(۲) کلسیم فسفید — هیدروکسید کلسیم — فسفین

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

باز — بازه

$H-\underset{H}{\overset{H}{P}}-H \approx H-\underset{H}{\overset{H}{N}}-H$

آمونیاک که به نوعی بازه و پروتون از دست می‌ده

تمرین — جواب ✱

سوال PH_3 ، NH_3 → کدوم بازی‌تره چرا؟

سوال:

برای تهیه ۰٫۷۵ g فسفین چه مقدار کلسیم فسفید مصرف می‌شود؟

$$0{,}75 \times \frac{1\ mol\ PH_3}{34\ g\ PH_3} \times \frac{1\ mol\ Ca_3P_2}{2\ mol\ PH_3} \times \frac{182\ g\ Ca_3P_2}{1\ mol\ Ca_3P_2} = 2{,}00\ g\ Ca_3P_2$$

هیدرازین

نکته: آمونیاک و NH_2-NH_2 ، کدوم بازی‌تره

هیدرازین

دارای دو جفت الکترون ناپیوندی

اولین مرحله‌ی جدا شدن یون H^+ حاصلت بازی‌تر یون دارای جفت الکترون ناپایدارتر و بیشتر

دومین مرحله چون دو تا پروتون می‌خواد بشه به کندی انجام می‌شه و از NH_3 کم‌تره

$$NH_2-NH_2 + HCl \longrightarrow [H_2N-\overset{+}{N}H_3]Cl^-$$

$$+ HCl \longrightarrow [H_2\overset{+}{N}-\overset{+}{N}H_3]2Cl^-$$

مثال: $\frac{1}{4}\times$

$$4NH_3\ g + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O \quad \Delta H = -276{,}4\ kcal = -1149\ kJ$$

$\frac{1}{4}\times -$

$$4NH_3\ g + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O \quad \Delta H = -359{,}8\ kcal = -1521\ kJ$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO \quad \Delta H = ? = -\frac{1149}{4} + \frac{1521}{4}$$

جواب ✱

$NH_3 > PH_3$ ← بازلوئیس ← احتمال دهنده‌تر بودن زوج الکترون ناپیوندی در NH_3 نسبت به PH_3 به دلیل زیاد بودن چگالی الکترونی در اطراف اتم N

اما جفت الکترون PH_3 نزدیک‌تر است به مرکز زیرا فاصله‌ی N و H در NH_3 کمتر است ولی PH_3 دو دوتایی پس الکترون و اربیتال P کمتر انرژی دارد

آنتالپی تشکیل ΔH° ماده‌ی مرکب : تغییر آنتالپی واکنشی است که در آن یک ماده‌ی مرکب از عناصر سازنده‌ی خود تشکیل می‌شود

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{محاصل}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{اولیه})$$

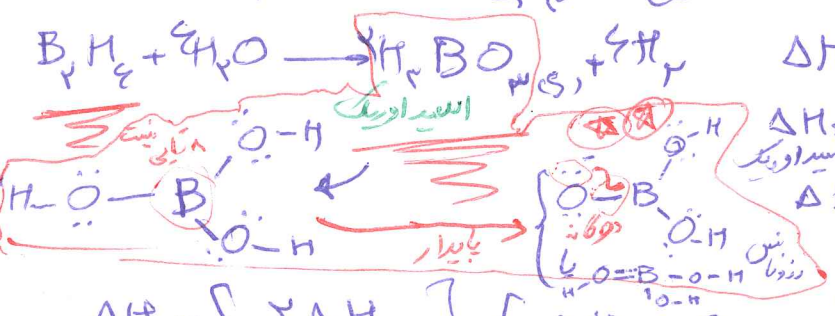
$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 3CO_2 + 2Fe$$

$$\Delta H = [3\Delta H_f^\circ(CO_2)] - [\Delta H_f^\circ(Fe_2O_3) + 3\Delta H_f^\circ(CO)] = [3\times(-393/5)] - [(-824/2) + 3(-110/5)]$$

$$B_2H_6 + 6H_2O \rightarrow 2H_3BO_3(s) + 6H_2 \qquad \Delta H = -493/4\ kJ$$

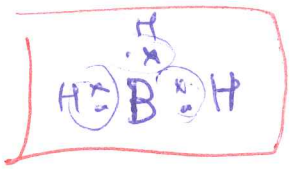
$\Delta H_f = 1085/7\ \frac{kJ}{mol}$ اسید اورتو $\qquad \Delta H_f = -285/9\ \frac{kJ}{mol}$

$\Delta H_f = ?$ B_2H_6



$$\Delta H = [2\Delta H_{f\,H_3BO_3}] - [\Delta H_{f\,B_2H_6} + 6\Delta H_{f\,H_2O}] \Rightarrow \text{جواب}$$

در B_2H_6 : $_5B: 1s^2 2s^2 2p^1 \xrightarrow{\text{برانگیخته}} 2s^1 2p^2$



$2BH_3 \rightleftharpoons B_2H_6$ همیشه

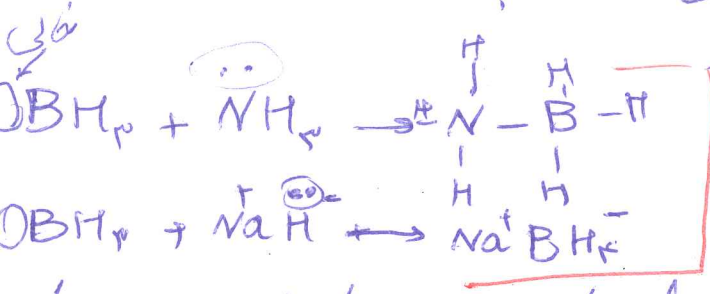
در تعادل

جزایی در تعادل

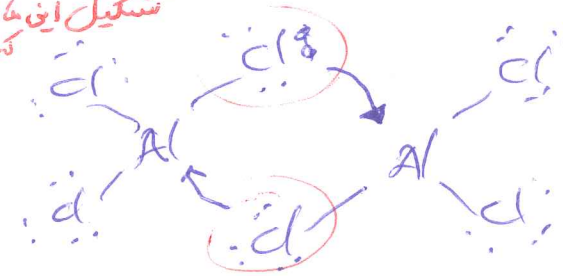
دوتس: باز: بار منفی و زوج الکترون ناپیوندی داشته باشد

اسید: اوربیتال خالی داشته باشد

دیمر شدن

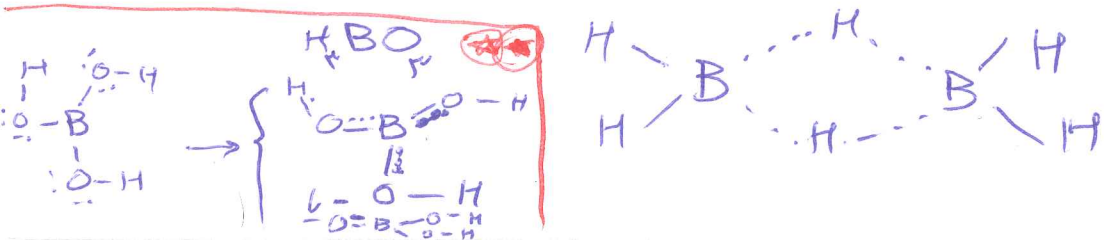


$2AlCl_3 \rightleftharpoons Al_2Cl_6$:شکل



یادآوری این Cl خود را بین 2 تا Al به نوسان پیوندی دهد که تا حدودی این ماده به قاعده‌ی هشتایی برسد.

$2BH_3 \rightleftharpoons B_2H_6$ همین طور:



سوال:

نمونه ای به وزن ۶ g که مخلوطی از کربنات کلسیم $CaCO_3$ و کلسیم سولفات $CaSO_4$ است. گرم می کنیم وزن نهایی نمونه ۴٫۶۸ g است.

چند درصد مخلوط اولیه کربنات کلسیم است؟

$6 - 4/68 = 1/32\ g\ CO_2$

$CaSO_4 \xrightarrow{\Delta}$ تغییر نمی یابد

$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$

$1/32\ g\ CO_2 \times \frac{1\ mol}{44} \times \frac{1\ mol\ CaCO_3}{1} \times \frac{100\ g\ CaCO_3}{1\ mol} = 3\ g\ CaCO_3$

$\frac{3}{6} \times 100 = 50\%$

پیشنهاد: بررسی کنید و یادآوری کنید خواص اندازه و الکترونگاتیوی و انرژی یونش در ستون و ردیف حفظ و یاد بگیرید

چرخه ی برن هابر

$Na_{(s)} + \frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow NaCl_{(s)}$

$\frac{1}{2}\Delta H$ تفکیک

Cl

ΔH تصعید

$Na_{(g)}$

ΔH الکترون خواهی

$Cl^-_{(g)}$

ΔH شبکه بلوری

ΔH یونش

$Na^+_{(g)}$

+

انرژی الکترون خواهی: مقدار انرژی ای که در فرآیند افزایش یک الکترون به یک اتم منفرد در حالت گازی مبادله می شود

$A_{(g)} + e^- \longrightarrow A^-_{(g)}$

$A_{(g)} \longrightarrow A^+ + e$

انرژی نخستین یونش: انرژی ΔH یونش

$\Delta H_f = \Delta H_{تصعید} + \Delta H_{\text{اولین یونش } Na} + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{تفکیک کلر}} + \Delta H_{\text{الکترون خواهی}} + \boxed{\Delta H_{\text{شبکه بلور}}}$

نمونه

$Ca_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CaO_{(s)}$

$Ca_{(s)} \xrightarrow{\Delta H_{تصعید}} Ca_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_{اولین\ یونش}} Ca^{+}_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_{دومین\ یونش}} Ca^{2+}_{(g)}$

$\frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\frac{1}{2}\Delta H_{تفکیک}} O_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_{اولین\ الکترون\ خواهی}} O^{-}_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_{دومین\ الکترون\ خواهی}} O^{2-}_{(g)}$

$Ca^{2+}_{(g)} + O^{2-}_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_{شبکه\ بلوری}} CaO_{(s)}$

$\Delta H_{f\ CaO} = -151$

$\Delta H_{تصعید\ Ca} = +46$

$\Delta H_{یونش} = 140/9$

$\Delta H_{دومین\ یونش} = 2731$

$\Delta H_{تفکیک\ O_2} = 118/3$ kcal/mol

$\Delta H_{اولین\ الکترون\ خواهی\ O_2} = -33/9$

$\Delta H_{دومین\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ O_2} = +201/8$

گرفته شده ← گرما گیر ← مرحله‌ی اول اتم خنثی است ولی مرحله‌ی دوم ⊖ است و داخل شده ← پس گرماده است

$\Delta H_f = \Delta H_{تصعید} + \Delta H_{اولین\ یونش} + \cdots + \Delta H_{الکترون\ خواهی} + \Delta H_{شبکه\ بلوری}$

نمونه

$Mg_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow MgCl_{2(s)}$

$\Delta H_{f\ MgCl_2} = -152$ kcal/mol

$\Delta H_{تصعید\ Mg} = 36$

$\Delta H_{اولین\ یونش\ Mg} = 176$

$\Delta H_{دومین\ یونش\ Mg} = 345$

$\Delta H_{تفکیک\ Cl} = 58$

$\Delta H_{الکترون\ خواهی\ Cl} = -83$

$\Delta H_{شبکه\ بلوری\ MgCl_2} = ?$

فرض می‌کنیم $Mg_{(s)} + \frac{1}{2}Cl \longrightarrow MgCl_{(s)}$

الف/ $\Delta H_{f\ MgCl_2} = \Delta H_{تصعید\ Mg} + \Delta H_{اولین\ یونش\ Mg} + \Delta H_{دومین\ یونش\ Mg} + 2\Delta H_{الکترون\ خواهی} + \cdots$

$-152 = 36 + 176 + 345 + \frac{1}{2}(58) + 2(-83) + x$

ب/ $\Delta H_{f\ MgCl} = \Delta H$ مثل قبل

$-98 = 36 + \cdots$

فرض $\Delta H_{f\ MgCl} = -98$

$MgCl_2 = \begin{cases} \Delta H_f = -152 \\ \Delta H_{شبکه} = -969 \end{cases}$

$MgCl \begin{cases} \Delta H_f = -98 \\ \Delta H_{شبکه} = -40 \end{cases}$

نمونه: الکترون خواهی پدر را با استفاده از داده های زیر محاسبه کنید.

$$K_{(S)} + \frac{1}{2} I_{2(S)} \longrightarrow KI_{(S)}$$

ΔH تصعید K

$K_{(g)}$

ΔH اولین یونش

K^+

$+$

$\frac{1}{2}\Delta H$ تصعید I_2

I

ΔH الکترون خواهی

I^+

ΔH شبکه بلور

$\rightarrow n = 90/5$

$$78/3 = 21/5 + 99/2 + 51 + n - 153/8$$

ΔH تشکیل KI

$\Delta H_f = -327/8$ kJ

ΔH شبکه بلوری $= -183/9$

ΔH تصعید $K = 21/5$

ΔH اولین یونش $K = 99/2$

$$\Delta H_{I_{2(S)} \rightarrow 2I_g} = +51 \ \frac{Kcal}{mol}$$

الکترونگاتیوی: میزان توانایی یک اتم برای جذب الکترون در یک مولکول

نحوه‌ی تعیین δ در بائولینگ

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Br_2 \longrightarrow HBr$$

$\frac{1}{2}$ پیوند H_2 104 + $\frac{1}{2}$ پیوند Br_2 46 $\Longrightarrow$ 75 انرژی پیوند

انرژی پیوند HBr از راه تئوری

تجربی: در عمل انرژی پیوند HBr

88

$\Delta = 12$

الکترون‌گاتیوی Br

$\delta_{Br} - \delta_H = \sqrt{\frac{\Delta}{23}} = \sqrt{\frac{12}{23}} = 1$

یک الکترون ولت

$1eV = 23 \ \frac{kcal}{mol}$

چون معادله دو مجهول است پس به عامل‌هیچ الکترونگاتیوی امری نسبی است.

یک مبداء قرار داده و بقیه را با توجه به آن بدست می‌آوریم

$$\frac{1}{2} Br_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \longrightarrow BrCl \longrightarrow \delta_{Br} - \delta_{Cl} = \sqrt{\frac{\Delta}{23}}$$

ممان دوقطبی : حاصل ضرب فاصله‌ی بین بارهای مساوی و مختلف العلامه در بزرگی بار

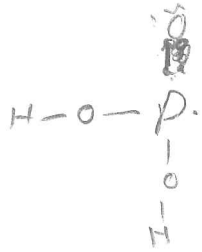
$$\mu = e \times d$$

(بار، فاصله)

ترکیب‌های ۲ اتمی

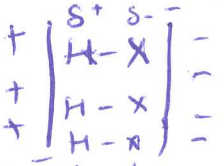
Cl_2 : $\mu = 0 \times d = 0$

$X - X'$: $\mu = 0$



ممان دوقطبی : ↑ تئوری

ممان دوقطبی تجربی جهت گیری یک مولکول کوالانس قطبی در یک میدان الکتریکی بین صفحات خازن به گونه‌ای است که سر منفی آن به سمت صفحه‌ی مثبت و برعکس.



مولکول‌های قطبی ای که به این ترتیب قرار می‌گیرند در مقدار بار الکتریکی ای که دو صفحه‌ی باردار را می‌تواند نگه دارد تأثیر گذارد. از این طریق می‌توان ممان دوقطبی را به صورت تجربی اندازه‌گیری نمود

تئوری : $e = 4/8 \times 10^{-10}$ esu واحد الکترواستاتیک بار ظرفیتی اتم‌ها & مولکول

HCl : $d = 1/27\ A^\circ \Rightarrow \mu_{\text{تئوری}} = 4/8 \times 10^{-10}\ \text{esu} \times 1/27 \times 10^{-8}\ cm$

$= 4/8 \times 1/27 \times 10^{-18}\ esu.cm$

$10^{-18}\ esu.cm = 1\ D$ دبای دانشمند

$= 6/1\ D$

$\mu_{\text{تجربی}} = 1/03\ D$

$\frac{\mu_{\text{تجربی}}}{\mu_{\text{تئوری}}} \times 100 = \frac{1/03}{6/1} \times 100 = 17\%$

خصلت یونی جزئی ← درصد یونی بودن در حالت خالص است که می‌توان ترتیب اسیدی بودن یک ماده را در حالت خالص نه در حالت محلول اندازه گرفت

$\mu_{\text{تجربی}} = 1/91$

خصلت یونی جزئی

S

در حالت خالص

اسیدی‌تر

HF — HCl — HBr — HI

۴۳٪ — ۱۷٪ — کمتر — خیلی کمتر

پیشتر می‌خواد یونی بشه

$\Rightarrow$ ۱۷٪ از اتم‌ها یونی

مثال : HF ; $d = 0/917\ A^\circ$

$\mu = 0/917 \times 10^{-8} \times 4/8 \times 10^{-10}\ esu = 0/917 \times 4/8\ D$

$\text{Ans} = \frac{1/91\ D}{0/917 \times 4/8\ D} \times 100 = 43\%$

زمانی که تنوه در حالت خالص الکترونگاتیوی اهمیت داره ← خالص ماده است

آمار گیری در آب عمل بسود ترتیب اسید بر عکس می‌شود

چون حد آب شکنندگی I بیشتر که مولکول آن بیشتر یونی است