در اغلب موارد، به هر فرمول تجربی تعداد محدودی فرمول مولکولی می‌توان نسبت داد.

**پاسخ :** اگر فرمول تجربی را در اعداد ۲، ۳ و ... ضرب کنیم، داریم :

فرمول آلکان شش کربنه است. $C_6H_{14}$

هیدروکربنی با این فرمول وجود ندارد. $C_9H_{21}$ ← ×۳ ← $C_3H_7$

هیدروکربنی با این فرمول وجود ندارد. $C_{12}H_{28}$ ← ×۴ ← $C_3H_7$

این فرمول مولکولی نشان‌دهندهٔ یکی از دو آلکان زیر یا سه ایزومر دیگر است (شکل ۹).

$(P_2O_5)\times 2 = P_4O_{10}$

$(OH)\times 2 = H_2O_2$

$(NO_2)\times 2 = N_2O_4$

$(SCl)\times 2 = S_2Cl_2$

$(HCO_2)\times 2 = H_2C_2O_4$

شکل ۹ــ دو ایزومر ساختاری از $C_6H_{14}$

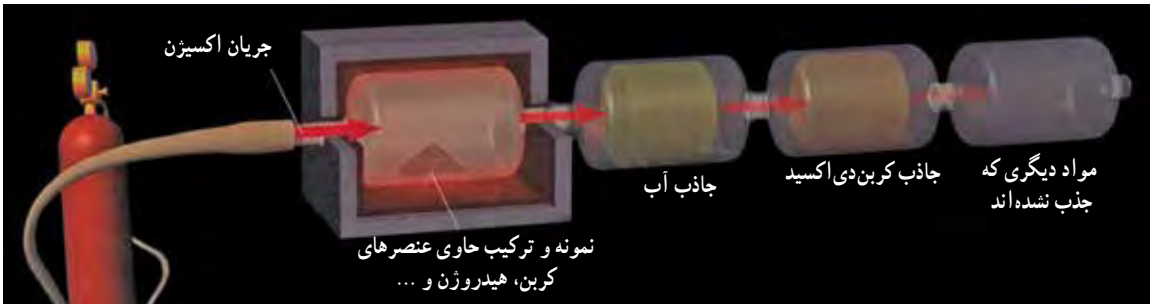
## تجزیهٔ عنصری (Elemental Analysis) و فرمول تجربی هیدروکربن‌ها و ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار

فرمول تجربی یک ماده را با استفاده از نسبت‌های جرمی یا مولی یا درصد جرمی عنصرهای سازندهٔ آن تعیین می‌کنند. برای یافتن این کمیت‌ها، مادهٔ مورد نظر (مادهٔ مجهول) را با استفاده از روش‌های فیزیکی و شیمیایی به ترکیب‌های معلوم و معین تبدیل می‌کنند. سپس با محاسبه‌های کمّی مقدار هریک از عنصرهای سازندهٔ ماده را به‌دست می‌آورند. تجزیهٔ عنصری نامی است که به این روش داده‌اند.

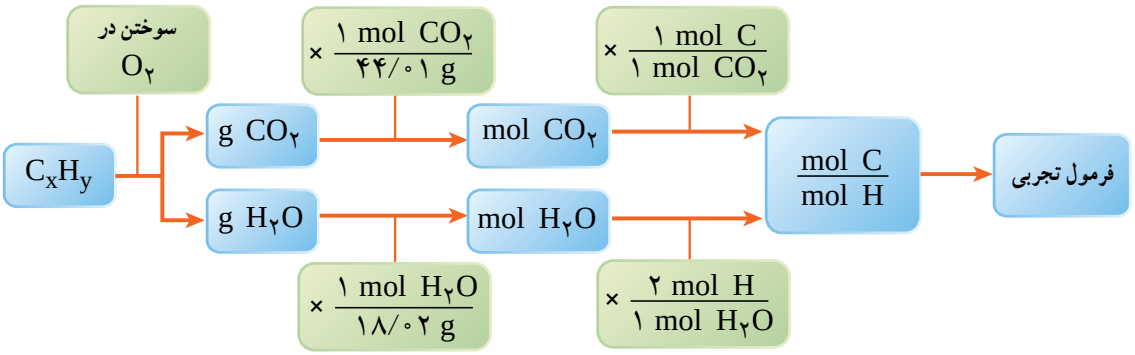
برای تجزیهٔ عنصری هیدروکربن‌ها و ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار، آنها را با اکسیژن خالص در دستگاهی مانند شکل ۱۰ــ آ می‌سوزانند؛ سپس جرم گاز کربن‌دی‌اکسید و بخار آب تولید شده را اندازه می‌گیرند و با استفاده از روابط استوکیومتری، جرم کربن و هیدروژن موجود در نمونه را به‌دست می‌آورند (شکل ۱۰ــ ب).

**توجه کنید :** اگر مجموع جرم کربن و هیدروژن به‌دست آمده با جرم نمونه برابر باشد، آن نمونه فقط دارای عنصرهای C و H است؛ اما اگر برابر نباشد، نمونهٔ مورد نظر دارای سه عنصر C، H و O است. در این حالت برای یافتن جرم اکسیژن در نمونه از رابطهٔ زیر استفاده می‌کنند.

مجموع جرم‌های کربن و هیدروژن (گرم) – جرم نمونه (گرم) = جرم اکسیژن (گرم)




شکل ۱۰ــ آ ــ دستگاه تجزیه عنصری




شکل ۱۰ــ ب ــ الگوی تعیین فرمول تجربی هیدروکربن‌ها

برای نمونه فرض کنید ۱ گرم از یک ترکیب آلی اکسیژن‌دار را با اکسیژن خالص سوزانده‌ایم و نتایج زیر به‌دست آمده است. با توجه به این نتایج، فرمول تجربی نمونه را بیابید.

| | |
|---|---|
| جرم مادهٔ جاذب گاز $CO_2$ قبل از سوزاندن نمونه (گرم) | ۸۳/۸۵ |
| جرم مادهٔ جاذب گاز $CO_2$ پس از سوزاندن نمونه (گرم) | ۸۵/۳۵ |
| جرم گاز $CO_2$ تولید شده (گرم) | ۸۵/۳۵−۸۳/۸۵=۱/۵۰ |
| جرم مادهٔ جاذب بخار آب قبل از سوزاندن نمونه (گرم) | ۳۷/۵۵ |
| جرم مادهٔ جاذب بخار آب پس از سوزاندن نمونه (گرم) | ۳۷/۹۶ |
| جرم بخار آب تولید شده (گرم) | ۳۷/۹۶−۳۷/۵۵=۰/۴۱ |

**پاسخ :** نخست مول‌های C و H موجود در نمونه را حساب می‌کنیم.

$\Longrightarrow$ تعداد مول‌های کربن موجود در نمونه $\equiv$ تعداد مول‌های $CO_2$ تولید شده

$$?\,mol\,C = 1/50\,g\,CO_2 \times \frac{1\,mol\,CO_2}{44\,g\,CO_2} \times \frac{1\,mol\,C}{1\,mol\,CO_2} = 0/034\,mol\,C$$

$$?\,mol\,H = 0/41\,g\,H_2O \times \frac{1\,mol\,H_2O}{18\,g\,H_2O} \times \frac{2\,mol\,H}{1\,mol\,H_2O} = 0/046\,mol\,H$$

پس جرم C و H موجود در نمونه را حساب می‌کنیم.

$$?g\,C = ۰/۰۳۴\,mol\,C \times \frac{۱۲\,g\,C}{۱\,mol\,C} = ۰/۴۰۸\,g\,C$$

$$?g\,H = ۰/۰۴۶\,mol\,H \times \frac{۱\,mol\,H}{۱\,g\,H} = ۰/۰۴۶\,g\,H$$

حال از روی رابطهٔ زیر جرم، سپس مول اکسیژن موجود در نمونه را به‌دست می‌آوریم.

$$?gO = \text{جرم نمونه (گرم)} - \text{مجموع جرم‌های C و H (g)}$$

$$?gO = ۱ - (۰/۰۴۶ + ۰/۴۰۸)\,g = ۰/۵۴۶\,gO$$

$$\Rightarrow ?mol\,O = ۰/۵۴۶\,g\,O \times \frac{۱\,mol\,O}{۱۶\,g\,O} = ۰/۰۳۴\,mol\,O$$

بنابراین فرمول تجربی برابر می‌شود با :

$$C_{۰/۰۳۴}H_{۰/۰۴۶}O_{۰/۰۳۴} \xrightarrow{\text{زیروندها را به ۰/۰۳۴ تقسیم می‌کنیم}} C_۱H_{۱/۳۵}O_۱$$

حال باید زیروندها را در عددی ضرب کنیم تا همهٔ آنها به ساده‌ترین عددهای درست تبدیل شوند. در نتیجه :

$$CH_{۱/۳۵}O \xrightarrow{\times ۳} C_۳H_{۴/۰۵}O_۳ \equiv C_۳H_۴O_۳$$

فرمول تجربی

به خاطر بسپارید در محاسبهٔ فرمول تجربی فقط می‌توانید تا ۰/۱ گرد کنید. لذا اگر زیروندهای مولی دارای عددهای اعشاری زیر بودند، آنها را در عددهای زیر ضرب کنید تا به کوچک‌ترین عددهای صحیح تبدیل شوند.

| عدد | عدد اعشاری زیروند مولی |
|---|---|
| ۵ | ۰/۲۰ |
| ۴ | ۰/۲۵ |
| ۳ | ۰/۳۳ |
| ۵ | ۰/۴ |
| ۳ | ۰/۶۶ |
| ۴ | ۰/۷۵ |
| ۵ | ۰/۸ |

## تجزیهٔ عنصری ترکیب‌های آلی هالوژن‌دار، گوگرددار و نیتروژن‌دار

برای تشخیص و شناسایی عنصرهای X (هالوژن)، N و S در یک ترکیب آلی، از آزمایش سدیمِ مذاب استفاده می‌کنند. در این روش نمونه را با سدیمِ مذاب واکنش می‌دهند تا عنصرهای S، X و N موجود در آن به‌صورت نمک‌های سدیم سولفید، سدیم هالید و سدیم نیترید رسوب کنند. سپس آنها را شناسایی و مقدارشان را اندازه‌گیری می‌کنند.

برای اندازه‌گیری مقدار نیتروژن در یک ترکیب آلی از روش کجلدال (Kjeldhal) استفاده می‌کنند. در این روش نمونه را ابتدا با سولفوریک اسید غلیظ سپس با سود واکنش می‌دهند و گاز آمونیاک آزاد شده را در محلول بوریک اسید وارد می‌کنند. در پایان به روش سنجش حجمی برگشتی و با استفاده از روابط استوکیومتری مقدار عنصر N را حساب می‌کنند.

## تجزیهٔ عنصری با استفاده از روش دستگاهی

برای تعیین درصد جرمی C، H، N و S موجود در یک ترکیب، یک میلی‌گرم از نمونه در دمای ۱۰۰۰°C و در حضور یک کاتالیزگر به‌طور کامل سوزانده می‌شود. سپس گازهای تولید شده را از روی یک لایهٔ مس و کاتالیزگر عبور می‌دهند تا گاز اکسیژن اضافی حذف و گاز نیتروژن‌دی‌اکسید به نیتروژن تبدیل شود؛ سپس گازهای $CO_۲$، $H_۲O$، $SO_۲$ و $N_۲$ با استفاده از کروماتوگرافی گازی جداسازی می‌شوند و مقدارشان با یک شناساگر رسانای گرما و بسیار حساس اندازه‌گیری می‌شود. همچنین برای شناسایی و اندازه‌گیری کاتیون‌های فلزی از دستگاه جذب اتمی استفاده می‌شود.

## سنتز استیل سالیسیلیک اسید

۳ عدد لولهٔ آزمایش بردارید و داخل هریک ۱ گرم سالیسیلیک اسید و ۲mL استیک انیدرید

بریزید. سپس درون لولهٔ آزمایش اول ۰/۲g سدیم استات اضافه کنید و مخلوط را هم بزنید. به محتویات لولهٔ آزمایش دوم ۵ قطره پیریدین و به محتویات لولهٔ آزمایش سوم ۵ قطره سولفوریک اسید اضافه کنید و مخلوط هریک را به‌خوبی هم بزنید. مشاهده‌های خود را یادداشت کنید. پس از نیم ساعت هر سه لولهٔ آزمایش را به مدت ۱۰ دقیقه در آب گرم قرار دهید تا همهٔ مواد داخل آنها ذوب شود. سپس محتویات هر لولهٔ آزمایش را درون یک ارلن حاوی ۵۰mL آب خالی کنید و لوله آزمایش را با آب بشویید. ارلن‌ها را به‌خوبی تکان دهید تا استیک انیدرید موجود در آنها هیدرولیز شود. حال هر سه ارلن را در مخلوط آب و یخ قرار دهید و سطح داخل ارلن‌ها را با میلهٔ شیشه‌ای خراش دهید تا بلورهای آسپیرین ته‌نشین شود. بلورها را صاف و خشک کنید.

سازوکار این واکنش به‌صورت زیر است :