را برای افرادی که تمایل دارند کارهای پیشگامان در شیمی را بررسی کنند در اختیار می‌گذارند. برای آموختن کار اولیه در مورد موضوع این فصل، از مرورگر وب خود برای اتصال به http:// chemistry.brookscole.com/skoogfac/. استفاده کنید. از Chapter Resource Menue، Web Work را انتخاب کنید. بخش فصل ۱۰ را پیدا کنید. روی خط پیوند به یکی از وبگاههای فهرست‌شده کلیک کنید. خط پیوند به مقالهٔ معروف سال ۱۹۲۳ توسط دبای و هوکل در مورد تاریخ محلولهای الکترولیت را پیدا و روی آن کلیک کنید. مقاله را بخوانید و نمادگذاری در مقاله را با نمادگذاری در این فصل مقایسه کنید. از چه نمادهایی مؤلفان برای ضرایب فعالیت استفاده کردند؟ چه پدیده‌های مهمی را مؤلفان به نظریهٔ خود ربط دادند؟ توجه کنید که جزئیات ریاضی در ترجمهٔ این مقاله حذف شده است.

۱۰ج سؤالات و مسائل

۱۰-۱ بین موارد زیر تفاوت قائل شوید:

(الف) فعالیت و ضریب فعالیت.

(ب) ثابتهای تعادلی غلظتی و ترمودینامیکی.

۱۰-۲ خواص کلی ضرایب فعالیت را فهرست کنید.

۱۰-۳ با صرفنظر کردن از آثار به‌وجود آمده توسط تغییرات حجم، انتظار دارید قدرت یونی در اثر افزایش NaOH به محلول رقیقی از ترکیب زیر (۱) زیاد شود (۲) کم شود، یا (۳) بدون تغییر باقی بماند:

(الف) منیزیم‌کلرید $Mg(OH)_2(s)$ تشکیل می‌شود؟

(ب) هیدروکلریک‌اسید؟

(ج) استیک‌اسید؟

۱۰-۴ با صرفنظر کردن از آثار به‌وجود آمده توسط تغییرات حجم، انتظار دارید قدرت یونی توسط افزایش آهن (III) کلرید به هر یک از محلولهای زیر (۱) زیاد شود، (۲) کم شود، یا (۳) بدون تغییر باقی بماند:

(الف) HCl؟

(ب) NaOH؟

(ج) $AgNO_3$؟

***۱۰-۵** شرح دهید چرا شیب آغازی برای Ca^{2+} در شکل ۱۰-۳ در مقایسه با شیب برای K^+ تندتر است؟

۱۰-۶ مقدار عددی ضریب فعالیت آمونیاک آبی (NH_3) در قدرت یونی ۰٫۱ چیست؟

۱۰-۷ قدرت یونی محلول را در موارد زیر محاسبه کنید:

*(الف) ۰٫۰۴۰M $FeSO_4$ نسبت به $FeSO_4$.

(ب) ۰٫۲۰M $(NH_4)_2CrO_4$ نسبت به $(NH_4)_2CrO_4$.

*(ج) ۰٫۱۰M $FeCl_3$ و ۰٫۲۰M $FeCl_2$ نسبت به $FeCl_2$.

(د) ۰٫۰۶۰M $La(NO_3)_3$ و ۰٫۰۳۰M $Fe(NO_3)_2$ نسبت به $Fe(NO_3)_2$.

۱۰-۸ با استفاده از معادلهٔ ۱۰ـ۸، ضریب فعالیت را در موارد زیر محاسبه کنید:

*(الف) Fe^{3+} در $\mu = 0.075$.

(ب) Pb^{2+} در $\mu = 0.012$.

*(ج) Ce^{4+} در $\mu = 0.080$.

(د) Sn^{4+} در $\mu 0.060$.

۱۰-۹ ضرایب فعالیت را برای گونه‌های در مسئلهٔ ۱۰ـ۸ به‌وسیلهٔ درونیابی داده‌ها در جدول ۱۰ـ۲ محاسبه کنید.

۱۰-۱۰ K'_{sp} را برای ترکیبات زیر برای محلولی که در آن μ برابر 5.0×10^{-2} است محاسبه کنید:

*(الف) AgSCN.

(ب) PbI_2.

*(ج) $La(IO_3)_3$.

(د) $MgNH_4PO_4$.

***۱۰-۱۱** با استفاده از فعالیتها، انحلالپذیری $Zn(OH)_2$ را در موارد

زیر محاسبه کنید:

(الف) ۰٫۰۱۰۰M KCl.

(ب) ۰٫۰۱۶۷M K_2SO_4.

(ج) محلولی که هنگام مخلوط کردن ۲۰٫۰ ml از ۰٫۲۵۰M KOH با ۸۰٫۰ ml از ۰٫۲۵۰M $ZnCl_2$.

(د) محلولی که از هنگام مخلوط کردن ۲۰٫۰ mL از ۰٫۱۰۰M KOH با ۸۰٫۰ ml از ۰٫۲۵۰M $ZnCl_2$ حاصل می‌شود.

*۱۰-۱۲ انحلالپذیری ترکیبات زیر را در محلول ۰٫۰۳۳۳M از $Mg(ClO_4)_2$ با استفاده از (۱) فعالیتها و (۲) غلظتهای مولار محاسبه کنید:

(الف) AgSCN.

(ب) PbI_2.

(ج) $BaSO_4$.

(د) $Cd_2Fe(CN)_6$.

$Cd_2Fe(CN)_6(s) \rightleftharpoons 2Cd^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$ $K_{sp} = 3{,}2 \times 10^{-17}$

*۱۰-۱۳ انحلالپذیری ترکیبات زیر را در محلول ۰٫۰۱۶۷M از $Ba(NO_3)_2$ با استفاده از (۱) فعالیتها در (۲) غلظتهای مولار محاسبه کنید:

(الف) $AgIO_3$.

(ب) $Mg(OH)_2$.

(ج) $BaSO_4$.

(د) $La(IO_3)_3$.

*۱۰-۱۴ درصد خطای نسبی در انحلالپذیری را با استفاده از غلظتها به‌جای فعالیتها برای ترکیبات زیر در ۰٫۰۵۰۰M از KNO_3 با به‌کارگیری حاصلضرب انحلالپذیری ترمودینامیکی فهرست شده در پیوست ۲ محاسبه کنید:

*(الف) CuCl ($\alpha_{Cu^+} = 0{,}3$ nm)

(ب) $Fe(OH)_2$.

*(ج) $Fe(OH)_2$.

(د) $La(IO_3)_3$.

*(ه) Ag_3AsO_4 ($\alpha_{AsO_4} = 0{,}4$ nm).

۱۰-۱۵ درصد خطای نسبی در غلظت یون هیدرونیوم را با استفاده از غلظتها به‌جای فعالیتها در محاسبهٔ pH محلول گونه‌های زیر با به‌کارگیری ثابتهای ترمودینامیکی مشاهده‌شده در پیوست ۳ به‌دست آورید:

*(الف) ۰٫۱۰۰M HOAc و ۰٫۲۰۰M NaOAc.

(ب) ۰٫۰۵۰۰M NH_3 و ۰٫۲۰۰M NH_4Cl.

(ج) ۰٫۰۱۰۰M $ClCH_2COOH$ و ۰٫۰۶۰۰M $ClCH_2COONa$.

۱۰-۱۶ (الف) محاسبات مسئلهٔ ۱۰-۱۵ را با استفاده از یک کاربرگ تکرار کنید. غلظت $Ba(NO_3)_2$ را از ۱M ۰٫۰۰۰۱ به ۱M به طریقی مشابهٔ با غلظت به‌کارگرفته‌شده در تمرین کاربرگ تغییر دهید.

(ب) pS را در برابر pc رسم کنید که در آن pc لگاریتم منفی غلظت $Ba(NO_3)_2$ است.

۱۰-۱۷ کاربرگی برای محاسبهٔ ضرایب فعالیت در قالبی مشابهٔ با جدول ۱۰-۲ طراحی و رسم کنید. مقادیر α_X در سلولهای A۳، A۴، A۵ و الی آخر، و قدرتهای یونی را در سلولهای B۳، B۴، B۵ و الی آخر وارد کنید. همان مجموعه از مقادیر را برای قدرت یونی فهرست‌شده در جدول ۱۰-۲ در سلولهای C۲ : G۲ وارد کنید. فرمولها برای ضرایب فعالیت را در سلولهای C۳ : G۳ وارد کنید. مطمئن شوید که مراجع سلولهای مطلق را برای قدرت یونی در فرمولهای خود برای ضرایب فعالیت به‌کار برید. در نهایت، فرمولها برای ضرایب فعالیت را در ردیف زیر ردیف C به‌وسیلهٔ برجسته‌سازی C۳ : G۳ و کشاندن دستهٔ پرکننده به‌طرف پایین نسخه‌برداری کنید. ضرایب فعالیتی را که محاسبه می‌کنید با ضرایب فعالیت در جدول ۱۰-۲ مقایسه کنید. آیا تفاوتی مشاهده می‌کنید؟ در صورتی که چنین است، علت این تفاوتها را شرح دهید.

۱۰-۱۸ **مسئلهٔ چالشی.** در مثال ۱۰-۵، از شرکت نیترواسید در قدرت یونی صرفنظر کردیم. همچنین حل ساده‌شده برای غلظت یونی هیدرونیوم را به‌کار بردیم،

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

(الف) یک حل تکراری برای مسئله‌ای که در آن در واقع قدرت یونی را محاسبه می‌کنید، ابتدا بدون درنظر گرفتن تفکیک اسید انجام دهید. سپس ضرایب فعالیت مربوطه به یونها را با استفاده از معادلهٔ دبای-هوکل به‌دست آورید، یک K_a جدید محاسبه کنید و مقداری جدید برای $[H_3O^+]$ به‌دست آورید. فرایند را تکرار کنید،

ولی غلظت $[H_3O^+]$ و $[NO_2^-]$ را همراه با ۰٫۵M NaCl ۰٫۰ برای محاسبهٔ یک قدرت یونی جدید به‌کار برید؛ یک بار دیگر مجدداً ضرایب فعالیت، K_a و مقدار جدیدی برای $[H_3O^+]$ به‌دست آورید. تکرار کنید تا اینکه دو مقدار متوالی از $[H_3O^+]$ که در محدودهٔ ۰٫۱٪ برابرند به‌دست آورید. چند محاسبهٔ تکراری لازم داشتید؟ خطای نسبی بین مقادیر نهایی شما و مقادیر به‌دست آمده در مثال ۱۰ـ۵ بدون تصحیح فعالیت چیست؟ خطای نسبی بین اولین مقدار و آخرین مقدار که محاسبه کردید چیست؟ ممکن است مایل باشید از یک کاربرگ برای کمک به خود در این محاسبات استفاده کنید.

(ب) حال همان محاسبات را انجام دهید، به‌استثنای اینکه در این زمان غلظت یون هیدرونیوم را با استفاده از معادلهٔ درجهٔ دوم یا روش تقریبهای متوالی هر زمان که یک قدرت یونی جدیدی محاسبه می‌کنید، به‌دست آورید. چه مقدار بهبود در نتایج به‌دست آمده در (الف) مشاهده می‌کنید؟

(ج) چه زمانی تصحیحات مشابهٔ آنچه که شما در (الف) انجام دادید مورد نیازند؟ در تصمیم‌گیری اینکه آیا به چنین تصحیحاتی لازم است چه متغیری را باید در نظر گرفت؟

(د) چه زمان به تصحیحات مانند تصحیحات در (ب) نیاز است؟ از چه معیارهایی برای تصمیم‌گیری این امر که آیا چنین تصحیحاتی باید انجام شوند استفاده خواهید کرد؟

(ه) فرض کنید که کوشش می‌کنید غلظتهای یونی را در یک ماتریس پیچیده مانند سرم خون یا اوره تعیین کنید. آیا می‌توان تصحیحات فعالیت را در چنین سیستمی انجام داد؟ جواب خود را شرح دهید.

InfoTrac College Edition

برای مطالعه بیشتر، به InfoTrac College Edition، کتابخانه پژوهشی روی خط خود در

http://infotrac.theomsonlearning.com

بروید.

مراجع

1. P. Debye and E. Hückel, *Physik. Z*; **1923**, *24*, 185.

2. J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc*; **1937**, *59*, 1675.