



○ اثرهای باران اسیدی روی بناهای سنگی تاریخی

یکی از اولین واکنشهایی که در پایه‌ای‌ترین دروس شیمی وجود دارد واکنش خنثی شدن می‌باشد که در آن جهت واکنش به قدرتهای نسبی مواد شرکت کننده در واکنش بستگی دارد، این واکنشها از يك «امید قوی» به يك «اسید ضعیف» منتهی می‌شوند:



مع هذا افراد معدودی می‌توانند با مشاهده آنچه در خلال زندگی روزمره آنها اتفاق می‌افتد این نوع واکنش را تشخیص دهند. یکی از مثالهای ناخوشایند، واکنش ایجاد شده از اثر «باران اسیدی» بر روی بناهای مرمرین تاریخی است.

«باران اسیدی» چیست؟

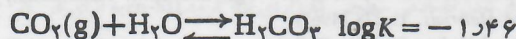
باران به‌طور طبیعی به مقدار جزئی دارای خاصیت اسیدی می‌باشد و دلیل آن وجود CO_2 در هواست که در آب حل شده و تشکیل کربنیک اسید می‌دهد. این واکنش را می‌توان به شکل ساده زیر نوشت:



باران «طبیعی» pH حدود ۵٫۶ دارد.*

در مناطق شهری یا خیلی صنعتی، سایر گازهای با خاصیت اسیدی از احتراق سوختها تولید می‌شوند. معمولترین آنها اکسیدهای گوگرد و نیتروژن می‌باشند. در مورد گوگرد، SO_2 بیشتر از همه

* pH باران طبیعی را می‌توان از واکنشهای تبادلی زیر و با آگاهی از اینکه فشار اتمسفری CO_2 ۰٫۰۰۰۳۳، اتمسفر است به دست آورد



از معادله اول غلظت کربنیک اسید حل شده محاسبه می‌شود،

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K \times 0.00033 = 1.0 \times 10^{-5} \text{M}$$

با دانستن این غلظت، pH را می‌توان از معادله دوم حساب کرد،

$$[\text{H}^+]^2 = K_1 \times 1.0 \times 10^{-5} = 4.5 \times 10^{-12}$$

$$\text{pH} = 5.6$$

ایجاد می‌شود. تحت تأثیر پرتو فرابنفش و اثر کاتالیزوری ذرات گردوغبار، سطح ساختمانها، و عوامل دیگر، SO_2 می‌تواند به وسیله اکسیژن یا اوزون موجود در هوا اکسید شده و به SO_3 تبدیل گردد. سپس SO_3 در آب حل شده و تشکیل سولفوریک اسید می‌دهد.

واکنش مزبور را می‌توان به شکل زیر نوشت:



pH این باران به غلظت SO_2 بستگی دارد، جایی که این غلظت بیشتر باشد: همچون مناطق شهری، مکانهای پرترافیک و مناطق صنعتی، باران دارای pH پایینتری خواهد بود. همچنان که باران می‌بارد pH آن با گذشت زمان تغییر می‌کند. در شروع بارش باران، غلظت SO_2 در هوا زیاد بوده، و در نتیجه باران pH کمتری خواهد داشت. مقادیر pH در حد ۳ یا پایینتر از آن در واقع اندازه گیری شده است. این رقم نشانگر يك افزایش چند هزار برابر غلظت H^+ نسبت به باران معمولی است! برای اکسیدهای نیتروژن نیز می‌توان واکنشهای مشابهی نوشت، ولی مبحث فعلی به اکسیدهای گوگرد اشاره شده در بالا محدود می‌شود.

واژه «باران اسیدی» به عنوان نتیجه کاهش pH به آن اطلاق شده است که در بالا توضیح آن داده شد. هرچند که این مسئله زیاد ساده نبوده، و واژه برتری که بیشتر رایج است «ته نشینی امید» می‌باشد. این واژه جامع تر بوده و نه تنها شامل «ته نشینی مرطوب» یعنی ته نشین شدن مواد آلوده کننده در حضور آب، همچون وقتی که باران یا برف می‌بارد، می‌شود، بلکه «ته نشینی خشک» یعنی ته نشین شدن آلوده کننده های گازی یا جامد همچون آئروسولها و ذرات گردوغبار در غیاب آب را نیز در بر می‌گیرد.

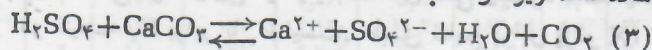
در ساخت بناهای تاریخی از چه نوع سنگهایی استفاده می‌شود؟

سنگی که معمولاً در ارتباط با بناهای تاریخی است، مرمر یعنی سنگ آهکی است که از بلورهای درشت کلسیت تشکیل شده است. کلسیت يك شكل کانی از CaCO_3 بوده که از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است. مرمر يك سنگ دگرگونی است، سنگ دگرگونی سنگی است که در دماهای بالا و تحت فشار زیاد عمل تبلور مجدد روی آن

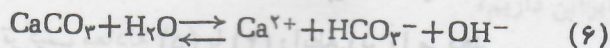
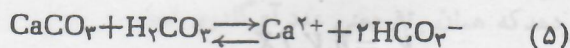
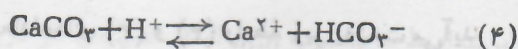
انجام گرفته است. قبل از این فرایند، سنگ مذکور شکل يك سنگ رسوبی به نام سنگ آهك را داشته است. سنگ آهك از بلورهای بسیار ریز کلسیت که معمولاً در داخل آب با هم «رسوب» کرده اند تشکیل شده است. مرمر و سنگ آهك از لحاظ شیمیایی یکسان بوده ولی از لحاظ ساختاری در اندازه بلور و میزان تخلخل با یکدیگر متفاوت هستند، سنگ آهك از بلورهای ریزتر تشکیل شده و به همین جهت متخلخلتر از مرمر می باشد. این تفاوت در شکل ظاهری و «کاربرد» سنگ تأثیر می گذارد. زیرا مرمر در مقایسه با سنگ آهك به مراتب دارای قابلیت صیقل کاری بسیار بالایی بوده و از این جهت برای استفاده در بناهای تاریخی ترجیح داده می شود. با وجود این، سنگ آهك به طور وسیع در ساختمانها مورد استفاده قرار می گیرد. ماسه سنگ نیز که در بناهای تاریخی به کار می رود يك سنگ رسوبی به دست آمده از ماسه است و برای هدفهای بحث حاضر به مفهوم کوارتز محدود می شود. کوارتز يك شكل كانی SiO_2 است که از لحاظ ترمودینامیکی پایداری می باشد. دانه های ماسه می توانند هم به وسیله کوارتز بیشتر و هم به وسیله ماده آهکی به یکدیگر بچسبند. در حالت دوم، سنگ را ماسه سنگ آهکی می نامند. گرانیات (یا سنگ خارا) سومین نوع از سنگهایی است که در ساخت بناهای تاریخی مورد استفاده قرار می گیرد. این سنگ از سه نوع کانی عمده: کوارتز، میکا و فلدسپات تشکیل یافته است. میکا در واقع يك گروه کانیهای مرکب از سیلیکاتهای آلومینیم، پتاسیم، منیزیم و آهن می باشد. فلدسپاتها، آلومینوسیلیکاتهای کلسیم، سریم یا پتاسیم هستند. گرانیتهای معمولاً دارای دانه های درشتی بوده و کانیهای مختلف را می توان توسط چشم از یکدیگر تشخیص داد: کوارتز شفاف، فلدسپات سفید یا صورتی، و میکا سیاه. میزان تخلخل گرانیات فوق العاده پایین بوده، در نتیجه معمولاً از آن به عنوان يك سد ضد رطوبت در طبقات پایینتر ساختمانها استفاده می شود.

باران اسیدی چگونه بر سنگها اثر می کند؟

مستعدترین بناهای سنگی تاریخی در مقابل اثر باران اسیدی آنهايي هستند که از سنگهای آهکی یعنی مرمر، سنگ آهك و ماسه سنگهای آهکی درست شده اند. ماسه سنگها و گرانیتهای خالص توسط باران اسیدی تحت تأثیر قرار نمی گیرند. واکنش بین يك سنگ آهکی و باران اسیدی را می توان به شکل ساده شده زیر نوشت:



حل شدن کلسیت، واکنشهای تعادلی را بیشتر از آنچه به وسیله معادله ۳ نشان داده شده است در بر می گیرد. ثابت شده است که سه واکنش زیر به طور همزمان اتفاق می افتند (۱):



مکانیسمهای مختلفی که حل شدن کلسیت را کنترل می کند به چند چیز از جمله pH، هیدرودینامیک جریان و غیره بستگی دارد. در زیر

pH ~ ۴، حل شدن به وسیله مکانیسم انتقال کنترل می شود و سرعت آن با فعالیت (اکتیویته) H^+ در محلول متناسب است. حل شدن عمدتاً به مکانیسم وابسته به pH نشان داده شده در معادله ۴ بستگی دارد. بالاتر بودن غلظت اسید (در واقع اکتیویته) افزایش سرعت حل شدن را به دنبال دارد.

بین pH ~ ۴ و ۶ سرعت حل شدن کمتر از مقدار مورد انتظار برای مکانیسم کنترل شده به وسیله انتقال است، و واکنش ظاهراً به وسیله سینتیک سطح کنترل می شود. شرایط جریان هیدرودینامیکی، فشار CO_2 و واکنشهای همگن این ترکیب در توده سیال یا در لایه مرزی (معادله ۱) نقشهای مهمی ایفا می کنند.

با افزایش pH به بالاتر از ۶، واکنش، مکانیسم مستقل از pH را در پیش گرفته و سرعت به وسیله سطح کنترل می گردد.

برای بحث حاضر، محدوده جالب توجه حد متوسطی تقریباً بین pH ۴ و ۶ می باشد. به طوری که قبلاً ذکر شد، مکانیسمهای متعددی بر روی سرعت حل شدن کلسیت اثر گذاشته و مکانیسم غالب به شرایط ویژه در يك مكان معلوم بستگی دارد. از آنجا که شرایط می تواند به طور مؤثر حتی روی سطح يك بناي تاریخی واحد تغییر کند، مکانیسمهای متعددی به طور همزمان می توانند روی سطوح نزدیک به یکدیگر عمل کنند.

ستونهای مرمری امپراتورهای رومی مادکوس اولیوس و قادجیان در روم این موضوع را به خوبی اثبات می کند. این ستونها که با نوارهای نقش برجسته تراشیده شده و ماریجوار اطراف ستون را می پوشاند نشانگر قوتوحات و پیروزیهای این امپراتوریهاست. بعضی از قسمتهای این بناها در معرض جریان مستقیم آب باران قرار داشته و آسیبی که به وسیله عوامل هیدرودینامیکی بر آنها وارد می شود مزید بر حل شدن ساده شیمیایی مرمر گردیده و بدین جهت آسیب وارده افزایش می یابد. یاد منعکس شده به وسیله ساختارهای اطراف ستون، باعث می شود سایر قسمتها بیشتر حفاظت گردد و با اینکه این ستونها عمری بالای ۱۸۰۰ سال دارند هنوز هم در وضعیت بسیار خوبی می باشند!

بیان این نکته مهم است که آسیب ناشی از حل شدن شیمیایی کلسیم کربنات عمدتاً يك پدیده سطحی می باشد. این آسیب سطح موضوع ویژه و مهمی می شود وقتی که جزئیات این کنده کاریهای ظریف دارای عمق بیشتر از چند سانتیمتر نباشد. به هر حال توسط این حل شدن سطحی، کلیت ساختمانی ستونهای مرمری تحت تأثیر قرار نمی گیرد.

این مقدمه مختصر مبحث سایر پدیده ها همچون: رسوب مجدد کلسیت کنار سطح یا اثر قدرت یونی بالا و توزیع اندازه ذرات روی حلالیت کلسیت را در بر نمی گیرد.

ولی مسئله از بین رفتن بناهای تاریخی حتی پیچیده تر از حل شدن کلسیت می باشد. معادله ۳ نشان می دهد که کلسیم کربنات سنگها با انجام واکنش تولید کلسیم سولفات می نماید. این ترکیب می تواند به صورت نمك آبدار: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به نام ژیس متبلور شود. ژیس نسبتاً در آب محلول بوده و بنابراین تنها روی سطوحی از سنگ که طبق معادله مذکور واکنش انجام گرفته و هیچ گونه جریان زیاد و مستقیم آب وجود ندارد تجمع می کند. مجسمه های مرمرین و ساختمانهایی که در آنها سنگ آهك به کار رفته است در

ی ذرات
نواند به
به SO_2
يك اسید

غلظت
مناطق
که باران
ع بارش
اکثری
گیری
غلظت
ژن نیز
میدهای

طلاق
له زیاد
سیدی
طوب
قتی که
یعنی
سها و

شود؟
سنگ
کلسیت
پایدار
است
ی آن

با استفاده از ساختارهای اتم فلز، پیوندهای الکترونی و الکترونیهای والانس تفسیر می کردند.

در این مقاله يك فرمول نظری برای محاسبه شعاع فلزی ارائه می دهیم. این فرمول از لحاظ فیزیکی ساده و قیاس منطقی را تقویت می کند به علاوه استفاده از آن خیلی راحت بوده و نتایج محاسباتی با مقادیر تجربی مطابقت می کند. این فرمول همچنین می تواند برای تخمین شعاع اتمی فلز کشف نشده به کار رود.

تحلیل نظری

جرم (یا جرم اتمی) فلز را M ، چگالی فلز در دمای 298 K را ρ و حجم مولی فلز را V_0 در نظر می گیریم. رابطه بین ρ ، V_0 و M به صورت زیر است.

$$\rho = M/V_0 \quad (1)$$

همچنین فرض می کنیم که هر اتم در بلور فلزی به صورت توپی باشد که شعاع یکسان دارد و نیروی حاکم بین اتمهای فلزی کم و بیش کروی بوده و توزیع الکترونها در هر اتم نیز به طور کروی باشد.

نتایج پراش پرتو X نشان می دهد که اغلب عناصر فلزی شعاعهای مشابه دارند و بسیاری از آنها متعلق به ساختارهای بلورین A_1 ، A_2 و A_3 هستند. بجز چندتایی مثل Mn ، Ga ، In ، Hg و.... که متعلق به ساختارهای بلورین خاصی مثل A_4 ، A_5 و A_6 و غیره می باشند.

چون تمام ساختار فلز از سلولهای واحد ساخته شده است، حجم مولی فلز برابر است با

$$V_0 = m \cdot V_c \quad (2)$$

که در آن m تعداد سلولهای واحد در يك مول اتم فلز و V_c حجم يك سلول واحد می باشد. اگر فرض کنیم که حجم کروی يك اتم V_a باشد، مجموع حجم کروی اتمها در هر سلول واحد V_s از رابطه زیر به دست می آید.

$$V_s = n \cdot V_a \quad (3)$$

که در آن n تعداد اتمها در هر سلول واحد می باشد. از آنجا که فلزات تقریباً به صورت گویهای کروی صلبی روی هم انباشته می شوند و بین آنها باید فضاهای خالی وجود داشته باشد در نتیجه V_s برابر با V_c نیست. طبق نتایج پراش پرتو X ، ضریب اشغال V_s در V_c است که X درصد فضای اشغال شده را می دهد. در نتیجه داریم:

$$V_s = X \cdot V_c \quad (4)$$

از ترکیب معادله های (۳) و (۴) رابطه زیر به دست می آید

$$V_c = n \cdot V_a / X \quad (5)$$

و ترکیب معادله (۵) با (۲) رابطه زیر را می دهد

$$V_0 = m \cdot n \cdot V_a / X \quad (6)$$

نقاطی که در معرض باران قرار ندارند همچون زیر پیشامد گیهای لبه بام لایه ای از ژئیس روی آنها تشکیل می شود. به علت اینکه هوای شهر به وسیله گردوغبار، ذرات کربن، ذرات معلق، و دیگر مواد حاصل از احتراق (ته نشینی خشک) آلوده است، این لایه ژئیس تیره می شود و پس از سالها در يك محیط زیست شهری ساختمانهای آهکی ظاهر سیاه و سفیدی را نمایان می کنند. سفید در جاهایی که باران محصول واکنش (ژئیس) را از سطح سنگ به طور منظم می شوید و سیاه در جاهایی که باران نتوانسته است لایه ژئیس تیره ای که ذرات معلق در هوا (ته نشینی خشک) را به خود جذب کرده شستشو دهد.

باران اسیدی با ساختمانهای ساخته شده از ماسه سنگ یا طبقات گرانیتی روی ساختمانها و بناهای تاریخی واکنش انجام نمی دهد. ولی با این حال ته نشینی خشک اتفاق می افتد و ذرات معلق را به خود جذب کرده و رنگ سیاه یکنواختی ایجاد خواهد کرد.

نمکهای سولفات و نیترات محلول که بر اثر واکنش سنگهای آهکی با باران اسیدی ایجاد می شوند در نهایت در همان آب باران حل می شوند. این محلول توسط اثر موینگی در داخل سنگ نفوذ می کند. وقتی که سنگ خشک می شود این نمکها در خلل و فرج میستیم متبلور می شوند. فشارهای اعمال شده توسط این نمکهای متبلور به اندازه ای است که بتواند به طور مکانیکی ماتریس سنگ را گسسته و بشکند. واضح است که میزان تخریب در يك سنگ یکی از مهمترین عوامل تعیین کننده عمر آن خواهد بود، زیرا مقدار محلولی را که در خلل و فرج آن وارد می شود کنترل می کند. آسیب حاصل از این نوع اثر مکانیکی می تواند بسیار جدیتر از آسیمی باشد که توسط حل شدن ساده شیمیایی سنگ ایجاد می شود.

نتایج

از بین رفتن سنگهای آهکی عمدتاً از طریق دو مکانیسم اتفاق می افتد:

□ حل شدن کلسیت به طور شیمیایی

□ خسارت مکانیکی ایجاد شده وقتی که نمکهای محلول تشکیل یافته در طی حل شدن دوباره در داخل منافذ سنگ متبلور شوند. مکانیسم اول زمانی مهم است که جزئیات سطح روی يك مجسمه می بایست حفظ و نگهداری شود. مکانیسم دوم به طور قابل توجهی می تواند به از بین رفتن ساختار سنگ کمک کند.

پژوهشهای جدید وظیفه مشکل تعیین وسعت هر يك از این عوامل را که به از بین رفتن کلی يك مجسمه یا بنای تاریخی کمک می کند بر عهده دارد.

ترجمه مرتضی آل یاسین، آذر دخت حق دین

• Journal of Chemical Education, May 1987

○ فرمولی برای محاسبه شعاع اتمی فلزات

از پارامترهای عمده در خواص فلزات شعاع اتمی فلزی است. شعاعهای جدول بندی شده همگی از پراش پرتو X به دست آمده اند. شیمیدانان مدت زمانی تغییر شعاعهای فلزی در جدول تناوبی را

$$V_a = N_a \cdot V_a / X \quad (8)$$

حجم اتمی، (V_a) هرفلز برابر است با:

$$V_a = 4/3 \pi r^3 \quad (9)$$

که در آن r شعاع اتمی مؤثر فلز است با توجه به معادله‌های (۸) و (۹) رابطه زیر را خواهیم داشت

$$r = \left[\left(\frac{3}{4\pi N_a} \right) \left(X \cdot \frac{M}{\rho} \right) \right]^{1/3} \quad (10)$$

با قراردادن مقدار N_a در معادله (۱۰) داریم:

$$r = 73.46 \left(X \cdot \frac{M}{\rho} \right)^{1/3} \quad (11)$$

معادله (۱۱) یک فرمول کلی برای محاسبه شعاع اتمی همه فلزات است. برای هر یک از ساختارهای بلورین، ضریب اشغال X متفاوتی وجود دارد، برای A_1 و A_2 ، $X_1 = X_2 = 0.7205$ ، برای A_3 و A_4 ، $X_3 = X_4 = 0.3401$ ، برای A_5 و A_6 ، $X_5 = X_6 = 0.5236$ ، می‌دانیم که اغلب فلزات متعلق به ساختارهای بلورین A_1 ، A_2 و A_3 هستند. با قراردادن مقادیر X_1 ، X_2 و X_3 برای A_1 ، A_2 و A_3 در معادله (۱۱) چنین خواهیم داشت

برای A_1 و A_2

$$r = 66.46 \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/3} \text{ (pm)} \quad (12)$$

و برای A_3

$$r = 64.60 \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/3} \text{ pm} \quad (13)$$

نتایج محاسبات و بحث

با استفاده از معادله‌های (۱۲) و (۱۳) شعاع اتمی ۵۵ فلز که متعلق به ساختارهای بلورین A_1 ، A_2 و A_3 بودند، محاسبه شد و نتایج در جدول رو برو درج گردید. در این جدول شعاع تجربی اتم فلزات برای مقایسه با نتایج نظری نیز آورده شده است. قابل توجه اینکه شعاع محاسبه شده به طور قابل ملاحظه‌ای با شعاع تجربی مطابقت دارد. متوسط انحراف شعاع، ± 1 است در حالی که برای Zn و Cd انحراف شعاع اندکی بیشتر است، این امر از ساختار الکترونی و ساختار بلورین خاص آنها ناشی می‌شود.

ترجمه اسماعیل سلیمانی

• Journal of chemical Education, March 1990

شعاع اتمی فلزات

عنصر	ساختار بلور	جرم اتمی M	چگالی (g.cm^{-3})	$\left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/3}$	$r(\text{pm})$	
					محاسبه شده	تجربی
Ag	A_1	۱۰۷.۸۷	۱۰.۵	۲.۱۷۴	۱۴۴	۱۴۴
Al	A_1	۲۶.۹۸	۲.۷۰	۲.۱۵۴	۱۴۳	۱۴۳
Au	A_1	۱۹۶.۹۷	۱۹.۳۰	۲.۱۶۹	۱۴۴	۱۴۴
Ba	A_2	۱۳۷.۳۴	۳.۵۰	۳.۳۹۸	۲۱۹	۲۱۷
Be	A_3	۹.۰۱	۱.۸۵	۱.۶۹۵	۱۱۲	۱۱۲
Ca	A_2	۴۰.۰۸	۱.۵۵	۲.۹۵۷	۱۹۷	۱۹۷
Cd	A_2	۱۱۲.۴۰	۸.۶۵	۲.۳۵۱	۱۴۹	۱۵۶
Ce	A_1	۱۴۰.۱۲	۶.۷۸	۲.۷۴۴	۱۸۳	۱۸۲
Co	A_1	۵۸.۹۳	۸.۹۰	۱.۸۷۸	۱۲۵	۱۲۵
Cr	A_2	۵۲.۰۰	۷.۱۹	۱.۹۳۴	۱۲۵	۱۲۵
Cs	A_2	۱۳۲.۹۱	۱.۸۷	۴.۴۱۲	۲۶۷	۲۶۷
Cu	A_1	۶۳.۵۵	۸.۹۶	۱.۹۲۱	۱۲۸	۱۲۸
Dy	A_2	۱۶۲.۵۰	۸.۵۴	۲.۶۷۰	۱۷۷	۱۷۷
Er	A_2	۱۶۷.۲۶	۹.۰۵	۲.۶۴۴	۱۷۳	۱۷۶
Eu	A_2	۱۵۱.۹۶	۵.۲۶	۳.۰۶۸	۱۹۹	۱۹۸
Fe	A_2	۵۵.۸۵	۷.۸۶	۱.۹۱۳	۱۲۴	۱۲۴
Gd	A_2	۱۵۷.۲۵	۷.۸۹	۲.۷۱۱	۱۷۹	۱۸۰
Hf	A_2	۱۷۸.۴۹	۱۳.۱	۲.۳۸۸	۱۵۶	۱۵۹
Ho	A_2	۱۶۴.۹۳	۸.۸۰	۲.۶۵۶	۱۷۴	۱۷۶
Ir	A_1	۱۹۲.۲۲	۲۲.۵	۲.۰۴۴	۱۳۶	۱۳۶
K	A_2	۳۹.۱۰	۰.۸۶	۳.۵۶۹	۲۲۷	۲۳۰
La	A_1	۱۳۸.۹۱	۶.۱۷	۲.۸۲۰	۱۸۷	۱۸۸
Li	A_2	۶.۹۴	۰.۵۳	۲.۳۵۷	۱۵۲	۱۵۲
Lu	A_2	۱۷۴.۹۷	۹.۸۴	۲.۶۱۰	۱۷۲	۱۷۳
Mg	A_2	۲۴.۳۱	۱.۷۴	۲.۴۰۸	۱۶۰	۱۶۰
Mo	A_2	۹۵.۹۴	۱۰.۲	۲.۱۱۱	۱۳۶	۱۳۶
Na	A_2	۲۲.۹۹	۰.۹۷	۲.۸۷۲	۱۸۶	۱۸۶
Nb	A_2	۹۲.۹۱	۸.۵۵	۲.۲۱۵	۱۴۳	۱۴۳
Nd	A_2	۱۴۴.۲۴	۷.۰۰	۲.۷۲۲	۱۸۱	۱۸۲
Ni	A_1	۵۸.۷۱	۸.۹۰	۱.۸۷۵	۱۲۵	۱۲۵
Os	A_2	۱۹۰.۲	۲۲.۴	۲.۰۴۱	۱۳۴	۱۳۵
Pb	A_1	۲۰۷.۲	۱۱.۴	۲.۶۲۹	۱۷۵	۱۷۵
Pd	A_1	۱۰۶.۴	۱۲.۰	۲.۰۷۰	۱۳۸	۱۳۸
Pr	A_1	۱۴۰.۹۱	۶.۷۷	۲.۷۵۱	۱۸۲	۱۸۳
Pt	A_1	۱۹۵.۰۹	۲۱.۴	۲.۰۸۹	۱۳۹	۱۳۹
Pu	A_1	(۲۴۴)	۱۹.۸	۲.۲۴۵	۱۵۱	۱۴۹
Rb	A_2	۸۵.۴۷	۱.۵۳	۳.۸۲۳	۲۴۸	۲۴۷
Re	A_2	۱۸۶.۲	۲۱.۰	۲.۰۷۰	۱۳۷	۱۳۷
Rh	A_1	۱۰۱.۹۱	۱۲.۴	۲.۰۲۵	۱۳۴	۱۳۴
Ru	A_2	۱۰۱.۰۷	۱۲.۲	۲.۰۲۳	۱۳۳	۱۳۴
Sc	A_2	۴۴.۹۶	۳.۰۰	۲.۴۶۵	۱۶۱	۱۶۴
Sm	A_2	۱۵۰.۴	۷.۵۴	۲.۷۱۲	۱۷۹	۱۸۰
Sr	A_1	۸۷.۶۲	۲.۶	۲.۲۳۰	۲۱۵	۲۱۵
Ta	A_2	۱۸۰.۹۵	۱۶.۶	۲.۲۱۷	۱۴۳	۱۴۳
Tb	A_2	۱۵۸.۹۳	۸.۲۷	۲.۶۷۸	۱۷۶	۱۷۸
Tc	A_2	۹۸.۹۱	۱۱.۵	۲.۰۴۹	۱۳۵	۱۳۶
Th	A_1	۲۳۲.۰۴	۱۱.۷	۲.۷۰۷	۱۸۰	۱۸۰
Ti	A_2	۴۷.۹۰	۴.۵۰	۲.۲۰۰	۱۴۵	۱۴۶
Tl	A_1	۲۰۴.۳۷	۱۱.۸۵	۲.۵۸۴	۱۷۰	۱۷۲
V	A_2	۵۰.۹۴	۵.۸	۲.۰۶۳	۱۳۱	۱۳۳
W	A_2	۱۸۳.۸۵	۱۹.۳	۲.۱۲۰	۱۳۷	۱۳۷
Y	A_2	۸۸.۹۱	۴.۵	۲.۷۰۳	۱۷۸	۱۸۰
Tb	A_1	۱۷۳.۰۴	۶.۹۸	۲.۹۱۶	۱۹۴	۱۹۴
Zn	A_2	۶۵.۳۸	۷.۱۴	۲.۰۹۲	۱۳۳	۱۳۹
Zr	A_2	۹۱.۲۲	۶.۴۹	۲.۴۱۳	۱۵۹	۱۶۰

○ روش ساده تعیین پیکربندی مطلق در طرح فرمولی فیشر

تعیین پیکربندی مطلق یک مرکز کایرال در طرح فرمولی فیشر، هنگامی که استخلاف با کمترین ارجحیت در یکی از دو انتهای خط عمودی قرار دارد، به سادگی میسر است (شکل ۱). هنگامی که

در این شرایط حاصلضرب $m.n$ تعداد اتمهای فلز در یک مول را می‌دهد که همان N_a یعنی عدد آوگادرو است بنابراین داریم،

$$N_a = m.n = 6.022 \times 10^{23} \quad (7)$$

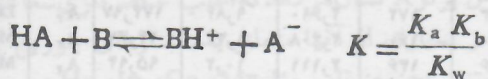
از ترکیب معادله (۶) با (۷) داریم

○ میزان پیشرفت واکنشهای اسید-باز

متون جدید شیمی دانشگاهی نشان می‌دهند که چگونه می‌توان ثابت تعادل واکنش اسید-باز را محاسبه کرد و چگونه بزرگی این ثابت نشانه‌ای از کامل شدن واکنش است. ولی هنوز میانگین دانشجویان سال اول (به‌علاوه بعضی از دانشجویان سالهای میانی و سال آخر) حقیقتاً درک درستی از اینکه تا چه اندازه واکنش به سوی کامل شدن پیش می‌رود ندارند. این نوع محاسبات عملاً خیلی ساده است و کسری از اسید و باز که واکنش می‌کند می‌تواند به شرح ذیل به دست آید:



با جمع کردن تعادلهای نتیجه می‌گیریم که



اگر غلظت اسید و باز در ابتدا C مولار باشد و α کسری از هر کدام که واکنش می‌دهد، در این صورت عبارت ثابت تعادل مطابق زیر خواهد بود:

$$K = \frac{(C\alpha)^2}{C^2(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = \frac{K_a K_b}{K_w}$$

آن‌گاه از حل این معادله برای α نتیجه می‌گیریم:

$$\alpha = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

فایده این معادله ساده می‌تواند بایک مثال روشن شود. تا چه میزان استیک اسید با آمونیاک در محلول آبی و با غلظتهای برابر واکنش می‌دهد؟

واکنش عبارت است از:



$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} \quad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

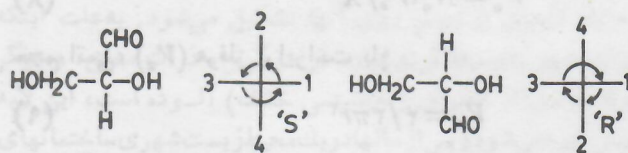
پس

$$K = \frac{(1.8 \times 10^{-5})(1.8 \times 10^{-5})}{1.0 \times 10^{-14}}$$

$$K = 3.24 \times 10^4$$

و

$$\alpha = 0.992$$



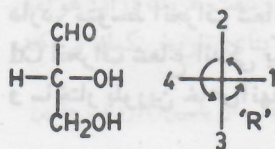
شکل ۱. (S) و (R) - گلیسرالدهید

استخلاف با کمترین ارجحیت در روی خط عمودی طرح فیشتر قرار دارد، اگر جهت پیکان ۱ ← ۲ ← ۳ در جهت عقربه‌های ساعت باشد، پیکربندی R و چنانچه در خلاف جهت عقربه‌های ساعت باشد، پیکربندی S حاصل می‌شود.

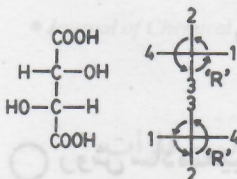
در اینجا مسئله‌ای که به‌ویژه برای یک مبتدی ممکن است پیش آید این است که استخلاف با کمترین ارجحیت در هر یک از دو انتهای خط افقی واقع شود. با استفاده از جدول زیر می‌توان به آسانی پیکربندی مطلق را بعد از مشخص نمودن ارجحیت استخلافی که به مرکز کایرال متصل شده‌اند تعیین کرد. در این روش نیازی به چرخش استخلافها، به‌طوری که کمترین ارجحیت به خط عمودی آورده شود نیست، از این رو برای فراگیرنده اشتباهی پیش نخواهد آمد. برای گلیسرالدهیدی که استخلاف با کمترین ارجحیت در روی خط افقی واقع شده است (شکل ۲) بر طبق جدول پیکربندی R به دست می‌آید. به‌طور مشابه برای تارتاریک اسید (شکل ۳) که دارای دو مرکز کایرال است می‌توانیم با استفاده از همین جدول پیکربندی آن را تعیین کنیم.

روش ساده تعیین پیکربندی

شماره	استخلاف با کمترین ارجحیت بر روی	جهت پیکان	پیکربندی
۱	خط عمودی	در جهت عقربه‌های ساعت	R
۲	خط عمودی	در خلاف جهت عقربه‌های ساعت	S
۳	خط افقی	در جهت عقربه‌های ساعت	S
۴	خط افقی	در خلاف جهت عقربه‌های ساعت	R



شکل ۲. (R) - گلیسرالدهید (مطابق جدول)



شکل ۳. (S,S) - تارتاریک اسید

این روش را می‌توان با استفاده از روشهای دیگری امتحان کرد و آن را برای تعداد زیادی از مولکولها که دارای یک یا چند مرکز کایرال اند به کار گرفت.

ترجمه اله گهرشادی

برای کربوکسیلیک اسیدها :

$$K = \frac{(10^{-5})(2 \times 10^{-8})}{1 \times 10^{-14}} = 20$$

$$\alpha = 0.82 (\% 82)$$

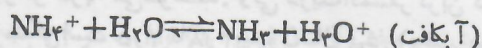
برای فنولها :

$$K = \frac{(10^{-10})(2 \times 10^{-8})}{1 \times 10^{-14}} = 2 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = 0.014 (\% 1.4)$$

این محاسبات به وضوح نشان می دهند که کربوکسیلیک اسیدها با یونهای HCO_3^- به میزان بسیار بیشتری از فنولها واکنش می دهند و نمک کربوکسیلات در آب محلول است.

حالت جالب دیگر راجع به محلول آبی نمکهای اسید ضعیف و باز ضعیف است. به عنوان مثال با استفاده از آمونیوم استات، یون NH_4^+ اسید است ($K_a = 5.6 \times 10^{-10}$) و یون استات OAc^- باز است ($K_b = 5.6 \times 10^{-5}$). تمام کتابهای درسی حاضر این را فقط تا ابراز آبکافت این دو یون یعنی واکنش آنها با آب در نظر می گیرند. ولی تا چه میزانی آنها بایکدیگر واکنش می دهند؟ تعادلهای زیر و ثابتهای مربوطه آنها باید مقایسه شوند.



$$K_h = 5.6 \times 10^{-10} \quad (1)$$

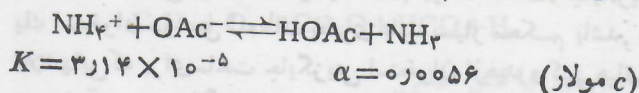


$$K_h = 5.6 \times 10^{-10} \quad (2)$$



$$K = \frac{K_a K_b}{K_w} = 3.14 \times 10^{-5} \quad (3)$$

ثابت واکنش ۳ نشان می دهد که دو یون نمک بایکدیگر به میزان بسیار بیشتری از هریک از آنها با آب، واکنش می دهند و بنابراین واکنشهای آبکافت می توانند دیده گرفته شوند. به علاوه اگر بخواهیم pH محلول را بدانیم، می توانیم α را محاسبه کرده و مقدار آنرا در هر کدام از تعادلهای $\text{HOAc} \rightleftharpoons \text{OAc}^-$ یا $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3$ مطابق زیر قرار دهیم:



$$K = 3.14 \times 10^{-5} \quad \alpha = 0.0056 \quad (c \text{ مولار})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+) + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$= 9.25 + \log \left[\frac{c\alpha}{c(1-\alpha)} \right]$$

$$= 9.25 + \log(0.00563) = 7.00$$

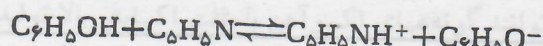
مثالهای گفته شده در بالا به طور کلی فایده این نوع محاسبات و کاربردشان را در واکنشهای انتقال پروتون نشان می دهند.

ترجمه محمدعلی زنجانی

• Journal of Chemical Education, March 1990

بنابراین واکنش ۹۹.۲٪ کامل است.

جالب است میزانی را که اسید بسیار ضعیفی مانند فنول ($K_a = 1.6 \times 10^{-10}$) با باز بسیار ضعیفی مانند پیریدین ($K_b = 2.0 \times 10^{-9}$) واکنش می دهد محاسبه کنیم.



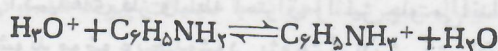
با به کار بردن مقادیر K_a و K_b از بالا

$$K = \frac{(1.6 \times 10^{-10})(2.0 \times 10^{-9})}{1.0 \times 10^{-14}} = 3.2 \times 10^{-5}$$

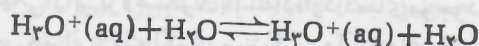
و بنابراین

$$\alpha = 0.0056$$

در این حالت اسید و باز فقط ۰.۵۶٪ واکنش داده اند. مثال جالب دیگر حالتی است که اسیدی قوی مانند محلول آبی HCl در واکنش با بازی بسیار ضعیف شرکت می کند. مثلاً با استفاده از آنیلین ($K_b = 4.3 \times 10^{-10}$)، واکنش مطابق زیر است:



ندرتاً کسی به نشانه ای از K_a یون هیدرونیوم، که گونه اسیدی اصلی در محلول اسیدهای قوی است، برخورد می کند. یونش یون H_2O^+ به صورت زیر است:



چون H_2O در طرف چپ معادله، در عبارت K_a حذف می شود، پس

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}^+]} = 55.5$$

این فرمول بندی K_a یون هیدرونیوم بر اساس غلظت هاست. بینش ترمودینامیکی با استفاده از تعالیهها مقدار دیگری برای K_a را به دست می دهد. پس در مثال بالا که یون H_2O^+ با آنیلین واکنش می دهد، نتیجه می گیریم:

$$K = \frac{55.5 \times (4.3 \times 10^{-10})}{1.0 \times 10^{-14}} = 2.39 \times 10^6$$

و

$$\alpha = 0.9994 (\% 99.9)$$

از این رو واضح است که حتی بازی به ضعیفی آنیلین به طرز واقعاً کاملی به وسیله اسید قوی پروتون دار می شود.

در بسیاری از دوره های شیمی آلی به دانشجویان آموخته می شود که کربوکسیلیک اسیدهای نامحلول در آب می توانند از فنول به وسیله استخراج با سدیم بی کربنات آبی جدا شوند. کربوکسیلیک اسیدها دارای مقادیری K_a در حدود 10^{-5} می باشند در صورتی که این مقدار برای فنولها معمولاً در اطراف 10^{-10} است.

یک محاسبه سریع نشان می دهد چرا این روش عمل جداسازی را انجام پذیر می کند. بی کربنات باز ضعیفی است با K_b برابر با

$$2.4 \times 10^{-8}$$