سه دسته تقسیم می‌شوند. گروه اول، محلولهایی که دماهی انجماد محلول یک مولال آنها در حدود $C = 1/86$ پایین‌تر از دماهی انجماد آب

خالص است و نارسانا هستند.

گروه دوم، محلولهای یک مولالی که کاهش دمای انجماد آنها تقریباً مضربی از $C_{1/86}$ است (مثلًا $2 \times 1/86$ و $3 \times 1/86$)، به جز محلول یک مولال منیزیم سولفات^۱. این گروه از مواد رسانای خوبی هستند.

جدول ۴— بعضی اطلاعات لازم در خصوص برخی محلولها

رسانایی الکتریکی	نقطه‌ی انجماد تقریبی محلول C	نام و فرمول ماده‌ی حل شده	مقدار ماده‌ی حل شده در ۱۰۰ گرم آب
نارسانا	-۱/۸۶	$C_{12}H_{22}O_{11}$ شکر	۳۴۲ گرم = ۱ مول
نارسانا	-۱/۸۶	$C_6H_{12}O_6$ گلوکز	۱۸۰ گرم = ۱ مول
نارسانا	-۱/۸۶	C_2H_5OH الکل معمولی	۴۶ گرم = ۱ مول
نارسانا	-۱/۸۶	$C_2H_4(OH)_2$ ضد پخت	۶۲ گرم = ۱ مول
نارسانا	-۱/۸۶	$C_3H_5(OH)_3$ گلیسرین	۹۲ گرم = ۱ مول
رسانای خوب	-۳/۶	$NaCl$ سدیم کلرید	۵۸/۵ گرم = ۱ مول
رسانای خوب	-۴/۸	$CaCl_2$ کلسیم کلرید	۱۱۱ گرم = ۱ مول
رسانای خوب	-۳/۵	$NaOH$ سدیم هیدروکسید	۴۰ گرم = ۱ مول
رسانای خوب	-۲/۵	$MgSO_4$ منیزیم سولفات	۱۲۰ گرم = ۱ مول
رسانای خوب	-۳/۵	HCl هیدروکلریک اسید	۳۶/۵ گرم = ۱ مول
رسانای ضعیف	-۲	NH_3 آمونیاک	۱۷ گرم = ۱ مول
رسانای ضعیف	-۲	CH_3COOH استیک اسید	۶۰ گرم = ۱ مول

گروه سوم، محلولهایی که کاهش دمای انجماد محلول یک مولال آنها بین دو مقدار فوق است (حدود C_2 و بین $1/86$ و $C_3/6$). اینها رسانای ضعیفی هستند. نتیجه آنکه، گروه اول به صورت مولکولی در آب حل می‌شوند. ملاحظه می‌شود که در محلول یک مولال این گروه عامل

۱— بعداً خواهیم دید که تفکیک منیزیم سولفات در آب کامل نیست. یعنی هم به صورت مولکولی و هم به صورت یونی در آب موجود است.

مشترکی وجود دارد که همان ثابت بودن تعداد مولکولهای مواد حل شده (شکر با گلوکز) در یک کیلوگرم آب است. پس تعداد یکسان از ذرات حل شده، اثر یکسان بر کاهش دمای انجماد محلول می‌گذارند.

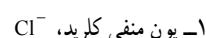
ج - مرحله‌ی سوم: پیشنهاد فرضیه‌ی یونیزاسیون: با بررسی گروه دوم معلوم می‌شود که محلول یک مولال این ترکیبات تقریباً دو برابر گروه اول، دمای انجماد آب را کاهش می‌دهند. مانند محلول NaCl. این بدان معناست که سدیم کلرید جامد پس از حل شدن در آب به دو ذره تفکیک شده یا یک مول از بیلور جامد آن به دو مول از یونهای مثبت و منفی تفکیک شده است. بنابراین، تعداد ذرات آن دو برابر گروه اول و توانایی آن در کاهش دادن دمای انجماد نیز دو برابر خواهد بود. آربنوس، فرآیند تفکیک سدیم کلرید به یونهای مثبت سدیم و یونهای منفی کلرید را «یونیزاسیون» نمک طعام نامید.

د - مرحله‌ی چهارم: امتحان فرضیه: آربنوس دریافت که محلول NaCl یک هادی خوب برای جریان الکتریسیته است. با انجام آزمایش نیز ثابت شد که هنگام برقراری جریان الکتریسیته در نمک طعام مذاب، آنیون کلرید^۱ روانه قطب مثبت می‌شود و کاتیون سدیم^۲ به سوی قطب منفی می‌رود. مطابق همین فرضیه مشخص می‌شود که مولکولهای ترکیبات گروه اول، به هنگام برقراری جریان الکتریسیته به یون، تفکیک نشده و رسانای جریان الکتریسیته نیستند.

به همین ترتیب، در مورد گروه سوم باید گفته شود که محلول چنین ترکیباتی بسیار کم به یون تفکیک می‌شوند و به همین دلیل، رسانای ضعیفی هستند.
به عنوان مثال، از هر ۱۰۰۰ مولکول استیک اسید فقط ۱۴ مولکول آن به یونها تفکیک می‌شود.

تمرین: چرا کاهش دمای انجماد محلول منیزیم سولفات C₂H₅O₄ است که بین C-۲ - C-۳ - C-۶ - C-۳ - برای محلول یک مولال استیک اسید و C-۵ - برای محلول یک مولال NaCl می‌باشد؟
با توجه به موقیت فرضیه آربنوس در توجیه پدیده‌های گوناگون و انجام پیشگوییهای درست در مورد محلولها، آن را به عنوان «نظریه» قابل قبول می‌شناسیم و خلاصه‌ی این نظریه به شرح زیر است :

۱ بعضی از ترکیبات به صورت مولکولی در حلال حل نمی‌شوند، بلکه به صورت ذرات کوچکتری در محلول تفکیک می‌شوند که آنها را یون می‌نامند.



۲—يونهای دارای بار الکتریکی مثبت و منفی هستند و با مولکول تفاوت دارند، که یونهای مثبت، کاتیون و یونهای منفی، آنیون، نامیده می‌شوند.

۳—در هر محلول مجموع بارهای الکتریکی یونهای مثبت با مجموع بارهای الکتریکی یونهای منفی برابر بوده و در نتیجه محلول از لحاظ بار الکتریکی ختنی است. این اصل ختنی بودن^۱ بار الکتریکی در هر ترکیب است.

۴—برخی از ترکیبات در حلال یونزه نمی‌شوند یعنی به صورت مولکولی در حلال پراکنده شده، در نتیجه محلول آنها دارای یون نیست.
این را نیز بدانید که فرضیه‌ی آرنیوس ابتدا پذیرفته نشد اما بعداً در سال ۱۹۰۳ میلادی جایزه نوبل در شیمی را از آن خود ساخت و به نام «نظریه آرنیوس» پذیرفته شد.



شكل ۲-۷—سوانت آرنیوس، فیزیکدان و شیمیدان سوئدی.

۲-۷—انواع الکترولیتها از نظر ساختار مولکولی و الکترولیتهای قوی و ضعیف ترکیبی که محلول یا مذاب آن، رسانای جریان الکتریسیته باشد، الکترولیت نامیده می‌شود.

هدايت جريان الكتروسيتيه به وسیله‌ی یونها صورت می‌گيرد. اسيدها، بازها و نمکها در حكم الكتروليت هستند بنابراین، يك الكتروليت ماده‌اي است که در محلول يا به حالت مذاب یونهاي را آزاد می‌نماید و همين یونها هستند که هدايت جريان الكتروسيتيه را انجام می‌دهند.

برای يك حلال مناسب و معين، يك الكتروليت بحسب اينکه هدايت‌كننده‌ي ضعيفي و يا هدايت‌كننده‌ي خوبی برای الكتروسيتيه باشد، به ترتیب «الكترونيت ضعیف» و يا «الكترونيت قوی» نامیده می‌شود.

اگر آب را به عنوان حلال انتخاب کنیم، NH_3 ، CO_2 و CH_3COOH ، در آب الكتروليتهای ضعیف هستند و NaCl و HCl جزء الكتروليتهای قوی محسوب می‌شوند.

طبقه‌بندی دیگری بر اساس ساختار الكتروليت استوار است.

الكترونيتها يا تركيبات یونی با تركيبات مولکولی قطبی هستند. البته هر تركيب مولکولی قطبی الكتروليت نیست. مانند CHCl_3 .

بيشتر نمکها جزء الكتروليتهای یونی هستند. مانند NaCl ، Na_2SO_4 . يك الكتروليت مولکولی در حالت خالص از مولکولهای بدون بار تشکیل یافته است. اما وقتی در يك حلال مثل آب حل می‌شود، يك واکنش شیمیایی بین یونها و حلال صورت می‌گيرد. مانند حل شدن HCl و CH_3COOH در آب.

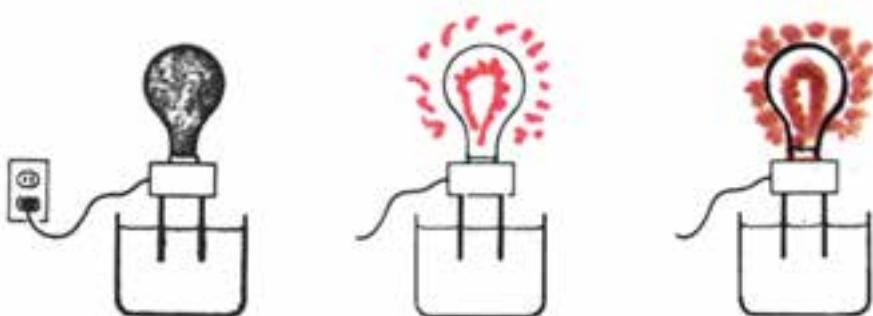
بنابراین، استیک اسید طبق معادله‌ی شیمیایی زیر با آب واکنش می‌دهد.



که در این صورت یونهای استات و هیدرونیوم (H_3O^+) آزاد می‌شوند. هیدروکلریک اسید با آب مطابق معادله‌ی شیمیایی زیر واکنش می‌دهد:



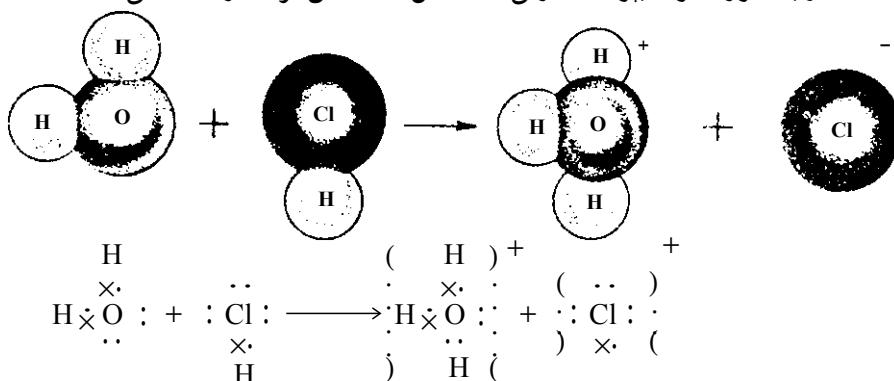
برای الكتروليت قوي HCl ، تعادل تقریباً به طور کامل به سمت راست جابه‌جا می‌شود و برای الكتروليت ضعیف استیک اسید تعادل بیشتر متوجه سمت چپ است (به جز در محلولهای خیلی رقیق). از آنجا که قابلیت رسانایی الكترویکی به وجود یونها در محلول بستگی دارد، پس کم بودن رسانایی الكترویکی محلول استیک اسید به علت کم بودن غلظت یونها، و زیاد بودن رسانایی الكترویکی محلول هیدروکلریک اسید به دلیل زیاد بودن غلظت یونها در محلول است. شکل ۸-۲ این مقایسه را نشان می‌دهد.



محلول ۲٪ مولار هیدروکلریک اسید محلول ۲٪ مولار استیک اسید
چراغ خاموش (غیر الکترولیت)
چراغ پر نور

شکل ۸—۲— مقایسه رسانایی الکتریکی سه نوع محلول را با مولاریته یکسان نشان می دهد.

برای توجیه تفکیک یک الکترولیت مولکولی مانند HCl که با آب به عنوان حلال واکنش می دهد. باید گفت که هر مولکول این الکترولیت قطبی دارای دو سر مثبت و منفی می باشد. آب نیز یک حلال قطبی است. بدیهی است که HCl در آب حل خواهد شد. HCl به هنگام حل شدن در آب به یونهای H^+ و Cl^- تفکیک می شود. یون H^+ به دلیل کوچک بودن و تراکم بار الکتریکی روی آن، نمی تواند به تنها ی وجود داشته باشد. در نتیجه جاذبه‌ی شدیدی بر جفت الکترون‌های غیریونی دی روی اتم اکسیژن مولکول آب وارد کرده و با آن پیوند داده و با یک مولکول H_2O به صورت یون آبپوشیده درمی آید. در این صورت، یون H_3O^+ تشکیل شده که یون هیدرونیوم نامیده می شود و می توان آن را به صورت H^+ و H_2O نشان داد. یونهای Cl^- نیز به وسیله مولکولهای آب احاطه شده و به صورت یون آبپوشیده درمی آید. شکل ۹—۲ این فرآیند را نشان می دهد.



شکل ۹—۲— مکانیسم حل شدن HCl در آب که یونهای کلرید نیز به صورت یون آبپوشیده درمی آید.

۱— یون H_3O^+ نیز پس از تشکیل، دوباره آبپوشی می شود و گونه $H^+(H_2O)$ را پدید می آورد.

باید دانست که اندازه‌ی یک یون (و درنتیجه توانایی آن برای هدایت الکتریسیته) بستگی به بار یون و تعداد و جهت یابی مولکولهای حلالی دارد که در اطراف آن جمع می‌شوند. خواص مختلف حلال از قبیل گرانزوی^۱ و ساختار آن نیز در هدایت الکتریکی یک محلول نقش عمده‌ای دارند.

از دیاد دما، قابلیت هدایت محلول را زیاد می‌کند، زیرا گرانزوی حلال براثر افزایش دما کم می‌شود و تحرک یونها بیشتر می‌شود^۲. برای از دیاد هر یک درجه از دما، سرعت حرکت یونها تقریباً ۲٪ افزایش می‌یابد.

درجه‌ی تفکیک یونی^۳ : محلول آبی الکترولیتهاي قوي مانند سديم كلريد، كه رساناي خوبی برای جريان الکتریسيته محسوب می‌شوند، تقریباً به طور كامل تفکیک شده و به صورت یونهاي آبيوشیده جدا از هم درمی‌آيند. ولی الکترولیتهاي ضعيف كه رساناي خوبی برای جريان الکتریسيته نیستند، به طور كامل و صدرصد یونیزه نمی‌شوند.

به عنوان مثال، در محلول $1M$ استیک اسید که یک الکترولیت ضعیف است، همانطور که گفته شد، از هر 100° مولکول آن حدود 14 مولکول یونیزه شده و بقیه یعنی 86 مولکول دیگر به صورت یونیزه نشده و مولکولی وجود دارند که از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی در آب پراکنده می‌شوند. پس در این مورد فقط $1/4\%$ مولکولها یونیزه شده و یا تفکیک شده‌اند که مقدار $1/4\%$ را درجه‌ی تفکیک یونی استیک اسید نامند. درجه‌ی تفکیک یونی از طریق زیر محاسبه می‌شود :

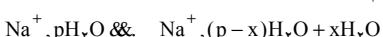
$$\frac{\text{تعداد مولکولهای یونیزه شده}}{\text{تعداد کل مولکولهای اولیه}} = \text{درجه‌ی تفکیک یونی} (.)$$

$$\frac{\text{تعداد مولکولهای یونیزه شده}}{\text{تعداد کل مولکولهای اولیه}} \times 100 = \text{درصد تفکیک یونی} \quad ۶$$

هر مایعی در برابر جاری شدن از خود مقاومت نشان می‌دهد این ویژگی را «گرانزوی» می‌نامند. مایعی که گرانزوی آن زیاد است (نظری عسل)، کنتر جاری می‌شود در حالی که مایعی با گرانزوی کم (نظری آب) سریعتر جریان می‌یابد.

۱— Viscosity

۲— می‌دانید یونها در محیط آبی به صورت آبیوشیده هستند؛ تعداد مولکولهای آب احاطه کننده هر یون را «شمار آبیوشی» آن یون می‌گویند. حال با از دیاد دما شمار آبیوشی یون آبیوشیده کوچکتر می‌گردد. به عنوان مثال؛ اگر در دمای عادی Na^+ , pH_7O^- داشته باشیم از دمای بالاتر با واکنش زیر مواجه هستیم :



پس یون مذبور سبکتر شده و از طرفی با توجه به کاهش گرانزوی، تحرک بیشتری می‌یابد.

۳— Degree of ionic dissociation

مثال: اسید HA، مفروض است که از هر ۲۵° مولکول آن، ۵ مولکول در آب یونیزه می‌شود در صد تفکیک یونی آن را در آب حساب کنید.



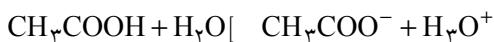
$$\begin{array}{ccc} 25^\circ & 5 & 5 \\ = . & \frac{5}{25^\circ} \times 100 = \% 2 \end{array}$$

هرچه درجه‌ی تفکیک یونی الکتروولیتی بیشتر باشد، آن الکتروولیت قوی‌تر است، و محلول آن به صورت یک رسانای خوب الکتریسیته عمل می‌کند.

ثابت تعادل تفکیک (ثابت یونیزاسیون)^۱: اکثر واکنش‌های شیمیایی در محلول آبی صورت می‌گیرند. آب برای جامدات یونی حلال بسیار مناسبی است. زیرا مولکولهای آب قطبی هستند، آن‌هم با قطبیت بزرگ، و می‌توانند با یونها، پیوندهای یون—دو قطبی تشکیل دهند و از این طریق انرژی لازم برای شکستن پیوندها در جامدات یونی فراهم می‌شود.

گفته شد که در محلول استیک اسید فقط تعداد کمی از مولکولهای آن یونیزه می‌شوند. در این محلول میان مولکولهای تفکیک نشده‌ی استیک اسید از یک طرف و یونهای استات (CH₃COO⁻) و یونهای H⁺ که به صورت آبپوشیده هستند از طرف دیگر، یک رابطه‌ی تعادلی وجود دارد که این نوع تعادل را تعادل یونی^۲ می‌گویند.

رابطه‌ی تعادلی یونیزاسیون استیک اسید در آب به صورت زیر نمایش داده می‌شود:



که می‌توان آن را نیز به صورت ساده‌ی زیر نشان داد.



رابطه‌ی ثابت تعادل در مورد نمایش اول چنین است:

$$K_1 = \frac{\text{CH}_3\text{COO}^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+}{\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

که . . علامت غلظت است و غلظتها بر حسب مول در لیتر بیان می‌شوند. به دلیل اینکه فقط تعداد بسیار کمی از مولکولهای آب در واکنش شرکت می‌کنند، غلظت آب تقریباً ثابت و برابر با

$$\frac{1000}{18} \text{ می‌باشد} \text{ پس رابطه‌ی بالا به صورت زیر در می‌آید:}$$

$$K_a \cdot H_2O = \frac{CH_3COO^- \cdot H_2O^+}{CH_3COOH}$$

ثابت ثابت

K ثابت

یا

$$K_a' = \frac{CH_3COO^- \cdot H_2O^+}{CH_3COOH}$$

که K_a ثابت تفکیک اسیدی نامیده می‌شود. این ثابت برای بازها به صورت K_b نوشته می‌شود.

در مورد نمایش دوم مربوط به یونیزاسیون مستقیم استیک اسید، می‌توان ثابت تعادل را به صورت

$$K_a = \frac{CH_3COO^- \cdot H^+}{CH_3COOH} \text{ نوشست.}$$

در دمای C ۲۵، K_a برای استیک اسید برابر $10^{-5} \times 10^{-1}$ است، که از طریق آزمایش به دست می‌آید.

در حالت کلی بزرگتر بودن مقدار K، قویتر بودن الکتروولیت را می‌رساند و به منزله‌ی زیادتر بودن درجه‌ی تفکیک یونی است. K را ثابت یونیزاسیون نیز گویند. هرچه الکتروولیت بیشتر تفکیک شود، غلظت یونهای حاصل از تفکیک، در محلول بیشتر خواهد شد. هرگاه غلظت این یونها بیش

از غلظت مولکولهای تفکیک نشده باشد، در رابطه‌ی $K_a = \frac{CH_3COO^- \cdot H_2O^+}{CH_3COOH}$ صورت کسر بزرگتر خواهد بود و در نتیجه K بزرگتر است، بزرگتر بودن

(به شرط بکسان بودن غلظت)، نشانه‌ی زیادتر بودن درجه‌ی تفکیک یونی و سرانجام به منزله‌ی قوی تر بودن الکتروولیت است. بزرگ بودن یا کوچک بودن K به ساختار مولکولی الکتروولیت بستگی دارد. (ثابت‌های تعادل تفکیک چند ترکیب در پیوست پایان کتاب ارائه شده است).

۱- برای ثابت تعادل می‌توان واحد (بعد) در نظر گرفت. برای محاسبه‌ی بعد ثابت تعادل کافی است که در رابطه‌ی ثابت تعادل واحد غلظت را molL^{-1} قرار داد: مثلاً در مورد K_a وابسته به استیک اسید خواهیم داشت:

$$K_a = \frac{\text{molL}^{-1} \cdot \text{molL}^{-1}}{\text{molL}^{-1}} = \text{molL}^{-1} \text{ یا M}$$

تمرین: برای استیک اسید $K_a = 1 \times 10^{-5}$ و برای محلول آمونیاک $K_b = 1 \times 10^{-5}$ می‌باشد. آیا می‌توان گفت که قدرت اسیدی استیک اسید با قدرت بازی آمونیاک برابر است؟ چرا؟ برای پاسخ خود دلیل بیاورید.

به مثالهای زیر که مریوط به محاسبات ثابت‌های تعادل تفکیک یونی می‌باشد، توجه نمایید.

مثال: در C ۲۵ استیک اسید، CH_3COOH ، در محلول $M = 10.0\%$ به اندازه ۱/۳۴ درصد یونیزه می‌شود. K_a را محاسبه کنید.

حل: در یک لیتر محلول 100% مولار استیک اسید 100% مول از این اسید وجود دارد. بنابراین، در محلول $M = 10.0\%$ آن، که $1/34$ درصد یونیزه می‌شود، داریم:

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{O}^-] = 100 \times 100\% / 134 = 0.09866 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 10000 - 0.09866 = 9990.134 \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{(0.09866)(0.09866)}{9990.134} = 1.82 \times 10^{-5}$$

آنگاه در C ۲۵

مثال: در C ۲۵ غلظت H^+ را در محلول $M = 1/000$ استیک اسید به دست آورید.

$$K_a = 1.84 \times 10^{-5}$$



قبل از تفکیک 1 مول 0 مول

بعد از تفکیک $(1-x) \text{ مول}$ $x \text{ مول}$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x)(x)}{(1-x)} = 1.84 \times 10^{-5}$$

چون استیک اسید، اسیدی ضعیف بوده و غلظت قابل توجه است پس در مخرج کسر از x

در مقابل ۱ صرف نظر می‌کنیم:

$$x = [\text{H}^+] = 4/29 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{پس خواهیم داشت:}$$

مثال: H^+ ، $\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$ ، HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} را در محلول $M = 10.0\%$ فسفویک اسید،

در C ۲۵ به دست آورید.

$$K_b = \frac{\text{NH}_4^+ \cdot \text{OH}^-}{\text{NH}_3} - 1$$

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad K_1 = 7/1 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \quad K_2 = 6/3 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \quad K_3 = 4/4 \times 10^{-13}$$

چون K_2 و K_3 نسبت به K_1 کوچکتر باشند، فرض می‌کنیم تمام H^+ مربوط به تفکیک مرحله‌ی اول است. و

$$K_1 = \frac{[H^+] [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7/1 \times 10^{-3}$$

اگر $x = [H^+] = [H_2PO_4^-]$ باشد، آنگاه $1-x = [H_3PO_4]$ می‌باشد. نظر به اینکه K_1 نسبتاً

بزرگ است. بنابراین، نمی‌توانیم قبول کنیم که، $100-x=0/100$ می‌باشد، بنابراین:

$$\frac{x \times x}{0/100-x} = 7/1 \times 10^{-3}$$

$$\text{یا } x^2 + 0/00 \approx x - 0/00 \approx x = 2/4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{و } [H^+] = [H_2PO_4^-] = 2/4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

در دوّمین مرحله‌ی تفکیک داریم:

$$K_2 = \frac{[H^+] [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}, \quad [HPO_4^{2-}] = \frac{K_2 [H_2PO_4^-]}{[H^+]}$$

$$\text{و } [HPO_4^{2-}] = \frac{(6/3 \times 10^{-8})(2/4 \times 10^{-3})}{(2/4 \times 10^{-3})} = 6/3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

تمام PO_4^{3-} از سوّمین مرحله‌ی تفکیک H_3PO_4 به دست می‌آید.

$$K_3 = \frac{[H^+] [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}, \quad \text{بنابراین:}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_3 [HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = \frac{(4/4 \times 10^{-13})(6/3 \times 10^{-8})}{(2/4 \times 10^{-3})}$$

$$= 1/15 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$$

تمرین

۱ - یُد (I₂) به مقدار خیلی کم در آب محلول است زیرا :

الف - نیروی جاذبه‌ی بین مولکولهای I₂ بزرگتر از مولکولهای H₂O است.

ب - یُد تمايل کمي به یونيزه شدن نشان مي دهد.

ج - نیروی جاذبه‌ی بین مولکولهای I₂ و H₂O برای غلبه بر پيوند هيدروژنی در آب خیلی ضعيف هستند.

د - مولکولهای آب برای حل کردن ید به قدر کافی قطبی نیستند.

۲ - عمل احاطه‌ی یونها به وسیله‌ی مولکولهای آب چه نامیده می شود؟

الف - آبپوشی

ج - حلاليت

۳ - در دمای C ۳۰ ، فشار بخار آب در کدام یک از محلولهای زیر از همه کمتر است؟

الف - محلول ۱٪ مولال NaOH ب - محلول ۱٪ مولال آمونياک

ج - محلول ۱٪ M CaCl₂ د - محلول ۱٪ M اتانول

۴ - مولالите‌ی محلول سود ۲۰٪ (وزنی) چقدر است؟

الف - $\frac{1}{2}$ ب - $\frac{1}{4}$ ج - $\frac{5}{6}$ د - $\frac{6}{25}$

۵ - برای تهیه‌ی ۱گرم محلول یک مولال سدیم هيدروکسید، چند گرم سود ۸٪ لازم است؟

الف - ۰٪ ب - ۲٪ ج - ۴٪ د - ۵٪

۶ - در ۲۵mL محلول ۴M KOH چند گرم پتاسیم هيدروکسید محلول است؟

الف - ۱٪ ب - ۵٪ ج - ۱۱٪ د - ۲۲٪

۷ - در ۵۰mL محلول فسفریک اسید، ۹٪ ۴H₃PO₄ موجود است. نرمالیته و

مولاریته‌ی محلول عبارتند از :

الف - ۰٪ ب - ۰٪

ج - ۰٪ د - ۰٪

۸ - نرمالیته‌ی محلول سولفوریک اسید $(\frac{W}{W}) \times 98\%$ با d = ۱.۸۴g/mL چقدر است؟

الف - $\frac{1.84 \times 98}{98}$ ب - $\frac{1.84 \times 98}{100}$

ج - $\frac{1.84 \times 98}{100}$ د - $\frac{1.84 \times 98}{49}$

۹ - یک لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۱۲M را تا حجم ۲۰ لیتر رقیق نموده ایم مولاریتهٔ محلول حاصل چقدر است؟

- ۴/۸ د ۲/۴ ج ۱/۲ ب ۰/۶ الف

۱۰ - کدام دو عامل زیر، در پیشرفت انحلال جامدات یونی در آب، نقش مساعدی دارند؟

الف - انرژی شبکه‌ی بلور جامد یونی، پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب و یونها

ب - انرژی شبکه‌ی بلور جامد یونی، افزایش میزان بی‌نظمی

ج - انرژی آبپوشی یونها، پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب و یونها

د - انرژی آبپوشی یونها، افزایش میزان بی‌نظمی

۱۱ - با ۲/۵ گرم سود ۰٪، چند میلی‌لیتر محلول N/۰ سدیم هیدروکسید می‌توان تهیه کرد؟

- ۴۰۰ د ۳۹۲ ج ۲۵۰ ب ۰/۲۵ الف

۱۲ - واکنش $\text{HCl} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{آبی}} (\text{آبی})$ نشانه‌ای از انجام کدام دو عمل زیر است؟

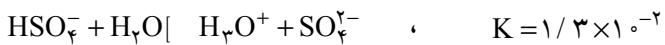
الف - تفکیک یونی HCl و یونیزاسیون کلر

ب - تشکیل یون کلرید و آبپوشی یون هیدرونیوم

ج - تفکیک یونی HCl و آبپوشی پروتون

د - آبپوشی Cl^- و آبپوشی یون هیدرونیوم

۱۳ - با توجه به داده‌های زیر می‌توان نتیجه گرفت که:



الف - HF اسیدی قوی‌تر است. ب - HSO_4^- اسیدی قوی‌تر است.

ج - HF بهتر در آب حل می‌شود. د - HF و HSO_4^- هر دو اسید قوی هستند.

۱۴ - یونهای حاصل از تفکیک یونی هریک از نمکهای زیر در آب را بنویسید.



۱- باید بدانید که MgSO_4 در آب حل می‌گردد ولی بطور کامل تفکیک نمی‌گردد.

۱۵ – چگونه می‌توان با انجام آزمایش نشان داد که محلول کدام یک از موارد زیر در آب الکترولیت و کدام یک غیر الکترولیت است؟ و حل شدن کدام یک یونی و کدام یک مولکولی است؟

پتاسیم کلرید، سدیم یدید، اتانول، آمونیوم برمید، گلوکز، سدیم نیترات

۱۶ – ۵۰mL محلول سولفوریک اسید ۱۸M را به حجم دو لیتر می‌رسانیم. مولاژیته و نرمالیته محلول رقیق را به دست آورید.

۱۷ – کاهش فشار بخار حلال در محلولهای بسیار رقیق مواد حل شده‌ی غیرفرار متناسب با چیست (دمای ثابت)؟