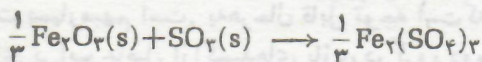
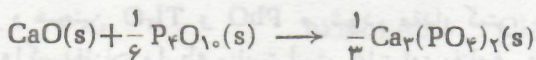
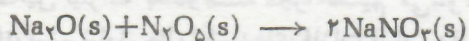


مقیاسی از قدرت اسیدی اکسیدهای دوتایی

درك و. اسمیت

که در آن $h(A, B)$ برای واکنش بین اکسید اسیدی A و اکسید بازی B که منجر به تشکیل نمک می‌شود، برابر $-\Delta H^\circ$ (برحسب kJ mol^{-1} در 25°C) است. برای تطبیق کامل، معادله استوکیومتری برای واکنش باید بهنجار شود. من قراردادی را می‌پذیرم که در آن اکسید بازی، یک مول یون اکسید را به اکسید اسیدی منتقل می‌کند، به طوری که تغییرات آنتالپی مربوطه، برای واکنشهایی نظیر واکنشهای زیر باشد



معادله (۱) را به صورت زیر نیز می‌توان نوشت

$$a(A) - a(B) = h(A, B)^{1/2} \quad (2)$$

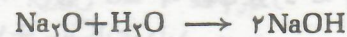
در این صورت مقادیر تجربی $h(A, B)^{1/2}$ برای نمکهایی که یک کاتیون یا آنیون مشترک دارند باید روابط تقریبی را نشان دهند، برای مثال،

$$\begin{aligned} h(\text{CaO}, \text{SO}_3)^{1/2} - h(\text{BaO}, \text{SO}_3)^{1/2} \\ = h(\text{CaO}, \text{CO}_2)^{1/2} - h(\text{BaO}, \text{CO}_2)^{1/2} \end{aligned}$$

داده‌های* نشان داده شده در جدول ۱ برای تشکیل هیدروکسیدها، کربناتها، فسفاتها و سولفاتهای Na, Rb, Ca, Mn حاکی از آن است که چنین روابطی به طور تقریبی صادق اند. از روی داده‌های موجود برای ۲۵۰ نمک اکسوسید که شامل ۷۰ اکسید دوتایی است، تحلیل کوچکترین توانهای دوم برای یافتن بهترین مقادیر ثابتهای a به عمل آمد. برای تثبیت مقادیر مطلق a ، لازم

اکسیدهای دوتایی را معمولاً به اکسیدهای اسیدی، بازی یا آمفوتری طبقه‌بندی می‌کنند. بدیهی است که یک مقیاس عددی از قدرت بازی/قدرت اسیدی مفید خواهد بود و منظور این مقاله این است که نشان داده شود می‌توان چنین مقیاسی را از روی داده‌های گرمایشی برای نمکهای اکسوسید ساخت.

به هر نمک اکسوسید می‌توان به صورت نمکی نگریست که از واکنش بین یک اکسید اسیدی A و یک اکسید بازی B تشکیل شده است، برای مثال:



البته آب را می‌توان به عنوان یک اکسید اسیدی در نظر گرفت که هیدروکسیدهای یونی نظیر NaOH نمکهای آن هستند. انتظار داریم که واکنش بین یک اسید قوی و یک باز قوی بسیار گرماده باشد، در صورتی که واکنش بین یک اسید ضعیف و یک باز ضعیف ممکن است فقط به مقدار کم گرماده باشد. این امرحاکمی از آن است که داده‌های آنتالپی برای چنین واکنشهایی می‌تواند اساس تجربی مقیاسی را فراهم کنند که در آن اکسیدهای اسیدی قوی و اکسیدهای بازی قوی در طرفین و اکسیدهای اسیدی یا بازی ضعیف در میانه آن قرار گیرند. در این حال بی‌درنگ مشابهتی بین این مقیاس و مقیاس گرمایشیمیایی پاولینگ در مورد الکترون‌گاتیوی به ذهن خطور می‌کند. مطابق نظر پاولینگ، انرژی پیوندی اضافی Δ_{AB} (که به رزونانس یونی - کووالانسی نسبت داده می‌شود) با $(x_A - x_B)^2$ متناسب است که x_A و x_B به ترتیب الکترون‌گاتیوی اتمهای A و B هستند. این رابطه یک رابطه تجربی و شهودی است و هیچ پایه نظری محکمی ندارد. با پیگیری این تشابه، می‌توانیم به اکسید دوتایی، یک مقدار ثابت a نسبت دهیم که معیاری از تمایل این اکسید به پذیرش یک یون اکسید (یعنی قدرت اسیدی آن) باشد و عبارت تجربی زیر را بنویسیم

$$[a(A) - a(B)]^2 = h(A, B) \quad (1)$$

* داده‌های ترمودینامیک از مرجع زیر اخذ شده‌اند مگر در مواردی که ذکر شده است:
Wagman, D.D. et al. NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties; J. Phys. Chem. Ref. Data 1982, 11 Supplement No.2.

A					B
SO _۳	P _۴ O _{۱۰}	CO _۲	H _۲ O		
۲۲۰۸	۱۹۰۲	۱۸۰۰	۱۲۰۳		Na _۲ O
۲۵۰۳	۲۱۰۵	۲۰۰۱	۱۴۰۵		Rb _۲ O
۱۸۰۵	۱۵۰۵	۱۳۰۳	۸۰۱		CaO
۱۵۰۰	۱۲۰۵	۱۰۰۷	۴۰۹		MnO

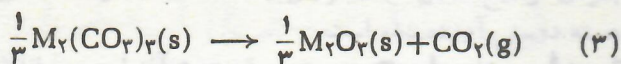
است که آن مقدار را برای يك اكسيد تعيين كنيم. من $a(H_2O)$ را صفر انتخاب کرده‌ام، زیرا آب ضعیفترین اكسيد اسیدی است که معمولاً با آن مواجه می‌شویم. مقادیر نهایی در جدول ۲ جمع‌آوری شده است. توجه کنید که در این تحلیل فقط نمکهای اکسوساید خالص (در مقابل اكسیدهای مختلط) که شامل آنیونهای تک-هسته‌ای هستند، بررسی شده‌اند. بنابراین مقدار $a(SiO_2)$ از داده‌های موجود برای ارتوسیلیکاتها نظیر Mg_2SiO_4 به دست آمده است، در حالی که $a(P_4O_{10})$ متکی بر داده‌های موجود برای ارتوفسفاتها است.

توجه کنید که برای $a(N_2O_5)$ دو مقدار داده شده است. به نظر می‌رسد که اكسیدهای بازی از نظر رفتارشان نسبت به N_2O_5 به منظور تشکیل نیترات به دو دسته مجزا تقسیم می‌شوند. مقدار $a(N_2O_5)$ بیشتر شامل حال اكسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی‌خاکی سنگینتر و همچنین PbO و Tl_2O می‌شود. مقدار کمتر، برای MgO و اكسید فلزات واسطه مناسب‌تر است. علت این رفتار غیرعادی و مشتت بسیار مبهم است. به هر حال قابل توجه است که بعضی از نیتراتهای بی‌آب حاصل از اكسیدهای بازی در گروه دوم به آسانی تهیه نمی‌شوند و آنها را می‌توان در دماهای پایین تصعید کرد تا مولکولهای کوالانسی به دست آید. شاید بهتر باشد که این نیتراتها را به جای نمکهای اکسوساید واقعی، بسپارهای کوالانسی دانست.

در نتایج جدول ۲ نوعی تمایلهای تناوبی کاملاً مشخصی آشکار است. مشاهده می‌کنیم که a تمایل دارد به سمت پایین هر گروه کاهش یابد و به طور کم و بیش پایا در طول تناوب افزایش یابد. مقدار a با افزایش عدد اکسایش نیز زیاد می‌شود. این تمایلات با تعریف a به عنوان معیاری از تمایل اكسید برای پذیرش O^{2-} سازگار است. یافتن همبستگیهای دیگر a با الکترونگاتیوی، شعاع و غیره به خواننده واگذار می‌شود. تمام اكسیدهایی که مقدار a برای آنها کمتر از حدود ۵- است کاملاً بازی هستند. در گستره بین ۵- و ۰ اساساً، اكسیدهای آمفوتری و همچنین چند اكسید کاملاً بازی را می‌یابیم. تمام اكسیدهای کاملاً اسیدی مقادیر مثبت دارند.

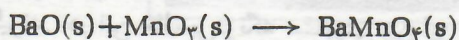
نتایج موجود در جدول ۲ در مباحث گرمایشیمیایی کاربردهای مفیدی دارند. از معادله ۱ می‌توانیم مقادیر $h(A, B)$ را برای نمکهای اکسوسایدی که تهیه نشده‌اند یا داده‌های گرمایشیمیایی در مورد آنها در دسترس نیست، تخمین بزنیم. بنابراین آنتالپی

تشکیل چنین نمکهایی را می‌توان تخمین زد. برای مثال پایداری نسبی آهن (III) کربنات و لانتان (III) کربنات را با توجه به تجزیه زیر بررسی می‌کنیم:



ΔH° این واکنش برای $M=Fe$ با استفاده از معادله ۱ و مقادیر $a(Fe_2O_3)$ و $a(CO_2)$ در جدول ۲ حدود $+50 \text{ kJ mol}^{-1}$ برآورد می‌شود. از روی آنتروپیهی استاندارد فهرست شده $Fe_2(CO_3)_2$ و CO_2 و آنتروپی استاندارد برآورد شده $Fe_2(CO_3)_2$ با استفاده از روش لاتیمر^۱، $T\Delta S^\circ$ در 25°C برابر $+54 \text{ kJ mol}^{-1}$ برآورد می‌شود، به طوری که ΔG° باید نزدیک به صفر باشد. در مورد $M=La$ ، هنگامی که مقادیر a موجود در جدول ۲ در معادله ۱ قرار گیرند، ΔH° برای تجزیه (معادله ۳) حدود $+130 \text{ kJ mol}^{-1}$ به دست می‌آید، در حالی که $T\Delta S^\circ$ در 25°C حدود $+55 \text{ kJ mol}^{-1}$ است که برای ΔG° مقدار تخمینی $+75 \text{ kJ mol}^{-1}$ را به دست می‌دهد. این تخمینها با واقعیتها تجربی سازگار هستند. آهن (III) کربنات تهیه نشده است، اما لانتان (III) کربنات کاملاً پایدار است. آنتالپی تشکیل $La_2(CO_3)_2$ در جداول NBS فهرست نشده است، اما ΔG_f° آن $-3142 \text{ kJ mol}^{-1}$ است. از این مقدار و مقادیر ΔG_f° فهرست شده برای La_2CO_3 و CO_2 جدول بندی شده‌اند، برای تجزیه $La_2(CO_3)_2$ مطابق معادله ۳ می‌توان یک مقدار تجربی یعنی $+84 \text{ kJ mol}^{-1}$ برای ΔG° به دست آورد که با مقدار تخمینی $+75 \text{ kJ mol}^{-1}$ سازگاری دارد.

همچنانکه می‌توانیم آنتالپی تشکیل نمکها را تخمین بزنیم، ΔH_f° اكسیدهای ناپایدار را نیز می‌توانیم برآورد کنیم. برای مثال، یون منگنات (VI)، MnO_4^{2-} ، را می‌توان در محلولهای قلیایی به دست آورد. و از آن $BaMnO_4$ کم محلول را رسوب داد. انرژی آزاد استاندارد تشکیل آن ΔG_f° در جداول NBS، $-1119 \text{ kJ mol}^{-1}$ فهرست شده است. ΔH_f° برای $BaMnO_4$ از روی آنتروپی استاندارد تخمینی نمک (با استفاده مجدد از روش لاتیمر) و با استفاده از آنتروپیهی استاندارد $Mn(s)$ ، $Ba(s)$ و $O_2(g)$ ، $-1220 \text{ kJ mol}^{-1}$ برآورد می‌شود. با فرض اینکه $a(MnO_2)$ تقریباً با $a(CrO_2)$ یکسان است، ΔH° برای واکنش



باید حدود -300 kJ mol^{-1} باشد. با استفاده از مقدار تجربی آنتالپی تشکیل $BaO(s)$ (-554 kJ mol^{-1}) آنتالپی محاسبه شده برای تشکیل MnO_2 در حدود -370 kJ mol^{-1} است. از روی مقادیر معلوم ΔH_f° برای MnO_2 و Mn_2O_3 (به ترتیب -520 و -728 kJ mol^{-1}) نشان دادن این امر آسان است

1. Latimer

* آنتالپی تشکیل Mn_2O_3 (که در جداول NBS داده نشده است) از مرجع زیر اخذ شده است:

Ball, M.C.; Norbury, A.H. *Physical Data for Inorganic Chemists*; Longman; London, 1974; p 64.

جدول ۲. مقادیر a برای اکسیدهای دوتایی نسبت به H_2O همراه با انحرافات استاندارد که در داخل پرانتز آمده است. *

a	اکسید	a	اکسید	a	اکسید	a	اکسید
-۴۱	La_2O_3	۰۹(۰۲)	SiO_2	۰۷	TiO_2	۰(۰۷)	H_2O
-۵۸	Ce_2O_3	۲۲	SnO_2	۰۱	ZrO_2		
-۲۷	CeO_2	-۴۵(۰۷)	PbO	۳۰	V_2O_5	-۹۲(۰۵)	Li_2O
-۵۸	Pr_2O_3			۶۶(۰۸)	CrO_2	-۱۲۵(۰۴)	Na_2O
-۵۷	Nd_2O_3	۶۶(۰۳)	N_2O_2	۵۲(۰۲)	MoO_3	-۱۴۶(۰۵)	K_2O
-۵۱	Sm_2O_3	۹۳(۰۳)	N_2O_5	۴۷(۰۲)	WO_3	-۱۵۰(۰۶)	Rb_2O
-۵۱	Eu_2O_3	۷۶(۰۵)		-۴۸(۰۴)	MnO	-۱۵۲(۰۷)	Cs_2O
-۵۰	Gd_2O_3	۷۵(۰۶)	P_4O_{10}	۹۶	Mn_2O_7		
-۴۳	Tb_2O_3	۵۴(۰۶)	As_2O_5	۹۶	Tc_2O_7	-۲۲	BeO
-۴۷	Dy_2O_3	•	Sb_2O_3	۹۰(۱۰)	Re_2O_7	-۴۵(۱۰)	MgO
-۴۵	Ho_2O_3	-۳۷	Bi_2O_3	-۳۴	FeO	-۷۵(۰۴)	CaO
-۴۳	Er_2O_3			-۱۷	Fe_2O_3	-۹۴(۰۴)	SrO
-۴۲	Tm_2O_3	۷۱(۰۶)	SO_2	-۳۸	CoO	-۱۰۸(۰۳)	BaO
-۴۵	Yb_2O_3	۱۰۵(۰۳)	SO_3	-۲۴(۰۵)	NiO	-۱۱۵	RaO
-۳۳	Lu_2O_3	۵۲(۰۵)	SeO_2	-۱۰	Cu_2O		
		۹۸(۰۲)	SeO_3	-۲۵	CuO	۱۵	B_2O_3
-۳۸	ThO_2	۳۸	TeO_2	-۵۰(۰۶)	Ag_2O	-۲۰	Al_2O_3
				-۳۲(۰۳)	ZnO	-۱۶	Ca_2O_3
		۱۱۵(۱۰)	Cl_2O_7	-۴۴(۰۲)	CdO	-۲۴	In_2O_3
		۷۱(۰۲)	I_2O_5	-۳۵	HgO	-۶۸(۰۵)	Tl_2O
				-۶۵	Y_2O_3	۵۵(۰۴)	CO_2

* تنها در مواردی که داده‌ها حداقل برای ۵ نمک در دسترس است، داده شده‌اند. مقادیر باحروف سیاه تنها بر اساس داده‌های موجود برای یک نمک هستند.

آنتالپی استاندارد تشکیل $NH_3(g)$ و $H_2O(l)$ به آسانی می‌توان نشان داد که $(NH_4)_2O$ ناپایدار است. ترکیب بلوری $2NH_3 \cdot H_2O$ مشخص شده است، اما این ترکیب یک اکسید یونی نیست و بهتر است به آن به صورت یک ترکیب آب پوشیده آمونیاک نگریست که در آن مولکولها به وسیله پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر متصل شده‌اند.

ترجمه سودابه دلیل

که MnO_3 در برابر تجزیه به MnO_2 و O_2 ، و همچنین در برابر تسهیم نامتناسب به MnO_2 و Mn_2O_7 ناپایدار است. با استدلالی مشابه، می‌توان آنتالپی تشکیل را برای Cl_2O_5 ، Br_2O_5 ، I_2O_7 و غیره برآورد کرد.

در پایان، ΔH_f° را برای اکسید بازی مجهول $(NH_4)_2O$ بررسی می‌کنیم. تحلیل داده‌های آنتالپی برای نمکهای آمونیوم همراه با مقادیر a برای اکسیدهای اسیدی که در جدول ۲ فهرست شده‌اند، مقدار a را برای $(NH_4)_2O$ برابر ۱۲۰- (انحراف استاندارد ۴۰) به دست می‌دهد. این مقدار آمونیوم اکسید را در کنار سدیم اکسید به عنوان یک باز قوی جای می‌دهد. همچنین آنتالپی تشکیل $(NH_4)_2O$ را برابر -240 kJ mol^{-1} (انحراف استاندارد -15 kJ mol^{-1}) به دست می‌آوریم. با استفاده از

• An Acidity Scale for Binary Oxides
Derek W. Smith
Chemical Education, June 1987

