

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- الکترولیتهای قوی و ضعیف، ثابت تعادل تفکیک و درجه‌ی تفکیک یونی را توضیح دهد.

۲-۱- مروری بر فرآیند حل شدن

از دوره‌ی راهنمایی تحصیلی به یاد دارید که اگر جوش شیرین^۱ و جوهرلیمو^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 نیاید، قابل جذب بدن نخواهد بود. گیاهان، غذای مورد نیاز خود را به صورت محلول جذب می‌کنند.

۱- سدیم بی‌کربنات یا سدیم هیدروژن کربنات، NaHCO_3

۲- سیتریک اسید، $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{COOH} \end{array}$

آب دریاها، دریاچه‌ها، رودخانه‌ها، چاه‌ها و چشمه‌ها و نیز هوایی را که تنفس می‌کنیم، همه به‌صورت محلول هستند. بنابراین، ما در جهانی از محلول‌ها زندگی می‌کنیم که در آن، آب مهم‌ترین حلال است.^۱ نوع خاصی از مخلوط دو یا چند ماده که یک فاز^۲ یا به عبارتی یک مخلوط یکنواخت^۳ را تشکیل دهند و در آن ماده‌ی حل‌شدنی^۴ (ماده‌ای که معمولاً مقدار آن کمتر است) به‌صورت ذراتی بسیار ریز (اتم، مولکول یا یون) به‌طور یکنواخت در حلال^۵ (ماده‌ای که معمولاً مقدار آن بیشتر است) پراکنده شده باشد، «محلول» 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 حل‌شدنی ممکن است به‌صورت مولکول (مانند شکر) یا به‌صورت 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، درواقع محلولی از یک جامد در مایع ساخته‌ایم. گازها معمولاً با هر نسبتی باهم مخلوط می‌شوند و از این جهت تمام مخلوط‌های 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 برحسب قابلیت انحلال سازنده‌های آنها متغیر است. هنگامی که یک جسم جامد در جسم جامد دیگری حل شود، مخلوط 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 حَيٍّ (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.

معمولاً 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 حل‌شونده 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 (مُلغمه دندانسازی)).

۲-۳ 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 خوشه‌های 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 می کنند.

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 می گیرند و به صورت یونهای آبپوشیده در آب پخش می شوند و بدین ترتیب انحلال انجام می شود. شکل ۱-۲ چگونگی حل شدن نمک طعام را در آب نشان می دهد.

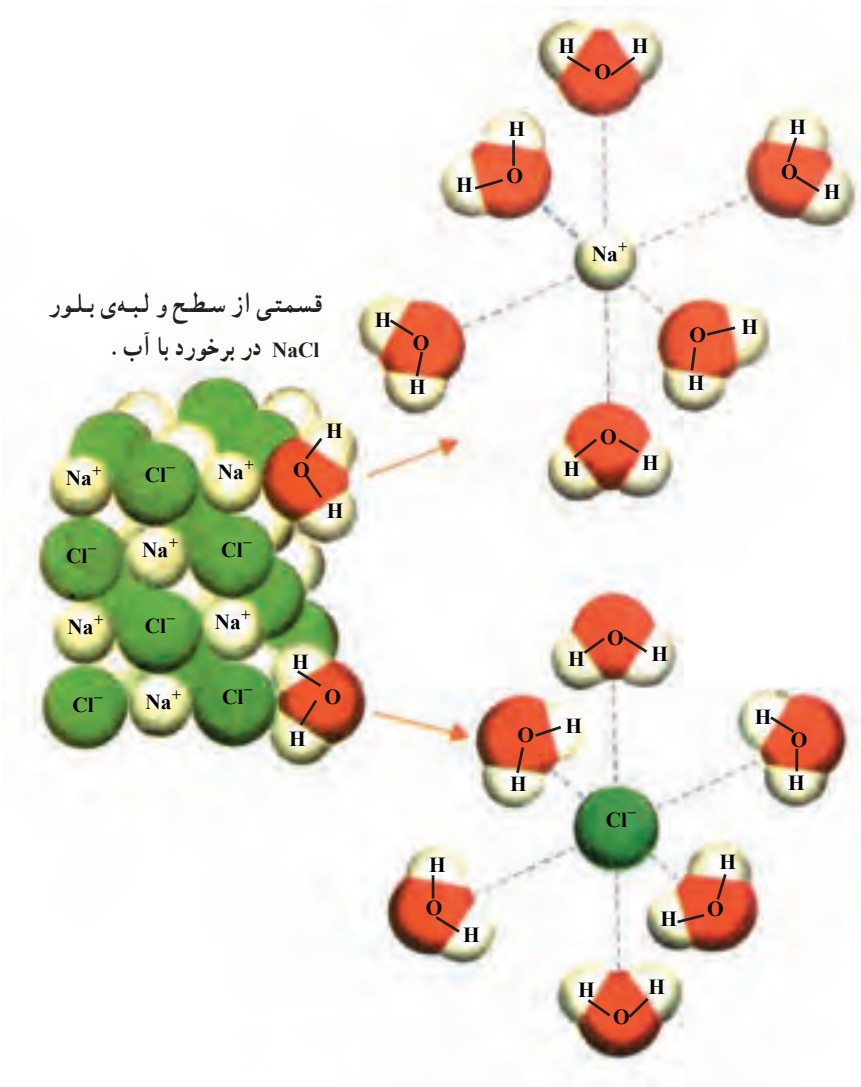
همانطور که مشاهده می شود شبکه ی یونی نمک طعام در نتیجه ی تأثیر مولکولهای قطبی آب، از هم پاشیده شده و یونهای مثبت و منفی به صورت آبپوشیده در بین مولکولهای آب (حلال) پراکنده می شوند. بدین ترتیب که مولکولهای قطبی آب به طرف یونها، در سطح بلور، جهت گیری می کنند. برخی از مولکولهای آب از سر منفی خود به یونهای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

چنانکه در شکل ۱-۲ ملاحظه می کنید، هر یون حل شده در آب، آبپوشیده می شود. به این عمل «آبپوشی^۱ یونها» گویند و هریک از یونها را که به وسیله ی چند مولکول آب احاطه شده است، «یون آبپوشیده^۲» می نامند.

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

۱- Hydration هیدراتاسیون یا هیدراسیون نیز گفته می شود.

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: به‌طور 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 ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲- نمایش نظم و بی‌نظمی
 محتمل‌ترین راه برای افتادن آجرها یک راه غیرمحتمل برای افتادن آجرها

شکل ۲-۲- نمایش نظم و بی‌نظمی

انرژی شبکه، انرژی ای است که برای تفکیک یونهای مثبت و منفی در شبکه مصرف می‌شود. انرژی آبپوشی، از آبپوشی 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، گرماگیر، انرژی آبپوشی > انرژی شبکه بلوری

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

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

ب- حل شدن ترکیبات غیر یونی: در بلورهای ترکیبات غیر یونی، 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.

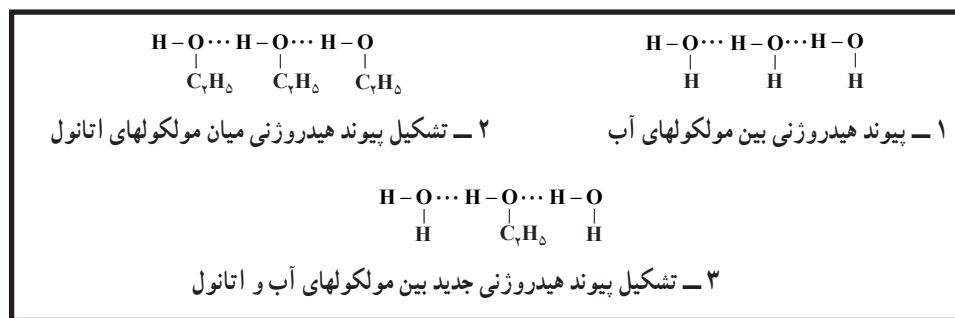
البته این امر در مواردی که حلال غیر قطبی باشد نیز صادق است. ولی برای حلالهای قطبی مانند آب، انحلال موقعی به خوبی انجام می‌شود که ترکیبات غیر یونی دارای گروههای قطبی نظیر $-\text{OH}$ ، $=\text{O}$ ، $-\text{SH}$ و یا $-\text{NH}_2$ باشند. این عوامل در حقیقت نقطه‌ی اتصالی برای مولکولهای قطبی نظیر آب به 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_5-OH و اتیل آمین، $C_2H_5-NH_2$ ، در آب به خوبی حل می‌شوند. با این حال، وجود یک عامل قطبی در ترکیب غیریونی، تضمینی برای انحلال‌پذیر 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 (باتشکیل پیوند هیدروژنی) و حاضر نیستند توسط مولکولهای مزبور کنار رانده شوند. بنابراین علی‌رغم افزایش بی‌نظمی به‌هنگام انحلال، نیروهای جاذبه بین مولکولهای آب بقدری 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_5-OH ، در آب حل می‌شود. به دلیل اینکه بین مولکولهای اتانول پیوند هیدروژنی وجود دارد، وقتی آن را در آب می‌ریزیم، بین مولکولهای اتانول (ماده‌ی حل‌شدنی) 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 بدین‌ترتیب الکل در آب حل می‌شود. شکل ۲-۳ تشکیل این پیوندها را نشان می‌دهد.



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 گرما 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 غیر قطبی^۱ در چه حلالهایی حل می‌شوند؟ در اینجا موضوع انحلالید، (I_2) را، که یک جامد مولکولی و یک مولکول غیر قطبی می‌باشد، در حلالهای کربن تتراکلرید، CCl_4 ، الکل، محلول پتاسیم یدید، KI ، و آب، H_2O ، مورد بررسی قرار می‌دهیم تا فرآیند حل شدن I_2 در هر یک از این حلالها روشن شود.

الف – کربن تتراکلرید، (CCl_4)، مایعی با مولکولهای غیر قطبی می‌باشد. چرا؟ جاذبه‌ی میان مولکولهای آن از نوع نیروهای لاندن^۲ است. I_2 نیز یک جامد مولکولی با مولکولهای غیر قطبی است و نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولهای آن در حالت جامد، نیز از همان نوع نیروهای جاذبه‌ی لاندن است. میزان این نیروهای جاذبه در کربن تتراکلرید و در I_2 در حدود هم است. از طرفی، میزان این نیروها بین مولکولهای کربن تتراکلرید و I_2 در همان حدود است. این عامل همراه با افزایش بی‌نظمی ضمن حل شدن I_2 در کربن تتراکلرید، باعث حل شدن I_2 در کربن تتراکلرید می‌شود. بنابراین، می‌توان گفت که:

مواد غیر قطبی در حلالهای غیر قطبی حل می‌شوند.

I_2 به حالت بخار بنفش رنگ است. محلول I_2 در کربن تتراکلرید نیز به رنگ بنفش می‌باشد و از این رو می‌توان گفت که I_2 به صورت مولکولهای مجزا در بین مولکولهای کربن تتراکلرید پراکنده شده است.

ب – اتانول، مایعی است قطبی و حل شدن I_2 در آن براساس فرآیند حلال پوشی^۳، قابل توجیه است.

محلول I_2 در اتانول قهوه‌ای رنگ است و این امر مؤید آن است که مولکولهای I_2 در اتانول به صورت حلال پوشیده هستند.

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

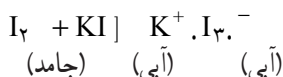
ج – پتاسیم یدید، (KI)، یک ترکیب یونی می‌باشد، و حل شدن I_2 در محلول پتاسیم یدید، به این ترتیب قابل توجیه است که مولکولهای I_2 با یونهای I^- حاصل از تفکیک KI ، یون I_3^-

۱- Nonpolar

۲- Landen

۳- Solvation

(پریدید) را تشکیل می دهند، یعنی :



که حل شدن یُد از این طریق امکان پذیر می شود.

ترکیبات قطبی^۱ در چه حلالهایی حل می شوند؟ ترکیبات قطبی در حلالهای قطبی حل می شوند. 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، سر مثبت ترکیب قطبی به سمت قطب منفی مولکول حلال و سر منفی آن به سمت قطب مثبت حلال جذب می شود. به این ترتیب، بین آنها نیروهای دوقطبی – دو قطبی به وجود می آید، که حاصل آن حل شدن ترکیب قطبی در حلال قطبی است. این عمل با آزاد شدن انرژی همراه است. افزایش بی نظمی را که یک عامل مساعد قوی در پدیده انحلال می باشد نیز نباید فراموش کرد.

اگر به مثال زیر توجه نمایید، مطلب بهتر فهمیده می شود. متانول، CH_3OH ، مانند آب دارای مولکولهای قطبی است. در هر دو مایع مولکولها دارای پیوندهای هیدروژنی هستند. بنابراین، متانول و آب را به هر نسبت می توان درهم حل کرد. مولکولهای CH_3OH و H_2O از طریق پیوندهای هیدروژنی به هم متصل می شوند. یعنی :

$$\begin{array}{ccccc} \text{...} & \text{H} & \text{O} & \text{...} & \text{H} & \text{O} & \text{...} & \text{H} & \text{O} & \text{...} \\ & | & & & | & & & | & & \\ & \text{H} & & & \text{CH}_3 & & & \text{H} & & \end{array}$$

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

عموماً ترکیبات قطبی در حلالهای قطبی و ترکیبات غیرقطبی در حلالهای غیرقطبی حل می شوند. به این ترتیب، «هم جنس در هم جنس حل می شود». ترکیباتی با ساختار الماس، که در آن اتمهای این بلور به وسیله‌ی پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده اند، در هیچ مایعی حل نمی شوند. هیچ نوع تأثیر متقابل^۲، با حلالها، به شدتی که بتواند بر نیروهای پیوندهای کووالانسی در ساختار چنین ترکیبی فائق آید، در میان نیست.

۴-۲- محلولهای تیتره (سنجیده)^۱

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 ۲۰/۰ گرم سدیم کربنات لازم است. محلول ۲۰ گرم در لیتر سدیم کربنات در اختیار است. چند میلی لیتر از این محلول معادل ۲۰/۰ گرم سدیم کربنات است؟

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

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

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:

$$\begin{array}{l} \text{درصد } \% \frac{\#}{\%} \text{ وزن جسم حل شده} \\ \text{درصد } \% \frac{\#}{\%} \text{ حجم کل محلول} \\ \text{درصد } \% \frac{\#}{\%} \text{ وزن کل محلول} \\ \text{درصد } \% \frac{\#}{\%} \text{ حجم جسم حل شده} \\ \text{درصد } \% \frac{\#}{\%} \text{ حجم کل محلول} \end{array}$$

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 24°C از محلول غلیظ آمونیاک ۲۸٪ وجود دارد؟

$$\text{حل: } \text{وزن } \text{NH}_3 = \frac{\text{NH}_3}{100} \times \text{وزن کل محلول} = \frac{28}{100} \times 24\text{gNH}_3 = 6.72\text{gNH}_3$$

غلظت معمولی (غلظت گرم در لیتر): این نوع غلظت همچنان که از نامش پیداست، برحسب

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): مولاریته‌ی^۲ یک محلول که با M نشان داده می‌شود، عبارت از

تعداد مولهای جسم حل شده در یک لیتر محلول است یا

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

به‌طور 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:

$$\text{حل: } 56\text{g} = 1\text{mol}, \text{ KOH} = 56 \text{ وزن مولی}$$

$$M = 2, \quad 56 = 2 \times 112$$

ب – برای تهیه ۵/۰ لیتر محلول ۱M/۰ باریم کلرید، چند گرم باریم کلرید لازم است؟

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

$$\text{مول } 0.5 = 0.5\text{L} \times 1\text{mol/L}$$

$$\text{BaCl}_2 \text{ مول } 1 = 208\text{g}, \quad 0.5 \times 208 = 104\text{g}$$

بنابراین ۴/۱۰ گرم باریم کلرید جامد را وزن کرده آنگاه با افزایش آب مقطر حجم محلول را به ۵/۰ لیتر می‌رسانیم. برای این کار از بالن حجمی با حجم ۵۰۰ ml باید استفاده کرد. (باید توجه داشت که بعضی از نمکها در تجارت بصورت انیدر تتره یا بی‌آب موجود می‌باشند. در مثال ۲- ب 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 گرم از جسم حل شده وجود داشته باشد، «محلول نرمال» گویند. ضریب نرمال، «نرمالیت» نامیده می‌شود. یا:

$$\text{نرمالیت (N)} = \frac{\text{تعداد میلی‌اکی‌والان گرمهای جسم حل شده}}{\text{لیترهای محلول}} = \frac{\text{تعداد اکی‌والان گرمهای جسم حل شده}}{\text{میلی‌لیترهای محلول}}$$

مقداری از ماده که اثر آن در واکنشهای شیمیایی معادل یک یون گرم هیدروژن باشد، اکی‌والان گرم آن ماده است. به عنوان مثال ۳۶/۵ 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 ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$ جرم مولی)، $\frac{98}{2}$ گرم آن یعنی ۴۹ گرم اسید معادل یک اکی‌والان گرم خواهد بود.

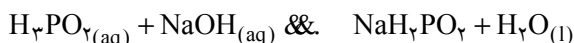
در مورد بازها یک یون گرم OH^- معادل یک یون گرم هیدروژن اسیدی است. به عنوان مثال، ۴۰ گرم سود ($\text{NaOH} = 40$ جرم مولی) برابر یک اکی‌والان گرم است و در کلسیم هیدروکسید ($\text{Ca(OH)}_2 = 74$)، ۳۷g آن یک اکی‌والان گرم است. در مورد نمکها می‌توان گفت که مقداری از نمک که معادل یک ظرفیت یون فلزی (یا یک یون گرم H^+) باشد، اکی‌والان گرم آن نمک است. مثلاً در مورد نمک طعام ($\text{NaCl} = 58/5$)، ۵۸/۵ گرم آن یک اکی‌والان گرم است و در مورد آلومینیم سولفات ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 342$ جرم مولی) ۵۷g آن یک اکی‌والان گرم می‌باشد. و بنابراین ظرفیت هر عنصر بر مبنای ظرفیت تیدروژن، که برابر یک است، تعریف می‌شود.

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

اما باید توجه داشته باشید که در رابطه‌ی:

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

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 تعویض با یک اتم گرم فلز یک ظرفیتی است. بنابراین در هیپوفسفر و اسید ظرفیت مؤثر یک می‌باشد.



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



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



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

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

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

$$Eq_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49 \text{ g}, \quad 98.49 = 2 \text{ Eq/L} = 2N$$

ضمناً از روابط زیر می‌توانید نرمالیت را به دست آورید.

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

$$98.49 = 1 \text{ مولکول گرم} / L = 1M$$

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

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

الف - محلول 10 g/L سدیم هیدروکسید، ب - محلول $7/1 \text{ g/L}$ سدیم سولفات، ج - محلول $2M$ سولفوریک اسید و د - محلول $2M$ پتاس.

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: قبلاً گفته شد دو محلول با نرمالیت یکسان با حجمهای مساوی

بریکدیگر اثر می کنند. پس اگر یک محلول با نرمالیت N_1 و حجم V_1 با محلولی با نرمالیت N_2 و حجم V_2 واکنش دهد در این شرایط می توان نوشت :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

مثال ۵: چه حجم سولفوریک اسید 1° نرمال برای خنثی کردن 1° میلی لیتر سود 2° نرمال مصرف می شود؟

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$1^\circ \times V_1 = 2^\circ \times 1^\circ \quad V_1 = 2^\circ \text{ میلی لیتر حجم اسید لازم}$$

تمرین: الف - 2° میلی لیتر فسفریک اسید 1° نرمال (وقتی که ظرفیت مؤثر مساوی یک باشد) با چند میلی لیتر پتاس 2° نرمال خنثی می شود؟
 ب - چند میلی لیتر باریم هیدروکسید 1° مولار با 2° میلی لیتر سولفوریک اسید 1° نرمال خنثی می گردد؟

غلظت مولال^۱ (مولالیت): غلظت مولال برحسب تعداد مولهای جسم حل شده در کیلوگرم های حلال تعریف می شود. به تعداد مولهای جسم حل شده در یک کیلوگرم حلال مولالیته گویند. و با حرف m نشان داده می شود. یعنی :

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

مولالیتیه ی یک محلول با تغییر دما تغییر نمی کند و در محلولهای خیلی رقیق مولالیتیه تقریباً با مولالیتیه برابر است. یعنی، $m \simeq M$. در محلولهای بسیار رقیق

مثال ۶: مولالیتیه ی محلولی را که از حل شدن یک گرم اوره، $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ، در 48g آب تهیه شده است، به دست آورید. ($6^\circ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ = جرم مولکولی اوره)

$$\text{تعداد مولهای اوره} = \frac{1\text{gCO}(\text{NH}_2)_2}{6^\circ \text{gCO}(\text{NH}_2)_2} \times \frac{1\text{molCO}(\text{NH}_2)_2}{1} = 0.167\text{molCO}(\text{NH}_2)_2$$

$$\text{تعداد کیلوگرم های آب} = \frac{48\text{gH}_2\text{O}}{1000\text{gH}_2\text{O}} \times \frac{1\text{kgH}_2\text{O}}{1} = 0.048\text{kg}$$

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

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 سازندهی 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:

$$\text{آب } 100 - 98 = 2 \text{ g}$$

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

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

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

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

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

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

تمرین: سولفوریک اسید تجارتي ($\frac{W}{W}$) ۹۸٪ موجود است. وزن حجمی این اسید

۱/۸۴ g/mL با ناخالصی آب است. غلظت g/L، مولاریته، مولالیت 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	%	قسمت درصد ($\frac{V}{V}$, $\frac{V}{W}$, $\frac{W}{V}$, $\frac{W}{W}$)	عمومی
گرم در لیتر محلول	g/L	تعداد گرم‌های جسم حل شده در یک لیتر محلول	شیمیایی
مولاریته	M	تعداد مولهای جسم حل شده در یک لیتر محلول	شیمیایی
نرمالیه	N	تعداد اکی والان گرم‌های جسم حل شده در یک لیتر محلول	شیمیایی
مولالیه	m	تعداد مولهای جسم حل شده در یک کیلوگرم حلال	فیزیکی و شیمیایی
کسر مولی	X	نسبت تعداد مولهای یک جزء به تعداد کل مولها در محلول	فیزیکی و شیمیایی
قسمت در میلیون ^۱	ppm	اجزای جسم حل شده در یک میلیون قسمت از محلول	شیمیایی
قسمت در بلیون ^۲	ppb	اجزای جسم حل شده در یک بلیون قسمت از محلول	شیمیایی

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 بنفش 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»^۲ محلولها محسوب می‌شود. خواص کولیگاتیو محلولهای رقیق به نوع و ماهیت ماده‌ی حل شده بستگی ندارد و

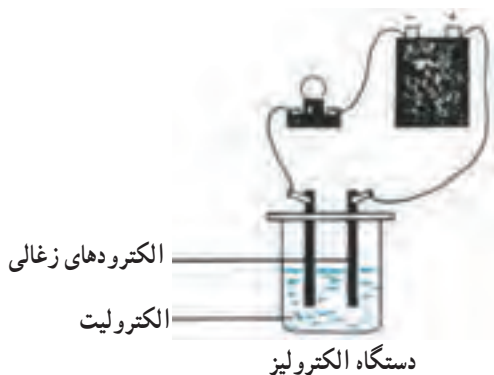
۱- یک میکروگرم جسم حل شده در یک میلی لیتر و یا یک میلی گرم جسم حل شده در یک لیتر محلول را ppm گویند.

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

(خواص جمعی یا خواص غلظتی) Colligative Properties - ۳

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 غیرالکترولیت: 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

هریک از محلولها را با مولارینه ی 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 الکتریسته را از خود عبور می‌دهد و لامپ را روشن می‌کند الکترولیت نامیده می‌شود و محلولی که الکتریسته را از خود به خوبی عبور دهد و روشنایی لامپ زیاد باشد، یک الکترولیت قوی است.

محلولی که کمی جریان الکتریسته را عبور دهد و روشنایی کمی در لامپ پدید آورد، الکترولیت ضعیف محسوب می‌شود. و سرانجام محلولی که رسانای جریان برق نیست، غیر الکترولیت 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 الکتریسته 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 الکتریسته 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
۱ رسانایی جریان برق	رسانا	نارسانا
۲ اثر بر معرفهای رنگی	تورنسل را قرمز می‌کند.	بر تورنسل اثری ندارد.
۳ اثر بر کلسیم کربنات	گاز کربن دی‌اکسید تولید می‌کند.	اثری ندارد.
۴ اثر بر فلز منیزیم	گاز هیدروژن تولید می‌کند.	اثری ندارد.
۵ تغییرات گرمایی	ضمن حل شدن گرما 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.

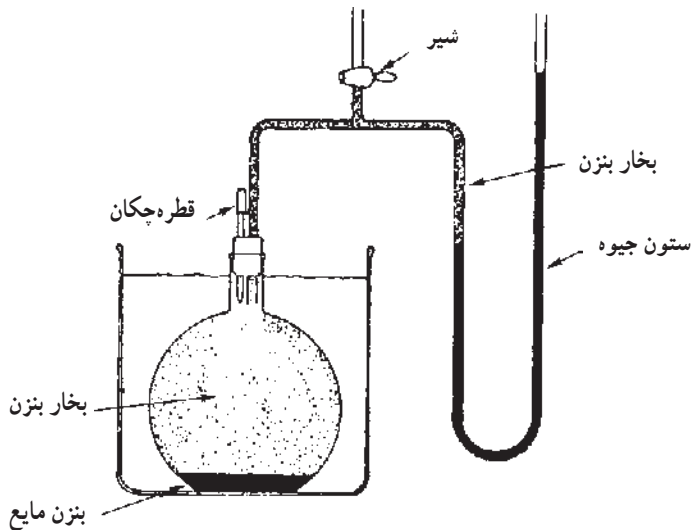
تولوئن نوعی ترکیب آلی می‌باشد که در درس شیمی آلی با آن آشنا خواهید شد. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ Toluen, ^۱

۲-۶- فشار بخار

آموخته‌اید 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 ۲-۵ 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 92 mm می‌شود. این اختلاف ارتفاع فشار بخار بنزن در $25^\circ C$ را می‌رساند.



شکل ۲-۵ اندازه‌گیری فشار بخار یک مایع. تفاوت دو ارتفاع جیوه در دو شاخه در حالت تعادل، مستقیماً فشار بخار را بر حسب 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 24 mmHg 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 فرآتر از آب می‌باشد و فشار بخار آن بیشتر از آب است.

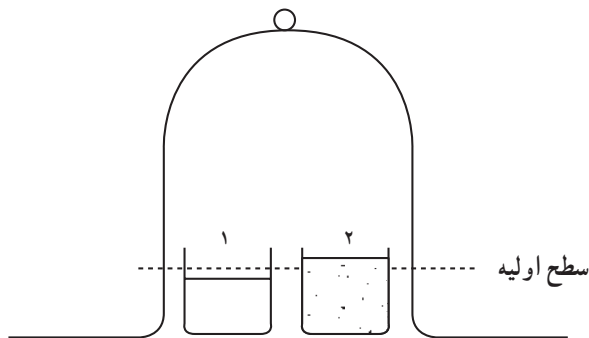
تمرین: با ذکر دلیل ثابت کنید که بنزن فرآتر از آب است.

فشار بخار حلال و کاهش فشار بخار در محلولها: در مباحث قبلی پدیده‌ی تبخیر مایعات

تفسیر شد و پی بردیم که مایعات در هر دمایی تبخیر می‌شوند، زیرا در هر دمایی بر اثر 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 C ۲۵ برابر ۲۴mmHg است.

آزمایش نشان می‌دهد که فشار بخار محلول وقتی که جسم حل شده در آن غیرفرآر 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 C ۲۵، از مقدار ۲۴mmHg 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- مقایسه‌ی 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 اتمسفر که برابر 760 mmHg می‌باشد،

در دمای 100°C می‌جوشد. یعنی دمای جوش^۱ آن 100°C است، که این دما، دمای جوش نرمال آن است. یعنی وقتی فشار بخار آب برابر 760 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 760 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 اتمسفر در 100°C نمی‌جوشد، و برای اینکه به جوش آید باید دمای آن را بالاتر ببریم. برای مثال، آزمایش نشان می‌دهد که دمای محلول یک مولال شکر در آب را باید تا دمای $100/52^\circ\text{C}$ بالا ببریم تا بجوشد. نتیجه‌ی کلی این است که:

دمای جوش محلول هر ماده‌ی غیرفرّار در آب، بالاتر از دمای جوش آب خالص

است.

باید توجه کرد که محلول باید از یک ماده‌ی حل شده‌ی غیر فرّار و غیر الکترولیت تشکیل شده باشد تا دمای جوش محلول یک مولال آن $100/52^\circ\text{C}$ 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 فرّار باشد). حال اگر به مطالعه‌ی کاهش دمای انجماد محلولها بپردازیم، بازهم 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.

رائول، 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

دمای شروع به انجماد محلول یک مولال شکر در آب به اندازه $C \ 1/86$ پایین‌تر از دمای انجماد حلال خالص، است و به همین ترتیب، دمای شروع به انجماد محلول یک مولال اتانول در آب به اندازه $C \ 1/86$ پایین‌تر از دمای انجماد حلال خالص یعنی آب است.

کاهش دمای انجماد در محلول رقیق، مانند کاهش فشار بخار و افزایش دمای 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 دمای انجماد در این گونه محلولها بیشتر از محلولهای غیر الکترولیت هم غلظت با آنهاست. سوانت آرنیوس^۱ دانشمندی که در سال ۱۷۶۸ یک دانش آموز دبیرستانی 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 دمای 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 $10^{23} \times 6/02$ است.)

۳- محلولها از نظر بار الکتریکی خنثی هستند.

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

۲-۴ معلوم می‌شود که ترکیباتی که در آب حل می‌شوند به سه دسته تقسیم می‌شوند. گروه اول، محلولهایی که دمای انجماد محلول یک مولال آنها در حدود $C \ 1/86$ – پایین‌تر از دمای انجماد آب

^۱ – Svante Arrhenius

خالص است و نارسانا هستند.

گروه دوم، محلولهای یک مولالی که کاهش دمای انجماد آنها تقریباً مضربی از $C \ ۱/۸۶$ است (مثلاً $۲ \times ۱/۸۶$ و $۳ \times ۱/۸۶$)، به جز محلول یک مولال منیزیم سولفات^۱. این گروه از مواد رسانای خوبی هستند.

جدول ۴-۲- بعضی اطلاعات لازم در خصوص برخی محلولها

مقدار ماده‌ی حل شده در ۱۰۰۰ گرم آب	نام و فرمول ماده‌ی حل شده	نقطه‌ی انجماد تقریبی محلول C	رسانایی الکتریکی
۳۴۲ گرم = ۱ مول	شکر $C_{12}H_{22}O_{11}$	-۱/۸۶	نارسانا
۱۸۰ گرم = ۱ مول	گلوکز $C_6H_{12}O_6$	-۱/۸۶	نارسانا
۴۶ گرم = ۱ مول	الکل معمولی C_2H_5OH	-۱/۸۶	نارسانا
۶۲ گرم = ۱ مول	ضد یخ $C_2H_4(OH)_2$	-۱/۸۶	نارسانا
۹۲ گرم = ۱ مول	گلیسرین $C_3H_5(OH)_3$	-۱/۸۶	نارسانا
۵۸/۵ گرم = ۱ مول	سدیم کلرید $NaCl$	-۳/۶	رسانای خوب
۱۱۱ گرم = ۱ مول	کلسیم کلرید $CaCl_2$	-۴/۸	رسانای خوب
۴۰ گرم = ۱ مول	سدیم نیدروکسید $NaOH$	-۳/۵	رسانای خوب
۱۲۰ گرم = ۱ مول	منیزیم سولفات $MgSO_4$	-۲/۵	رسانای خوب
۳۶/۵ گرم = ۱ مول	هیدروکلریک اسید HCl	-۳/۵	رسانای خوب
۱۷ گرم = ۱ مول	آمونیاک NH_3	-۲	رسانای ضعیف
۶۰ گرم = ۱ مول	استیک اسید CH_3COOH	-۲	رسانای ضعیف

گروه سوم، محلولهایی که کاهش دمای انجماد محلول یک مولال آنها بین دو مقدار فوق است (حدود $C \ ۲$ و بین $C \ ۱/۸۶$ و $C \ ۳/۶$). 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 یا 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 بلور 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. آرنیوس، فرآیند تفکیک سدیم کلرید به یونهای مثبت سدیم و یونهای منفی کلرید را «یونیزاسیون» نمک طعام نامید.

د — مرحله‌ی چهارم: امتحان فرضیه: آرنیوس 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 C ۲/۵- است که بین C ۲- برای محلول یک مولال استیک اسید و C ۳/۶- برای محلول یک مولال NaCl می‌باشد؟ با توجه به موفقیت فرضیه آرنیوس 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 کوچتری در محلول تفکیک می‌شوند که آنها را یون می‌نامند.

۲- یون مثبت سدیم، Na^+

۱- یون منفی کلرید، Cl^-

۲- یونها 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 خنثی است. این اصل خنثی بودن بار الکتریکی در هر ترکیب است.

۴- برخی از ترکیبات در حلال یونیزه 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.



شکل 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.

هدایت جریان الکتریسته به وسیله ی یونها صورت می گیرد. اسیدها، بازها و نمکها در حکم الکترولیت هستند بنابراین، یک الکترولیت ماده ای است که در محلول یا به حالت مذاب یونهای را آزاد می نماید و همین یونها هستند که هدایت جریان الکتریسته را انجام می دهند.

برای یک حلال مناسب و معین، یک الکترولیت برحسب اینکه هدایت کننده ی ضعیفی و یا هدایت کننده ی خوبی برای الکتریسته باشد، به ترتیب «الکترولیت ضعیف»^۱ و یا «الکترولیت قوی»^۲ نامیده می شود.

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

طبقه بندی دیگری بر اساس ساختار الکترولیت استوار است.

الکترولیتهای یا ترکیبات یونی یا ترکیبات مولکولی قطبی هستند. البته هر ترکیب مولکولی قطبی الکترولیت نیست. مانند CHCl_3 .

بیشتر نمکها جزء الکترولیتهای یونی هستند. مانند NaCl ، Na_2SO_4 . یک الکترولیت مولکولی در حالت خالص از مولکولهای بدون بار تشکیل یافته است. اما وقتی در یک حلال مثل آب حل می شود، یک واکنش شیمیایی بین یونها و حلال صورت می گیرد. مانند حل شدن HCl و CH_3COOH در آب.

بنابراین، استیک اسید طبق معادله ی شیمیایی زیر با آب واکنش می دهد.



که در این صورت یونهای استات و هیدرونیوم (H_3O^+) آزاد می شوند. هیدروکلریک اسید با آب مطابق معادله ی شیمیایی زیر واکنش می دهد:



برای الکترولیت قوی HCl ، تعادل تقریباً به طور کامل به سمت راست جابه جا می شود و برای الکترولیت ضعیف استیک اسید تعادل بیشتر متوجه سمت چپ است (به جز در محلولهای خیلی رقیق). از آنجا که قابلیت رسانایی الکتریکی به وجود یونها در محلول بستگی دارد، پس کم بودن رسانایی الکتریکی محلول استیک اسید به علت کم بودن غلظت یونها، و زیاد بودن رسانایی الکتریکی محلول هیدروکلریک اسید به دلیل زیاد بودن غلظت یونها در محلول است. شکل ۸-۲ این مقایسه را نشان می دهد.

^۱ Weak electrolyte

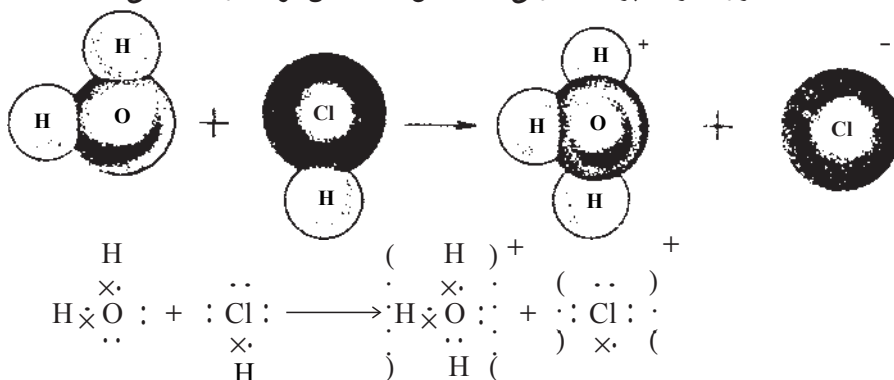
^۲ Strong electrolyte



محلول ۰/۲ مولار هیدروکلریک اسید محلول ۰/۲ مولار استیک اسید محلول ۰/۲ مولار شکر
چراغ پر نور چراغ کم نور چراغ خاموش (غیر الکترولیت)

شکل ۸-۲- مقایسه رسانایی الکتریکی سه نوع محلول را با مولاریته یکسان نشان می‌دهد.

برای توجیه تفکیک یک الکترولیت مولکولی مانند HCl که با آب به عنوان حلال واکنش می‌دهد. باید گفت که هر مولکول این الکترولیت قطبی دارای دو سر مثبت و منفی می‌باشد. 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 می‌شود. یون H^+ به دلیل کوچک بودن و تراکم بار الکتریکی روی آن، نمی‌تواند به تنهایی وجود داشته باشد. در نتیجه جاذبه‌ی شدیدی بر جفت الکترونهای غیریوندی روی اتم اکسیژن مولکول آب وارد کرده و با آن پیوند داده و با یک مولکول H_2O به صورت یون آبپوشیده درمی‌آید. در این صورت، یون H_3O^+ تشکیل شده که یون هیدرونیوم نامیده می‌شود و می‌توان آن را به صورت $(H^+ \text{ و } H_2O)$ نشان داد^۱. یونهای Cl^- نیز به وسیله‌ی مولکولهای آب احاطه شده و به صورت یون آبپوشیده درمی‌آید. شکل ۹-۲ این فرآیند را نشان می‌دهد.



شکل ۹-۲- مکانیسم حل شدن HCl در آب که یونهای کلرید نیز به صورت یون آبپوشیده درمی‌آید.

۱- یون H_3O^+ نیز پس از تشکیل، دوباره آبپوشی می‌شود و گونه $H^+(H_2O)$ را پدید می‌آورد.

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

از دیاد دما، قابلیت هدایت محلول را زیاد می‌کند، زیرا گرانیوی حلال بر اثر افزایش دما کم می‌شود و تحرک یونها بیشتر می‌شود^۲. برای ازدیاد هریک درجه از دما، سرعت حرکت یونها تقریباً ۲٪ افزایش می‌یابد.

درجه‌ی تفکیک یونی^۳: محلول آبی الکترولیت‌های قوی مانند سدیم کلرید، که رسانای خوبی برای جریان الکتریسیته محسوب می‌شوند، تقریباً به طور کامل تفکیک شده و به صورت یونهای آبیوشیده جدا از هم درمی‌آیند. ولی الکترولیت‌های ضعیف که رسانای خوبی برای جریان الکتریسیته نیستند، به طور کامل و صددرصد یونیزه نمی‌شوند.

به عنوان مثال، در محلول ۰/۱M استیک اسید که یک الکترولیت ضعیف است، همانطور که گفته شد، از هر ۱۰۰۰ مولکول آن حدود ۱۴ مولکول یونیزه شده و بقیه یعنی ۹۸۶ 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 ۱/۴٪ مولکولها یونیزه شده و یا تفکیک شده‌اند که مقدار ۱/۴٪ را درجه‌ی تفکیک یونی استیک اسید نامند. درجه‌ی تفکیک یونی از طریق زیر محاسبه می‌شود:

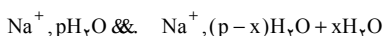
$$\text{درجه‌ی تفکیک یونی (} \alpha \text{)} = \frac{\text{تعداد مولکولهای یونیزه شده}}{\text{تعداد کل مولکولهای اولیه}}$$

$$\alpha = \frac{\text{تعداد مولکولهای یونیزه شده}}{\text{تعداد کل مولکولهای اولیه}} \times 100$$

هر مایعی در برابر جاری شدن از خود مقاومت نشان می‌دهد این ویژگی را «گرانیوی» می‌نامند. مایعی که گرانیوی آن زیاد است (نظیر عسل) کندتر جاری می‌شود در حالی که مایعی با گرانیوی کم (نظیر 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 ازدیاد دما شمار آبیوشی یون آبیوشیده کوچکتر می‌گردد. به عنوان مثال؛ اگر در دمای عادی $\text{Na}^+, \text{pH}_4\text{O}$ داشته باشیم از دمای بالاتر با واکنش زیر مواجه هستیم:



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

۳- Degree of ionic dissociation

مثال: اسید HA، مفروض است که از هر ۲۵۰ مولکول آن، ۵ مولکول در آب یونیزه می‌شود درصد تفکیک یونی آن را در آب حساب کنید.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{HA} & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{H}_3\text{O}^+ & + & \text{A}^- \\ 250 & & & & 5 & & 5 \\ = & . & \frac{5}{250} \times 100 = & \%2 \end{array}$$

هرچه درجه‌ی تفکیک یونی الکترولیتی بیشتر باشد، آن الکترولیت قوی‌تر است، و محلول آن به صورت یک رسانای خوب الکتریسته 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 (CH_3COO^-) 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:

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

که علامت غلظت است و غلظتها برحسب 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 1000 M می‌باشد پس رابطه‌ی بالا به صورت زیر درمی‌آید:

^۱— Ionization Constant

^۲— Ionic equilibrium

$$K_a, H_2O = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

ثابت ثابت

K ثابت

یا

$$K_a' = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

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

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \text{ نوشت.}$$

در دمای $C 25$ ، K_a برای استیک اسید برابر $10^{-5} \times 1/82$ است، که از طریق آزمایش به دست می‌آید.

در حالت کلی بزرگتر بودن مقدار K ، قویتر بودن الکترولیت را می‌رساند و به منزله‌ی زیاده‌تر بودن درجه‌ی تفکیک یونی است. K را ثابت یونیزاسیون نیز گویند. هرچه الکترولیت 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 $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

صورت کسر بزرگتر خواهد بود و در نتیجه K بزرگتر است. پس در حالت کلی، بزرگتر بودن K (به شرط یکسان بودن غلظت)، نشانه‌ی زیاده‌تر بودن درجه‌ی تفکیک یونی و سرانجام به منزله‌ی قوی‌تر بودن الکترولیت است. بزرگ بودن یا کوچک بودن K به ساختار مولکولی الکترولیت بستگی دارد. (نابتهای 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 $K_a = 1/8 \times 10^{-5}$ و برای محلول آمونیاک $K_b = 1/8 \times 10^{-5}$ می باشد. آیا می توان گفت که قدرت اسیدی استیک اسید با قدرت بازی آمونیاک برابر است؟ چرا؟ برای پاسخ خود دلیل بیاورید.

به مثالهای زیر که مربوط به محاسبات ثابتهای تعادل تفکیک یونی می باشد، توجه نمایید.

مثال: در C ۲۵ استیک اسید، $CH_3 - COOH$ ، در محلول $0.100 M$ به اندازه $1/34$ درصد یونیزه می شود. K_a را محاسبه کنید.

حل: در یک لیتر محلول 0.100 مولار استیک اسید 0.100 مول از این اسید وجود دارد. بنابراین، در محلول $0.100 M$ آن، که $1/34$ درصد یونیزه می شود، داریم:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = 0.100 \times 0.0134 = 0.00134 \text{ mol/L}$$

$$[CH_3COOH] = 0.100 - 0.00134 = 0.09866 \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{(0.00134)(0.00134)}{0.09866} = 1.82 \times 10^{-5} \quad \text{آنگاه در C ۲۵}$$

مثال: در C ۲۵ غلظت H^+ را در محلول $0.100 M$ استیک اسید به دست آورید.

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


۱ مول	۰ مول	۰ مول	قبل از تفکیک
(۱-x) مول	x	x	بعد از تفکیک

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{(1-x)} = 1.84 \times 10^{-5}$$

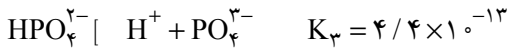
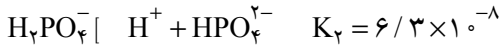
چون استیک اسید، اسیدی ضعیف بوده و غلظت قابل توجه است پس در مخرج کسر از x در مقابل ۱ صرف نظر می کنیم:

$$x = [H^+] = 4.29 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{پس خواهیم داشت:}$$

مثال: H^+ ، $H_2PO_4^-$ ، HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} را در محلول $0.100 M$ فسفریک اسید، H_3PO_4 در C ۲۵ به دست آورید.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} - 1$$

حل:



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

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

$$\frac{x \times x}{100 - x} = 7.1 \times 10^{-3}$$

$$\text{یا } x^2 + 0.0071x - 0.00071 = 0 \text{ و } x = 2.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{و } [H^+] = [H_2PO_4^-] = 2.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

در دومین مرحله‌ی تفکیک داریم:

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

$$\text{و } [HPO_4^{2-}] = \frac{(6.3 \times 10^{-8})(2.4 \times 10^{-2})}{(2.4 \times 10^{-2})} = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

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

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

بنابراین:

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_3[HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = \frac{(4.4 \times 10^{-13})(6.3 \times 10^{-8})}{(2.4 \times 10^{-2})}$$

$$= 1.15 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$$

تمرین

- ۱- یُد (I_2) به مقدار خیلی کم در آب محلول است زیرا :
 الف - نیروی جاذبه‌ی بین مولکولهای I_2 بزرگتر از مولکولهای H_2O است. ☐
 ب - یُد تمایل کمی به یونیزه شدن نشان می‌دهد. ☐
 ج - نیروی جاذبه‌ی بین مولکولهای I_2 و H_2O برای غلبه بر پیوند هیدروژنی در آب خیلی ضعیف هستند. ☐
 د - مولکولهای آب برای حل کردن یُد به قدر کافی قطبی نیستند. ☐
 ۲ - عمل احاطه‌ی یونها به وسیله‌ی مولکولهای آب چه نامیده می‌شود؟
 الف - آبیوشی ☐ ب - انحلال ☐
 ج - حلالیت ☐ د - جاذبه یون - دوقطبی ☐
 ۳ - در دمای $30^\circ C$ ، فشار بخار آب در کدام یک از محلولهای زیر از همه کمتر است؟
 الف - محلول 1° مولال $NaOH$ ☐ ب - محلول 1° مولال آمونیاک ☐
 ج - محلول 1° مولال $CaCl_2$ ☐ د - محلول 1° مولال اتانول ☐
 ۴ - مولالیت‌ی محلول سود 20% (وزنی) چقدر است؟
 الف - $\frac{1}{4}$ ☐ ب - $\frac{1}{6}$ ☐ ج - $\frac{5}{4}$ ☐ د - $\frac{6}{25}$ ☐
 ۵ - برای تهیه‌ی 100° گرم محلول یک مولال سدیم هیدروکسید، چند گرم سود 80% لازم است؟
 الف - 50° ☐ ب - 2° ☐ ج - 4° ☐ د - 52° ☐
 ۶ - در 250 mL محلول 0.4 M ، KOH چند گرم پتاسیم هیدروکسید محلول است؟
 الف - 1° ☐ ب - $5/6$ ☐ ج - $11/2$ ☐ د - $22/4$ ☐
 ۷ - در 500 mL محلول فسفریک اسید، $4/9$ گرم H_3PO_4 ، موجود است. نرمالیت‌ه و مولالیت‌ه‌ی محلول عبارتند از :

- الف - $3^\circ/3^\circ$ و $3^\circ/6^\circ$ ☐ ب - $3^\circ/3^\circ$ و $3^\circ/6^\circ$ ☐
 ج - $3^\circ/3^\circ$ و $1^\circ/3^\circ$ ☐ د - $1^\circ/3^\circ$ و $1^\circ/3^\circ$ ☐
 ۸ - نرمالیت‌ه‌ی محلول سولفوریک اسید $(\frac{W}{W}) 98\%$ با $d = 1.84\text{ g/mL}$ چقدر است؟

- الف - $1/84 \times 98$ ☐ ب - $\frac{10 \times 1/84 \times 98}{98}$ ☐
 ج - $10 \times 1/84 \times 98$ ☐ د - $\frac{10 \times 1/84 \times 98}{49}$ ☐

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

الف - ۰/۶ ☐ ب - ۱/۲ ☐ ج - ۲/۴ ☐ د - ۴/۸ ☐

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

الف - انرژی شبکه ی بلور جامد یونی، پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب و یونها ☐

ب - انرژی شبکه ی بلور جامد یونی، افزایش میزان بی نظمی ☐

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

د - انرژی آبپوشی یونها، افزایش میزان بی نظمی ☐

۱۱- با ۲/۵ گرم سود ۸۰٪، چند میلی لیتر محلول ۰/۲N سدیم هیدروکسید می توان تهیه کرد؟

الف - ۲۵۰ ☐ ب - ۳۱۲ ☐ ج - ۳۹۰ ☐ د - ۴۰۰ ☐

۱۲- واکنش $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ (آبی) & $\text{HCl} \& \text{H}_2\text{O}$ نشانه ای از انجام کدام دو عمل زیر است؟

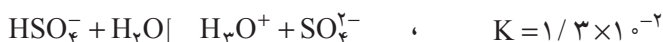
الف - تفکیک یونی HCl و یونیزاسیون کلر ☐

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 داده های زیر می توان نتیجه گرفت که :



الف - HF اسیدی قوی تر است. ☐ ب - HSO_4^- اسیدی قوی تر است. ☐

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

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

KCl , CH_3COONa , NH_4Cl , KNO_3 , Na_2CO_3 , MgSO_4 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$

۱- باید بدانید که MgSO_4 در آب حل می گردد ولی بطور کامل تفکیک نمی گردد.

- 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. مولاریته و نرمالیتی محلول رقیق را به دست آورید.
- ۱۷ - کاهش فشار بخار حلال در محلولهای بسیار رقیق مواد حل شده‌ی غیر فرآر متناسب با چیست (دمای ثابت)؟