



گروه آموزشی دانش نوین

 @irandaneshnovin1

برای دانلود بقیه جزوات به کانال ما بپیوندید
<https://telegram.me/irandaneshnovin1>



فصل اول

سینتیک شیمیایی

بخش اول

سرعت واکنش‌های شیمیایی

۱. برخی شیمی‌دان‌ها در پی: (کدام گزینه عبارت درستی را بیان نمی‌کند؟)
 - (۱) سرعت بخشیدن به واکنش‌های پربازده برای افزایش طول عمر مواد واکنش‌دهنده هستند.
 - (۲) یافتن واکنش‌هایی هستند که در مدتی کوتاه مقدار زیادی فرآورده‌ی خالص مقرون به صرفه تولید کنند.
 - (۳) یافتن راهی برای کاهش سرعت و یا توقف واکنش‌های ناخواسته، برای استفاده‌ی بیش‌تر از فرآورده‌ها هستند.
 - (۴) ایجاد شرایط مناسب برای نگهداری و افزایش طول عمر فرآورده‌ها هستند.

جنبه‌ی آموزش!

اهمیت سرعت در شیمی



● برخی شیمی‌دان‌ها در پی سرعت بخشیدن به واکنش‌ها یا یافتن واکنش‌های پربازده برای تولید یک فرآورده‌ی شیمیایی هستند. (واکنش پربازده، واکنشی است که در مدتی کوتاه مقدار چشم‌گیری فرآورده تولید کند، فرآورده‌ای خالص که تولید آن به صرفه باشد.)

● برخی شیمی‌دان‌ها در پی یافتن راهی برای کاهش سرعت یا متوقف کردن واکنش‌های ناخواسته مانند زنگ زدن و از بین رفتن فلزها می‌باشند تا شاید از این طریق شرایط مناسبی برای نگهداری و افزایش طول عمر فرآورده‌های شیمیایی بیابند و امکان استفاده از آن‌ها را برای میسدت بیش‌تری تضمین کنند. مثلاً در یک کارخانه‌ی فودرکار سازی، بعضی‌ها پول می‌گیرند که سرعت تولید کارخانه را بالا ببرند (تا کارخانه بازار را قبضه کند) و بعضی‌ها پول می‌گیرند که سرعت زنگ زدن فلزهای موجود در فودرکار را کاهش بدهند. (تا کیفیت کالا بالا برود.)



➤ **پاسخ:** با انجام یک واکنش پربازده، در مدتی کوتاه مواد واکنش‌دهنده مصرف شده و مواد فرآورده حاصل می‌شوند. پس در گزینه‌ی ۱ به جای واکنش‌دهنده باید می‌گفت فرآورده.

★ ۲. واکنش پربازده واکنشی است که در: (کامل‌ترین تعریف را انتخاب کنید).

- (۱) زمان انجام واکنش، بیش‌ترین محصول ممکن را تولید می‌کند.
- (۲) کم‌ترین زمان ممکن، بیش‌ترین محصول خالص را تولید می‌کند.
- (۳) بیش‌ترین زمان، بیش‌ترین محصول خالص را تولید می‌کند.
- (۴) زمان انجام واکنش، کم‌ترین محصول را با بهترین کیفیت تولید می‌کند.

➤ **پاسخ:** واکنش پربازده، واکنشی است که در مدتی کوتاه مقدار چشم‌گیری فرآورده تولید کند، فرآورده‌ای خالص که تولید آن به صرفه باشد. در مورد گزینه‌ی



(۱) و (۴) باید بدانید که زمان انجام واکنش ممکن است طولانی باشد و در این دو گزینه باید به زمان کم نیز اشاره می‌شد.

۳★ کدام یک از مورد‌های زیر، موضوع مورد بحث در علم سینتیک شیمیایی نمی‌باشد؟

- (۱) بررسی ساختار و ویژگی مواد شرکت‌کننده در واکنش
 (۲) بررسی چگونگی انجام واکنش‌ها
 (۳) بررسی عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌ها
 (۴) بررسی امکان انجام واکنش‌ها

جمعی آموزش!

سینتیک و ترمودینامیک شیمیایی



سینتیک شیمیایی، شاخه‌ای از علم شیمی است که به مطالعه‌ی موارد زیر در واکنش‌های شیمیایی می‌پردازد:

۱. سرعت واکنش‌ها
۲. چگونگی انجام واکنش‌ها (بررسی ساختار و ویژگی مواد شرکت‌کننده در واکنش و ساز و کار واکنش‌ها)
۳. عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌ها

۴. چگونگی کنترل سرعت واکنش‌ها و روش‌های افزایش یا کاهش سرعت آن‌ها (شرایط بهینه برای انجام واکنش‌ها)

ترمودینامیک شیمیایی، شاخه‌ای از علم شیمی است که به مطالعه‌ی موارد زیر می‌پردازد:

۱. امکان انجام واکنش‌ها (بررسی تغییر آنتالپی و آنتروپی واکنش‌ها و تعیین انرژی آزاد گیبس)
۲. خودبخودی بودن یا نبودن واکنش‌ها
۳. جهت پیشرفت واکنش‌ها

• ترمودینامیک با تعیین سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها (تعیین آنتالپی یا ΔH)، تغییر میزان بی‌نظمی (تغییر آنتروپی یا ΔS) و تعیین انرژی آزاد گیبس (ΔG) امکان انجام واکنش و جهت پیشرفت واکنش شیمیایی را پیش‌بینی می‌کند ولی درباره‌ی این که واکنش با چه سرعتی انجام می‌شود، بحث نمی‌کند.

• به همین دلیل، واکنش‌های زیادی وجود دارند که ترمودینامیک امکان انجام آن‌ها را پیش‌بینی می‌کند، ولی از نظر سینتیک شیمیایی، راه مناسبی برای انجام آن‌ها وجود ندارد.

• بنابراین سینتیک شیمیایی و ترمودینامیک را می‌توان مکمل هم دانست.

توجه: خودبخودی بودن یک واکنش از دید ترمودینامیک به این معنا نیست که واکنش یاد شده باید با سرعت انجام شود. مثلاً از نظر ترمودینامیک شیمیایی واکنش شیمیایی که $\Delta G < 0$ دارد ($\Delta H < 0$ و $\Delta S > 0$ ← $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$) خودبخودی است. حال این واکنش ممکن است از نظر سینتیک شیمیایی به سرعت انجام شود و یا واکنشی کند باشد. مانند زنگ زدن آهن که از نظر ترمودینامیک این واکنش خودبخودی است. ($\Delta G < 0$) در حالی که سرعت زنگ زدن بسیار آهسته است مگر در شرایط خلصی، مثلاً وجود نمک یا لسید در محیط سرعت زنگ زدن را افزایش می‌دهد.

ترمودینامیک	سینتیک
- امکان انجام واکنش	- چگونگی انجام واکنش
- خودبخودی بودن واکنش	- سریع و آهسته بودن واکنش

• برای این که یک واکنش شیمیایی به صورت قابل ملاحظه‌ای انجام شود، دو شرط باید وجود داشته باشد:

۱. از نظر ترمودینامیکی امکان انجام آن وجود داشته باشد.

۲. از نظر سینتیکی شرایط مناسب و سرعت مناسب داشته باشد.



➤ **پاسخ:** بررسی امکان انجام واکنش‌ها مربوط به علم ترمودینامیک شیمیایی است نه سینتیک شیمیایی.

۴. کدام یک از مورد‌های زیر موضوع مورد بحث در علم ترمودینامیک شیمیایی نمی‌باشد؟

- (۱) خودبخودی بودن واکنش‌ها (۲) امکان انجام واکنش‌ها (۳) ساز و کار واکنش‌ها (۴) جهت پیشرفت واکنش‌ها

➤ **پاسخ:** بررسی ساز و کار واکنش‌ها یا چگونگی انجام واکنش‌ها مربوط به علم سینتیک شیمیایی است نه ترمودینامیک شیمیایی. سینتیک شیمیایی با بررسی



ساختار و ویژگی مواد شرکت‌کننده در واکنش، ساز و کار واکنش را مورد مطالعه قرار می‌دهد.

۵★ کدام یک از گزینه‌های زیر عبارت درستی را بیان نمی‌کند؟

- (۱) واکنش‌های بسیاری وجود دارد که ترمودینامیک امکان وقوع آن‌ها را پیش‌بینی می‌کند.
- (۲) واکنش‌های بسیاری وجود دارد که از دید سینتیک راه مناسبی برای وقوع آن‌ها وجود ندارد.
- (۳) خودبخودی بودن یک واکنش به این معناست که واکنش باید به سرعت انجام شود.
- (۴) سینتیک شیمیایی و ترمودینامیک شیمیایی را می‌توان مکمل یکدیگر دانست.

➤ **پاسخ:** خودبخودی بودن یک واکنش از دید ترمودینامیک به این معنا نیست که واکنش یاد شده باید با سرعت انجام شود. واکنش‌های بسیاری وجود دارد که



ترمودینامیک امکان وقوع آن‌ها را پیش‌بینی می‌کند اما از دید سینتیک شیمیایی راه مناسبی برای وقوع آن‌ها وجود ندارد. سینتیک شیمیایی و ترمودینامیک



شیمیایی را می‌توان مکمل هم دانست. برای توضیح بیشتر به جعبه‌ی آموزش قبلی مراجعه کنید.

۶. همه‌ی گزینه‌های زیر عبارت درستی را بیان می‌کنند به‌جز گزینه‌ی:

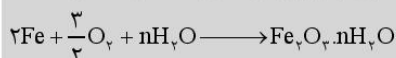
- (۱) زمان لازم برای وقوع واکنش‌ها گستره‌ای کم‌تر از چند صدم ثانیه تا چند سده را در برمی‌گیرد.
- (۲) واکنش سوختن بنزین در سیلندر یک خودرو سریع است.
- (۳) واکنش شیمیایی خردشدن ورقه‌های کتاب کندتر از زنگ زدن آهن است.
- (۴) اشیای آهنی در هوا و رطوبت به آرامی زنگ زده و زنگار آن‌ها با گذشت زمان نازک‌تر شده و فرو می‌ریزد.

جعبه‌ی آموزش!

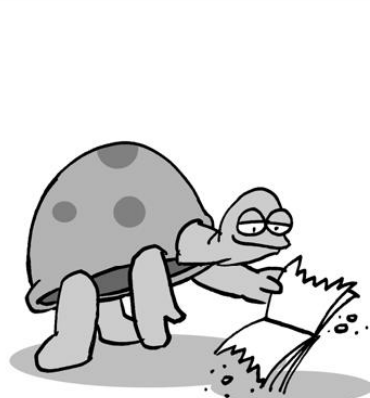
انواع واکنش‌های شیمیایی از نظر سرعت



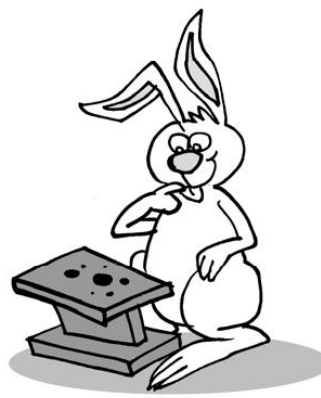
- روزانه میلیاردها واکنش شیمیایی در اطراف و درون بدن ما به وقوع می‌پیوندد.
 - زمان لازم برای وقوع کامل واکنش‌های شیمیایی گستره‌ای کم‌تر از چند صدم ثانیه تا چند سده (قرن) را در برمی‌گیرد. از این واکنش‌ها:
 - برخی به سرعت انجام می‌شوند. مانند واکنش‌های سوختن، واکنش فلزهای قلیایی با آب و واکنش‌های کیسه‌ی هوا در خودرو.
 - برخی به آهستگی انجام می‌شوند. مانند زنگ زدن وسایل آهنی در معرض هوا و رطوبت و واکنش برخی فلزهای ولطه با آب.
 - برخی آهسته‌تر انجام می‌شوند. مانند خردشدن ورقه‌های یک کتاب و حل شدن شیشه در آب.
- توجه (۱): اشیای آهنی در معرض هوا (O_2) و رطوبت (H_2O) به آرامی زنگ می‌زنند و زنگاری بر چهره‌ی آن‌ها می‌نشیند. (زنگ آهن)



پوششی که با گذشت زمان ضخیم‌تر شده، به دلیل تودای فرو می‌ریزد و سرانجام از فلزی چون آهن ترکیب یونی بیش باقی نمی‌گذارد.



از بین رفتن ورقه‌های کتاب



زنگ زدن آهن

توجه (۲): خوردشدن ورقه‌های یک کتاب، واکنشی شیمیایی است که بر اثر تجزیه‌ی سلولوز (ماده‌ی سازنده‌ی کاغذ) صورت می‌گیرد. این واکنش در قیاس با زنگ زدن آهن آهسته‌تر است.

توجه (۳): برخی واکنش‌ها شاید در شرایط معمولی با گذشت هزارها سال انجام نشود. مانند مخلوط H_2 و O_2 که با زدن جرقه به شدت انفجاری است ولی اگر هزارها سال در دمای اتاق در کنار هم بمانند، واکنشی صورت نمی‌گیرد.



➤ **پاسخ:** با گذشت زمان، زنگ آهن تشکیل شده بر روی اشیای آهنی ضخیم‌تر شده و به دلیل تودای فرو می‌ریزد.

۷. در شرایط معمولی سرعت کدام یک از واکنش‌های زیر کم‌تر است؟

- (۱) سوختن بنزین در سیلندر خودرو
- (۲) سوختن متان در اجاق گاز
- (۳) واکنش فلزهای قلیایی با آب
- (۴) زنگ زدن وسایل آهنی

➤ **پاسخ:** سوختن انواع سوخت‌ها جزو واکنش‌های تند محسوب می‌شوند. (گزینه‌ی ۱ و ۲) واکنش فلزهای قلیایی مانند سدیم و پتاسیم با آب نیز جزو



واکنش‌های تند می‌باشند. (گزینه‌ی ۳)

۸. کدام گزینه‌ی زیر عبارت درستی را بیان می‌کند؟

- (۱) واکنش اکسید شدن فلزها با واکنش کند است.
 (۲) واکنش فلزها با آب یک واکنش کند است.
 (۳) واکنش خرد شدن ورقه‌های کاغذ یک تغییر فیزیکی کند است.
 (۴) حل شدن شیشه در آب واکنشی کند است.

➤ **پاسخ:**

بررسی گزینه‌های نادرست!

بررسی گزینه‌ی (۱): واکنش اکسید شدن برخی فلزها، تند است مانند فلزهای قلیایی که به سرعت با اکسیژن هوا وارد واکنش شده و تیره می‌شوند، به همین دلیل آن‌ها را در آزمایشگاه زیر نفت نگاه‌داری می‌کنند.

بررسی گزینه‌ی (۲): واکنش برخی فلزها با آب، تند است مانند فلزهای قلیایی که به سرعت حتی با آب سرد واکنش می‌دهند.



بررسی گزینه‌ی (۳): خرد شدن ورقه‌های کاغذ، در اثر تجزیه‌ی سلولوز کاغذ صورت می‌گیرد که این واکنش نوعی واکنش شیمیایی کند است.

۹. در دمای اتاق و در شرایط یکسان، کدام واکنش با سرعت کم‌تری صورت می‌گیرد؟

- (۱) مخلوط آهن با آب
 (۲) مخلوط منیزیم با آب جوش
 (۳) از بین رفتن کاغذ
 (۴) مخلوط هیدروژن و اکسیژن
- **پاسخ:** مخلوط H_2 و O_2 در دمای اتاق، با گذشت هزارها سال واکنش نمی‌دهند. (این مطلب مربوط به فکر کنید صفحه‌ی ۱۶ کتاب درسی



پیش‌دانشگاهی است.)

۱۰. همه‌ی گزینه‌های زیر عبارت درستی را بیان می‌کنند به جز گزینه‌ی:

- (۱) در مسابقه‌ی اتومبیل‌رانی، برنده‌ی مسابقه خودروپی است که با بالاترین سرعت لحظه‌ای رانده می‌شود.
 (۲) سرعت‌سنج خودرو سرعت لحظه‌ای خودرو را نشان می‌دهد.
 (۳) سرعت لحظه‌ای و سرعت متوسط برای یک واکنش شیمیایی قابل محاسبه است.
 (۴) سرعت واکنش کمیته‌ی تجربی است که به ما می‌گوید واکنش تا چه اندازه‌ای سریع روی می‌دهد.

جمعی آموزش!

مفهوم و سرعت



- مفهوم سرعت در فیزیک، جلیجایی انجام شده تقسیم بر زمان طی مسیر است. سرعت‌سنج خودرو، سرعت لحظه‌ای خودرو در هر لحظه را نشان می‌دهد. در یک مسابقه‌ی اتومبیل‌رانی خودروپی که با بالاترین سرعت متوسط رانده می‌شود، برنده است. (زیرنویس شکل صفحه‌ی (۱) کتاب درسی شیمی پیش‌دانشگاهی)
- در شیمی، سرعت پیشرفت واکنش در واحد زمان است. (منظور از پیشرفت یک واکنش، کاهش مقدار مواد واکنش دهنده و افزایش مقدار فرآورده‌هاست.)

● سرعت واکنش کمیته‌ی تجربی است و با اندازه‌گیری سرعت مصرف واکنش دهنده (ها) یا سرعت تولید فرآورده (ها) معین می‌شود. از این رو بسته به ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری واکنش دهنده (ها) یا فرآورده (ها) از جمله جرم، حجم، فشار، غلظت یا رنگ و با توجه به دما می‌توان سرعت یک واکنش شیمیایی را تعیین کرد.

● برای یک واکنش شیمیایی می‌توان سرعت لحظه‌ای و سرعت متوسط را اندازه‌گیری کرد.

توجه: با اندازه‌گیری تغییرات جرم، حجم و غلظت می‌توان به طور مستقیم سرعت واکنش را تعیین کرد. ولی به کمک برخی عوامل به طور غیرمستقیم می‌توان سرعت واکنش را تعیین کرد. مانند: دما، رنگ و فشار. مثلاً اگر واکنش دهنده‌ای رنگی باشد و در طول واکنش به ماده‌ای بی‌رنگ تبدیل شود، از بین رفتن رنگ نشان‌گر مصرف کامل واکنش دهنده‌ی رنگی است. و یا افزایش هر ۱۰ درجه دما، سرعت برخی واکنش‌ها را دو برابر می‌کند، پس با دلشتن میزان تغییر دما می‌توان سرعت برخی واکنش‌ها را تعیین کرد.

➤ **پاسخ:** با توجه به زیرنویس شکل صفحه‌ی (۱) کتاب درسی شیمی پیش‌دانشگاهی، در مسابقه‌ی اتومبیل‌رانی، برنده‌ی مسابقه خودروپی است که با بالاترین



سرعت متوسط (نه بالاترین سرعت لحظه‌ای) رانده می‌شود.

۱۱. به کمک اندازه‌گیری کدام یک از موارد زیر نمی‌توان سرعت یک واکنش شیمیایی را تعیین کرد؟

- (۱) غلظت مواد شرکت‌کننده
 (۲) رنگ مواد شرکت‌کننده
 (۳) سطح انرژی مواد شرکت‌کننده
 (۴) جرم مواد شرکت‌کننده

➤ **پاسخ:** بسته به ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری واکنش دهنده‌ها یا فرآورده‌ها از جمله جرم، حجم، فشار، غلظت یا رنگ و با توجه به دما می‌توان سرعت یک واکنش شیمیایی را تعیین کرد. سطح انرژی (محتوای انرژی) مواد واکنش دهنده و فرآورده قابل اندازه‌گیری نیست و فقط با مقایسه‌ی آن‌ها می‌توان گرماده یا



گرماگیر بودن واکنش را تعیین کرد.



۱۲. با توجه به واکنش $aA(g) \rightarrow bB(g)$ کدام گزینه درست است؟

- (۱) سرعت متوسط مصرف A از رابطه $\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$ قابل محاسبه است. (۲) تغییر تعداد مول ماده‌ی A در واحد زمان عددی مثبت است.
 (۳) سرعت متوسط مصرف A و تولید B عددی مثبت است. (۴) سرعت متوسط تولید B از رابطه $\frac{\Delta n_B}{b \cdot \Delta t}$ قابل محاسبه است.

جمع‌بندی آموزش!

رابطه‌ی سرعت متوسط مصرف یا تولید یک ماده



- سرعت در شیمی کمیته مثبت است. زیرا برخلاف فیزیک سرعت در شیمی کمیته برداری نیست.
- در واکنش فرضی $aA \rightarrow bB$ سرعت متوسط مصرف A از رابطه $\bar{R}_A = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$ و سرعت متوسط تولید B از رابطه $\bar{R}_B = +\frac{\Delta n_B}{\Delta t}$ محاسبه می‌گردد.
- در هر واکنشی، Δn (تغییر تعداد مول) مواد واکنش‌دهنده مقداری منفی است، زیرا با پیشرفت واکنش، مواد واکنش‌دهنده مصرف شده و در نتیجه n_p از n_r کوچک‌تر است. بنابراین $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ برای یک واکنش‌دهنده مقداری منفی است و از آنجایی که سرعت در شیمی (چه مصرف و چه تولید) کمیته مثبت است، بنابراین کسر $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ را در منفی ضرب می‌کنیم تا مقداری مثبت به دست آید.

مثال: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

- منفی در کنار رابطه‌ی سرعت مصرف ضمن تأکید بر مصرف آن ماده و کاهش تعداد مول‌های آن، عدد محاسبه شده مثبت خواهد شد.
- Δn مواد فرآورده مقداری مثبت است، زیرا با پیشرفت واکنش، مواد فرآورده تولید شده در نتیجه n_p از n_r بزرگ‌تر است. بنابراین کسر $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ برای فرآورده مقداری مثبت است.
- بنابراین علامت مثبت در رابطه‌ی سرعت متوسط تولید یک فرآورده نشان‌دهنده‌ی افزایش مقدار آن است. به عبارت دیگر با گذشت زمان بر مقدار فرآورده افزوده می‌شود.
- توجه داشته باشید که ضریب استوکیومتری مواد در رابطه‌ی سرعت متوسط مصرف یا تولید آن‌ها دیده نمی‌شود. به همین دلیل وقتی در تست اطلاعات یک ماده داده می‌شود و سرعت همان ماده خواسته می‌شود، نیاز به نوشتن معادله‌ی واکنش نیست.

➤ **پاسخ:** - سرعت متوسط مصرف A از رابطه $-\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$ قابل محاسبه است.

- تغییر تعداد مول ماده‌ی A در واحد زمان $\left(\frac{\Delta n_A}{\Delta t}\right)$ عددی منفی است زیرا n_{pA} از n_{rA} کوچک‌تر است و در نتیجه Δn_A مقداری منفی است.



- سرعت در شیمی کمیته مثبت است. (چه مصرف و چه تولید)

۱۳. در یک واکنش شیمیایی:

- (۱) نسبت $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ برای مواد شرکت‌کننده مقداری مثبت است. (۲) نسبت $\frac{n_1 - n_2}{t_2 - t_1}$ برای یک فرآورده مقداری مثبت است.
 (۳) نسبت $\frac{n_1 - n_2}{t_1 - t_2}$ برای یک واکنش‌دهنده مقداری مثبت است. (۴) نسبت $-\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$ برای یک واکنش‌دهنده مقداری مثبت است.

➤ **پاسخ:** منظور از مواد شرکت‌کننده، واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها است.

برای مواد واکنش‌دهنده (مصرف شونده) داریم:

$$n_2 < n_1 \Rightarrow n_2 - n_1 < 0 \Rightarrow \Delta n < 0 \Rightarrow \frac{\Delta n}{\Delta t} < 0 \Rightarrow \bar{R}_{\text{واکنش‌دهنده}} = -\frac{\Delta n}{\Delta t} > 0$$

$$n_2 > n_1 \Rightarrow n_2 - n_1 > 0 \Rightarrow \Delta n > 0 \Rightarrow \frac{\Delta n}{\Delta t} > 0 \Rightarrow \bar{R}_{\text{فرآورده}} = +\frac{\Delta n}{\Delta t} > 0$$

برای مواد فرآورده (تولیدشونده) داریم:



بررسی گزینه‌های نادرست!

بررسی گزینه‌ی (۱): مواد شرکت‌کننده شامل واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها است پس نمی‌توان $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ را تعیین علامت کرد.

بررسی گزینه‌ی (۲): توجه کنید که در گزینه‌ی (۲) در صورت کسر $n_1 - n_2$ است (نه $n_2 - n_1$) پس کسر داده شده منفی است.

بررسی گزینه‌ی (۳): در مواد واکنش‌دهنده مقدار کسر $\frac{n_1 - n_2}{t_1 - t_2} = \left(\frac{n_1 - n_2}{t_1 - t_2}\right)$ مقداری منفی است.

۱۴. علامت در کنار رابطه‌ی سرعت متوسط یک ماده نشان گر مقدار ماده در واکنش است.

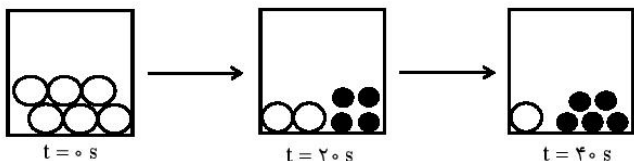
- (۱) منفی، مصرف، کاهش (۲) منفی، مصرف، افزایش (۳) مثبت، مصرف، کاهش (۴) مثبت، تولید، کاهش

➤ **پاسخ:** علامت منفی در کنار رابطه‌ی سرعت متوسط مصرف یک ماده نشان گر کاهش مقدار ماده در واکنش است. و علامت مثبت در کنار رابطه‌ی سرعت



متوسط تولید یک ماده نشان گر افزایش مقدار ماده در واکنش است.

۱۵. بانوجه به شکل زیر اگر هر گلوله‌ی سفید نشان گر ۰/۰۴ مول A باشد. سرعت متوسط مصرف این ماده در ۲۰ ثانیه‌ی اول واکنش



چند مول بر دقیقه است؟

- (۱) ۰/۰۰۸
(۲) $1/3 \times 10^{-3}$
(۳) ۰/۴۸
(۴) ۰/۰۸

$$\bar{R}_A \text{ مصرف} = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{n_v - n_1}{t_v - t_1} = -\frac{(2-6) \cdot 0.04 \text{ mol}}{(20-0) \text{ s}} = \frac{0.16 \text{ mol}}{20 \text{ s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 0.48 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

➤ **پاسخ:**



توجه: این شکل نشان گر پیشرفت واکنش نیز می‌باشد. (چون کاهش واکنش دهنده و افزایش فرآورده را نشان می‌دهد.)



۱۶. اگر در تست قبل هر گلوله‌ی مشکی نشان گر ۰/۰۴ مول B باشد، سرعت متوسط تولید این ماده در این واکنش چند مول بر دقیقه است؟

- (۱) ۰/۰۰۵ (۲) ۰/۳ (۳) ۰/۴۸ (۴) $8/3 \times 10^{-3}$

توجه: وقتی در تست **محدوده‌ی زمانی** برای تولید یا مصرف یک ماده **مشخص نمی‌شود**، باید **زمان کل انجام واکنش** را در نظر بگیرید.



$$\bar{R}_B \text{ تولید} = +\frac{\Delta n_B}{\Delta t} = +\frac{n_v - n_1}{t_v - t_1} = \frac{(5-0) \cdot 0.04 \text{ mol}}{(40-0) \text{ s}} = \frac{0.2 \text{ mol}}{40 \text{ s}} = \frac{1 \text{ mol}}{200 \text{ s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 0.3 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

➤ **پاسخ:**



۱۷. در واکنش سدیم با آب، در فاصله زمانی ۲ تا ۶ دقیقه، تعداد مول سدیم از ۴/۲ به ۲/۶ مول رسیده است. سرعت متوسط مصرف

سدیم در این محدوده‌ی زمانی چند مول بر دقیقه است؟

- (۱) ۰/۰۴ (۲) ۰/۰۶ (۳) ۰/۴ (۴) ۰/۶

$$\bar{R}_{Na} \text{ مصرف} = -\frac{n_v - n_1}{t_v - t_1} = -\frac{2/6 - 4/2 \text{ mol}}{(6-2) \text{ min}} = 0.4 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

➤ **پاسخ:**



۱۸. در واکنش روی با سولفوریک اسید، در مدت ۳۰ ثانیه تعداد مول هیدروژن تولید شده از ۰/۶ مول به ۱ مول رسیده است. سرعت

متوسط تولید این گاز چند مول بر دقیقه است؟

- (۱) $1/75$ (۲) ۰/۸ (۳) $4/3$ (۴) ۰/۴

$$\bar{R}_{H_2} \text{ تولید} = +\frac{n_v - n_1}{t_v - t_1} = \frac{1 - 0.6 \text{ mol}}{30 \text{ s}} = \frac{0.4}{30} = \frac{4}{300} \text{ mol/s} = \frac{4 \text{ mol}}{300 \text{ s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 0.8 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

➤ **پاسخ:**



۱۹. در واکنش منیزیم با هیدروکلریک اسید، در مدت سه دقیقه، تعداد مول منیزیم به ۰/۹ مول رسیده است. اگر سرعت متوسط مصرف

منیزیم ۰/۱ مول بر دقیقه باشد، تعداد مول اولیه‌ی منیزیم کدام است؟

- (۱) ۰/۶ (۲) ۰/۷ (۳) ۰/۹ (۴) ۱/۲

$$\bar{R}_{Mg} \text{ مصرف} = -\frac{n_v - n_1}{t_v - t_1} \Rightarrow 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = -\frac{(0.9 - n_1) \text{ mol}}{3 \text{ min}} \Rightarrow n_1 = 1/2$$

➤ **پاسخ:**





۲۰. در واکنش منیزیم با هیدروکلریک اسید، در مدت سه دقیقه، تعداد مول هیدروژن به ۰/۹ مول رسیده است. اگر سرعت متوسط تولید هیدروژن ۰/۱ مول بر دقیقه باشد، تعداد مول اولیه هیدروژن کدام است؟

$$\bar{R}_{H_2} = + \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \Rightarrow 0/1 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = \frac{(0/9 - n_1) \text{ mol}}{3 \text{ min}} \Rightarrow n_1 = 0/6$$

پاسخ: \Rightarrow



۲۱. در واکنش سدیم با آب، در مدت ۴ دقیقه جرم سدیم از ۹۲ گرم به ۲۳ گرم رسیده است، سرعت متوسط مصرف سدیم چند مول بر دقیقه است؟ ($\text{Na} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$)

$$\bar{R}_{Na} = - \frac{\Delta n}{\Delta t} = - \frac{23 - 92}{4 \text{ min}} = 0/75 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

پاسخ: \Rightarrow

روشی تبدیل گرم و مول یک ماده به یکدیگر

$$\text{جرم مولی ماده} = \frac{\text{جرم ماده}}{\text{مول ماده}} \Rightarrow \text{مول ماده} = \frac{\text{جرم ماده}}{\text{جرم مولی ماده}} \times 1 \text{ mol}$$



۲۲. در واکنش تولید آمونیاک در مدت ۶ دقیقه، ۴۸ گرم گاز هیدروژن مصرف شده است. سرعت متوسط مصرف این گاز چند مول بر ثانیه است؟ ($H = 1$)



$$\bar{R}_{H_2} = - \frac{\Delta n}{\Delta t} = - \frac{48}{6 \text{ min}} = 8 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = 8 \frac{\text{mol}}{60 \text{ s}} = 0/13 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$



توجه داشته باشید که گاز هیدروژن H_2 است نه H .

۲۳. در واکنش کلسیم با آب در مدت ۲۰ ثانیه، ۰/۸ مول گاز هیدروژن تولید شده است. سرعت متوسط تولید این گاز چند گرم بر ثانیه است؟ ($H = 1$)

$$\bar{R}_{H_2} = + \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{0/8 \text{ mol}}{20 \text{ s}} = \frac{8 \text{ mol} \times 2 \text{ g}}{200 \text{ s}} = 0/08 \frac{\text{g}}{\text{s}}$$



۲۴. در واکنشی در شرایط استاندارد، در مدت ۳۰ ثانیه، ۰/۱۱۲ لیتر گاز نیتروژن تولید شده است. سرعت متوسط تولید این گاز چند مول بر دقیقه است؟

$$\bar{R}_{N_2} = \frac{0/112 \text{ L}}{30 \text{ s}} = 1/6 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{s}} = 1/6 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

جمعی آموزش!

روشی تبدیل حجم گازها و مول به یکدیگر

$$\text{جرم مولی گاز} = \frac{\text{حجم گاز}}{\text{مول گاز}} \Rightarrow \text{مول گاز} = \frac{\text{حجم گاز}}{\text{جرم مولی گاز}} \times 1 \text{ mol}$$

حجم مولی گازها در شرایط استاندارد (دمای 0°C و فشار ۱ atm) برابر ۲۲/۴ لیتر یا ۲۲۴۰۰ میلی لیتر است.



توجه: اگر در مسائل شرایط استاندارد نباشد یا حجم مولی گازها در آن شرایط را می‌دهند و یا چگالی گاز را. که در حالت دوم، به کمک چگالی

می‌توان حجم و جرم را به یکدیگر تبدیل کنیم.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{چگالی} = \frac{\text{جرم}}{\text{حجم}}$$

$$\bar{R}_{N_2 \text{ تولید}} = + \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{0.112 \cancel{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \cancel{\text{L}}} \times \frac{1 \text{ min}}{30 \cancel{\text{s}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \cancel{\text{s}}}}}{0.5 \text{ min}} = 0.01 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \quad \Rightarrow \text{پاسخ:}$$



۲۵. در واکنشی در مدت ۲ دقیقه، ۴۴۸ میلی‌لیتر گاز اکسیژن در شرایط استاندارد مصرف شده است. سرعت متوسط مصرف این گاز بر حسب مول بر دقیقه کدام است؟

۱) ۰ (۱) ۲) ۰/۱ (۲) ۳) ۰/۰۱ (۳) ۴) ۱ (۴)

$$\bar{R}_{O_2 \text{ مصرف}} = \frac{448 \cancel{\text{ml}} \times \frac{1 \text{ mol}}{22400 \cancel{\text{ml}}}}{2 \text{ min}} = 0.01 \frac{\text{mol}}{\text{min}} \quad \Rightarrow \text{پاسخ:}$$



۲۶. در یک واکنش در فاصله زمانی ۲ تا ۶ دقیقه حجم گاز متان از ۲۵۰ ml به ۷۵۰ ml رسیده است. در این فاصله‌ی زمانی سرعت متوسط تولید این گاز چند مول بر ساعت است؟ (حجم مولی گازها را ۲۵ لیتر در نظر بگیرید.)

۱) ۰/۰۰۳ (۱) ۲) ۰/۰۰۵ (۲) ۳) ۰/۰۰۲ (۳) ۴) ۰/۳ (۴)

\Rightarrow توجه داشته باشید که در تست حجم مولی گازها را ۲۵ لیتر (۲۵۰۰۰ میلی‌لیتر) داده است.

$$\bar{R}_{CH_4 \text{ تولید}} = \frac{(750 - 250) \cancel{\text{ml}} \times \frac{1 \text{ mol}}{25000 \cancel{\text{ml}}}}{4 \cancel{\text{min}} \times \frac{1 \text{ h}}{60 \cancel{\text{min}}}} = 0.3 \text{ mol.h}^{-1}$$



۲۷. سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن در واکنشی ۰/۲ مول بر دقیقه است. به‌طور متوسط در ۳۰ ثانیه از این واکنش چند میلی‌لیتر گاز تولید می‌شود؟ (حجم مولی گازها در این شرایط ۲۴ لیتر است.)

۱) ۲۲۴۰ (۱) ۲) ۴۰ (۲) ۳) ۱۲۶۰ (۳) ۴) ۲۴۰۰ (۴)

$$\bar{R}_{O_2 \text{ تولید}} = + \frac{\Delta n}{\Delta t} \Rightarrow 0.2 \frac{\text{mol}}{\text{min}} = \frac{\Delta n}{30 \cancel{\text{s}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \cancel{\text{s}}}} \Rightarrow \Delta n = 0.1 \text{ mol} \quad \Rightarrow \text{پاسخ:}$$

$$0.1 \cancel{\text{mol}} \times \frac{24000 \cancel{\text{ml}}}{\cancel{\text{mol}}} = 2400 \text{ ml}$$



۲۸★ در واکنش تجزیه‌ی سدیم آزید، در مدت ۲۰ دقیقه، ۷۰ میلی‌لیتر گاز نیتروژن تولید شده است. سرعت متوسط تولید این گاز چند مول بر دقیقه است؟ در شرایط آزمایش چگالی گاز نیتروژن ۰/۸ گرم بر میلی‌لیتر است. (N = ۱۴)

۱) ۰/۱ (۱) ۲) ۰/۱۵ (۲) ۳) ۲ (۳) ۴) ۳ (۴)

\Rightarrow به کمک چگالی داده شده ابتدا حجم گاز را به جرم تبدیل می‌کنیم و بعد جرم را به مول تبدیل می‌کنیم.

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow 0.8 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = \frac{m}{70 \text{ ml}} \Rightarrow m = 0.8 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times 70 \cancel{\text{ml}} = 56 \text{ g} \quad 56 \cancel{\text{g}} \times \frac{1 \text{ mol}_{N_2}}{28 \cancel{\text{g}}} = 2 \text{ mol}$$

$$\bar{R}_{N_2} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{2 \text{ mol}}{20 \text{ min}} = 0.1 \text{ mol.min}^{-1}$$



۲۹. در یک ظرف ۲ لیتری در فاصله زمانی ۲ تا ۸ دقیقه تعداد مول گاز N_2O_5 از ۰/۹ به ۰/۳ مول رسیده است. سرعت متوسط مصرف این گاز چند مول بر لیتر بر دقیقه است؟

۱) ۰/۱ (۱) ۲) ۰/۱۵ (۲) ۳) ۰/۰۵ (۳) ۴) ۰/۲ (۴)



جنبه‌ی آموزش!

بیان سرعت بر حسب تغییر غلظت

برای مواد در حالت گازی و محلول می‌توان سرعت را بر حسب تغییر غلظت به زمان بیان کرد و واحدهایی مانند مول بر لیتر بر دقیقه یا مولار بر ثانیه را به کار برد.



چرا فقط گاز و محلول؟ چون غلظت مواد جامد و مایع خالص تقریباً ثابت است و از رابطه‌ی $\frac{\text{چگالی}}{\text{جرم مولی}}$ به دست می‌آید. که این نسبت در دمای ثابت تغییر نمی‌کند. مثلاً چگالی آب خالص مقداری ثابت و جرم مولی آن ($H_2O = 18$) نیز ثابت است.

نحوه‌ی محاسبه‌ی غلظت مولی:

$$\left(\text{چگالی} = \frac{\text{جرم مولی}}{\text{حجم ظرف}} \right) \text{ چون } \left(\frac{m}{V} = \frac{M}{V} = \frac{mol}{L} \right)$$

$$\bar{R}_{N_2O_5} = \frac{\text{تعداد مول گاز}}{\text{حجم ظرف}} = \frac{\text{تعداد مول حل شونده}}{\text{حجم محلول}} \left(C_M = \frac{mol}{L} \right)$$

$$\bar{R}_{N_2O_5} = \frac{0.06 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.03 \text{ mol/L.min} \left(\frac{M}{min} \right)$$

پاسخ: \Rightarrow



۳۰. در ظرفی نیم‌لیتری در فاصله زمانی ۲۰ تا ۵۰ ثانیه، حجم گاز NO_2 از ۱۲۵ میلی‌لیتر به ۳۷۵ میلی‌لیتر رسیده است. سرعت متوسط تولید این گاز در این فاصله‌ی زمانی بر حسب $M.min^{-1}$ کدام است؟ (حجم مولی گازها را ۲۵ لیتر بگیرد.)

- (۱) ۰/۰۱ (۲) ۰/۰۲ (۳) ۰/۰۸ (۴) ۰/۰۴

$$\bar{R}_{NO_2} = \frac{375 - 125}{60} \times \frac{1 \text{ mol}}{25000 \text{ ml}} = 0.01 \text{ mol/L.min}$$

پاسخ: \Rightarrow

$$\bar{R}_{NO_2} = \frac{0.01 \text{ mol}}{60 \text{ min}} = 0.000167 \text{ mol/min} \Rightarrow \frac{0.02}{0.5} = 0.04 \text{ mol/L.min}$$



۳۱. در مدت ۹۰ ثانیه در واکنشی، ۱۲ گرم گاز هیدروژن تولید شده است. سرعت متوسط تولید این گاز چند مولار بر دقیقه است؟ (حجم ظرف را ۵ لیتر در نظر بگیرد.) ($H = 1$)

- (۱) ۲۰ (۲) ۰/۱۸ (۳) ۴ (۴) ۱/۶

$$\bar{R}_{H_2} = \frac{12 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ g}}}{90 \text{ min} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}}} = 4 \text{ mol/min}$$

پاسخ: \Rightarrow

$$\bar{R}_{H_2} = \frac{4 \text{ mol.min}^{-1}}{5 \text{ L}} = 0.8 \text{ mol/L.min}$$



۳۲. جدول زیر حجم هیدروژن تولید شده در واکنش منیزیم با هیدروکلریک اسید در دمای $^{\circ}C$ و فشار ۱ atm را نشان می‌دهد. سرعت متوسط تولید این گاز چند مول بر دقیقه است؟

حجم گاز (ml)	۰	۵۶۰	۷۸۴	۸۹۶	۸۹۶
زمان (min)	۰	۴	۶	۸	۱۲

(۱) ۰/۰۰۵

(۲) ۰/۰۰۳

(۳) ۱۱۲

(۴) ۷۴/۶

$$\bar{R}_{H_2} = \frac{1600 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ mol}}{22400 \text{ ml}}}{8 \text{ min}} = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

پاسخ: \Rightarrow

توجه داشته باشید چون از دقیقه‌ی ۸ به بعد، حجم گاز تغییری نکرده است، بنابراین زمان انجام واکنش ۸ دقیقه می‌باشد.
 ۳۳. مقداری روی را در ظرفی محتوی سولفوریک اسید می‌ریزیم. حجم هیدروژن تولید شده از این واکنش مطابق جدول زیر است. سرعت متوسط تولید این گاز چند مول بر دقیقه است؟ (حجم مولی گازها را ۲۵ لیتر در نظر بگیرید.)

حجم گاز (ml)	۷۵۰	۱۲۵۰	۱۵۰۰	۱۶۰۰	۰/۰۰۸ (۲)	۰/۰۱ (۱)
زمان (min)	۲	۴	۶	۸	۰/۱۴ (۴)	۰/۰۰۵ (۳)

پاسخ: \Rightarrow چون محدوده‌ی زمانی مشخص نشده، پس باید سرعت متوسط را در کل زمان واکنش (۰ تا ۸ دقیقه) محاسبه کنیم:

$$\bar{R}_{H_2} = \frac{1600 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ mol}}{25000 \text{ ml}}}{8 \text{ min}} = 0.008 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

۳۴. در تست قبل سرعت متوسط تولید گاز در فاصله زمانی ۲ تا ۸ دقیقه چند مول بر لیتر بر دقیقه است؟ (حجم ظرف را ۱/۷ لیتر در نظر بگیرید.)

(۱) $\frac{1}{300}$ (۲) $\frac{17}{3000}$ (۳) $\frac{1}{200}$ (۴) $\frac{1}{150}$

$$\bar{R}_{H_2} = \frac{(1600 - 750) \text{ ml} \times \frac{1 \text{ mol}}{25000 \text{ ml}}}{8 - 2 \text{ min}} = \frac{0.034 \text{ mol}}{6 \text{ min}} \Rightarrow \frac{0.034 \text{ mol}}{6 \times 1/7 \text{ L} \cdot \text{min}} = \frac{1}{300} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

پاسخ: \Rightarrow

۳۵. بانوجه به جدول زیر سرعت مصرف NO_2 در ۵ ثانیه‌ی چهارم از واکنش چند مول بر لیتر بر دقیقه است؟

(۱) 6×10^{-2} (۲) $3/6 \times 10^{-2}$ (۳) 6×10^{-2} (۴) $3/6$

زمان (s)	۰	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۳۰	۳۵
$(\times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) [\text{NO}_2]$	۴/۱	۳/۱	۲/۵	۲/۱	۱/۸	۱/۴	۱	۰/۷

$$\bar{R}_{\text{NO}_2} = \frac{(2/1 - 1/8) \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{\frac{5}{60} \text{ min}} = 3/6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

پاسخ: \Rightarrow منظور از ۵ ثانیه‌ی چهارم، فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۰ ثانیه است.

✓ ☹

توجه: گاهی وقت‌ها در جدول یا نمودار داده شده در تست، در کنار غلظت یا مول ماده در داخل پرانتز ضرب در عددی را می‌نویسند، در این گونه موارد فراموش نکنید که عدد داده شده را در مناسبه‌های خود اعمال کنید.

۳۶. در واکنش تجزیه‌ی سدیم آزید، در ثانیه‌های اول، دوم، سوم و چهارم از شروع واکنش به ترتیب ۰/۴، ۲/۶، ۱/۴ و ۰/۴ مول گاز تولید شده است. سرعت متوسط تولید گاز چند مول بر ثانیه است؟

- (۱) ۰/۹ (۲) ۱/۲ (۳) ۲/۱ (۴) ۱

پاسخ: \Rightarrow توجه داشته باشید که در این تست تعداد مول تولید شده در هر یک ثانیه داده شده است:

۴ mol = مول گاز تولید شده در ثانیه‌ی اول

۲/۶ mol = مول گاز تولید شده در یک ثانیه‌ی دوم +

۱/۴ mol = مول گاز تولید شده در یک ثانیه‌ی سوم +

۰/۴ mol = مول گاز تولید شده در یک ثانیه‌ی چهارم +

۸/۴ mol = مول گاز تولید شده در ۴ ثانیه

$$\bar{R}_{N_2} = \frac{\text{کل مول گاز تولید شده}}{\text{کل زمان}} \Rightarrow \bar{R}_{N_2} = \frac{8/4 \text{ mol}}{4 \text{ s}} = 2/1 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

✓ ☹

در سال سوم دانستید که برای این که یک واکنش شیمیایی به طور خود به خود انجام شود دو شرط اساسی لازم است :

◆ کاهش آنتالپی

◆ افزایش آنتروپی

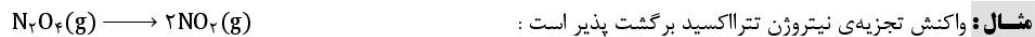
اگر در یک واکنش شیمیایی، هر دو عامل مساعد باشند آن واکنش همواره خود به خود انجام می‌شود و واکنش برگشت هرگز انجام پذیر نیست. مانند سوختن نفت، هیدروکربن ها، مواد آلی، زنگ زدن آهن و

واکنش برگشت ناپذیر : واکنشی است که تا مرز کامل شدن پیش رفته، نمی‌تواند در جهت برگشت پیشرفت کند (تبدیل فرآورده ها به واکنش دهنده ها امکان پذیر نیست).



اگر در یک واکنش شیمیایی یکی از عوامل نامساعد باشد واکنش رفت تحت شرایطی خود به خود و واکنش برگشت نیز تحت شرایطی به طور خود به خود انجام پذیر است. مانند تجزیه‌ی گاز دی نیتروژن تترااکسید، واکنش تجزیه‌ی کلسیم کربنات و

واکنش برگشت پذیر : واکنشی است که می‌تواند در جهت برگشت پیشرفت کند (تبدیل فرآورده ها به واکنش دهنده ها امکان پذیر است).



واکنش فوق به علت افزایش آنتروپی در جهت رفت و به علت کاهش آنتالپی در جهت برگشت پیشرفت می‌کند.

سؤال : آیا واکنش های تعادلی همان واکنش های برگشت پذیر هستند ؟

پاسخ : خیر واکنش های تعادلی نوعی واکنش برگشت پذیر است که در یک سامانه‌ی بسته انجام می‌شود. اگر در فرایند فوق ظرف سر بسته نباشد، گاز نیتروژن دی اکسید تولید شده از محیط خارج شده، واکنش برگشت هرگز رخ نخواهد داد. اما در یک ظرف سر بسته سرانجام با افزایش غلظت گاز نیتروژن دی اکسید واکنش برگشت نیز انجام خواهد شد و در زمان معینی سرعت واکنش رفت و برگشت برابر خواهد شد که در آن لحظه یک تعادل شیمیایی برقرار شده است.

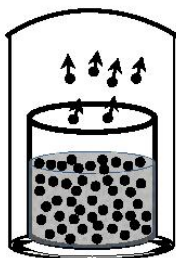
انواع تعادل

◆ تعادل فیزیکی

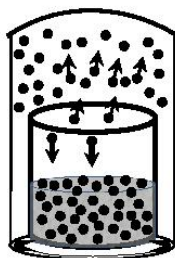
◆ تعادل شیمیایی

تعادل فیزیکی : در یک تعادل فیزیکی بدون آن که ماهیت شیمیایی مواد شرکت کننده در واکنش دچار تغییر شود، از یک حالت فیزیکی به حالت فیزیکی دیگر در می‌آیند. مانند تبدیل مایع به بخار، جامد به مایع، جامد به بخار و

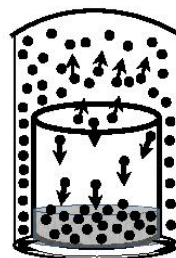
مثال : ظرف سر بسته ای را در نظر بگیرید که محتوی مقداری آب است.



شکل (آ)



شکل (ب)



شکل (ج)

(آ) در آغاز، برخی از مولکول های آب تبخیر شده، در بالای مایع جمع می‌شوند و فاز بخار را تشکیل می‌دهند. مولکول های آب در فاز

بخار نیز به نوبه‌ی خود در جنب و جوش دایمی هستند. (تنها تبخیر انجام می‌شود)

(ب) با گذشت زمان، تعداد مولکول های فاز بخار افزایش می یابد و احتمال برخورد این مولکول ها به سطح مایع بیشتر تر می شود. آن عده از مولکول ها که به سطح مایع برخورد می کنند، تحت تأثیر نیروی جاذبه ی مولکول های مایع قرار می گیرند و به حالت مایع در می آیند. (میعان نیز انجام می شود اما سرعت تبخیر بیش تر از میعان است)

(ج) سرانجام زمانی فرا می رسد که سرعت تبخیر و میعان برابر می شود و در آن موقع است که بین آب مایع و بخار آب تعادلی برقرار می شود که از نوع فیزیکی است و هنگام تعادل :

سرعت مایع شدن = سرعت بخار شدن

این تعادل را به صورت زیر نشان می دهند و برای نشان دادن حالت تعادل از نماد « \rightleftharpoons » استفاده می کنند :



مفهوم برگشت پذیری

یکی از نمک های آبپوشیده، کبالت (II) کلرید ۶ آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) است. این ترکیب صورتی رنگ بر اثر گرم شدن و از دست دادن مولکول های آب، آبی رنگ می شود. اگر این نمک بی آب در هوای مرطوب قرار گیرد، دوباره صورتی رنگ خواهد شد. این واکنش نمونه ای از واکنش های برگشت پذیر است.



اگر واکنش فوق در یک ظرف سرباز انجام شود، هرگز به تعادل نمی رسد اما در ظرف سربسته، تعادلی خواهد بود.

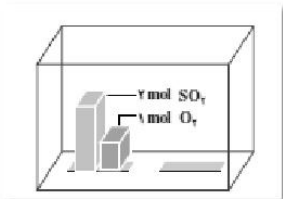
خصوصیات سامانه ی تعادلی

- ◆ سامانه بسته باشد.
- ◆ خواص ماکروسکوپی سامانه (رنگ، غلظت، دما و ...) با گذشت زمان ثابت بماند.
- ◆ در حال تعادل سرعت واکنش رفت و برگشت برابر باشد.
- ◆ سامانه دینامیک یا پویا باشد.



نکته : در سامانه ی تعادلی فرایندهای میکروسکوپی در سطح مولکولی به طور دائمی در حال انجام است یعنی تعادل در مقیاس میکروسکوپی دینامیک و پویاست.

تعادل های شیمیایی



واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید را، در نظر بگیرید :

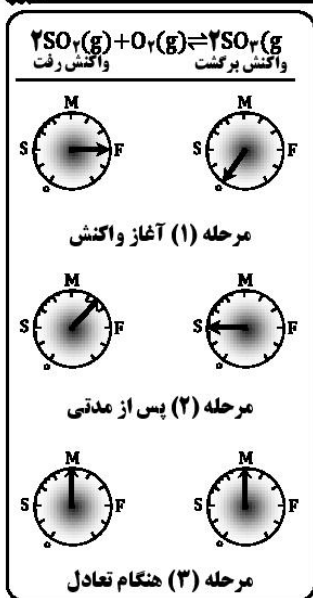
$$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$$

واکنش رفت :

از آن جا که این واکنش برگشت پذیر است، پس واکنش برگشت آن نیز انجام می شود.



در ظرف واکنش ۲ مول گاز گوگرد دی اکسید و ۱ مول گاز اکسیژن مخلوط شده اند. مراحل برقراری این تعادل به صورت زیر است :



مرحله (۱): از آن جا که در آغاز، غلظت SO_2 و O_2 زیاد است، تنها واکنش رفت با سرعت زیاد انجام می‌شود. سرعت واکنش برگشت صفر است.

مرحله (۲): با گذشت زمان تعدادی از مولکول های SO_2 و O_2 با هم واکنش داده، غلظت آن ها به تدریج کاهش و غلظت SO_3 به تدریج افزایش می‌یابد. بنابراین به تدریج سرعت واکنش رفت کاهش و سرعت واکنش برگشت افزایش می‌یابد.

مرحله (۳): سرانجام زمانی فرا می‌رسد که سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می‌شود. در این حالت می‌گویند در سامانه‌ی $SO_3 - O_2 - SO_2$ تعادل برقرار شده است.

نکته: در واکنش های تعادلی برای یافتن درک روش تری از چگونگی برقراری تعادل از یک دستگاه فرضی به نام «سرعت سنج» استفاده می‌شود که در آن سرعت را به صورت صفر، آهسته (Slow)، متوسط (Medium)، سریع (Fast) نشان می‌دهد.



مثال: مطابق شکل رو به رو، در یک دمای مشخص، ظرف واکنش که در ابتدا فقط دارای گاز SO_2 بود، پس از مدتی طبق واکنش $2SO_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) + O_2(g)$ تجزیه شده تعادلی شامل گازهای SO_2 ، SO_3 و O_2 در آن برقرار می‌شود. چگونگی برقراری تعادل را با در این سامانه با رسم شکل توضیح دهید.

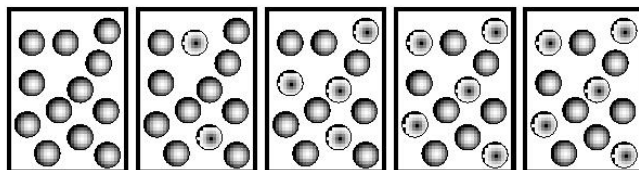
پاسخ:

در آغاز واکنش غلظت گاز گوگرد تری اکسید زیاد است و تنها واکنش رفت با سرعت زیاد انجام شده و چون غلظت گاز گوگرد دی اکسید و گاز اکسیژن صفر است، پس سرعت واکنش برگشت صفر است.

پس از مدتی از آغاز واکنش، مولکول های گاز گوگرد تری اکسید تجزیه شده، غلظت آن کاهش یافته و گاز گوگرد دی اکسید و گاز اکسیژن تولید شده و غلظت آن ها افزایش می‌یابد. در نتیجه سرعت واکنش برگشت افزایش و سرعت واکنش رفت کم تر خواهد شد.

در هنگام تعادل، غلظت واکنش دهنده ها و فرآورده ها برابر شده، سرعت واکنش رفت و برگشت یکسان می‌شود و تعادل برقرار خواهد شد.

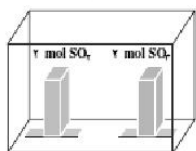
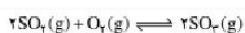
A ● B ●



مثال: شکل های زیر، واکنش فرضی:

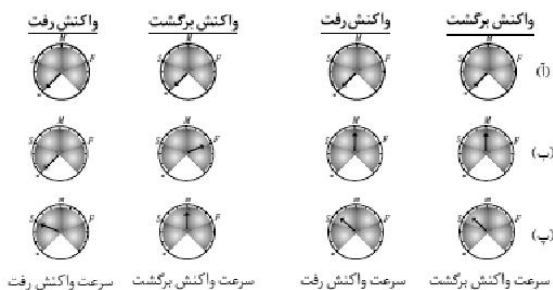
$A(g) \rightarrow B(g)$ را نشان می‌دهد. آیا با توجه به ترتیب شکل ها از چپ به راست، میان گونه های A و B تعادل برقرار شده است؟

پاسخ: در شکل چهارم تعادل برقرار شده است. زیرا از شکل چهارم به بعد غلظت گونه ها ثابت مانده و تغییری نکرده است.



در آغاز واکنش

در هنگام تعادل

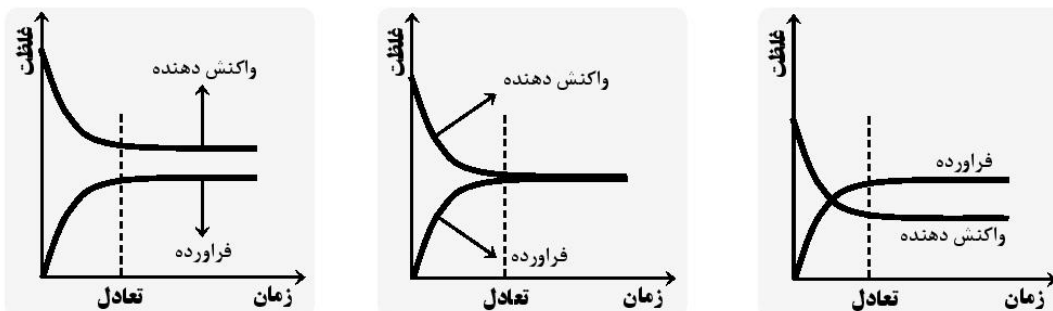


مثال: مطابق شکل رو به رو، در یک دمای مشخص، ظرف واکنش دارای دو مول گاز SO_2 و دو مول گاز SO_3 است. کدام مجموعه از «سرعت سنج ها» به درستی وضعیت واکنش زیر را در زمان شروع و زمان برقراری تعادل نشان می‌دهد؟

پاسخ: (ب) زیرا در آغاز واکنش گاز اکسیژن وجود ندارد. پس سرعت واکنش رفت صفر است. سرعت واکنش برگشت زیاد است. (آ) و (پ) به این علت نادرست هستند که در آن‌ها تعادل برقرار نشده است.

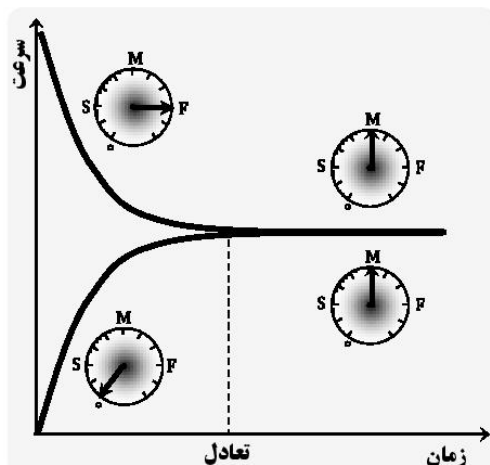
نمودار غلظت - زمان در یک فرایند تعادلی

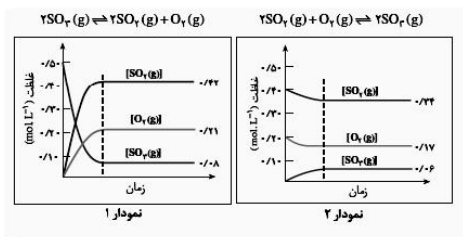
برای نشان دادن نمودار غلظت - زمان در فرایندهای تعادلی از شکل‌های کلی زیر استفاده می‌شود:



نمودار سرعت - زمان در یک فرایند تعادلی

برای نشان دادن نمودار سرعت - زمان در فرایندهای تعادلی از شکل کلی زیر استفاده می‌شود:





مثال: دو نمودار رو به رو، تغییر غلظت هر یک از گونه های شرکت کننده در واکنش را حین برقراری تعادل میان گازهای SO_2 ، O_2 و SO_3 در دمای 1227°C نشان می دهد. با دقت به نمودارها نگاه کنید و به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید:

- آ: در کدام نمودار، غلظت اولیه $\text{SO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ صفر است؟
 ب: در کدام نمودار غلظت اولیه $\text{SO}_2(\text{g})$ صفر است؟
 ج: آیا گونه ای وجود دارد که به طور کامل مصرف شده باشد؟
 د: روی دو نمودار زمان شروع برقراری تعادل را نشان دهید.

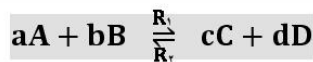
پاسخ:

آ: نمودار (۱)

ب: نمودار (۲)

ج: خیر، زیرا گونه ای که به طور کامل مصرف می شود، نمودار زمان را در نقطه ای قطع خواهد کرد.
 د: اولین نقطه ای که همگی منحنی ها در آن به حالت افقی در می آیند، نشان دهنده زمان برقراری تعادل است.

قانون تعادل و عبارت ثابت تعادل



$$R_1 = K_1[A]^a[B]^b$$

$$R_2 = K_2[C]^c[D]^d$$

هر گاه یک واکنش تعادلی گازی را به شکل کلی مقابل در نظر بگیرید:
 می توان هر یک از واکنش های رفت و برگشت آن را یک واکنش بنیادی در نظر گرفت و معادله ی سرعت را برای آن ها نوشت:

$$R_1 = R_2$$

در حال تعادل سرعت واکنش های رفت و برگشت برابر است به عبارت دیگر:

$$K_1[A]^a[B]^b = K_2[C]^c[D]^d \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

در نتیجه:
 مقادیر K_1 و K_2 در دمای ثابت مقادیر ثابتی هستند. بنابراین نسبت $\frac{K_1}{K_2}$ نیز مقداری ثابت است که این نسبت را با K نشان می دهند و آن را ثابت تعادل می گویند.

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

رابطه ی کلی:

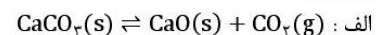
در رابطه ی فوق K را ثابت تعادل و کسر را عبارت ثابت تعادل می گویند.



نکته: در حل مسأله ی پیدا کردن ثابت تعادل باید از غلظت های تعادلی استفاده کرد. (از آن چه که غلظت پیمانه ها و مایعات خلاص تغییر نمی کند، پس در عبارت ثابت تعادل وارد نمی شوند.)

مثال: رابطه ی ثابت تعادل را برای واکنش های زیر بنویسید:

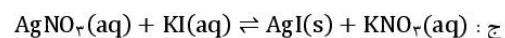
$$K = [\text{CO}_2(\text{g})]$$



$$K = \frac{1}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$$



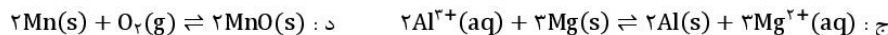
$$K = \frac{[\text{KNO}_3]}{[\text{AgNO}_3][\text{KI}]}$$





نکته: هر چه مقدار ثابت تعادل عدد بزرگ تری باشد نشان می‌دهد که شرایط ترمودینامیکی فرآورده‌ها مساعدتر از واکنش دهنده‌هاست. به عبارت دیگر واکنش زودتر به تعادل می‌رسد. ثابت تعادل ممکن است یکا داشته باشد یا ممکن است یکا نداشته باشد.

مثال: در هر یک از تعادل‌های زیر، رابطه‌ی K را نوشته، یکای آن را مشخص کنید:



پاسخ:

ا: $K = [NH_3][H_2S] = (mol.L^{-1})(mol.L^{-1}) = (mol.L^{-1})^2$

ب: $K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{(mol.L^{-1})}{(mol.L^{-1})^2} = mol^{-1}.L$

ج: $K = \frac{[Mg^{2+}]^3}{[Al^{3+}]^2} = \frac{(mol.L^{-1})^3}{(mol.L^{-1})^2} = mol.L^{-1}$

د: $K = \frac{1}{[O_2]} = \frac{1}{mol.L^{-1}} = mol^{-1}.L$



نکته: تنها عاملی که می‌تواند مقدار عددی ثابت تعادل را تغییر دهد، دما است.

تعادل‌های همگن و ناهمگن

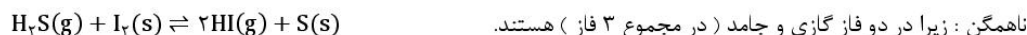
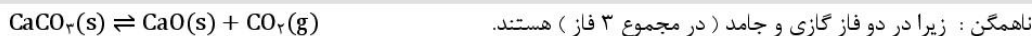
تعادل همگن: تعادلی است که در آن تمامی مواد شرکت‌کننده در واکنش در یک فاز هستند.



نکته: غلظت یک ماده‌ی جامد یا مایع خالص، از تقسیم چگالی ماده بر جرم مولی آن به دست می‌آید. چگالی یک ماده‌ی جامد یا مایع خالص در هر دمای معینی ثابت است. از این رو غلظت چنین ماده‌ای بدون توجه به مقدار آن ثابت خواهد بود.

رابطه: $\text{غلظت} = \frac{\text{چگالی}}{\text{جرم مولی}} \Rightarrow M = \frac{g.L^{-1}}{g.mol^{-1}} = mol.L^{-1}$

تعادل ناهمگن: تعادلی است که در آن مواد شرکت‌کننده در واکنش در فازهای متفاوتی هستند.



محاسبه‌ی ثابت تعادل با استفاده از غلظت تعادلی مواد

در این حالت می‌توان با قرار دادن غلظت‌های تعادلی داده شده در عبارت ثابت تعادل، مقدار K را به دست آورد.

مثال: اگر پس از برقراری تعادل $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ در دمای $500^\circ C$ ، غلظت $N_2(g)$ ، $H_2(g)$ و $NH_3(g)$ به ترتیب برابر 0.11 ، 0.42 ، 0.60 مول بر لیتر باشد، ثابت تعادل را محاسبه کنید.

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0.60)^2}{(0.11)(0.42)^3} = 0.27 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$$

پاسخ:

مثال: اگر در تعادل گازی $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ، مقدار ثابت تعادل برابر 50 ، غلظت $H_2(g)$ برابر $1/8 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر و غلظت مولی $I_2(g)$ دو برابر غلظت مولی $H_2(g)$ باشد، غلظت $HI(g)$ در حالت تعادل چند مول بر لیتر است؟

$$[H_2] = 1/8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}, [I_2] = 2[H_2] = 2(1/8 \times 10^{-2}) = 3/6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

پاسخ:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \Rightarrow 50 = \frac{[HI]^2}{(1/8 \times 10^{-2})(3/6 \times 10^{-2})} \Rightarrow [HI]^2 = 3/24 \times 10^{-4} \Rightarrow [HI] = \sqrt{3/24 \times 10^{-4}} = 1/8 \times 10^{-2}$$

ادامه:

مثال: اگر در تعادل گازی $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ در دمای معین غلظت آمونیاک و نیتروژن به ترتیب برابر 0.1 و 0.3 مول بر لیتر باشد، ثابت این تعادل را محاسبه کنید.

$$[NH_3] = 0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1}, [N_2] = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}, [H_2] = 3 \times 0.1 = 0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

پاسخ:

$$K = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2} = \frac{(0.1)(0.3)^3}{(0.3)^2} = 0.03 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$$

ادامه:



نکته: اگر حجم ظرف واکنش پیش تر یا کم تر از یک لیتر باشد، برای به دست آوردن غلظت مولی، باید مقدار مول مواد را بر حجم ظرف تقسیم کرد تا غلظت مولی مواد به دست آید.

مثال: اگر در تعادل گازی $3B \rightleftharpoons 2A$ در یک ظرف 2 لیتری سر بسته، مقدار A و B به ترتیب برابر 0.4 و $1/2$ مول باشد، ثابت تعادل را در شرایط آزمایش محاسبه کنید.

$$[A] = \frac{0.4 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}, [B] = \frac{1/2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.06 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

پاسخ:

$$K = \frac{[B]^3}{[A]^2} = \frac{(0.06)^3}{(0.2)^2} = 0.009 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

ادامه:

مثال: با توجه به تعادل $K = 0.01$ $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ اگر حجم ظرف واکنش 5 لیتر و مقدار $I_2(g)$ در حالت تعادل برابر 0.1 مول باشد، مقدار $HI(g)$ در این شرایط برابر چند مول است؟

$$[I_2] = \frac{0.1 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}, [H_2] = [I_2] = 0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

پاسخ:

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} \Rightarrow 0.01 = \frac{(0.02)(0.02)}{[HI]^2} \Rightarrow [HI]^2 = \frac{(0.02)(0.02)}{0.01} \Rightarrow [HI] = \frac{0.02}{0.1} = 0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

ادامه:

$$[HI] = \frac{n_{HI}}{V} \Rightarrow 0.02 = \frac{n_{HI}}{5} \Rightarrow n_{HI} = 0.02 \times 5 = 0.1 \text{ mol}$$

ادامه:

محاسبه‌ی ثابت تعادل با استفاده از غلظت‌های اولیه‌ی مواد

هرگاه صحبت از غلظت‌های اولیه‌ی مواد به میان آید، به روش زیر عمل می‌شود:

مرحله‌ی اول: ابتدا یک جدول تشکیل داده، غلظت‌های اولیه‌ی مواد را می‌نویسند:

	aA + bB		\rightleftharpoons	cC + dD	
غلظت اولیه	m	n		o	o

مرحله‌ی دوم: در ردیف دوم جدول، تغییر غلظت‌ها را می‌نویسند:

	aA + bB		\rightleftharpoons	cC + dD	
غلظت اولیه	m	n		o	o
تغییر غلظت	-ax	-bx		+cx	+dx

مرحله سوم: در ردیف سوم جدول، ردیف‌های اول و دوم جدول را با هم جمع بندی می‌کنند که همان غلظت تعادلی است:

	aA	+ bB	⇌	cC	+ dD
غلظت اولیه	m	n		o	o
تغییر غلظت	-ax	-bx		+cx	+dx
غلظت تعادلی	m-ax	n-bx		cx	dx

در پایان غلظت‌های تعادلی را در رابطه‌ی **K** قرار داده، مسأله را حل می‌کنند.

مثال: در محفظه‌ای به حجم یک لیتر و با دمای 250°C ، مقدار 0.30 مول $\text{PCl}_5(\text{g})$ وارد می‌شود. پس از برقراری تعادل $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ، مقدار 0.26 مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ وجود دارد. ثابت تعادل را در این دما حساب کنید.

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0.3 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.3 \text{ mol. L}^{-1}$$

پاسخ:

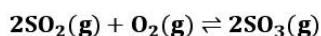
ادامه:

	PCl_5	⇌	$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$
غلظت اولیه	0.3		o
تغییر غلظت	-0.26		+0.26
غلظت تعادلی	3-0.26=0.04		0.26

$$K = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0.26)(0.26)}{0.04} = 1.69 \text{ mol. L}^{-1}$$

ادامه:

مثال: در محفظه‌ای به حجم یک لیتر در یک دمای معین 25°C مول 0.25 $\text{SO}_2(\text{g})$ و 0.20 مول $\text{O}_2(\text{g})$ با هم واکنش می‌دهند. پس از برقراری تعادل، 0.16 مول $\text{SO}_3(\text{g})$ در محفظه وجود دارد. در این دما ثابت تعادل را حساب کنید.



معادله:

پاسخ: طبق جدول زیر عمل کنید:

	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	⇌	2SO_3
غلظت اولیه	0.25		o
تغییر غلظت	-2x		+2x
غلظت تعادلی	0.09		0.16

حال غلظت‌های تعادلی را در رابطه‌ی **K** قرار داده، مسأله را حل کنید:

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(0.16)^2}{(0.09)^2(0.12)} = \frac{0.0256}{(0.0081)(0.12)} = 26.33 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

معادله:

مثال: مقدار $6/4$ مول گاز آمونیاک را در یک ظرف سربسته‌ی یک لیتری حرارت می‌دهیم تا تعادل گازی: $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ برقرار شود. اگر پس از برقراری تعادل مقدار 0.4 مول گاز آمونیاک تجزیه شده باشد، ثابت تعادل را به دست آورید.

پاسخ: طبق جدول زیر عمل کنید:

	2NH_3	⇌	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2$
غلظت اولیه	6/4		o
تغییر غلظت	-2x		+x
غلظت تعادلی	6/4-2x		x

مقدار گاز آمونیاک تجزیه شده $= -2x = -0.4 \Rightarrow x = 0.2$

$$K = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{x(3x)^3}{(6/4-2x)^2} = \frac{(0.2)(3 \times 0.2)^3}{(6/4-2 \times 0.2)^2} = \frac{0.432}{36} = 1.2 \times 10^{-3}$$

در نتیجه:

مثال: مقدار ۰/۸ مول گاز گوگرد تری اکسید را وارد یک ظرف ۲ لیتری کرده‌اند. پس از برقراری تعادل طبق معادله‌ی زیر، تعداد



مول های آن به ۰/۲ مول کاهش می یابد. ثابت تعادل را حساب کنید؟

پاسخ: طبق جدول زیر عمل کنید:

	$2SO_3$	\rightleftharpoons	$2SO_2 + O_2$	
غلظت اولیه	۰/۸		۰	۰
تغییر غلظت	-۰/۶		+۰/۶	+۰/۳
غلظت تعادلی	۰/۲		۰/۶	۰/۳
تأثیر حجم (تقسیم بر ۲)	۰/۱		۰/۳	۰/۱۵

$$K = \frac{[O_2][SO_2]^2}{[SO_3]^2} = \frac{(0.15)(0.3)^2}{(0.1)^2} = \frac{(0.15)(0.09)}{0.01} = 1.35$$

در نتیجه:

مثال: مقدار ۱ مول گاز N_2O_5 را وارد یک ظرف ۰/۵ لیتری کرده‌اند تا طبق معادله‌ی زیر تجزیه شود. اگر تا لحظه‌ی برقراری تعادل



۵۰ درصد آن تجزیه شود، ثابت تعادل را حساب کنید؟

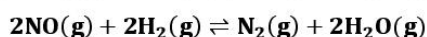
پاسخ: طبق جدول زیر عمل کنید:

	$2N_2O_5$	\rightleftharpoons	$4NO_2 + O_2$	
غلظت اولیه	۱		۰	۰
تغییر غلظت	-۰/۵		+۱	+۰/۲۵
غلظت تعادلی	۰/۵		۱	۰/۲۵
تأثیر حجم (تقسیم بر ۰/۵)	۱		۲	۰/۵

$$K = \frac{[O_2][NO_2]^4}{[N_2O_5]^2} = \frac{(0.5)(2)^4}{(1)^2} = 8 \text{ mol}^3 \cdot L^{-3}$$

در نتیجه:

مثال: اگر طبق واکنش تعادلی زیر ۰/۶ مول گاز NO و یک مول گاز H_2 را وارد ظرف ۲ لیتری کنیم و در لحظه‌ی برقراری تعادل



۰/۲ مول گاز NO موجود باشد، ثابت تعادل را حساب کنید.

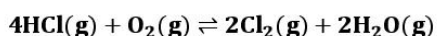
پاسخ:

	$2NO + 2H_2$	\rightleftharpoons	$N_2 + 2H_2O$	
غلظت اولیه	۰/۶	۱	۰	۰
تغییر غلظت	-۰/۴	-۰/۴	+۰/۲	+۰/۴
غلظت تعادلی	۰/۲	۰/۶	۰/۲	۰/۴
تأثیر حجم (تقسیم بر ۲)	۰/۱	۰/۳	۰/۱	۰/۲

$$K = \frac{[N_2][H_2O]^2}{[NO]^2[H_2]^2} = \frac{(0.1)(0.2)^2}{(0.1)^2(0.3)^2} = \frac{(0.1)(0.04)}{(0.01)(0.09)} = 4.44 \text{ mol}^{-1} \cdot L$$

در نتیجه:

مثال: مقدار ۰/۵ مول از گازهای HCl و O_2 را وارد یک ظرف ۴ لیتری کرده‌اند تا تعادل زیر برقرار شود. اگر در لحظه‌ی برقراری



تعادل ۰/۲ مول گاز Cl_2 تشکیل شده باشد، ثابت تعادل را حساب کنید.

پاسخ:

	$4HCl + O_2$	\rightleftharpoons	$2Cl_2 + 2H_2O$	
غلظت اولیه	۰/۵	۰/۵	۰	۰
تغییر غلظت	-۰/۴	-۰/۱	+۰/۲	+۰/۲
غلظت تعادلی	۰/۱	۰/۴	۰/۲	۰/۲
تأثیر حجم (تقسیم بر ۴)	۰/۲۵	۰/۱	۰/۰۵	۰/۰۵

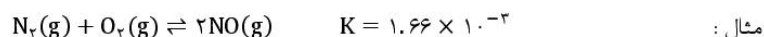
$$K = \frac{[Cl_2]^2[H_2O]^2}{[HCl]^4[O_2]} = \frac{(0.05)^2(0.05)^2}{(0.25)^4(0.1)} = \frac{6.25 \times 10^{-6}}{3.9 \times 10^{-4}} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot L$$

در نتیجه:

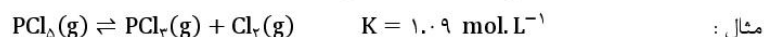
تفسیر ثابت تعادل

حالت های مختلف ثابت تعادل را در نظر گرفته و مفهوم هر یک را به شرح زیر بیان می کنند :

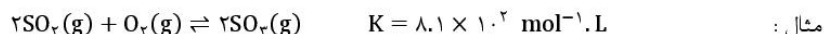
۱- مقدار عددی K به میزان قابل توجهی کوچک تر از یک باشد : در این حالت تعادل در سمت چپ یا سمت واکنش دهنده ها قرار دارد. به عبارت دیگر حاصل ضرب غلظت فراورده ها کم تر از واکنش دهنده ها است.



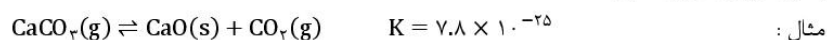
۲- مقدار عددی K برابر یک یا در حدود یک باشد : در این حالت تعادل در میانه قرار دارد. به عبارت دیگر واکنش دهنده ها و فراورده ها به میزان قابل توجهی در سامانه ی تعادلی وجود دارند.



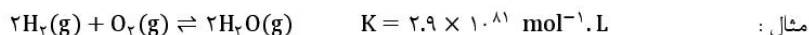
۳- مقدار عددی K به میزان قابل توجهی بزرگ تر از یک باشد : در این حالت تعادل در سمت راست یا سمت فراورده ها قرار دارد. به عبارت دیگر حاصل ضرب غلظت فراورده ها بزرگ تر از واکنش دهنده ها است.



۴- مقدار عددی K کوچک تر از 10^{-10} باشد : در این حالت واکنش رفت در دمای معمولی انجام نمی شود. به عبارت دیگر مقدار بسیار ناچیزی فراورده تولید شده است.

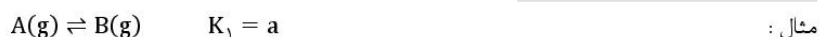


۵- مقدار عددی K بزرگ تر از 10^{10} باشد : در این حالت واکنش تقریباً کامل است یا در مرز کامل شدن است. به عبارت دیگر مقدار بسیار ناچیزی واکنش دهنده باقی مانده و به طور کامل به فراورده تبدیل شده اند.



چند نکته در مورد ثابت تعادل

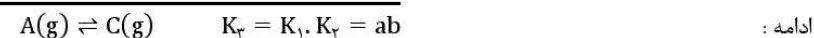
۱- اگر یک تعادل شیمیایی معکوس گردد : ثابت تعادل آن نیز معکوس خواهد شد.



۲- اگر یک تعادل شیمیایی در عددی مانند n ضرب شود : ثابت تعادل آن به توان n می رسد.



۳- اگر یک واکنش جمع دو واکنش دیگر باشد : مقدار ثابت تعادل آن برابر حاصل ضرب مقدار ثابت تعادل آن ها خواهد بود.



مثال : با توجه به مقادیر ثابت تعادل داده شده، ثابت تعادل واکنش خواسته شده را به دست آورید.



$$K_3 = K_1 \cdot K_2 = 2 \times 10^2 \times 3 \times 10^2 = 6 \times 10^4$$

پاسخ :

واکنش کامل: واکنش هایی هستند که در آن ها یک یا چند واکنش دهنده به طور کامل مصرف می شود. به عبارت دیگر مقدار عددی ثابت تعادل بسیار بزرگ است.



نکته: واکنش زمانی از نظر ترمودینامیکی مساعد است که مقدار عددی ثابت تعادل آن بزرگ باشد. واکنش زمانی از نظر سینتیکی مساعد است که سرعت واکنش زیاد باشد.

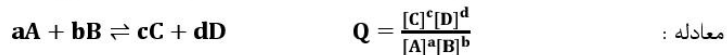
مقدار **K** برای واکنش گاز هیدروژن و گاز اکسیژن در دمای معمولی بسیار بزرگ است. به عبارت دیگر واکنش تا کامل شدن پیش می رود. اما چون انرژی فعال سازی آن زیاد است، سرعت واکنش آن قدر آهسته است که هرگز در دمای معمولی به تعادل نمی رسد. شیمی دان ها می گویند که این واکنش در دمای معمولی از نظر ترمودینامیکی مساعد است اما به طور سینتیکی کنترل می شود (یعنی سرعت بسیار کم، مانع از انجام شدن آن می شود). البته این واکنش با ایجاد جرقه یا استفاده از کاتالیزگر به صورت انفجاری انجام می شود. زیرا در این صورت مشکل سینتیکی واکنش حل می شود و واکنش تا مرز کامل شدن پیش می رود.



نکته: هنگامی می توان از عبارت ثابت تعادل استفاده کرد که واکنش برگشت پذیر به تعادل رسیده باشد. اما این که چه موقع، تعادل برقرار می شود بستگی به سرعت واکنش ها دارد.

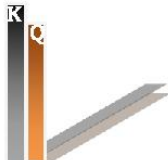
پیش بینی جهت پیشرفت واکنش به کمک خارج قسمت واکنش (Q)

در واکنش های تعادلی از ابتدا تعادل برقرار نمی شود و قبل از برقراری تعادل واکنش دهنده ها و فراورده ها در ظرف واکنش وجود دارند. بنابراین هم واکنش رفت و هم واکنش برگشت در حال انجام است. برای تشخیص این که سرعت واکنش رفت بیشتر است یا سرعت واکنش برگشت، باید خارج قسمت واکنش را به دست آوریم. واکنش فرضی زیر را در نظر بگیرید:



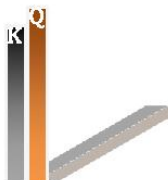
نکته: از مقایسه **Q** و **K** درمی یابیم که خارج قسمت واکنش از نظر ظاهری مانند عبارت ثابت تعادل است، با این تفاوت که لازم نیست در خارج قسمت واکنش، غلظت های تعادلی قرار داده شود. در واقع **K** حالت ویژه ای از **Q** است.

خارج قسمت واکنش معیاری برای تعیین جهت پیشرفت واکنش است. وقتی مخلوط واکنش، تنها دارای واکنش دهنده هاست، صورت خارج قسمت واکنش صفر می شود. از این رو $Q=0$. به تدریج که واکنش پیشرفت می کند، غلظت فراورده ها افزایش و غلظت واکنش دهنده ها کاهش می یابد و مقدار **Q** افزایش می یابد. در لحظه ای که همه ی واکنش دهنده ها به فراورده تبدیل می شود (واکنش کامل)، مقدار **Q** بینهایت خواهد شد.



♦ در شرایطی که **Q** کم تر از **K** است: تعادل در صورتی برقرار می شود که واکنش رفت در مقایسه با واکنش برگشت به میزان بیش تری روی دهد تا سرانجام **Q** با **K** برابر شود.

$$Q < K$$



♦ در شرایطی که **Q** بیش تر از **K** است: تعادل در صورتی برقرار می شود که واکنش برگشت در مقایسه با واکنش رفت به میزان بیش تری روی دهد تا سرانجام **Q** با **K** برابر شود.

$$Q > K$$

مثال: در دمای 427°C ، ثابت تعادل واکنش مقابل برابر ۵۴ است: $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ چنان چه غلظت $\text{HI}(\text{g})$ ، $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{I}_2(\text{g})$ به ترتیب 0.5 ، $3/10$ و $3/5$ مولار باشد، آیا این مخلوط گازی در تعادل است؟ اگر پاسخ منفی است، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

$$Q = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(3/10)(3/5)}{(0.5)^2} = 42 \Rightarrow Q < K \quad \text{پاسخ:}$$

در نتیجه واکنش رفت باید به میزان بیش تری انجام شود تا تعادل برقرار شود. به عبارت دیگر باید HI تجزیه شود.

مثال: در دمای 1000°C ، ثابت تعادل واکنش $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ برابر $3/6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ است. در کدام حالت داده شده، مخلوط در تعادل نیست؟ در این مورد، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

$$\text{الف: } [\text{SO}_2(\text{g})] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{O}_2(\text{g})] = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{SO}_3(\text{g})] = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{ب: } [\text{SO}_2(\text{g})] = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{O}_2(\text{g})] = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{SO}_3(\text{g})] = 5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{ج: } [\text{SO}_2(\text{g})] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{O}_2(\text{g})] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{SO}_3(\text{g})] = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

پاسخ:

$$\text{الف: } Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(3.0)^2}{(1.0)^2(2.0)} = 4.5 \Rightarrow Q > K \quad \text{واکنش برگشت باید به میزان بیش تری انجام شود.}$$

$$\text{ب: } Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(5.0)^2}{(2.0)^2(2.5)} = 2.5 \Rightarrow Q < K \quad \text{واکنش رفت باید به میزان بیش تری انجام شود.}$$

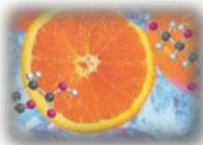
$$\text{ج: } Q = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(0.6)^2}{(1.0)^2(0.1)} = 3.6 \Rightarrow Q = K \quad \text{واکنش در حال تعادل است.}$$

مثال: در دمای معین ثابت تعادل واکنش $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ برابر 0.25 می باشد. چنان چه ۱ مول از هر یک از مواد در ظرف سر بسته‌ی ۱۰ لیتری وارد شود، آیا مخلوط گازی در تعادل است؟ اگر پاسخ منفی است، جهت پیشرفت واکنش را تا رسیدن به تعادل مشخص کنید.

$$[\text{N}_2] = [\text{O}_2] = [\text{NO}] = \frac{1 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{پاسخ:}$$

$$Q = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{(0.1)^2}{(0.1)(0.1)} = 1 \Rightarrow Q > K \quad \text{ادامه: واکنش برگشت باید به میزان بیش تری انجام شود.}$$

ویژگی‌های عمومی اسیدها



۱. اسیدها اغلب ترش مزه‌اند.
 ۲. در محلول آبی اسیدها یون $H^+(aq)$ وجود دارد.
 ۳. اسیدها رنگ شناساگر تورنسل (لیتموس) را سرخ می‌کنند.
 ۴. بر اثر واکنش اسیدها و بازها، نمک و آب تولید می‌شود. این واکنش را خنثی شدن می‌گویند.
 ۵. محلول آبی اسیدها کم و بیش رسانای جریان الکتریسته می‌باشند. محلول اسیدهای قوی در آب رسانای خوب و محلول اسیدهای ضعیف، رسانای ضعیف جریان الکتریسته می‌باشند.
 ۶. اسیدها در واکنش با فلزات فعال (گروه ۱، ۲، ۳) گاز هیدروژن آزاد می‌کنند.
- نکته: جوهر لیمو (سیتریک اسید)، جوهر سرکه (استیک اسید)، ویتامین C (آسکوربیک اسید)، اسید معده (جوهر نمک یا هیدروکلریک اسید) و اسید باتری خودرو (سولفوریک اسید) از جمله اسیدهای معروف هستند.

ویژگی‌های عمومی بازها

۱. بازها اغلب تلخ مزه‌اند.
 ۲. در محلول آبی بازها یون $OH^-(aq)$ وجود دارد.
 ۳. بازها رنگ شناساگر تورنسل (لیتموس) را آبی می‌کنند.
 ۴. بر اثر واکنش بازها و اسیدها، نمک و آب تولید می‌شود. این واکنش را خنثی شدن می‌گویند.
 ۵. محلول آبی بازها کم و بیش رسانای جریان الکتریسته می‌باشند. محلول بازهای قوی در آب رسانای خوب و محلول بازهای ضعیف، رسانای ضعیف جریان الکتریسته می‌باشند.
 ۶. لمس کردن بازها احساس لیزی صابون ماندی روی پوست به وجود می‌آورد.
- نکته: آمونیاک (NH_3) سود سوزآور یا سدیم هیدروکسید ($NaOH$) پتاس سوزآور یا پتاسیم هیدروکسید (KOH) شیر منیزی یا منیزیم هیدروکسید ($Mg(OH)_2$) از جمله بازهای معروف هستند.

تعریف لاووازیه: لاووازیه، اکسیژن را عنصر اصلی سازنده‌ی اسیدها در نظر گرفت. برخی اسیدهای او عبارتند از: H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , ...

تعریف دیوی: دیوی گفت: اسید ترکیبی است که در مولکول آن هیدروژنی وجود دارد که می‌توان آن را طی واکنش با یک فلز فعال جایگزین کرد. چنین هیدروژنی را هیدروژن اسیدی گویند.

نکته: بر اساس تعریف دیوی، عنصر اصلی در ساختار اسیدها، هیدروژن است.

نکته: دیوی با کشف و بررسی خواص هیدروکلریک اسید که از دو عنصر هیدروژن و کلر ساخته شده است، فراگیر نبودن دیدگاه لاووازیه درباره اسیدها را ثابت کرد.

مثال: از واکنش فلز سدیم (Na) با هیدروکلریک اسید (HCl) سدیم کلرید تولید و گاز هیدروژن آزاد می‌شود:



هیدروژن زیر خط دار هیدروژن اسیدی است.

نکته: در ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار مانند الکل‌ها، هیدروژن متصل به اکسیژن خاصیت اسیدی دارد. زیرا اکسیژن الکترونگاتیوی زیادی دارد و می‌تواند با جدا کردن الکترون هیدروژن، آن را به صورت H^+ آزاد کند.

مثال: فلز سدیم با اتانول واکنش می‌دهد و گاز هیدروژن آزاد می‌کند:

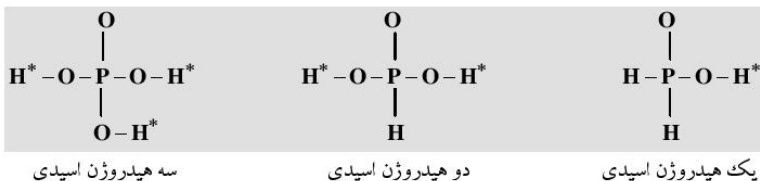


مثال: کدام یک از مواد زیر می‌تواند با فلز سدیم واکنش دهد؟

الف) HCOOH (ب) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (ج) CH_2O (د) HCOOCH_3

حل: الف و ب زیرا دارای هیدروژنی هستند که به اکسیژن متصل است.

نکته: در اسیدهای اکسیژن‌دار نیز تنها هیدروژنی که به اکسیژن متصل است، هیدروژن اسیدی به شمار می‌آید.



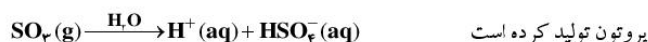
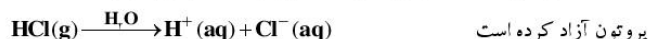
مدل آرنیوس



سوانت آرنیوس
(۱۸۵۹-۱۹۲۷)

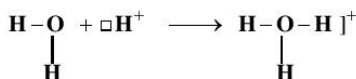
سوانت آرنیوس شیمیدان سوئدی طی پژوهش‌هایی که در دهه ۱۸۹۰ میلادی روی رسانایی الکتریکی و برکافت ترکیب‌های محلول در آب انجام داد، به مدلی برای اسیدها و بازها دست یافت.

اسید آرنیوس: اسید ماده‌ای است که ضمن حل شدن در آب، یون هیدروژن (پروتون) آزاد یا تولید می‌کند.



نکته: به فرایند فوق که طی آن یک ترکیب خنثی به یون‌هایی با بار مخالف تبدیل می‌شود، یونش می‌گویند.

نکته: از آن‌جا که به دلیل کوچک بودن شعاع یون هیدروژن، چگالی بار الکتریکی آن بسیار زیاد است، به حالت محلول در آب به شدت آب‌پوشیده می‌شود و می‌تواند یون‌هایی با فرمول مولکولی H_3O^+ ، H_5O_2^+ ، H_7O_3^+ ، H_9O_4^+ وجود آورد. اما برای نمایش یون هیدروژن آب‌پوشیده، آن را به صورت H_3O^+ نشان می‌دهند و آن را یون هیدرونیوم می‌گویند.



اکسید نافلزها: اسید آرنیوس به شمار می‌روند. از این رو به آن‌ها اکسید اسیدی می‌گویند. اگر چه این ترکیب‌ها در ساختار خود هیدروژن ندارند، اما به هنگام حل شدن در آب یون هیدروژن تولید می‌کنند.

انحلال اسیدهای قوی در آب کامل (یک‌طرفه) است:



انحلال اسیدهای قوی در آب تعادلی (دوطرفه) است:



نکته: N_2O_5 جامد یونی بی‌رنگی است که در دمای $32/4^\circ\text{C}$ تصعید می‌شود. پس بهتر است آن را به صورت $[\text{NO}_2]^+ [\text{NO}_3]^-$ نشان داد. مثال: از انحلال N_2O_5 در آب کدام ماده زیر حاصل نمی‌شود؟

الف) NO_3^- (ب) H^+ (ج) HNO_3 (د) NO_2^-

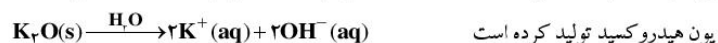
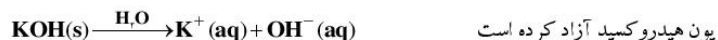
پاسخ: گزینه (د)

نکته: گازهای CO ، NO ، N_2O اگر چه اکسیدهای نافلز هستند اما اکسیدهای خنثی به شمار می‌آیند.

مثال: کدام گزینه اسید آرنیوس به شمار می‌آید؟

الف) NO (ب) CO (ج) SO_2 (د) K_2O

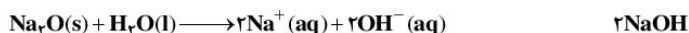
باز آرنیوس: باز ماده‌ای است که ضمن حل شدن در آب، یون هیدروکسید آزاد یا تولید می‌کند.



بازهای آرنیوس را می‌توان در چهار گروه زیر طبقه بندی کرد :

- اکسید فلزها
- فلزهای واکنش پذیر
- هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی
- آمین‌ها و گاز آمونیاک

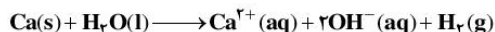
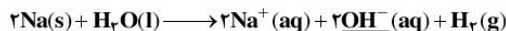
اکسید فلزها : باز آرنیوس و اکسید بازی هستند. اگر چه این ترکیب‌ها در ساختار خود یون هیدروکسید ندارند ولی با حل شدن در آب یون هیدروکسید تولید می‌کنند.



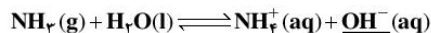
نکته : به یک باز که در آب انحلال پذیر است، قلیا و به محلول حاصل، قلیایی می‌گویند.

<p>یادآوری شیمی (۳)</p>	<p>هیدروکسیدهای انحلال پذیر : هیدروکسید فلزهای قلیایی، قلیایی خاکی (به جز Be, Mg) و آمونیاک</p> <p>$LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)_2, Sr(OH)_2, Ba(OH)_2, NH_3$</p>
	<p>اکسیدهای انحلال پذیر : اکسیدهای فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی (به جز Be, Mg)</p> <p>$Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O, CaO, SrO, BaO$</p>
	<p>هیدروکسیدهای انحلال ناپذیر : هیدروکسیدهای فلزات واسطه و هیدروکسیدهایی که در لیست فوق نباشند.</p> <p>$Be(OH)_2, Mg(OH)_2, Al(OH)_3, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Cu(OH)_2, Cr(OH)_3, \dots$</p>

فلزهای فعال : در آب، باز آرنیوس به شمار می‌روند که عبارتند از فلزهای گروه قلیایی و قلیایی خاکی به جز بریلیم و منیزیم.



گاز آمونیاک : باز آرنیوس به شمار می‌آید زیرا ضمن حل شدن در آب، مقداری یون هیدروکسید تولید می‌کند.



مثال : گونه‌های زیر به جز باز آرنیوس به شمار می‌آیند.

- الف) Na_2O (ب) KOH (ج) N_2O_5 (د) K_2O
- حل : گزینه (ب)

مثال : از حل شدن کدام ماده در آب یون هیدروکسید (OH^-) تولید نمی‌شود؟

- الف) Na (ب) Na_2O (ج) NH_3 (د) C_2H_5OH
- حل : گزینه (د) زیرا اتانول بصورت مولکولی حل می‌شود. لذا یون هیدروکسید تولید نمی‌کند.

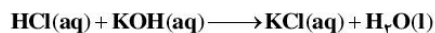
نکته : حل شدن آمین‌ها در آب مثل حل شدن آمونیاک در آب است. به عبارت دیگر آمین‌ها باز آرنیوس هستند.



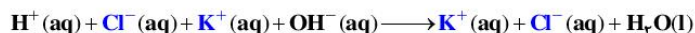
نکته : علت انحلال آمونیاک در آب تشکیل پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب است. از آنجا که انحلال آمونیاک در آب بیشتر بصورت مولکولی است، بهتر است محلول آمونیاک در آب را به جای NH_4OH به صورت $NH_3(aq)$ نشان دهیم.

نشان دادن واکنش خنثی شدن بر حسب یون‌های شرکت کننده

محلول آبی هیدروکلریک اسید و پتاسیم هیدروکسید طبق معادله زیر یکدیگر را خنثی می‌کنند :



این واکنش را می‌توان بر حسب یون‌های شرکت کننده به صورت زیر نشان داد :

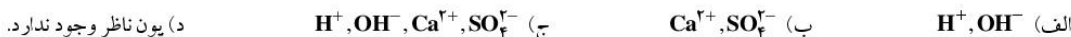


یون ناظر یا تماشاچی: در واکنش فوق به یونهای $K^+(aq), Cl^-(aq)$ که در واکنش شرکت نکرده‌اند، یون ناظر یا تماشاچی گویند.

مثال: در واکنش هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید، یونهای ناظر کدامند؟



مثال: در معادله واکنش: $H_2SO_4(aq) + Ca(OH)_2(aq) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l)$ یون ناظر کدام است؟



نکته: واکنش اکسید فلز با اسید و اکسید نافلز با باز یک واکنش خنثی شدن به شمار می‌روند:



نارسانی‌های مدل آرنیوس

۱. در حالت محلول تنها زمانی که حلال آب باشد، کاربرد دارد.

۲. نقش آب را تعیین نمی‌کند که اسید یا باز است.

۳. تعداد مواد اسیدی و بازی محدود و اندک است.

مدل لوری - برونستد

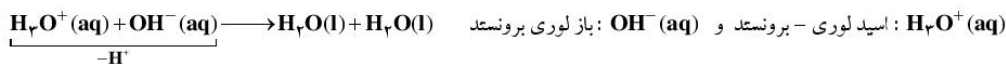
در سال ۱۹۲۳ یوهانس برونستد شیمیدان دانمارکی و توماس لوری شیمیدان انگلیسی به‌طور مستقل تعریف تازه و فراگیری از اسید و باز ارائه کردند:

اسید لوری - برونستد: ماده‌ای است که بتواند یک یون هیدروژن یا پروتون به ماده دیگر بدهد.

باز لوری - برونستد: ماده‌ای است که بتواند یک یون هیدروژن یا پروتون از ماده دیگر بپذیرد.

نکته: اسید لوری - برونستد دهنده پروتون و باز لوری - برونستد پذیرنده پروتون است.

نکته: طبق تعریف لوری - برونستد، هر واکنشی که شامل انتقال پروتون از یک ماده به ماده دیگر باشد، واکنش اسید - باز به شمار می‌رود.



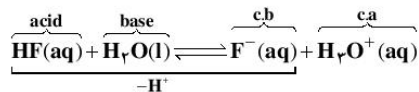
خود یونش: واکنشی است که در آن یک ماده با ذره مشابه خود، پروتون مبادله کند:



نکته: واکنش خود - یونش آب نشان می‌دهد که آب هم نقش اسید و هم نقش باز را دارد. به عبارت دیگر آلفوتر است.

اسید مزدوج (Conjugated Acid: c.a): باز با گرفتن پروتون به اسید تبدیل می‌شود که به آن اسید مزدوج (اسید کنژوگه) می‌گویند.

باز مزدوج (Conjugated Base: c.b): اسید با دادن پروتون به باز تبدیل می‌شود که به آن باز مزدوج (باز کنژوگه) می‌گویند.



توماس لوری
(۱۸۷۴-۱۹۳۶)
شیمی دان انگلیسی



یوهانس برونستد
(۱۸۷۹-۱۹۴۷)
شیمی دان دانمارکی

کد.س.ت.۸۵: کدام یک از گونه‌های شیمیایی پیشنهاد شده در ستون‌های I, II جدول روبه‌رو

I		II	
۱	NH_4^+	a	OH^-
۲	NO_3^+	b	H_2O
۳	H_3O^+	c	NH_3
۴	H^+	d	NO_2^-

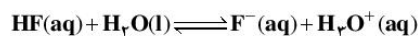
از نظر اسید-باز مزدوج یکدیگرند؟

الف) ۱ و d و ۲ و c

ب) ۲ و c و ۳ و b

ج) ۳ و b زیرا H_3O^+ و H_2O اسید و باز مزدوج هستند.

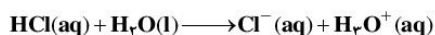
د) ۴ و a نکته: اگر یک واکنش اسید-باز برگشت پذیر باشد، در جهت برگشت نیز واکنش اسید-باز لوری برونستد خواهد بود.



در جهت رفت: اسید مزدوج + باز مزدوج \rightarrow باز لوری + اسید لوری

در جهت برگشت: اسید لوری + باز لوری \leftarrow باز مزدوج + اسید مزدوج

نکته: در واکنش‌های یک‌طرفه، اسید و باز مزدوج، نقش اسید یا باز لوری - برونستد را ندارند:



اسید مزدوج + باز مزدوج \rightarrow باز لوری + اسید لوری

کد.س.ت.۸۴: کدام عبارت درباره واکنش: $\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ درست است؟

الف) H_3O^+ اسید مزدوج H_2O است.

ب) NO_3^- باز مزدوج H_3O^+ است.

ج) H_2O نقش اسید برونستد را دارد.

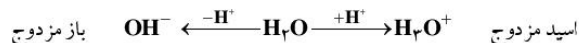
د) NO_3^- نقش باز برونستد را دارد.

حل: گزینه الف)

کد.س.ت.۸۸: اسید و باز مزدوج یون HPO_4^{2-} به ترتیب از راست به چپ کدام است؟

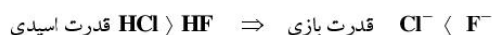
الف) H_3PO_4 , H_2PO_4^- ب) H_2PO_4^- , PO_4^{3-} ج) H_2PO_4^- , PO_4^{3-} د) H_3PO_4 , H_2PO_4^-

نکته: اسید مزدوج یک هیدروژن بیشتر (یک بار مثبت بیشتر) و باز مزدوج یک هیدروژن کمتر (یک بار مثبت کمتر) از خود آن گونه دارد.



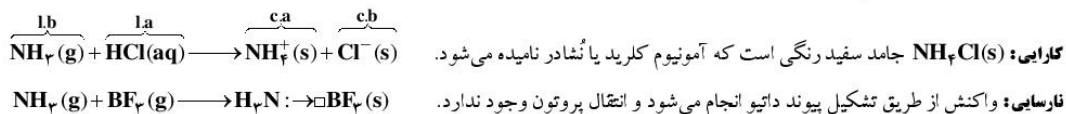
اسید مزدوج باز مزدوج

نکته: هر چه اسید یا باز قوی‌تر باشد، باز یا اسید مزدوج آن ضعیف‌تر خواهد بود.



فارسایی‌های مدل لوری - برونستد

با وجود این که مدل لوری - برونستد علاوه بر فاز محلول در آب، در فازهای دیگر مانند فاز مایع و گاز نیز کاربرد دارد، اما در توجیه واکنش‌هایی که در آن‌ها انتقال پروتون انجام نمی‌شود، ناتوان است.



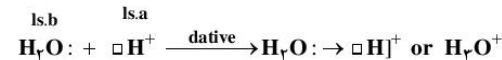
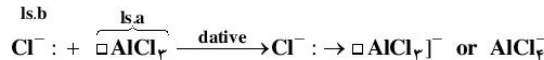
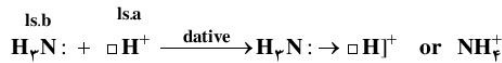
مدل لوئیس

گیلبرت نیوتن لوئیس شیمیدان آمریکایی در سال ۱۹۲۳ مفهوم گسترده‌تری از اسید و باز ارائه کرد. وی واکنش اسید-باز را از قید پروتون رها کرد و توجه خود را از پروتون به جفت الکترون‌های ناپیوندی تغییر داد.

اسید لوئیس: گونه‌ای که حداقل یک اوربیتال خالی دارد و می‌تواند یک جفت الکترون ناپیوندی به صورت داتیو بپذیرد.

باز لوئیس: گونه‌ای که حداقل یک جفت الکترون ناپیوندی دارد و می‌تواند آن را برای ایجاد یک پیوند داتیو در اختیار گونه دیگر قرار دهد.

نکته: باز لوئیس دهنده و اسید لوئیس پذیرنده جفت الکترون ناپیوندی است. $Ls.a = \text{Lueis acid}$ و $Ls.b = \text{Lueis base}$

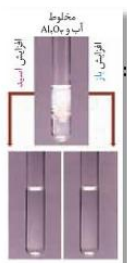


مثال: کدام یک از گونه‌های زیر اسید لوئیس نمی‌باشد؟

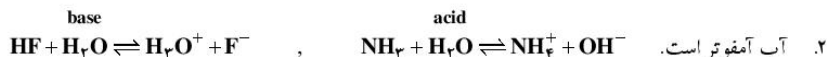
الف) BF_3 (ب) H^+ (ج) AlCl_3 (د) Cl^-

حل: گزینه (د) زیرا گزینه‌های دیگر دارای اوربیتال خالی بوده اسید لوئیس و گزینه آخر دارای جفت الکترون ناپیوندی و باز لوئیس است.

ترکیب‌های آمفوتر

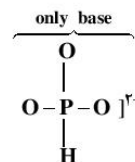
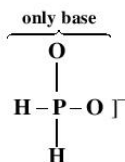
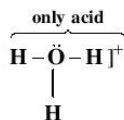


آمفوتر: ماده‌ای است که در برابر اسیدها خاصیت بازی و در برابر بازها خاصیت اسیدی از خود نشان می‌دهد. مواد آمفوتر عبارتند از:
۱. فلزهای برقصا (برلییم، روی، قلع، سرب و آلومینیوم) و اکسید و هیدروکسید این فلزها نیز آمفوترند.



۳. اغلب آیون‌های دارای هیدروژن که حاصل یونش اسیدهای چندپروتون دار هستند. HS^- , HPO_4^{2-} , HSO_4^- , ...

نکته: یون هیدرونیوم فقط اسید لوری - برونستد، هیدروژن فسفیت (HPO_3^{2-}) و دی هیدروژن هیوفسفیت (H_2PO_4^-) فقط خاصیت بازی دارند.



ساده آت. ۸۱: کدام یک از اکسیدهای زیر آمفوترند؟

الف) MgO (ب) ZnO (ج) K_2O (د) Fe_2O_3

حل: گزینه (ب) فلزها و اکسید فلزهای برقصا: روی اکسید در این مثال آمفوتر است.

ساده آت. ۶۶: کدام فلز زیر هم با هیدروکلریک اسید و هم با سدیم هیدروکسید واکنش می‌دهد؟

الف) پتاسیم (ب) منیزیم (ج) آهن (د) آلومینیوم
حل: گزینه (د)

مثال: در محلول آبی، OH^- با کدام یک از مواد زیر واکنش می‌دهد؟

الف) Na_2SO_4 (ب) CH_3NH_2 (ج) Al_2O_3 (د) Fe

حل: گزینه (ج)

ساده آت. ۸۲: طبق مدل لوری - برونستد، کدام ذره در واکنش‌های شیمیایی به عنوان آمفوتر عمل می‌کند؟

الف) HSO_4^- (ب) H_2S (ج) S^{2-} (د) PO_4^{3-}

حل: گزینه (الف) زیرا می‌تواند پروتون بدهد یا بگیرد.

ساده آت. ۷۸: کدام یک از مواد زیر فقط باز برونستد است؟

الف) HPO_4^{2-} (ب) H_2PO_4^- (ج) HSO_4^- (د) HS^-

حل: گزینه (الف) زیرا هیدروژن اسیدی ندارد و نمی‌تواند آن را از دست بدهد پس تنها باز برونستد است.



المیاد ۷۴: کدام یون در حلال آب به عنوان آملفوتر عمل نمی‌کند؟



حل: گزینه (د) زیرا دارای هیدروژن اسیدی نیست.

قدرت اسیدها و بازها

درجه یونش یا درجه تفکیک یونی (α)

برای مقایسه قدرت اسیدها و بازها از نظر قدرت یونش، می‌توان از مقیاسی به نام درجه یونش یا درجه تفکیک یونی استفاده کرد:

$$0 \leq \alpha \leq 1 \quad \alpha = \frac{\text{تعداد مولها یا مولکولهای یونیده شده}}{\text{تعداد کل مولها یا مولکولهای حل شده}} = \text{درجه یونش}$$

نکته: برای به دست آوردن درصد یونش یا درصد تفکیک یونی، درجه یونش را در ۱۰۰ ضرب می‌کنند:

$$\alpha \leq 100\% \quad \alpha\% = \frac{\text{تعداد مولها یا مولکولهای یونیده شده}}{\text{تعداد کل مولها یا مولکولهای حل شده}} \times 100 = \text{درصد یونش}$$

مثال: در محلول یک مولار HF از هر ۱۰۰۰ مولکول ۲۴ مولکول آن یونیده می‌شود. و بقیه یعنی ۹۷۶ مولکول به صورت یونیده نشده در آب باقی می‌ماند. درجه یونش و درصد تفکیک یونی این اسید را حساب کنید؟

$$\alpha = \frac{24}{1000} = 0.024 \quad \alpha\% = 0.024 \times 100 = 2.4\% \quad \text{حل:}$$

مثال: اگر در محلول ۰/۱ مولار اسید ضعیف HA در دمای معین، ۰/۰۹۸ مول اسید به صورت مولکولی وجود داشته باشد، درجه یونش کدام است؟

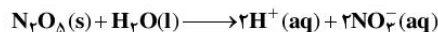


$$\alpha = \frac{0.002}{0.1000} = 0.02 \quad \Rightarrow \quad 0.002 = 0.1000 - 0.098 = 0.002 \quad \text{حل: گزینه (ب)}$$

مثال: از واکنش هر مول N_2O_5 با آب، به شرطی که درجه تفکیک یونی ماده حاصل ۰/۹ باشد، چند مول یون هیدرونیوم خواهیم داشت؟



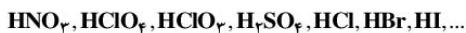
حل: گزینه (ب) تعداد مولهای یون هیدرونیوم برابر تعداد مولهای تولید شده ضرب در درجه یونش خواهد بود: $0.9 \times 2 = 1.8$



نکته: هر چه اسید یا باز قوی‌تر باشد، درجه یونش آن بزرگ‌تر و به عدد یک نزدیک‌تر خواهد بود. هر چه اسید یا باز ضعیف‌تر باشد، درجه یونش آن کوچک‌تر و به عدد صفر نزدیک‌تر خواهد بود.

اسیدها و بازهای قوی

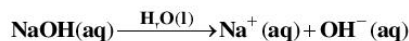
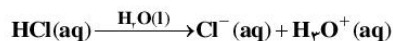
اسیدها و بازهای قوی در اثر حل شدن در آب، تقریباً به طور کامل یونش می‌یابند. در معادله تفکیک یا یونش آن‌ها معمولاً از نماد (\rightarrow) استفاده می‌شود که بیانگر کامل بودن واکنش است.



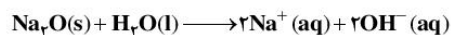
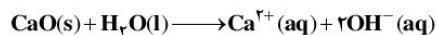
اسیدهای قوی عبارتند از:



بازهای قوی عبارتند از:



نکته: اکسید فلزهای گروه ۱ و ۲ (به جز بریلم و منیزیم) نیز در آب باز قوی به شمار می‌روند. زیرا از انحلال آن‌ها در آب، هیدروکسید تولید می‌شود:



اسیدها و بازهای ضعیف

اسیدها و بازهای ضعیف در اثر حل شدن در آب، به طور جزئی یونش می‌یابند. در معادله تفکیک یا یونش آن‌ها معمولاً از نماد (\rightleftharpoons) استفاده می‌شود که بیانگر تعادلی بودن واکنش است.



نکته: در هیدروکسیدهای گروه ۱ و ۲ قدرت بازی از بالا به پایین گروه افزایش می‌یابد:



همگی باز قوی:



s.base: باز قوی w.base: باز ضعیف

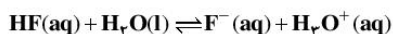
نکته: قدرت بازی هیدروکسیدهای گروه اول از گروه دوم بیشتر است:



نکته: میزان انحلال پذیری یک اسید یا باز را نباید معادل قدرت آن‌ها در نظر گرفت. زیرا بازهایی مانند $\text{Ba(OH)}_2, \text{Sr(OH)}_2, \text{Ca(OH)}_2$ گرچه انحلال پذیری کمی در آب دارند، ولی همان مقدار اندک حل شده به طور کامل تفکیک شده و مقدار کافی یون هیدروکسید آزاد می‌کنند. بنابراین باز قوی به شمار می‌آیند.

نکته: در اسیدها و بازهای ضعیف، درجه یونش با غلظت مولی رابطه وارونه دارد. در حالی که در اسیدها و بازهای قوی، درجه یونش مستقل از غلظت است.

ثابت یونش اسیدها (Ka)



واکنش یونش هیدروفلوئوریک اسید را در آب در نظر بگیرید:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \Rightarrow K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] \Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

نکته: از آن‌جا که در رابطه فوق، غلظت آب ثابت است، پس در رابطه ثابت یونش ظاهر نخواهد شد. به K_a ثابت یونش هیدروفلوئوریک اسید گویند.



مثال: با توجه به واکنش مقابل، ثابت یونش اسید را بنویسید.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \quad \text{حل:}$$

نکته: مقدار K_a تنها به دما بستگی دارد و با تغییر غلظت اسید یا یون‌های حاصل از آن تغییری نمی‌کند.

نکته: قدرت اسیدها با K_a رابطه مستقیم دارد. یعنی هر چه اسید قویتر باشد، K_a آن بزرگ‌تر و یون‌های هیدرونیوم بیشتری تولید می‌کند.



نکته: غلظت $[\text{H}^+]$ به دو عامل بستگی دارد:

۱. غلظت اسید: غلظت $[\text{H}^+]$ با غلظت اسید رابطه مستقیم دارد.

۲. مقدار K_a : غلظت $[\text{H}^+]$ با K_a رابطه مستقیم دارد.

مثال: ثابت یونش HA برابر 10^{-5} و K_a ثابت یونش HA' برابر 10^{-3} است. قدرت اسیدی آن‌ها را با هم مقایسه کنید.

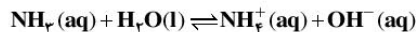
حل: قدرت اسیدی HA' بیشتر است زیرا ثابت یونش اسیدی آن بیشتر است.

مثال: آیا اگر ثابت یونش یک اسید دو برابر ثابت یونش اسید دیگر باشد، می‌توان گفت قدرت اسیدی آن نیز دو برابر است؟

حل: خیر زیرا بین ثابت یونش و قدرت اسیدی رابطه خطی وجود ندارد. تنها می‌توان گفت که اسید قوی‌تری است.

ثابت یونش بازها (K_b)

واکنش یونش آمونیاک را در آب در نظر بگیرید:

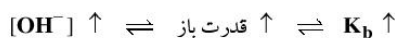


به K_b ثابت یونش آمونیاک گویند.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

نکته: مقدار K_b تنها به دما بستگی دارد و با تغییر غلظت باز یا یون‌های حاصل از آن تغییری نمی‌کند.

نکته: قدرت بازها با K_b رابطه مستقیم دارد. یعنی هر چه باز قویتر باشد، K_b آن بزرگ‌تر و یون‌های هیدروکسید بیشتری تولید می‌کند.



نکته: غلظت $[\text{OH}^-]$ به دو عامل بستگی دارد:

۱. غلظت باز: غلظت $[\text{OH}^-]$ با غلظت باز رابطه مستقیم دارد.

۲. مقدار K_b : غلظت $[\text{OH}^-]$ با K_b رابطه مستقیم دارد.

تابع p: در شیمی تجزیه (Analytical Chemistry) منفی لگاریتم ($-\text{Log}$) هر کمیتی را به اختصار p ی آن کمیت یا تابع p می‌گویند.

$$-\text{Log} X = pX \Rightarrow X = 10^{-pX}$$

مزیت بزرگ لگاریتم آن است که به کمک آن می‌توان اعداد بسیار کوچک یا بسیار بزرگ را که درک و بکارگیری آن‌ها دشوار است، به اعدادی قابل لمس و قابل فهم تبدیل کرد.

نکته: چون مقدار K_a برای اسیدهای ضعیف مقداری کوچک و برای اسیدهای قوی مقداری بزرگ است، برای راحتی کار هنگام مقایسه قدرت اسیدهای مختلف، معمولاً به جای K_a از pK_a استفاده می‌شود.

مثال: مقدار K_a برای $\text{HF}(\text{aq})$ در دمای 25°C برابر $5.62 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ است. مقدار pK_a اسید را حساب کنید.

$$pK_a = -\text{Log} K_a = -\text{Log}(5.62 \times 10^{-4}) = 3.25$$

نکته: مقدار K_a با pK_a رابطه وارونه دارد. هر چه K_a بزرگ‌تر باشد مقدار pK_a کوچک‌تر، اسید قوی‌تر بوده، بیشتر یونیده می‌شود و غلظت یون‌های حاصل از یونش بیشتر خواهد بود.



مثال: مقدار pK_a برای اسیدهای HPO_4^{2-} , HF , HCN به ترتیب برابر 9.4 , 3.25 , 9.2 است. کدام مقایسه در مورد قدرت اسیدی درست است؟



حل: گزینه (ب) هر چه مقدار pK_a کوچک‌تر باشد، قدرت اسیدی بیشتر است.

$$pK_a: \text{HF} < \text{HCN} < \text{HPO}_4^{2-} \Rightarrow \text{قدرت اسیدی: } \text{HF} > \text{HCN} > \text{HPO}_4^{2-}$$

نکته: مقدار K_b با pK_b رابطه وارونه دارد. هر چه K_b بزرگ‌تر باشد مقدار pK_b کوچک‌تر، باز قوی‌تر بوده، بیشتر یونیده می‌شود و غلظت یون‌های حاصل از یونش بیشتر خواهد بود.



مثال: مقدار K_b برای آمونیاک در دمای 25°C برابر $1.72 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ است. مقدار pK_b باز را حساب کنید.

حل: $pK_b = -\text{Log} K_b = -\text{Log}(1.72 \times 10^{-5}) = 4.76$

مثال: مقدار pK_b برای آمونیاک و متیل آمین به ترتیب برابر 4.76 ، 3.22 است. قدرت بازی آن‌ها را مقایسه کنید؟



رابطه ثابت یونش (K) و درجه یونش (α)

در محلول اسید یا باز ضعیف یک ظرفیتی بین ثابت یونش و درجه یونش رابطه مقابل برقرار است:

$$K = \frac{M \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

K : ثابت یونش α : درجه یونش M : غلظت مولی

اسید یا باز یک ظرفیتی: اسید یا بازی است که از حل شدن یک مول آن، تنها یک مول یون هیدرونیوم یا یون هیدروکسید تولید می‌شود.

نکته: اگر اسید یا باز خیلی ضعیف باشد، مقدار α بسیار کوچک بوده و عبارت $1 - \alpha \approx 1$ خواهد بود. بنابراین برای اسیدها و بازهای خیلی ضعیف

رابطه به شکل مقابل خواهد بود: $K = M \cdot \alpha^2$

مثال: محلول 0.25 mol.L^{-1} از یک اسید ضعیف (HA) به اندازه ۳ درصد یونیده می‌شود. مقدار K_a برای این اسید به کدام عدد نزدیک‌تر است؟

الف) 1.35×10^{-3} ب) 3.4×10^{-3} ج) 2.25×10^{-4} د) 6.3×10^{-4}

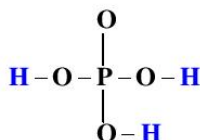
حل: گزینه (ج) $\% \alpha = \alpha \times 100 \Rightarrow 3 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 0.03 \Rightarrow K_a = M \cdot \alpha^2 = 0.25 \times (0.03)^2 = 2.25 \times 10^{-4}$

اسید تک پروتون دار: اسیدی است که از حل شدن در آب تنها یک پروتون به مولکول آب می‌دهد. مانند: $\text{HF}, \text{HCl}, \text{HCN}, \text{HBr}, \dots$

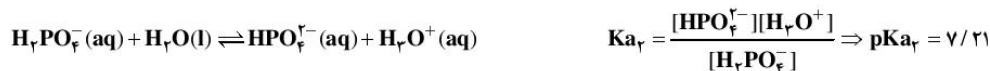
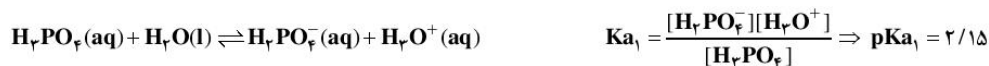
اسید چند پروتون دار: اسیدی است که از حل شدن در آب دو یا چند پروتون به مولکول آب می‌دهد. مانند: $\text{H}_2\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \dots$

نکته: در اسیدهای چند پروتون دار، از دست دادن هر پروتون طی یک مرحله تعادلی انجام می‌شود.

مراحل تفکیک یونی فسفریک اسید



فسفریک اسید دارای سه هیدروژن است و سه هیدروژن اسیدی دارد. پس محلول این اسید دارای سه مرحله یونش است:

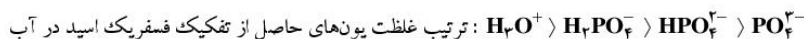


$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} \Rightarrow pK_{a1} < pK_{a2} < pK_{a3}$$

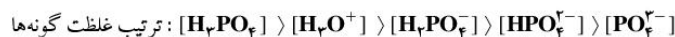
نکته: جدا شدن H^+ از مولکول خنثای H_2PO_4 راحت‌تر است و هر چه بار منفی یون بیشتر شود، جدا کردن پروتون از آن مشکل‌تر شده، تفکیک یونی پیشرفت کمتری خواهد داشت. پس بتدریج K_a کوچک‌تر و pK_a بزرگ‌تر خواهد بود.

$\text{H}_2\text{PO}_4, \text{H}_3\text{O}^+$: فقط نقش اسید $\text{PO}_4^{3-}, \text{H}_2\text{O}$: فقط نقش باز $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}$: هم نقش اسید و هم نقش باز (آمفوتر)

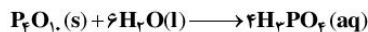
نکته: در محلول اسیدهای چند پروتون دار، غلظت H_3O^+ از همه یون‌ها بیشتر است. زیرا در همه مراحل تولید می‌شود و هر چه بار منفی یون بیشتر باشد، احتمال تولید آن و غلظت آن کمتر خواهد بود.



نکته: از آن‌جا که فسفریک اسید، یک اسید ضعیف است بیشتر به صورت مولکول‌های تفکیک نشده باقی می‌ماند بنابراین غلظت H_3PO_4 از همه گونه‌ها بیشتر است.



کاربرد فسفریک اسید: در نوشابه گازدار، کودهای شیمیایی، پاک‌کننده‌های صابونی و غیر صابونی، تصفیه آب و خوراکی دام کاربرد دارد.



روش تهیه فسفریک اسید خوراکی:

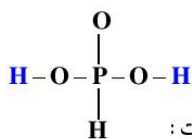
نکته: در اسیدهای چند پروتون دار ضعیف (همه اسیدهای چند پروتون دار به جز سولفوریک اسید که یک اسید قوی است) غلظت اسید یونیده نشده از غلظت همه گونه‌ها بیشتر است.

مثال: غلظت کدام یون در محلول آبی H_3PO_4 بیشتر است؟

- الف) PO_4^{3-} ب) HPO_4^{2-} ج) $H_2PO_4^-$ د) H_3O^+
حل: گزینه (د)

کد آزمون ۷۸۰۸۶: در محلول آبی H_2S غلظت کدام یون به ترتیب بیشتر از همه و کدام یک کمتر از همه است؟

- الف) H^+ , HS^- ب) H^+ , S^{2-} ج) S^{2-} , HS^- د) S^{2-} , H^+
حل: گزینه (د)

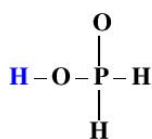


مراحل تفکیک یونی فسفرو اسید

فسفرو اسید دارای سه هیدروژن است اما تنها دو هیدروژن اسیدی دارد. پس محلول این اسید دارای دو مرحله یونش است:

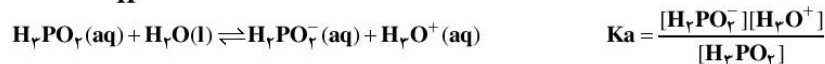


$K_{a1} > K_{a2} \Rightarrow pK_{a1} < pK_{a2}$



مراحل تفکیک یونی هیپوفسفر و اسید

فسفرو اسید دارای سه هیدروژن است اما تنها یک هیدروژن اسیدی دارد. پس محلول این اسید دارای یک مرحله یونش است:



یونش آب و مفهوم pH



چنین واکنشی را که در آن مولکول‌های آب خودبخود یونش می‌یابند، واکنش خود - یونش آب می‌گویند. ثابت تعادل این واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O][H_2O]} \Rightarrow K[H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow K_w = [H_3O^+][OH^-]$

نکته: اندازه گیری های تجربی نشان می دهد که در دمای 25°C غلظت یون های هیدرونیوم و هیدروکسید بسیار کم و برابر $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ است.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (10^{-7})(10^{-7}) = 10^{-14} \Rightarrow K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

از آن جا که این عدد مقدار بسیار کوچکی است پس بهتر است تابع p آن را به دست آوریم:

$$\text{p}K_w = -\text{Log}K_w = -\text{Log}10^{-14} = -(-14)\text{Log}10 = 14 \times 1 = 14 \Rightarrow \text{p}K_w = 14$$

نخستین بار سورن سن دانشمند دانمارکی در سال ۱۹۰۹ میلادی مقیاسی به نام pH بنا نهاد که در واقع منفی لگاریتم $[\text{H}_3\text{O}^+]$ است:

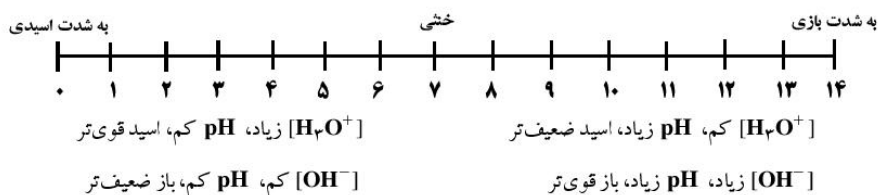
$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

در دمای 25°C مقدار pH آب برابر ۷ است:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log}10^{-7} = -(-7)\text{Log}10 = 7 \times 1 = 7 \Rightarrow \text{pH} = 7$$

نکته: هر چه محلول اسیدی تر باشد، غلظت $[\text{H}_3\text{O}^+]$ بیشتر و مقدار عددی pH کوچک تر خواهد بود و بر عکس.

نکته: در هر دمایی دامنه تغییرات pH بین صفر و $\text{p}K_w$ است. از این رو در دمای 25°C که $\text{p}K_w = 14$ است، دامنه تغییرات pH بین صفر و ۱۴ خواهد بود.



نکته: در مورد $[\text{OH}^-]$ نیز منفی لگاریتم pOH را $[\text{OH}^-]$ می گویند. که در دمای 25°C :

$$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} = -\text{Log}10^{-7} \Rightarrow \text{pOH} = 7$$

$$\begin{aligned} \text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] &\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} && \text{رابطه بین } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ و } \text{pH} \\ \text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] &\Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} && \text{رابطه بین } [\text{OH}^-] \text{ و } \text{pOH} \end{aligned}$$

نکته: رابطه بین pH ، pOH و $\text{p}K_w$:

$$-\text{Log}K_w = (-\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+]) + (-\text{Log}[\text{OH}^-]) \Rightarrow \text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

در دمای 25°C :

مثال: در محلولی با $\text{pH} = 9$ غلظت یون $[\text{OH}^-]$ کدام است؟

الف) 10^{-9} (ب) ۱۴ (ج) 10^{-14} (د) 10^{-13}

حل: گزینه (ج) $[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-9} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

کدام: $\text{pH} = 8.6$ محلولی برابر ۹ می باشد. غلظت یون $[\text{OH}^-]$ کدام است؟

الف) 10^{-9} (ب) 10^{-5} (ج) 10^{-4} (د) 10^{-2}

حل: گزینه (ب) $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow 10^{-9}[\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5}$ $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-8.6} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5}$

کدام: pH محلولی از HCl برابر ۵ باشد، غلظت مولی $[\text{H}_3\text{O}^+]$ چند برابر غلظت $[\text{OH}^-]$ است؟

الف) 10^3 (ب) 10^4 (ج) 10^{-3} (د) 10^{-4}

حل: گزینه (ب) $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-5}}{10^{-9}} = 10^4$ $\Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-9}$ $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5}$ $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow 10^{-5}[\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-9}$ $\Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-5}}{10^{-9}} = 10^4$

مثال: اگر pH یک محلول باز قوی یک ظرفیتی برابر ۱۲/۳ باشد، غلظت یون هیدروکسید در آن چند مول بر لیتر است؟ $\text{Log} 2 = 0.3$

- الف) 4×10^{-2} ب) 2×10^{-3} ج) 2×10^{-2} د) 4×10^{-3}
- حل: گزینه (ج)
- $$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow 12/3 + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 11/3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-11/3} = 10^{-3} \times 10^{-2/3} = 10^{-3} \times 2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-2}$$

اثر دما بر pH آب

واکنش خود-یونش آب فرایندی گرماگیر است ($\Delta H > 0$):

$$\text{H}_2\text{O(l)} + \text{H}_2\text{O(l)} + q \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$

افزایش دما: افزایش دما طبق اصل لوشاتلیه موجب جابه‌جایی تعادل در جهت رفت شده، غلظت H_3O^+ , OH^- , Kw افزایش و در نتیجه مقدار pH , pOH , pKw کاهش می‌یابد.

مثال: فرض کنید با افزایش دما غلظت H_3O^+ , OH^- هر کدام به 10^{-6} افزایش یابد:

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log}10^{-6} = 6$$

$$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}10^{-6} = 6$$

$$\text{pKw} = \text{pH} + \text{pOH} = 6 + 6 = 12$$

با افزایش دما pH آب کم شده اما آب دارای خاصیت اسیدی نشده است زیرا غلظت H_3O^+ , OH^- به طور یکسان افزایش یافته و pKw نیز کاهش یافته است. پس آب در همه دماها خنثی است.

کاهش دما: کاهش دما طبق اصل لوشاتلیه موجب جابه‌جایی تعادل در جهت برگشت شده، غلظت H_3O^+ , OH^- , Kw کاهش و در نتیجه مقدار pH , pOH , pKw افزایش می‌یابد.

مثال: فرض کنید با کاهش دما غلظت H_3O^+ , OH^- هر کدام به 10^{-8} افزایش یابد:

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log}10^{-8} = 8$$

$$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}10^{-8} = 8$$

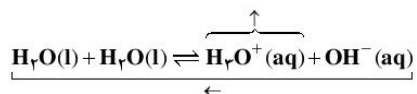
$$\text{pKw} = \text{pH} + \text{pOH} = 8 + 8 = 16$$

با کاهش دما pH آب زیاد شده اما آب دارای خاصیت بازی نشده است زیرا غلظت H_3O^+ , OH^- به طور یکسان کاهش یافته و pKw نیز افزایش یافته است. پس آب در همه دماها خنثی است. به عبارت دیگر ۸ دقیقاً وسط ۱۶ بوده و خنثی است.

نکته: با افزایش دما، دامنه تغییرات pH کاهش و با کاهش دما دامنه تغییرات pH افزایش می‌یابد.

مثال: با افزودن مقدار زیادی اسید قوی، مقدار Kw چه تغییری می‌کند؟

حل: مقدار Kw تنها با تغییر دما تغییر می‌کند و تغییر غلظت هر یک از گونه‌ها (H_3O^+ , OH^-) تأثیری در مقدار Kw ندارد. زیرا با افزایش اسید قوی، غلظت H_3O^+ افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت H_3O^+ طبق اصل لوشاتلیه تعادل در جهت برگشت انجام و غلظت OH^- به همان میزان کاهش می‌یابد. پس حاصل ضرب غلظت H_3O^+ در OH^- همواره ثابت باقی می‌ماند.



روش‌های اندازه‌گیری pH آب

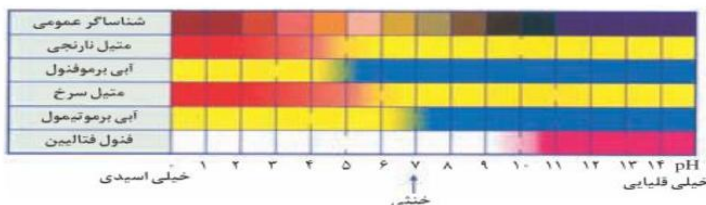
برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها دو روش وجود دارد:

۱. pH سنجه‌های دیجیتال
۲. شناساگرها یا اندیکاتورها



pH سنجه‌های دیجیتال: روش بسیار دقیقی برای اندازه‌گیری غلظت یون هیدرونیوم یک محلول است. این pH سنجه‌ها با تقویت ولتاژ کوچکی که با وارد کردن الکتروود دستگاه درون محلول ایجاد می‌شود، pH محلول را روی صفحه نمایشگر به صورت دیجیتال نشان می‌دهد.

شناساگر یا اندیکاتور: ترکیب‌های رنگی محلول در آب هستند که خود اسیدها یا بازهای ضعیفی بوده که بین شکل یونی و مولکولی آن‌ها یک تعادل برقرار است. رنگ شکل یونی با شکل مولکولی متفاوت بوده و می‌تواند در pH های مختلف رنگ‌های گوناگونی داشته باشد. این ترکیب‌ها را شناساگر اسید - باز گویند و به کمک آن‌ها pH تقریبی محلول‌ها قابل اندازه‌گیری است.



نکته: لیتموس، فنول فتالین و متیل نارنجی از جمله مهم‌ترین شناساگرهای اسید - باز هستند.

مسائل pH

در حل مسائلی که با تعیین pH، pOH، تعیین غلظت OH^- ، H_3O^+ سر و کار دارند، از روابط زیر استفاده می‌کنند:

اسیدها	بازها
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = \text{M.n.}\alpha$	$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = \text{M.n.}\alpha$
$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+]$	$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+]$
$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$	$\text{pH} + \text{pOH} = 14$
	$T = 25^\circ\text{C}$

نکته: در اسیدها و بازهای قوی $\alpha=1$ است.

نکته: در بازها، n برابر تعداد یون‌های هیدروکسید موجود در فرمول شیمیایی است.

نکته: در اسیدهای چند پروتون دار $n=1$ است. (به جز سولفوریک اسید که اسید قوی است: $n=2$; H_2SO_4) زیرا سهم تولید یون هیدرونیوم در مراحل دوم و سوم یونش بسیار اندک است.

محاسبه pH اسیدهای قوی

از آن‌جا که اسیدهای قوی به‌طور کامل تفکیک می‌شوند، لذا غلظت H_3O^+ حاصل از تفکیک با غلظت اسید برابر است:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{M.n.}\alpha \xrightarrow{n=1, \alpha=1} [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{M} \Rightarrow \text{pH} = -\text{LogM}$$

مثال: pH محلول $6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروکلریک اسید چه قدر است؟

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{M.n.}\alpha \xrightarrow{n=1, \alpha=1} [\text{H}_3\text{O}^+] = 6 \times 10^{-2} \Rightarrow \text{pH} = -\text{Log}(6 \times 10^{-2}) \Rightarrow \text{pH} = 1/22$$

مثال: pH محلول $0/1 \text{ mol.L}^{-1}$ سولفوریک اسید چه قدر است؟

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{M.n.}\alpha \xrightarrow{n=2, \alpha=1} [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 0/1 \Rightarrow \text{pH} = -\text{Log}(0/2) \Rightarrow \text{pH} = 0/69$$

مثال: pH محلول $0/5 \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروبرومیک اسید چه قدر است؟

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{M.n.}\alpha \xrightarrow{n=1, \alpha=1} [\text{H}_3\text{O}^+] = 0/5 \Rightarrow \text{pH} = -\text{Log}(0/5) \Rightarrow \text{pH} = 0/3$$

نکته: اگر در مسأله، جرم و حجم محلول داده شود ابتدا غلظت مولار اسید را محاسبه و سپس pH را به دست می‌آورند:

$$\text{جرم اسید} \xrightarrow{\div \text{M(g/mol)}} \text{مول اسید} \xrightarrow{\div \text{V(L)}} \text{مولاریته} = [\text{H}_3\text{O}^+] \xrightarrow{-\text{Log}} \text{pH}$$

مثال: pH محلول حاصل از حل کردن $3/212$ گرم هیدروژن برومید در یک لیتر آب حدوداً چه قدر است؟

$$? \text{ mol HBr} = 3/212 \text{ gHBr} \times \frac{1 \text{ mol HBr}}{80/9 \text{ gHBr}} = 0/397 \text{ mol} \Rightarrow [\text{HBr}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0/397 \text{ mol}}{1 \text{ LHBr}} = 0/397 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log}(0/397) \Rightarrow \text{pH} = 1/4$$

مثال: pH محلول حاصل از حل کردن ۳/۶۵ گرم هیدروژن کلرید در ۵۰ میلی‌لیتر آب حدوداً چه قدر است؟

$$\text{حل: } ? \text{ mol HCl} = 3.65 \text{ g HCl} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} = 0.1 \text{ mol HCl} \Rightarrow [\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.1 \text{ mol}}{0.5 \text{ L HCl}} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log}(0.2) \Rightarrow \text{pH} = 0.69$$

مثال: pH محلول حاصل از حل کردن ۱/۲۸ گرم هیدروژن یدید در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب حدوداً چه قدر است؟

$$\text{حل: } ? \text{ mol HI} = 1.28 \text{ g HI} \times \frac{1 \text{ mol HI}}{128 \text{ g HI}} = 0.01 \text{ mol HI} \Rightarrow [\text{HI}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.01 \text{ mol}}{0.25 \text{ L HCl}} = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log}(0.04) \Rightarrow \text{pH} = 0.397$$

نکته: اگر در مسأله غلظت معمولی اسید داده شود و pH خواسته شود، ابتدا با تقسیم غلظت معمولی بر جرم مولی اسید، غلظت مولی یا مولاریته اسید

را که معادل $[\text{H}_3\text{O}^+]$ است، به دست آورده و pH آن را محاسبه می‌کنند:

$$M = \frac{C}{\text{a.m.w}}$$

M: مولاریته C: غلظت معمولی a.m.w: جرم مولی اسید

مثال: pH محلول ۷/۳ g.L⁻¹ هیدروکلریک اسید را محاسبه کنید؟

$$\text{حل: } ? \text{ mol.L}^{-1} = 7.3 \text{ g.L}^{-1} \text{ HCl} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\text{Log} 0.2 \Rightarrow \text{pH} = 0.69$$

مثال: pH محلول ۲/۵۶ g.L⁻¹ هیدرویدریک اسید را محاسبه کنید؟

$$\text{حل: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.56 \text{ g.L}^{-1} \text{ HI} \times \frac{1 \text{ mol HI}}{128 \text{ g HI}} = 0.02 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\text{Log} 0.02 \Rightarrow \text{pH} = 1.69$$

محاسبه pH بازهای قوی

از آن‌جا که بازهای قوی به طور کامل تفکیک می‌شوند، لذا غلظت $[\text{H}_3\text{O}^+]$ حاصل از تفکیک با غلظت باز برابر است:

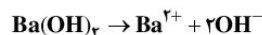
$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = \text{M.n.}\alpha \xrightarrow{\alpha=1,2,3,\dots,n} [\text{OH}^-] = M \Rightarrow \text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-], \text{ pH} = 14 - \text{pOH}$$

مثال: pH محلول ۰/۲ mol.L⁻¹ پتاسیم هیدروکسید را محاسبه کنید؟

$$\text{حل: } [\text{OH}^-] = 0.2 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} = -\text{Log} 0.2 = 0.69, \text{ pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0.69 = 13.31$$

مثال: pH محلول ۰/۵ mol.L⁻¹ سدیم هیدروکسید را محاسبه کنید؟

$$\text{حل: } [\text{OH}^-] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} = -\text{Log} 0.5 = 0.3, \text{ pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0.3 = 13.7$$



مثال: pH محلول ۰/۵ mol.L⁻¹ باریم هیدروکسید را محاسبه کنید؟

$$\text{حل: } [\text{OH}^-] = \text{M.n.}\alpha = 0.5 \times 2 \times 1 = 1 \Rightarrow \text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} = -\text{Log} 1 = 0, \text{ pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 0 = 14$$

مثال: pH محلول ۰/۴ g.L⁻¹ سدیم هیدروکسید را محاسبه کنید؟

$$\text{حل: } [\text{OH}^-] = 0.4 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaOH} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = -\text{Log} 0.01 \Rightarrow \text{pOH} = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$$

مثال: pH محلول حاصل از حل کردن ۸ گرم سدیم هیدروکسید در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب را محاسبه کنید؟

$$\text{حل: } ? \text{ mol NaOH} = 8 \text{ g NaOH} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaOH} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{0.2 \text{ mol NaOH}}{0.5 \text{ L NaOH}} = 0.4$$

$$\text{pOH} = -\text{Log} 0.4 \Rightarrow \text{pOH} = 0.39 \Rightarrow \text{pH} = 13.61$$

مثال: pH محلول حاصل از حل کردن ۱۱/۲ گرم پتاسیم هیدروکسید در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب را محاسبه کنید؟

$$\text{حل: } ? \text{ mol KOH} = 11.2 \text{ g KOH} \times \frac{1 \text{ mol KOH}}{56 \text{ g KOH}} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{0.2 \text{ mol KOH}}{0.25 \text{ L KOH}} = 0.8$$

$$\text{pOH} = -\text{Log} 0.8 \Rightarrow \text{pOH} = 0.09 \Rightarrow \text{pH} = 13.91$$

مثال: pH محلول $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ باریم هیدروکسید در آب را محاسبه کنید؟

حل: $[\text{OH}^-] = M.n.\alpha = (4 \times 10^{-3}) \times 2 \times 1 = 8 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{pOH} = -\text{Log}(8 \times 10^{-3}) = 2/1 \Rightarrow \text{pH} = 11/9$

مثال: pH محلولی از سدیم هیدروکسید در آب ۱۱ است. غلظت این محلول چه قدر است؟

حل: $\text{pH} = 11 \Rightarrow \text{pOH} = 3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-3} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 0/001 \text{ mol.L}^{-1}$

مثال: غلظت $[\text{OH}^-]$ در محلولی از یک اسید قوی در دمای 25°C برابر 10^{-11} مول بر لیتر است. pH، pOH، $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و غلظت مولار اسید را محاسبه کنید؟

حل: $\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}(10^{-11}) = 11$ ، $\text{pH} = 3$ ، $[\text{H}_3\text{O}^+] = M.n.\alpha = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3}$

مس. ۸۳: غلظت یون $[\text{H}_3\text{O}^+]$ در آب خالص در دمای 25°C چند برابر غلظت این یون در محلول $0/001$ مولار پتاسیم هیدروکسید است؟

الف) 10^2 (ب) 10^3 (ج) 10^4 (د) 10^5

حل: گزینه (ج) $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{KOH}}} = \frac{10^{-7}}{10^{-11}} = 10^4$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7}$ ، $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{KOH}} = 10^{-11}$ ، $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{KOH}} = 10^{-11}$

مس. ۷۴: در 100 میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید با $\text{pH} = 2$ چند مول HCl وجود دارد؟

الف) $0/001$ (ب) $0/002$ (ج) $0/01$ (د) $0/02$

حل: گزینه (الف) $\text{pH} = 2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = M.n.\alpha = 10^{-2} \Rightarrow M = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{L})} \Rightarrow 0/01 = \frac{n}{0/1} \Rightarrow n = 0/001 \text{ mol}$

مثال: $0/04$ مول هیدروژن کلرید را در آب حل کرده و حجم محلول را با آب مقطر به 200 میلی لیتر رسانده اند. pH محلول حاصل را حساب کنید؟

حل: $\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log}(0/2) = 0/69$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0/2 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0/2 \text{ mol.L}^{-1}$ $\frac{0/04 \text{ mol HCl}}{0/2 \text{ L HCl}} = 0/2 \text{ mol.L}^{-1}$

مثال: 25 میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید دارای 2 گرم از این ماده است. pH آن را محاسبه کنید؟

حل: $[\text{OH}^-] = \frac{0/05 \text{ mol NaOH}}{0/025 \text{ L NaOH}} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ ، $[\text{OH}^-] = \frac{0/05 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 0/05 \text{ mol NaOH}$ $\text{mol NaOH} = 2 \text{g NaOH} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{40 \text{ g NaOH}} = 0/05 \text{ mol NaOH}$

$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}2 = 0/3 \Rightarrow \text{pH} = 13/7$

مس. ۸۴: غلظت معمولی و pH محلولی از پتاسیم هیدروکسید که در هر 250 میلی لیتر آن $0/14$ گرم از این ماده به صورت حل شده وجود دارد، به ترتیب کدامند؟

الف) $0/56$ ، 11 (ب) $0/56$ ، 12 (ج) $11/7$ ، $11/2$ (د) $12/3$ ، $11/2$

حل: گزینه (ب) $[\text{OH}^-] = \frac{0/1 \text{ mol KOH}}{56 \text{ g KOH}} = 0/00179 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{OH}^-] = 0/56 \text{ g.L}^{-1} \text{ KOH} \times \frac{1 \text{ mol KOH}}{56 \text{ g KOH}} = 0/01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KOH}$ $\text{g.L}^{-1} \text{ KOH} = \frac{0/14 \text{ g KOH}}{0/25 \text{ L KOH}} = 0/56 \text{ g.L}^{-1} \text{ KOH}$

$\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}(0/01) = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$

محاسبه pH اسیدهای ضعیف

اسیدهای ضعیف به طور جزئی در آب تفکیک می شوند. لذا برای محاسبه غلظت $[\text{H}_3\text{O}^+]$ از درصد تفکیک یونی استفاده می کنند:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = M.n.\alpha \Rightarrow \text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

مس. ۸۴: اگر درصد یونش اتانویک اسید یک درصد باشد، pH محلول یک مولار آن چه قدر خواهد شد؟

الف) ۲ (ب) ۳ (ج) ۴ (د) ۵

حل: گزینه (الف) $[\text{H}_3\text{O}^+] = M.n.\alpha = 1 \times 1 \times 0/01$ ، $M = 1$ ، $n = 1$ ، $\alpha = 0/01 \Rightarrow 1 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 0/01$ $\% \alpha = \alpha \times 100 \Rightarrow 1 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 0/01$

$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log}(0/01) = 2$

مثال: اگر درصد یونش محلولی از هیدروژن سیانید در آب $0/02$ درصد و غلظت آن $0/01$ مولار باشد، pH آن را محاسبه کنید؟

حل: $[\text{H}_3\text{O}^+] = M.n.\alpha = 0/01 \times 1 \times 0/0002 = 2 \times 10^{-6}$ ، $M = 0/01$ ، $n = 1$ $\% \alpha = \alpha \times 100 \Rightarrow 0/02 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 0/0002$

$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log}(2 \times 10^{-6}) = 5/7$

مثال: pH محلول یک مولار هیدروفلوئوریک اسید با درصد یونش ۲/۴ درصد چه قدر است؟

$$\text{حل: } \alpha = \alpha \times 100 \Rightarrow 2/4 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 2/4 \times 10^{-2}, M=1, n=1 \Rightarrow [H_3O^+] = M.n.\alpha = 2/4 \times 10^{-2} \times 1 \times 1 = 2/4 \times 10^{-2}$$

$$pH = -\text{Log}[H_3O^+] = -\text{Log}(2/4 \times 10^{-2}) = 1/6$$

مثال: pH محلول $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروسیانیک اسید با درصد یونش ۰/۱۴ درصد چه قدر است؟

$$\text{حل: } \alpha = \alpha \times 100 \Rightarrow 0/14 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 1/4 \times 10^{-4}, M=2 \times 10^{-2}, n=1$$

$$[H_3O^+] = M.n.\alpha = 1/4 \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-2} \times 1 = 2/8 \times 10^{-6} \Rightarrow pH = -\text{Log}[H_3O^+] = -\text{Log} 2/8 \times 10^{-6} = 5/56$$

مثال: اگر درصد یونش یک محلول هیدروژن سیانید در آب برابر ۰/۲ درصد و pH آن برابر ۵/۷ باشد، غلظت آن چند مول بر لیتر است؟

$$\text{حل: } \alpha = \alpha \times 100 \Rightarrow 0/2 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 2 \times 10^{-4}, M=?, n=1 \Rightarrow 10^{-pH} = [H_3O^+] = M.n.\alpha \Rightarrow 10^{-5/7} = M \times 1 \times 2 \times 10^{-4}$$

$$M = \frac{10^{-5/7}}{2 \times 10^{-4}} = \frac{1}{2} \times 10^{-5/7} \times 10^{+4} = 0/5 \times 10^{-1/7} = 5 \times 10^{-1} \times 10^{-1/7} = 5 \times 10^{-2/7} \Rightarrow M = 5 \times 10^{-3} \times 10^{+2} = 5 \times 10^{-3} \times 2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Log} 2 = 0/3 \Rightarrow 10^{0/3} = 2$$

نکته: لگاریتم مقابل را به خاطر داشته باشید:

محاسبه pH بازهای ضعیف

از آن‌جا که بازهای ضعیف هنگام حل شدن در آب بیشتر به صورت مولکولی حل می‌شوند و به طور جزئی به یون تفکیک می‌شوند، لذا هنگام محاسبه غلظت $[OH^-]$ باید از درجه یونش آن‌ها استفاده کرد. با استفاده از غلظت $[OH^-]$ غلظت $[H_3O^+]$ را یافته و مقدار pH را محاسبه کرد.

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = M.n.\alpha \Rightarrow pOH = -\text{Log}[OH^-]$$

نکته: آمونیاک و آمین‌ها بازهای یک ظرفیتی ضعیف به شمار می‌روند.

مثال: درصد یونش محلول دسی مولار آمونیاک یک درصد می‌باشد. pH آن‌را به دست آورید.

$$\text{حل: } \alpha = \alpha \times 100 \Rightarrow 1 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 1 \times 10^{-2}, M=0/1, n=1 \Rightarrow [OH^-] = M.n.\alpha \Rightarrow [OH^-] = 0/1 \times 1 \times 10^{-2} = 1 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\text{Log}[OH^-] = -\text{Log} 10^{-3} \Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow pH = 11$$

مثال: غلظت محلولی از آمونیاک ۰/۱۷ گرم در لیتر و درصد یونش آن، دو درصد می‌باشد. pH آن‌را به دست آورید.

$$\text{حل: } \alpha = \alpha \times 100 \Rightarrow 2 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 2 \times 10^{-2}, M=0/17 \text{ g.L}^{-1} \text{ NH}_3 \times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17 \text{ g NH}_3} = 0/01 \text{ mol.L}^{-1}, n=1$$

$$[OH^-] = M.n.\alpha \Rightarrow [OH^-] = (2 \times 10^{-2}) \times (0/01) \times (1) = 2 \times 10^{-4} \Rightarrow pOH = -\text{Log}[OH^-] = -\text{Log}(2 \times 10^{-4}) = 3/7 \Rightarrow pH = 10/3$$

مثال: غلظت محلولی از آمونیاک ۰/۰۱ مولار و درصد یونش آن، ۱۰ درصد می‌باشد. pH آن‌را به دست آورید.

۱۱ (د)

۱۲ (ج)

۲ (ب)

۳ (الف)

$$\text{حل: گزینه (د) } \alpha = \alpha \times 100 \Rightarrow 10 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 1 \times 10^{-1}, M=0/01, n=1 \Rightarrow [OH^-] = M.n.\alpha = 0/01 \times 1 \times 10^{-1} = 1 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\text{Log}[OH^-] = -\text{Log} 10^{-3} \Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow pH = 11$$

مثال اگر در دمای معین محلول ۰/۰۸ مولار متیل آمونیوم به میزان ۱/۲۵ درصد تفکیک شده باشد، pH آن چه قدر است؟

۱۱ (د)

۳ (ج)

۲ (ب)

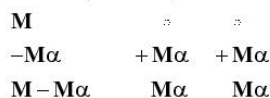
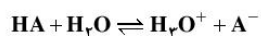
۸ (الف)

$$\text{حل: گزینه (د) } \alpha = \alpha \times 100 \Rightarrow 1/25 = \alpha \times 100 \Rightarrow \alpha = 1/25 \times 10^{-2}, M=0/08, n=1 \Rightarrow [OH^-] = M.n.\alpha = 0/08 \times 1 \times 1/25 \times 10^{-2} = 1 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\text{Log}[OH^-] = -\text{Log} 10^{-3} \Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow pH = 11$$

رابطه K، $[H_3O^+]$ ، $[OH^-]$ و α

در مورد اسیدها و بازهای ضعیف یک ظرفیتی رابطه زیر وجود دارد:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(M\alpha)(M\alpha)}{(M-M\alpha)} = \frac{M^2\alpha^2}{M(1-\alpha)} = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow K_a = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{M(1-\alpha)} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_a M(1-\alpha)$$

نکته: این معادله‌ها در مورد بازهای ضعیف یک ظرفیتی نیز صادق است:

$$K_b = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha} \quad [OH^-]^2 = K_b M(1-\alpha)$$

نکته: در اسیدها و بازهای ضعیف یک ظرفیتی اگر درجه یونش کمتر از ۰/۳ باشد از آن صرف‌نظر می‌کنند. پس روابط فوق به شکل زیر در می‌آیند:

$$K_a = M\alpha^2 \quad [H_3O^+]^2 = K_a M \quad \text{اسیدهای ضعیف:}$$

$$K_b = M\alpha^2 \quad [OH^-]^2 = K_b M \quad \text{بازهای ضعیف:}$$

گدس.ت.۷۹: اگر در محلول ۰/۵ مولار اسید HA درجه یونش برابر ۰/۲ باشد، ثابت یونش اسیدی کدام است؟

الف) 2×10^{-5} (ب) $2/5 \times 10^{-3}$ (ج) 2×10^{-4} (د) $2/5 \times 10^{-2}$

حل: گزینه (د) $K_a = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0.5 \times (0.2)^2}{1-0.2} = \frac{0.5 \times 0.04}{0.8} = 2/5 \times 10^{-2}$

گدس.ت.۶۲: در محلول ۰/۱ مولار استیک اسید، غلظت یون هیدرونیوم برابر $1/3 \times 10^{-3}$ مول بر لیتر است. ثابت یونش اسید کدام است؟

الف) $1/8 \times 10^{-6}$ (ب) $1/7 \times 10^{-5}$ (ج) $1/8 \times 10^{-5}$ (د) $1/3 \times 10^{-4}$

حل: گزینه (ب) $[H_3O^+]^2 = K_a M \Rightarrow (1/3 \times 10^{-3})^2 = K_a \times 0.1 \Rightarrow K_a = 1/69 \times 10^{-5}$

گدس.ت.۶۳: غلظت یون هیدرونیوم در محلول دسی مولار یک اسید یک ظرفیتی برابر 7×10^{-5} مول بر لیتر است. ثابت یونش اسید کدام است؟

الف) $1/4 \times 10^{-4}$ (ب) $1/4 \times 10^{-10}$ (ج) $4/9 \times 10^{-8}$ (د) 7×10^{-10}

حل: گزینه (ج) $[H_3O^+]^2 = K_a M \Rightarrow (7 \times 10^{-5})^2 = K_a \times 0.1 \Rightarrow K_a = 4/9 \times 10^{-8}$

فرمول‌های کلیدی

$pH = -\text{Log}[H_3O^+] = M.n.\alpha$, $pOH = -\text{Log}[OH^-] = M.n.\alpha$

$[H_3O^+]^2 = K_a.M(1-\alpha)$, $[OH^-]^2 = K_b.M(1-\alpha)$

$K_a = \frac{M.\alpha^2}{1-\alpha}$, $K_b = \frac{M.\alpha^2}{1-\alpha}$

$M = \frac{n(\text{mol})}{V(\text{Lit})}$, $M = \frac{m(\text{g})}{V(\text{Lit})}$, $M = \frac{m(\text{g})}{V(\text{Lit}).mw(\text{g/mol})}$

$M = \frac{m(\text{g}) \times \frac{p(\text{pure})}{100}}{V(\text{Lit}).mw(\text{g/mol})}$, $M = \frac{C(\text{g/L})}{mw(\text{g/mol})}$, $mw \equiv \text{mol weight}$

گدس.ت.۷۴: در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید با pH = ۲ چند مول HCl وجود دارد؟

الف) ۰/۰۱ (ب) ۰/۰۰۲ (ج) ۰/۰۱ (د) ۰/۰۲

حل: گزینه (الف) $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} \Rightarrow 10^{-2} = M.n.\alpha = M \times 1 \times 1 \Rightarrow M = 0.01 \Rightarrow n = MV = 0.01 \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} = 0.001 \text{ mol}$

مثال: ۲/۸ گرم پتاسیم هیدروکسید با خلوص ۲۰ درصد را در آب حل کرده و حجم محلول را با آب مقطر به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده‌ایم. pH کدام است؟

الف) ۱۴ (ب) ۱۳ (ج) ۱۲ (د) ۱۱

حل: گزینه (ب) $M = \frac{m \times \frac{p}{100}}{V.mw} = \frac{2.8 \times \frac{20}{100}}{0.1 \times 56} = 0.1 \text{ mol/L} \Rightarrow 10^{-pOH} = [OH^-] = M.n.\alpha \Rightarrow 10^{-pOH} = 10^{-1} \times 1 \times 1 \Rightarrow pOH = 1, pH = 13$

مثال: برای آن که pH آب خالص به ۳ برسد، باید چند گرم سولفوریک اسید با خلوص ۷۰ درصد در یک لیتر محلول موجود باشد؟

الف) ۰/۳۵ گرم (ب) ۷ گرم (ج) ۰/۰۷ گرم (د) ۰/۰۳۵ گرم

حل: گزینه (ج) $10^{-pH} = M.n.\alpha \Rightarrow 10^{-3} = M \times 2 \times 1 \Rightarrow M = 5 \times 10^{-4} \Rightarrow M = \frac{m \times \frac{p}{100}}{V.mw} \Rightarrow 5 \times 10^{-4} = \frac{m \times \frac{70}{100}}{1 \times 98} \Rightarrow m = 0.07 \text{ g}$

تغییر pH اسیدها و بازهای قوی در اثر رقیق کردن

غلظت یک اسید با pH آن رابطه وارونه دارد. اگر محلول یک اسید را با آب مقطر رقیق کنیم، غلظت آن کاهش و pH آن افزایش می‌یابد.

نکته: در حل مسائل مربوط به رقیق سازی اسیدها و بازها از رابطه مقابل استفاده می‌شود:

$$M_1 V_1 = M_2 (V_1 + V_{H_2O})$$

مثال: به ۱۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید با pH = ۱ چند میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شود تا pH آن به ۲ برسد؟

$$\text{حل: } V_1 = 10, V_2 = ?, M_1 n \alpha = 10^{-pH} \Rightarrow M_1 = 10^{-1}, M_2 n \alpha = 10^{-pH} \Rightarrow M_2 = 10^{-2}$$

$$M_1 V_1 = M_2 (V_1 + V_{H_2O}) \Rightarrow 0.1 \times 10 = 0.01 (10 + V_{H_2O}) \Rightarrow V_{H_2O} = 90 \text{ mL}$$

مثال: به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب با pH = ۷ چند میلی‌لیتر HCl با pH = ۱ اضافه گردد تا pH = ۲ گردد؟

$$\text{حل: } V_1 = ?, V_{H_2O} = 100, M_1 n \alpha = 10^{-pH} \Rightarrow M_1 = 10^{-1}, M_2 n \alpha = 10^{-pH} \Rightarrow M_2 = 10^{-2}$$

$$M_1 V_1 = M_2 (V_1 + V_{H_2O}) \Rightarrow 0.1 \times V_1 = 0.01 (V_1 + 100) \Rightarrow 0.1 V_1 = 0.01 V_1 + 1 \Rightarrow (0.1 - 0.01) V_1 = 1 \Rightarrow 0.09 V_1 = 1 \Rightarrow V_1 = 11/9$$

نکته: اگر حجم محلول یک اسید قوی با افزودن مقداری آب خالص تا 10^1 برابر افزایش یابد، pH به اندازه ۱ واحد افزایش می‌یابد.

اگر حجم محلول یک اسید قوی با افزودن مقداری آب خالص تا 10^2 برابر افزایش یابد، pH به اندازه ۲ واحد افزایش می‌یابد.

اگر حجم محلول یک اسید قوی با افزودن مقداری آب خالص تا 10^n برابر افزایش یابد، pH به اندازه n واحد افزایش می‌یابد.

مثال: اگر حجم محلول هیدروکلریک اسید 10^{-4} مولار را با افزودن مقداری آب خالص تا ۱۰ برابر افزایش دهیم، pH محلول چه تغییری می‌کند؟

$$\text{حل: } \text{pH}_1 = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log} 10^{-4} = 4, [\text{H}_3\text{O}^+] = M_2 = \frac{10^{-4}}{10} = 10^{-5}, \text{pH}_2 = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{Log} 10^{-5} = 5 \Rightarrow \Delta \text{pH} = 5 - 4 = 1$$

نکته: اگر محلول یک اسید قوی را با افزودن آب مقطر رقیق کنیم، تغییر pH محلول از رابطه زیر محاسبه خواهد شد:

$$\text{Log} a_v = \Delta \text{pH} \quad \Rightarrow \quad \text{Log} \frac{V_r}{V_1} = \Delta \text{pH}$$

Log a_v: چند برابر شدن حجم محلول

ΔpH: تغییر pH محلول اسیدی

مثال: اگر حجم یک محلول اسیدی با pH = ۳ را با اضافه کردن آب مقطر از ۱۰ میلی‌لیتر به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانیم، pH محلول جدید کدام است؟

۳ (د)

۷ (ج)

۵ (ب)

۱ (الف)

$$\text{حل: گزینه (ب)} \quad \text{Log} \frac{V_r}{V_1} = \Delta \text{pH} \Rightarrow \text{Log} \frac{1000}{10} = \text{Log} 100 = 2 \Rightarrow \Delta \text{pH} = 2 \Rightarrow \text{pH} = 3 + 2 = 5$$

نکته: با افزودن آب مقطر به اسیدها، pH آن‌ها افزایش و با افزودن آب مقطر به بازها، pH آن‌ها کاهش می‌یابد.

مثال: اگر حجم محلول یک اسید قوی با افزودن آب مقطر ۱۰ برابر افزایش یابد مقدار pH آن چه قدر تغییر خواهد کرد؟

$$a_v = 10 \Rightarrow \text{Log} a_v = \Delta \text{pH} \Rightarrow \text{Log} 10 = \Delta \text{pH} \Rightarrow \Delta \text{pH} = 1$$

مثال: pH محلولی از HCl برابر ۲ است. هر گاه به ۲۰ میلی‌لیتر از آن مقدار ۱۹۸۰ میلی‌لیتر آب خالص افزوده شود، pH آن چه قدر خواهد شد؟

$$\text{حل: } \text{Log} \frac{V_r}{V_1} = \Delta \text{pH} \Rightarrow \text{Log} \frac{20 + 1980}{20} = \text{Log} 100 = 2 \Rightarrow \Delta \text{pH} = 2 \Rightarrow \text{pH} = 2 + 2 = 4$$

نکته: اگر محلول یک باز قوی را با افزودن آب مقطر رقیق کنیم، تغییر pH محلول از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$-\text{Log} a_v = \Delta \text{pH} \quad \Rightarrow \quad -\text{Log} \frac{V_r}{V_1} = \Delta \text{pH}$$

مثال: اگر محلول ۰/۰۰۱ مولار پتاسیم هیدروکسید را با آب مقطر ۱۰ مرتبه رقیق کنیم، pH آن چگونه تغییر خواهد کرد؟

$$-\text{Log} a_v = \Delta \text{pH} \quad \Rightarrow \quad -\text{Log} 10 = \Delta \text{pH} \Rightarrow \Delta \text{pH} = -1$$

مثال: حجم محلولی از سدیم هیدروکسید را با افزودن آب مقطر ۸ برابر افزایش می‌دهیم. pH آن چگونه تغییر خواهد کرد؟

$$-\text{Log} a_v = \Delta \text{pH} \Rightarrow -\text{Log} 8 = \Delta \text{pH} \Rightarrow \Delta \text{pH} = -\text{Log} 2^3 = -3 \text{Log} 2 = -3(0.3) = -0.9$$

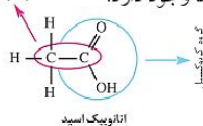
مثال: به ۱۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید یک مولار ۹۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده است. pH محیط عمل چه قدر خواهد شد؟

$$\text{حل: } \text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-] = -\text{Log}[\text{Mn} \alpha] = -\text{Log}(1 \times 10^{-1}) = 0 \Rightarrow \text{pH} = 14, \Delta \text{pH} = -\text{Log} 10 = -1 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 1 = 13$$

کربوکسیلیک اسیدها



زنجیر کربنی



کربوکسیلیک اسیدها دسته‌ای از ترکیب‌های آلی هستند که یک یا چند گروه عاملی کربوکسیل ($-COOH$) در آن‌ها وجود دارد.



ساده‌ترین کربوکسیلیک اسید: متانویک اسید، فرمیک اسید یا جوهر مورچه



آشنا‌ترین کربوکسیلیک اسید: اتانویک اسید، استیک اسید یا جوهر سرکه

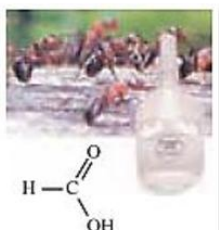
نکته: فرمول عمومی کربوکسیلیک اسیدهای یک عاملی $R-COOH$ است که $R \equiv H$ or Alkyle می‌باشد.

نامگذاری کربوکسیلیک اسیدها

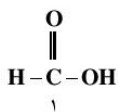
برای نامگذاری کربوکسیلیک اسیدها، بلندترین زنجیر هیدروکربنی حامل گروه کربوکسیل را انتخاب، نام آلکان

هم کربن با آن را نوشته و در انتها پسوند "ویک اسید" را اضافه می‌کنند:

نام کربوکسیلیک اسیدها بر وزن "آلکانویک اسید" است.

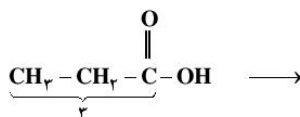
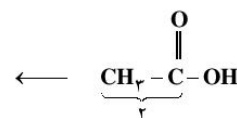


متانویک اسید یکی از موادی است که بر اثر گزش مورچه وارد بدن شده باعث سوزش و خارش در محل گزیدگی می‌شود. این اسید در سال ۱۶۷۰ کشف شد و چون از تقطیر مورچه‌ی سرخ به دست می‌آمد نام فورمیک اسید یا جوهر مورچه بر آن نهادند. در زبان لاتین به مورچه فورمیکا می‌گویند.

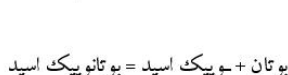


متان + ویک اسید = متانویک اسید

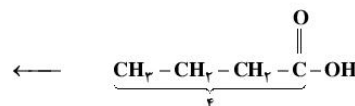
اتان + ویک اسید = اتانویک اسید



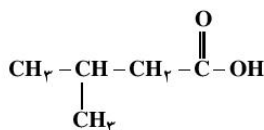
پروپان + ویک اسید = پروپانویک اسید



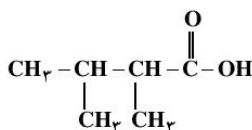
بوتان + ویک اسید = بوتانویک اسید



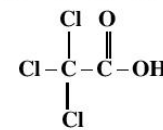
نکته: مهم‌ترین گروه‌های آلکیل شامل متیل (CH_3-) و اتیل (CH_3-CH_2- or C_2H_5-) هستند.



۳-متیل بوتانویک اسید



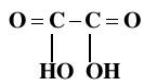
۲،۳-دی متیل بوتانویک اسید



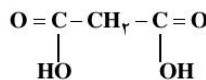
تری کلرواتانویک اسید

کربوکسیلیک اسیدهای دو عاملی

اگر یک کربوکسیلیک اسید دارای دو گروه عاملی کربوکسیل ($-COOH$) باشد، برای نامگذاری از پسوند "دی ویک اسید" استفاده می‌شود:



اتان دیویک اسید (اگزالیک اسید)



پروپان دیویک اسید

انحلال‌پذیری کربوکسیلیک اسیدها

کربوکسیلیک اسیدها دارای دو بخش قطبی و ناقطبی هستند. گروه کربوکسیل بخش قطبی و گروه آلکیل بخش ناقطبی مولکول را تشکیل داده است. بخش قطبی به علت تشکیل پیوند هیدروژنی در آب محلول هستند و بخش ناقطبی در آب نامحلول است. هر چه تعداد گروه‌های عاملی بیشتر باشد، انحلال‌پذیری مولکول در آب بیشتر است.

نکته: کربوکسیلیک اسیدهای سبک (حداکثر دارای ۴ اتم کربن) به خوبی در آب حل می‌شوند. زیرا بخش قطبی بر بخش ناقطبی غلبه دارد. هر چه تعداد اتم‌های کربن در کربوکسیلیک اسیدها بیشتر باشد، از میزان انحلال‌پذیری آن‌ها در آب کاسته می‌شود.

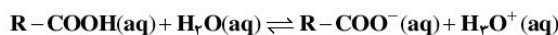
مثال: کدام یک از اسیدهای آلی زیر بهتر در آب حل می‌شود؟

الف) HCOOH ب) CH_3COOH ج) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ د) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

حل: گزینه (الف) زیرا تعداد کربن‌های کمتری دارد.

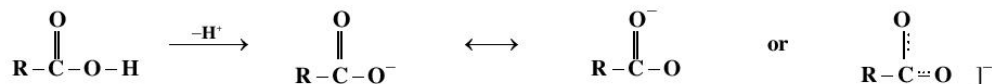
مقایسه قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها

کربوکسیلیک اسیدها، اسیدهای ضعیفی هستند و بر اثر حل شدن در آب تعدادی از مولکول‌های آن‌ها پروتون اسیدی خود را به مولکول‌های آب می‌دهند و به سرعت به حال تعادل می‌رسند:



اسید مزدوج باز مزدوج باز مزدوج اسید مزدوج
 یون کربوکسیلات یون کربوکسیلات یون آلکانوات یون آلکانوات
 کربوکسیلیک اسید کربوکسیلیک اسید آلکانوئیک اسید آلکانوئیک اسید

برای باز مزدوج حاصل از یونش کربوکسیلیک اسیدها ساختارهای رزونانسی زیر را رسم می‌کنیم:



نکته: رزونانس موجب پایداری باز مزدوج می‌شود. زیرا بار منفی نامستقر است و به طور مساوی بین دو اتم اکسیژن تقسیم می‌شود. پخش بار الکتریکی موجب پایداری آنیون می‌شود. بنابراین قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسید به علت پایداری رزونانس شدید باز مزدوج آن است. یعنی هر چه اسید قوی‌تر باشد، باز مزدوج آن پایدارتر است و هر چه اسید ضعیف‌تر باشد، باز مزدوج آن ناپایدارتر خواهد بود.

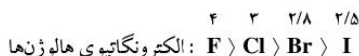
مفهوم پایداری آنیون: آنیون حاصل از یونش اسید قوی‌تر، تمایل کمتری برای پس گرفتن پروتون دارد و بیشتر تمایل دارد به صورت یون آب پوشیده باقی بماند یعنی اسید قوی‌تر بیشتر تمایل دارد دو محیط به شکل یونیده باقی بماند.

تمایل باز مزدوج برای بقا به شکل یون آب پوشیده بیشتر → رزونانس بیشتر → باز مزدوج پایدارتر → باز مزدوج ضعیف‌تر → اسید قوی‌تر

اثر گروه الکترون گیرنده بر قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها

گروه‌های الکترون گیرنده موجب افزایش قطبیت پیوند $\text{O}-\text{H}$ کربوکسیلیک اسیدها شده (بار جزئی مثبت روی اتم هیدروژن افزایش داده و موجب جدا شدن راحت‌تر پروتون می‌شود) سبب پخش بار منفی می‌شوند و باز مزدوج اسید را پایدار کرده و موجب افزایش قدرت اسیدی می‌شوند.

نکته: هالوژن‌ها گیرنده الکترون هستند و با افزایش الکترون‌گاتیوی، قدرت گیرندگی آن‌ها افزایش یافته و قدرت اسیدی را بیشتر افزایش می‌دهند:



قدرت اسیدی: $\text{FCH}_2\text{COOH} > \text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{BrCH}_2\text{COOH} > \text{ICH}_2\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$

اتانویک اسید یدواتانویک اسید برومواتانویک اسید کلرواتانویک اسید فلوروواتانویک اسید

قدرت باز مزدوج: $\text{FCH}_2\text{COO}^- < \text{ClCH}_2\text{COO}^- < \text{BrCH}_2\text{COO}^- < \text{ICH}_2\text{COO}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$

اتانوات یدواتانوات برومواتانوات کلرواتانوات فلوروواتانوات

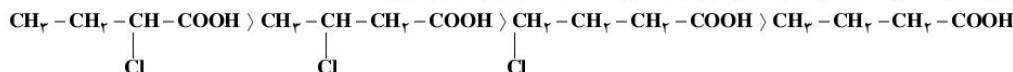
پایداری باز مزدوج: $\text{FCH}_2\text{COO}^- > \text{ClCH}_2\text{COO}^- > \text{BrCH}_2\text{COO}^- > \text{ICH}_2\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$

نکته: هر چه تعداد هالوژن‌ها بیشتر باشد قدرت الکترون گیرندگی بیشتر بوده، قطبیت پیوند $\text{O}-\text{H}$ بیشتر و قدرت اسیدی بیشتر خواهد بود.



اتانویک اسید کلرواتانویک اسید دی‌کلرواتانویک اسید تری‌کلرواتانویک اسید

نکته: هر چه گروه الکترون گیرنده به گروه کربوکسیل نزدیک تر باشد، قدرت اسیدی بیشتر خواهد بود:



نکته: هر چه هالوژن الکترون‌نگاتیوتر، تعداد آن بیشتر و به گروه عاملی نزدیک تر باشد، قدرت اسیدی را بیشتر افزایش می‌دهد.

اثر گروه الکترون دهنده بر قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها

گروه‌های الکترون دهنده موجب کاهش قطبیت پیوند O-H کربوکسیلیک اسیدها شده چگالی بار منفی را افزایش داده، باز مزدوج را ناپایدار و قدرت اسیدی را کاهش می‌دهند.

نکته: گروه‌های آلکیل مانند متیل و اتیل الکترون دهنده بوده و قدرت اسیدی را کاهش می‌دهند. هر چه تعداد کربن‌های آلکیل بیشتر باشد الکترون دهنده‌گی آن بیشتر است و قدرت اسیدی را بیشتر کاهش می‌دهد.



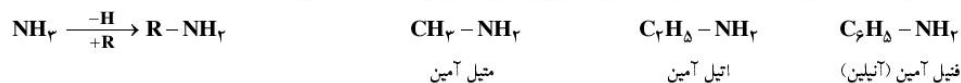
آمین‌ها

آمین‌ها دسته‌ای از ترکیب‌های آلی هستند که شباهت بسیاری به آمونیاک دارند. آمین‌ها از آمونیاک و با جایگزین کردن یک، دو یا سه اتم هیدروژن آن با گروه آلکیل به دست می‌آیند. پس آمین‌ها را می‌توان مشتق‌های آمونیاک به شمار آورد.

انواع آمین‌ها

آمین‌ها را بر حسب تعداد گروه‌های آلکیل متصل به اتم نیتروژن به نوع اول، دوم و سوم طبقه‌بندی می‌کنند:

آمین نوع اول: اگر یک اتم هیدروژن آمونیاک را با یک گروه آلکیل جایگزین کنیم، آمین نوع اول به دست می‌آید:



آمین نوع دوم: اگر دو اتم هیدروژن آمونیاک را با دو گروه آلکیل جایگزین کنیم، آمین نوع دوم به دست می‌آید:



آمین نوع سوم: اگر سه اتم هیدروژن آمونیاک را با سه گروه آلکیل جایگزین کنیم، آمین نوع سوم به دست می‌آید:



نامگذاری آمین‌ها

برای نامگذاری آمین‌ها از قاعده مقابل استفاده می‌کنند:

نام گروه آلکیل + آمین

نکته: اگر گروه‌های آلکیل متصل به اتم نیتروژن بیش از یک گروه و یکسان باشند به ترتیب زیر عمل می‌کنیم:

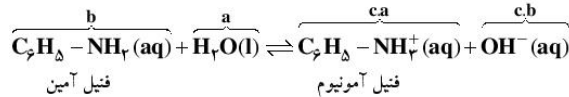
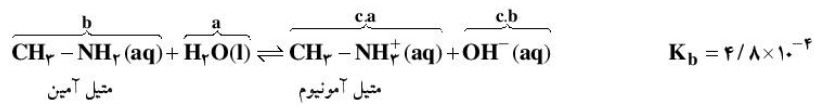
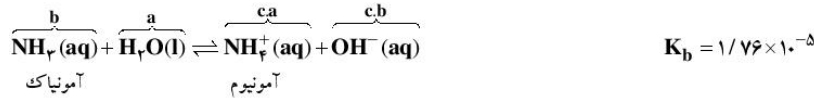
تعداد گروه آلکیل با پیشوند یونانی + نام گروه آلکیل + آمین

نکته: اگر گروه‌های آلکیل متصل به اتم نیتروژن یکسان نباشد، نامگذاری به ترتیب حروف الفبای لاتین انجام می‌شود: (اتیل بر متیل مقدم است)

CH_3-NH_2	۱°	متیل آمین	$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$	۲°	دی متیل آمین
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}_2$	۱°	اتیل آمین	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	۲°	دی اتیل آمین
$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	۲°	اتیل متیل آمین	$\text{NH}(\text{CH}_3)_3$	۳°	تری متیل آمین

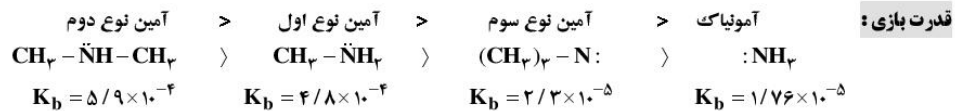
قدرت بازی آمین ها

آمین ها با زهای ضعیفی هستند و با گرفتن یک پروتون به یون آلکیل آمونیوم تبدیل می شوند:



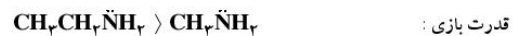
قدرت بازی آلکیل آمین ها از آمونیاک بیشتر است

خاصیت بازی آمونیاک و آمین ها به علت وجود جفت الکترون تنها روی اتم نیتروژن است. در آلکیل آمین ها گروه های آلکیل الکترون دهنده هستند و تراکم ابر الکترونی را روی اتم نیتروژن افزایش می دهند. یعنی جفت الکترون تنها روی اتم نیتروژن منفی تر شده و بهتر می تواند پروتون جذب کند. در نتیجه قدرت بازی آلکیل آمین ها از آمونیاک بیشتر خواهد بود.



نکته: قدرت بازی آمین نوع سوم به طور غیر عادی کم است:

از آن جا که در آمین نوع سوم، سه گروه آلکیل در اطراف نیتروژن قرار دارند، لذا ممانعت فضایی ایجاد می کنند و احتمال جذب پروتون را کاهش می دهند.



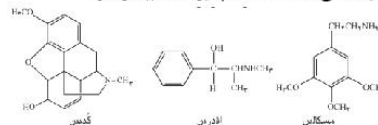
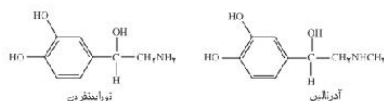
علت موارد فوق آن است که گروه اتیل الکترون دهنده تر از گروه متیل است.

نکته: آلکیل آمین های کوچک بویی شبیه آمونیاک و آلکیل آمین های بالاتر بوی ماهی می دهند.

نکته: گروه های دهنده الکترون قدرت بازی را افزایش و گروه های کشنده الکترون قدرت بازی را کاهش می دهند:



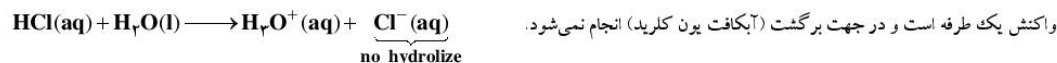
نکته: آمین های پیچیده نقش پیک یا تنظیم کننده دارند. در سامانه عصبی انسان نوراپینفرین و آدرنالین به عنوان ماده محرک عمل می کنند. افدرین برای رفع گرفتگی مجاری تنفسی (دوپینگ مارادونا) به کار می رود. مسکالین نیز آمینی است که آرام بخش است. کدین آمینی است که از ترپاک استخراج می شود که آن را تبدیل به یک نمک اسیدی می کنند تا انحلال پذیری آن بیشتر شود.



آبکافت (هیدرولیز): به واکنش یون ها با آب و تشکیل محلول های اسیدی، بازی یا خنثی آبکافت گویند. (شیمیایی)

آبپوشی (هیدراتاسیون): به احاطه شدن یون ها توسط مولکول های آب، آبپوشی گویند. (فیزیکی)

آبکافت آنیون‌ها: آنیون (باز مزدوج) اسیدهای قوی آبکافت نمی‌شود. یعنی یون H^+ را جذب نکرده و OH^- آزاد نمی‌کنند و در محلول به صورت یون باقی می‌مانند.



نکته: یون‌های Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HSO_4^- , ClO_4^- , ClO_3^- آبکافت نمی‌شوند. زیرا آنیون اسیدهای قوی (باز مزدوج بسیار ضعیف) هستند. پس H^+ را جذب نکرده و در محلول به صورت یون باقی می‌مانند.

مثال: کدام یون زیر آبکافت می‌شود؟



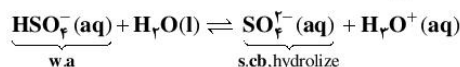
حل: گزینه (د) چون باز مزدوج یک اسید ضعیف بوده و با جذب پروتون، یون هیدروکسید آزاد کرده و محیط قلیایی می‌شود.

خاصیت بازی بیشتر \rightarrow افزایش pH \rightarrow شدت آبکافت بیشتر \rightarrow باز مزدوج قوی‌تر \rightarrow اسید ضعیف‌تر
 خاصیت اسیدی بیشتر \rightarrow کاهش pH \rightarrow شدت آبکافت کمتر \rightarrow باز مزدوج ضعیف‌تر \rightarrow اسید قوی‌تر

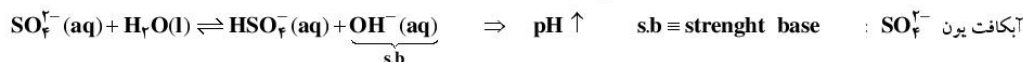
نکته: یون SO_4^{2-} به مقدار کمی آبکافت می‌شود. زیرا H_2SO_4 یک اسید قوی است (مرحله اول یونش) پس HSO_4^- آبکافت نمی‌شود. اما HSO_4^- در مرحله دوم یک اسید ضعیف به شمار می‌آید و باز مزدوج قوی تری (SO_4^{2-}) تشکیل می‌دهد و کمی آبکافت می‌شود و محیط را بازی می‌کند.



اسید قوی باز مزدوج ضعیف و بدون آبکافت

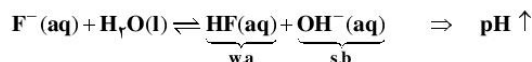


اسید ضعیف باز مزدوج قوی و آبکافت

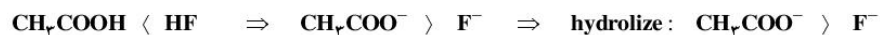


آنیون (باز مزدوج) اسیدهای ضعیف آبکافت شده محلول آن‌ها قلیایی است

آنیون حاصل از اسیدهای ضعیف با جذب H^+ آب و آزاد کردن OH^- ، pH محلول را افزایش داده و خاصیت قلیایی به محیط می‌دهد.



نکته: هر چه اسید ضعیف‌تر باشد، باز مزدوج آن بهتر آبکافت می‌شود. قدرت اسیدی استیک اسید از هیدروفلوئوریک اسید کمتر است پس آنیون استات بهتر از آنیون فلورید آبکافت می‌شود:



نکته: از بین آنیون‌های حاصل از یونش اسیدهای چندپروتون‌دار، هر چه بار آنیون بیشتر باشد، بهتر و شدیدتر آبکافت می‌شود:

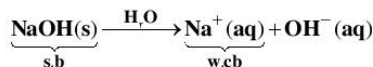


ترتیب شدت آبکافت آنیون‌ها



آبکافت کاتیون‌ها: کاتیون (اسید مزدوج) بازهای قوی آبکافت نمی‌شود. یعنی یون OH^- را جذب نکرده و H^+ آزاد نمی‌کنند و در محلول به صورت یون باقی می‌مانند.

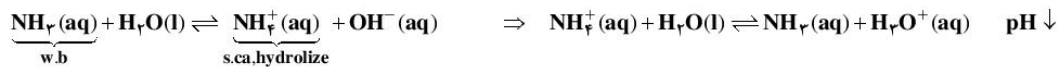
در واکنش زیر، Na^+ کاتیون حاصل از یک باز قوی است بنابراین آبکافت نمی‌شود یعنی تمایلی برای جذب OH^- آب و آزاد کردن H^+ آب ندارد.



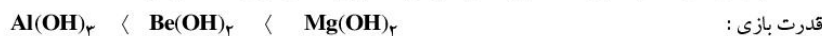
نکته: یون‌های Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} آبکافت نمی‌شوند. زیرا کاتیون بازهای قوی (اسید مزدوج بسیار ضعیف) هستند. پس OH^- را جذب نکرده، H^+ آب را آزاد نکرده و در محلول به صورت یون باقی می‌مانند.

کاتیون (اسید مزدوج) بازهای ضعیف آبکافت شده محلول آن‌ها اسیدی است

کاتیون حاصل از بازهای ضعیف آبکافت شده محلول آن‌ها خاصیت اسیدی دارد. زیرا با جذب OH^- ، H^+ آب را آزاد کرده و pH محلول را کاهش داده و خاصیت اسیدی ایجاد می‌کنند.



نکته: هر چه یک باز ضعیف‌تر باشد، کاتیون (اسید مزدوج) آن بهتر و شدیدتر آبکافت می‌شود:



خاصیت اسیدی بیشتر \rightarrow کاهش pH \rightarrow شدت آبکافت بیشتر \rightarrow اسید مزدوج قوی‌تر \rightarrow باز ضعیف‌تر

خاصیت بازی بیشتر \rightarrow افزایش pH \rightarrow شدت آبکافت کمتر \rightarrow اسید مزدوج ضعیف‌تر \rightarrow باز قوی‌تر

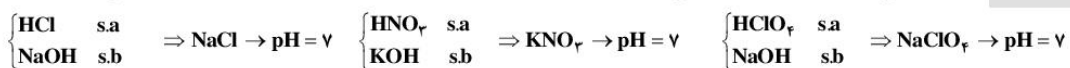
نمک‌های اسیدی، بازی یا خنثی از نظر آبکافت

۱. نمک خنثی: نمک حاصل از یک اسید قوی و یک باز قوی است.

۲. نمک اسیدی: نمک حاصل از یک اسید قوی و یک باز ضعیف است.

۳. نمک بازی: نمک حاصل از یک باز قوی و یک اسید ضعیف است.

نمک خنثی: محلول حاصل از یک اسید و باز قوی خنثی بوده pH آن ۷ است. در این گونه نمک‌ها، نه آنیون و نه کاتیون آبکافت نمی‌شود.



کد.آ.ت.۸۵: pH محلول کدام نمک زیر برابر ۷ است؟



حل: گزینه (الف) زیرا از اسید قوی HCl و باز قوی NaOH بوجود آمده است. که نه Cl^- و نه Na^+ آبکافت می‌شود.

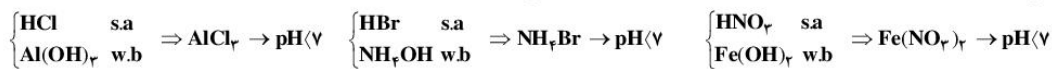
کد.آ.ت.۶۹: pH محلول کدام نمک زیر برابر ۷ است؟



حل: گزینه (ب) زیرا از یک اسید قوی و یک باز قوی بوجود آمده است.

نمک اسیدی: محلول حاصل از یک اسید قوی و باز ضعیف، اسیدی بوده pH آن کمتر از ۷ است. در این گونه نمک‌ها، آنیون اسید قوی که باز

مزدوج ضعیفی است آبکافت نمی‌شود اما کاتیون باز ضعیف که اسید مزدوج قوی است آبکافت شده، یون OH^- را جذب و H^+ آزاد می‌کند.



نکته: هنگام حل شدن آلومینیوم کلرید در آب، یک باز ضعیف و یک اسید قوی حاصل می‌شود که یون کلرید حاصل از اسید قوی آبکافت نمی‌شود

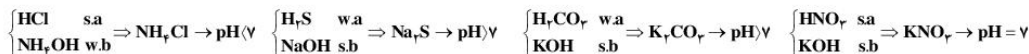
و در محیط باقی می‌ماند و موجب افزایش غلظت H^+ ، کاهش pH و اسیدی شدن محیط می‌شود.



کد.آ.ت.۸۶: کدام نمک ضمن حل شدن در آب pH آن را کاهش می‌دهد؟



حل: گزینه (د) زیرا از یک اسید قوی و یک باز ضعیف بوجود آمده و آنیون حاصل از اسید قوی آبکافت نمی‌شود و محیط اسیدی باقی می‌ماند.

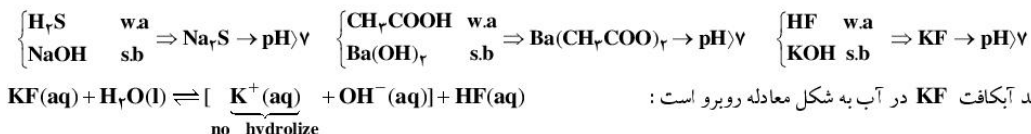


کد.س.و.۸۴: کدام نمک از دسته نمک‌های اسیدی محسوب می‌شود؟



حل: گزینه (الف) زیرا از یک اسید قوی و یک باز ضعیف بوجود آمده و آنیون حاصل از اسید قوی آبکافت نمی‌شود و محیط اسیدی باقی می‌ماند.

نمک بازی: محلول حاصل از یک باز قوی و یک اسید ضعیف، بازی بوده pH آن بیشتر از ۷ است. در این گونه نمک‌ها، کاتیون حاصل از باز قوی و اسید مزدوج ضعیفی است آبکافت نمی‌شود اما آنیون حاصل از اسید ضعیف که باز مزدوج قوی است آبکافت شده، یون H^+ را جذب و OH^- آزاد کرده و موجب قلیایی شدن محیط می‌شود.



فرآیند آبکافت KF در آب به شکل معادله روبرو است:

محلول‌های بافر یا نامپون

اضافه کردن مقدار اندکی اسید یا باز به یک محلول معمولاً تغییر زیادی در مقدار pH آن ایجاد می‌کند.

محلول بافر، نامپون یا محافظ: محلول‌هایی هستند که بر اثر افزودن مقدار کمی اسید یا باز به آن‌ها pH تغییر محسوسی نمی‌کند.

نکته: محلول بافر خنثی کننده اسید و باز می‌باشد.

ظرفیت بافر: حداکثر اسید یا بازی است که می‌توان تا پیش از مشاهده تغییر شدید در pH به یک بافر اضافه کرد. هیچ بافری ظرفیت نامحدود ندارد.

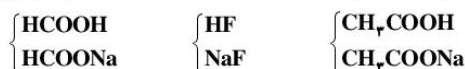
اجزای تشکیل دهنده بافر: هر بافر از دو جزء با نسبت‌های معین تشکیل شده است:

اسید ضعیف و نمک آن (اتانویک اسید CH_3COOH) و سدیم اتانوآت (CH_3COONa)

باز ضعیف و نمک آن (آمونیاک NH_3) و آمونیوم کلرید (NH_4Cl)

انواع بافر

بافر اسیدی: محلول بافر اسیدی شامل مقادیر نسبتاً زیادی از یک اسید ضعیف (CH_3COOH) و باز مزدوج آن (CH_3COO^-) است.



اثر افزایش باز به بافر: اگر به این محلول مقداری یون هیدروکسید اضافه شود، این یون‌ها توسط یون‌های H_3O^+ جذب شده موجب کاهش یون

H_3O^+ در محلول خواهد شد. طبق اصل لوشاتلیه واکنش در جهت رفت انجام شده و با کاهش غلظت H_3O^+ مقابله کرده و از

تغییر در pH محلول جلوگیری می‌کند.



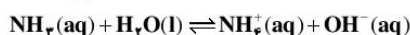
اثر افزایش اسید به بافر: اگر به این محلول مقداری یون هیدرونیوم اضافه شود، این یون‌ها توسط باز مزدوج قوی CH_3COO^- جذب شده موجب

مصرف یون H_3O^+ در محلول خواهد شد. یا طبق اصل لوشاتلیه با افزایش غلظت H_3O^+ تعادل در جهت مصرف آن یعنی در

جهت برگشت انجام و با مصرف یون هیدرونیوم اثر افزایش غلظت آن جبران و از تغییر در pH محلول جلوگیری می‌کند.



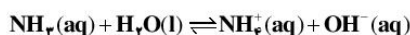
بافر بازی: محلول بافر بازی شامل مقادیر نسبتاً زیادی از یک باز ضعیف (NH_3) و اسید مزدوج آن (NH_4Cl) است.



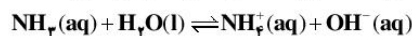
اثر افزایش باز به بافر: اگر به این محلول مقداری یون هیدروکسید اضافه شود، غلظت یون هیدروکسید در محلول افزایش می‌یابد بنابراین طبق اصل

لوشاتلیه تعادل در جهت برگشت انجام شده و با افزایش غلظت یون هیدروکسید مقابله کرده و از تغییر در pH محلول جلوگیری

می‌کند.



اثر افزایش اسید به بافر: اگر به این محلول مقداری یون هیدرونیوم اضافه شود، این یون ها با جذب یون هیدروکسید محلول موجب کاهش یون هیدروکسید خواهد شد و طبق اصل لوشاتلیه با کاهش غلظت یون هیدروکسید، تعادل در جهت تولید آن یعنی در جهت رفت انجام و با تولید یون هیدروکسید اثر کاهش غلظت آن جبران و از تغییر در pH محلول جلوگیری می کند.



بافر خون انسان: مقدار pH خون حدود ۷/۴ است و مصرف دارو، خوردن میوه ها، برخی مواد غذایی و نیز عوامل محیطی مانند فشار هوا می تواند میزان pH خون را تغییر دهد. ولی چون خون انسان به یک سامانه بافری مجهز است، pH آن تغییر چندانی نمی کند. بافر خون انسان شامل کربنیک اسید و سدیم هیدروژن کربنات است.



محاسبه محلول بافر یک اسید ضعیف و نمک آن (بافر اسیدی): با نوشتن رابطه ثابت تعادل برای واکنش تعادلی یونش یک اسید فرضی، گرفتن لگاریتم از طرفین و جابه جا کردن عبارت ها می توان به معادله محاسبه pH محلول بافر مورد نظر دست یافت:



اسید

باز مزدوج

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow \text{Log}K_a = \text{Log} \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow \text{Log}K_a = \text{Log}[H_3O^+] + \text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

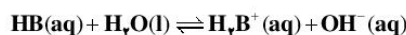
$$-\text{Log}[H_3O^+] = -\text{Log}K_a + \text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

معادله هندرسن - هاسل باخ:

نکته: اگر غلظت اسید و باز مزدوج (غلظت اسید و نمک آن) در یک محلول بافر یکسان باشد، pH محلول با pK_a آن برابر خواهد شد.

محاسبه محلول بافر یک باز ضعیف و نمک آن (بافر بازی): با نوشتن رابطه ثابت تعادل برای واکنش تعادلی یونش یک باز فرضی، گرفتن لگاریتم از طرفین و جابه جا کردن عبارت ها می توان به معادله محاسبه pOH محلول بافر مورد نظر دست یافت:



باز

اسید مزدوج

$$K_b = \frac{[H_2B^+][OH^-]}{[HB]} \Rightarrow \text{Log}K_b = \text{Log} \frac{[H_2B^+][OH^-]}{[HB]} \Rightarrow \text{Log}K_b = \text{Log}[OH^-] + \text{Log} \frac{[H_2B^+]}{[HB]}$$

$$-\text{Log}[OH^-] = -\text{Log}K_b + \text{Log} \frac{[H_2B^+]}{[HB]}$$

$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[H_2B^+]}{[HB]}$$

معادله هندرسن - هاسل باخ:

نکته: اگر غلظت باز و اسید مزدوج (غلظت باز و نمک آن) در یک محلول بافر یکسان باشد، pOH محلول با pK_b آن برابر خواهد شد.

مثال: اگر یک محلول بافر شامل ۰/۱ مول بر لیتر پروپانویک اسید و ۰/۰۲ مول بر لیتر سدیم پروپانوات باشد، pH آن کدام است؟

(pK_a پروپانویک اسید برابر ۴/۸۷ است)

س. ت. ۸۶.

الف) ۴/۱۷

ب) ۴/۸۶

ج) ۵/۱۶

د) ۵/۴۷

مثال: اگر در یک محلول بافر با $pH = ۵/۱۷$ غلظت اسید ضعیف HA برابر ۰/۱۵ مول بر لیتر و غلظت نمک NaA برابر ۰/۳ مول بر لیتر باشد،

س. ت. خ. ۸۶.

pK_a کدام است؟

الف) ۴/۴۷

ب) ۴/۸۷

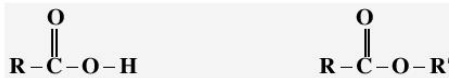
ج) ۵/۴۷

د) ۵/۸۷



استرها

اگر به جای اتم هیدروژن گروه کربوکسیلیک اسیدها، یک گروه آلکیل قرار گیرد، ترکیبی به نام استر به دست می‌آید. استرها از مشتق

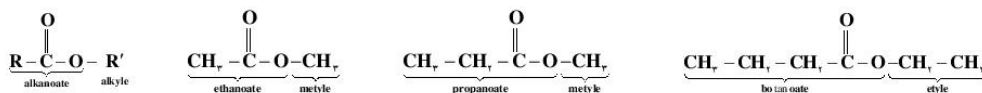


های کربوکسیلیک اسیدها هستند.

استرهای سبک بوی بسیار مطبوعی دارند. طعم و بوی میوه‌ها و عطر گل‌ها اغلب به علت وجود استرها در ساختار آن‌هاست.

نامگذاری استرها

برای نامگذاری استرها به روش آیوپاک، ابتدا نام آلکیل متصل به اکسیژن و سپس نام بنیان اسید را با پسوند «آت» می‌آوریم. به عبارت دیگر نام استرها بر وزن آلکیل آلکانوات است.



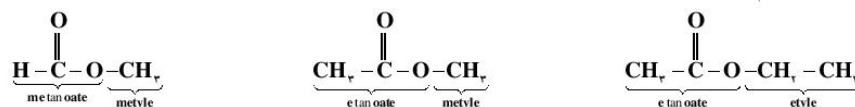
آلکیل آلکانوات

متیل اتانوات

متیل پروپانوات

اتیل بوتانوات

نکته: برخی از استرها دارای نام معمولی (داخل پرانتز) نیز هستند:



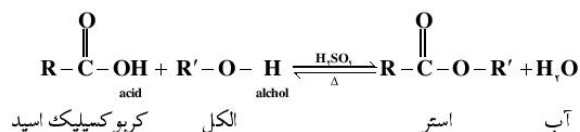
متیل متانوات (متیل فرمات)

متیل اتانوات (متیل استات)

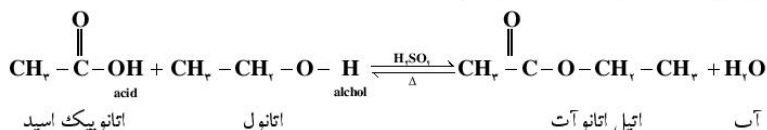
اتیل اتانوات (اتیل استات)

طرز تهیه استرها (واکنش استری شدن): استرها از واکنش کربوکسیلیک اسیدها و الکل‌ها طی یک واکنش تعادلی و در حضور سولفوریک اسید به عنوان

کاتالیزگر به دست می‌آیند. این واکنش را استری شدن می‌گویند.



مثال: چگونگی تهیه اتیل اتانوات را از اتانویک اسید و اتانول بنویسید.

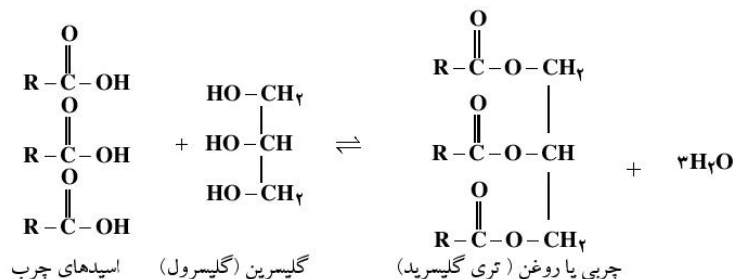


نکته: طبق اصل لوشاتلیه افزودن یک ماده آگیر به واکنش استری شدن موجب جابه‌جایی تعادل در جهت رفت و افزایش غلظت استر خواهد شد.

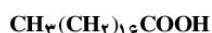
نکته: از آنجا که واکنش استری شدن با تغییرات زیادی در انرژی همراه نیست، افزایش دما تأثیری بر ثابت تعادل و جابه‌جایی تعادل ندارد تنها می‌تواند موجب افزایش سرعت واکنش شود.

چربی‌ها و روغن‌ها (تری‌گلیسریدها) استرهای طبیعی هستند

اگر در واکنش استری شدن، اسید به کار رفته، یک اسید چرب و الکل به کار رفته، گلیسرول (گلیسرین) باشد، استر به دست آمده را چربی یا روغن می‌نامند.



نکته: اسیدهای چرب، کربوکسیلیک اسیدهای بلند زنجیری هستند که بین ۱۴ تا ۱۸ اتم کربن دارند. این اسیدها را از آن جهت اسید چرب می‌نامند که از آبکافت چربی‌ها به دست می‌آیند و ممکن است سیرشده (استئاریک اسید) یا سیر نشده (اولئیک اسید) باشند.



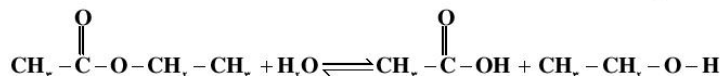
استئاریک اسید



اولئیک اسید

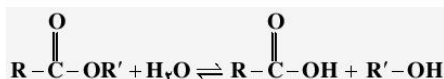
نکته: تفاوت روغن (Oil) و چربی (Fat) در حالت فیزیکی آن است. روغن در دمای معمولی مایع و چربی جامد است.

نکته: استرها بر اثر واکنش با آب طی یک واکنش برگشت پذیر و بسیار آهسته به الکل و کربوکسیلیک اسید سازنده، تجزیه می‌شوند. به همین دلیل استفاده از استرها در ساخت عطرها غیر مجاز است. زیرا این عطرها در عرق بدن آبکافت شده کربوکسیلیک اسید حاصل بوی نامطبوعی دارد و بوی ناخوشایندی به بدن می‌بخشد.



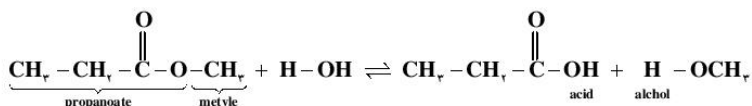
آبکافت استرها در محیط اسیدی

استرها بر اثر واکنش با آب طی یک واکنش برگشت پذیر و بسیار آهسته به الکل و کربوکسیلیک اسید سازنده تجزیه می‌شوند. این واکنش را آبکافت می‌گویند که عکس عمل استری شدن است. چون واکنش بسیار آهسته است، از سولفوریک اسید بعنوان کاتالیزگر استفاده می‌کنند. (واکنش آهسته، برگشت پذیر و در حضور کاتالیزگر انجام می‌شود).

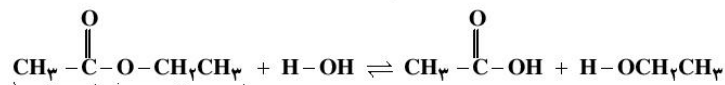


نکته: هنگام آبکافت استر برای تشخیص الکل و کربوکسیلیک اسید اولیه پیوند C-O را شکسته به گروه کربونیل OH و به گروه OR' هیدروژن یا H اضافه می‌کنیم.

مثال: معادله آبکافت استر زیر را در محیط اسیدی بنویسید و اسید و الکل بکار رفته را معین کنید.

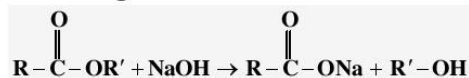


مثال: معادله آبکافت استر زیر را در محیط اسیدی بنویسید و اسید و الکل بکار رفته را معین کنید.



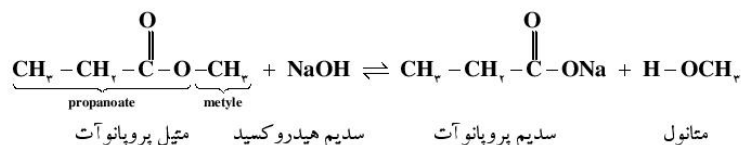
آبکافت استرها در محیط قلیایی (صابونی شدن)

استرها در محیط قلیایی بطور برگشت ناپذیر آبکافت می‌شوند. استر اسیدهای چرب در محیط قلیایی آبکافت می‌شوند و این واکنش اساس ساختن صابون است. صابونی شدن نامی است که به همین خاطر به این واکنش داده اند. (واکنش سریع، یک طرفه و در غیاب کاتالیزگر انجام می‌شود).



صابونی شدن: آبکافت استرها در محیط قلیایی صابونی شدن نام دارد.

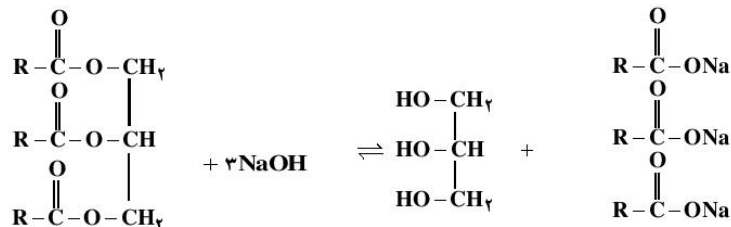
نکته: هنگام آبکافت استرها در محیط قلیایی، الکل اولیه و نمک کربوکسیلیک اسید اولیه تشکیل می‌شود.



نکته: صابون، نمک فلزی اسیدهای چرب است. به عبارت دیگر از آبکافت استر اسیدهای چرب صابون به وجود می‌آید.



نکته: اگر استر یک اسید چرب با محلول آبی سدیم هیدروکسید جوشانده شود، استر به نمک سدیم کربوکسیلیک اسید و الکل سازنده تجزیه می‌شود.

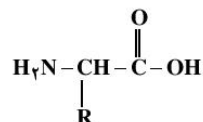


نمک سدیم اسیدهای چرب (صابون) گلیسرین (گلیسرول) سود چربی یا روغن (تری گلیسرید)

آمینواسیدها

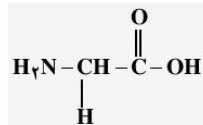
آمینواسیدها ترکیب‌هایی هستند که هم دارای گروه عاملی آمین ($-\text{NH}_2$) و هم دارای گروه عاملی کربوکسیل ($-\text{COOH}$) هستند. از آن جا که هم با اسیدها و هم با بازها واکنش می‌دهند آن‌ها را آمفوتر هم می‌گویند.

نکته: در همه آمینواسیدهای طبیعی گروه آمین روی کربن حامل گروه کربوکسیل (کربن آلفا) قرار دارد. آلفا-آمینواسید نامی است که به این آمینواسیدها داده‌اند.



فرمول عمومی آلفا-آمینواسیدها

نکته: اگر در ساختار آلفا-آمینواسیدها به جای گروه R یک اتم هیدروژن (H) جایگزین شود، گلیسین (آمینواتانویک اسید) به دست می‌آید.



گلیسین (آمینواتانویک اسید)

نکته: این ترکیب‌ها در زیست شیمی (بیوشیمی) در واحدهای سازنده پلیمرهای طبیعی بنام پروتئین‌ها اهمیت دارند.

نکته: گروه‌های آمین و کربوکسیل پیوند هیدروژنی دارند بنابراین نقطه ذوب و جوش بالا دارند و در حلال‌های قطبی حل می‌شوند.

الکتروشیمی

علم استفاده از انرژی الکتریکی برای انجام یک تغییر شیمیایی یا تولید انرژی الکتریکی به وسیله واکنش های شیمیایی را الکتروشیمی گویند.

مایکل فارادی

فارادی که کشف بنزن، تهیه کلر مایع در شیمی، ساخت موتور الکتریکی و دینام در فیزیک را به او نسبت می دهند، الکترون را ارتباط دهنده شیمی و الکتریسیته دانست. ذره ای با بار الکتریکی منفی که استقرار آن میان اتم ها، تشکیل مولکول ها را ممکن می سازد و انتقال آن از جایی به جای دیگر جریان برق را به وجود می آورد.

واکنش های اکسایش - کاهش

تعاریف قدیم اکسایش - کاهش

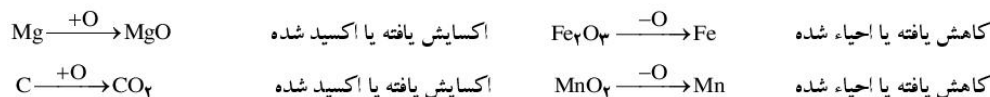
۱. بر اساس مبادله اکسیژن
۲. بر اساس مبدله هیدروژن

تعاریف جدید اکسایش - کاهش

۱. بر اساس مبادله الکترون
۲. بر اساس تغییر عدد اکسایش

تعریف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله اکسیژن

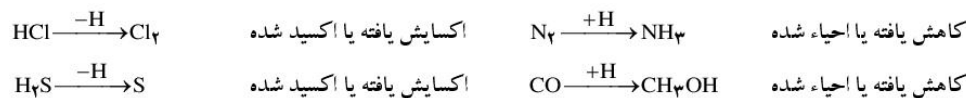
بر اساس این تعریف، اکسایش به معنی به دست آوردن اکسیژن و کاهش به معنی از دست دادن اکسیژن است.



نکته: از آنجا که تعریف بر اساس مبادله اکسیژن، بسیاری از واکنش ها را در بر نمی گیرد، مبادله هیدروژن نیز مطرح شد.

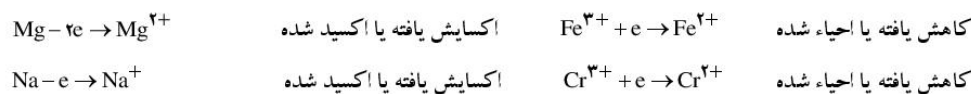
تعریف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله هیدروژن

بر اساس این تعریف، اکسایش به معنی از دست دادن هیدروژن و کاهش به معنی به دست آوردن هیدروژن است.

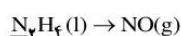


تعریف اکسایش - کاهش بر اساس مبادله الکترون

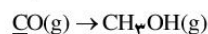
بر اساس این تعریف، اکسایش به معنی از دست دادن الکترون و کاهش به معنی به دست آوردن الکترون است.



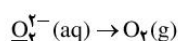
مثال: در هر یک از تبدیل های اتم زیر خط دار اکسایش یافته یا کاهش یافته است؟



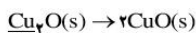
نیتروژن، هیدروژن از دست داده است پس اکسایش یافته یا اکسید شده است.



کربن، هیدروژن گرفته است پس کاهش یافته است.

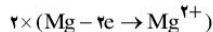
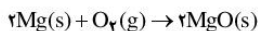


اکسیژن، الکترون از دست داده است پس اکسایش یافته است.

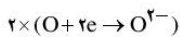


مس، اکسیژن گرفته است پس اکسایش یافته است.

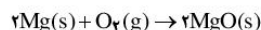
مثال: واکنش سوختن منیزیم در اکسیژن را در نظر گرفته، واکنش‌های اکسایش - کاهش و واکنش کلی را بنویسید.



اکسایش:



کاهش:



واکنش کلی:

نکته: واکنش‌های اکسایش و کاهش همزمان روی می‌دهند و در حالی که یک گونه اکسایش می‌یابد، گونه دیگر کاهش می‌یابد.

اکسنده (کاهش یافته یا احیاء شده): ماده‌ای است که با گرفتن الکترون از گونه‌های دیگر، آن‌ها را اکسید کرده و خود کاهش می‌یابد.

کاهنده (اکسایش یافته یا اکسید شده): ماده‌ای است که با دادن الکترون به گونه‌های دیگر، آن‌ها را کاهش داده و خود اکسایش می‌یابد.

نکته: در واکنش سوختن منیزیم، اکسیژن اکسنده است و احیاء شده است و منیزیم کاهنده است و اکسایش یافته است.

کده.ت.۸۴: در واکنش $2\text{Mg(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{MgO(s)}$ اکسیژن، و منیزیم می‌یابد. اکسیژن و منیزیم است.

(ب) اکسایش - کاهش - کاهنده - اکسنده

(الف) اکسایش - کاهش - اکسنده - کاهنده

(د) کاهش - اکسایش - کاهنده - اکسنده

(ج) کاهش - اکسایش - اکسنده - کاهنده

حل: گزینه (ج)

کده.س.ر.خ.۸۶: اکسنده ماده‌ای است که با الکترون گونه‌های دیگر، آن‌ها را و کاهنده ماده‌ای است

که با الکترون گونه‌های دیگر، آن‌ها را

(ب) گرفتن - از - اکسید می‌کند - دادن - به - کاهش می‌دهد.

(الف) دادن - به - اکسید می‌کند - گرفتن - از - کاهش می‌دهد.

(د) دادن - به - کاهش می‌دهد - گرفتن - از - اکسید می‌کند.

(ج) گرفتن - از - کاهش می‌دهد - دادن - به - اکسید می‌کند.

حل: گزینه (ب)

+ عدد اکسایش

- الکترون

- هیدروژن

+ اکسیژن

نکته: اکسایش (کاهنده):

- عدد اکسایش

+ الکترون

+ هیدروژن

- اکسیژن

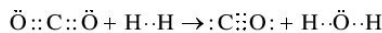
نکته: کاهش (اکسنده):

انتقال الکترون و عدد اکسایش

در بسیاری از واکنش‌های اکسایش - کاهش، ردیابی مبدأ و مقصد جابه‌جایی الکترون و تعیین گونه اکسنده و کاهنده دشوار است. در

واکنش $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ تغییری در تعداد الکترون‌های ظرفیتی اتم‌ها مشاهده نمی‌شود بنابراین تشخیص اکسنده

و کاهنده دشوار است.



شیمیادان‌ها با معرفی مفهوم عدد اکسایش بر این مشکل غلبه کردند. به این ترتیب که به هر اتم موجود در یک ترکیب می‌توان یک عدد

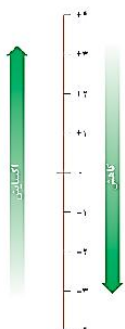
اکسایش نسبت داد.

عدد اکسایش: تعداد الکترون‌هایی است که برای تبدیل شدن به اتم خنثی باید به یک اتم در یک ترکیب، داده شود یا گرفته شود.

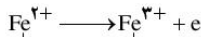
بار الکتریکی ظاهری نسبت داده شده به هر اتم با فرض یونی بودن پیوندها را عدد اکسایش گویند.

مثال: یون Fe^{2+} با گرفتن ۲ الکترون به یک اتم خنثی تبدیل می‌شود پس عدد اکسایش آن ۲+ است (حالت اکسایش آن (Fe(II)) و یون Fe^{3+} با

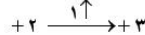
گرفتن ۳ الکترون به یک اتم خنثی تبدیل می‌شود پس عدد اکسایش آن ۳+ است (حالت اکسایش آن (Fe(III)) است.



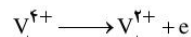
مثال: هنگامی که Fe^{2+} به Fe^{3+} تبدیل می‌شود، اکسایش روی داده است:



اکسایش = افزایش درجه



مثال: هنگامی که V^{4+} به V^{2+} تبدیل می‌شود، اکسایش روی داده است:



کاهش = کاهش درجه



قواعد تعیین عدد اکسایش

برای مشخص کردن عدد اکسایش عناصر در حالت عنصری و در ترکیب‌ها نکات زیر ضروری است:

۱. عدد اکسایش عناصر در حالت آزاد صفر است. $Fe, Cu, H_2, F_2, S_8, P_4, O_2, \dots$

۲. عدد اکسایش یون‌های تک اتمی برابر بار الکتریکی آن‌هاست. $\underline{Na}^+, \underline{Mg}^{2+}, \underline{Cl}^-, \underline{N}^{3-}, \dots$

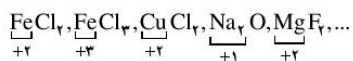
۳. عدد اکسایش فلزها در همه ترکیب‌ها برابر -۱ است. $NaF, HOF, OF_2, O_2F_2, HF, \dots$

۴. عدد اکسایش هیدروژن در بیشتر ترکیب‌ها +۱ است. اما در هیدریدهای فلزی -۱ است.

ترکیب‌های معمولی هیدروژن (+۱) $HF, H_2O, NaOH, HClO_4, H_2SO_4, \dots$

هیدریدهای فلزی (-۱) NaH, MgH_2, LiH, \dots

۵. عدد اکسایش فلزها در ترکیب‌ها همواره مثبت و برابر ظرفیت آن‌ها (زیروند عنصر یا یون چنداتمی دیگر) است.



۶. عدد اکسایش اکسیژن در بیشتر ترکیب‌ها برابر -۲ است. $H_2O, NaOH, HClO_4, H_2SO_4, KMnO_4, \dots$

- عدد اکسایش اکسیژن در پراکسیدها -۱ است. H_2O_2, Na_2O_2, \dots

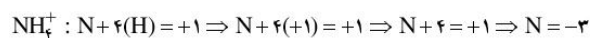
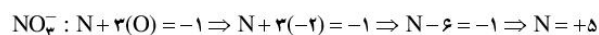
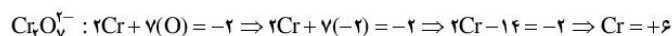
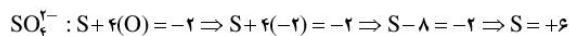
- عدد اکسایش اکسیژن در سوپراکسیدها $-\frac{1}{2}$ است.

- عدد اکسایش اکسیژن در OF_2 برابر +۲ است.

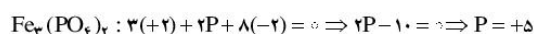
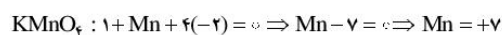
- عدد اکسایش اکسیژن در O_2F_2 برابر +۱ است.

- عدد اکسایش اکسیژن در HOF برابر صفر است.

۷. مجموع عدد اکسایش همه عناصر در یک یون چند اتمی برابر بار الکتریکی آن یون است.



۸. مجموع عدد اکسایش همه عناصر در یک ترکیب خنثی برابر صفر است.



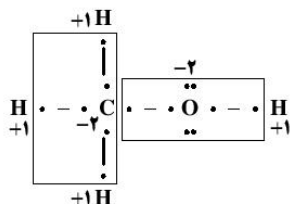
۹. تعیین عدد اکسایش با توجه به ساختار لوئیس

- ساختار الکترون - نقطه ترکیب را رسم کنید.

- از دو الکترون پیوندی بین دو اتم یکسان، به هر کدام یک الکترون نسبت دهید.

- از دو الکترون پیوندی بین دو اتم متفاوت، هر دو الکترون را به اتم الکترونگاتیوتر نسبت دهید.
- الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت دهید.
- همه الکترون‌های نسبت داده شده به اتم‌ها را شمارش کنید.
- الکترون‌های شمارش شده را از تعداد الکترون‌های ظرفیتی هر اتم کسر کنید. عدد مثبت یا منفی بدست آمده عدد اکسایش اتم‌ها را نشان می‌دهد.

مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در متانول مشخص کنید؟

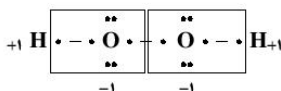


$$H: \infty \Rightarrow O.N = 1 - \infty = +1$$

$$C: 6 \Rightarrow O.N = 4 - 6 = -2$$

$$O: 8 \Rightarrow O.N = 6 - 8 = -2$$

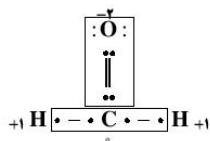
مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در هیدروژن پراکسید مشخص کنید؟



$$H: \infty \Rightarrow O.N = 1 - \infty = +1$$

$$O: 7 \Rightarrow O.N = 6 - 7 = -1$$

مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در متانال مشخص کنید؟

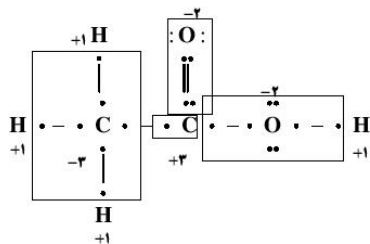


$$H: \infty \Rightarrow O.N = 1 - \infty = +1$$

$$C: 4 \Rightarrow O.N = 4 - 4 = 0$$

$$O: 8 \Rightarrow O.N = 6 - 8 = -2$$

مثال: عدد اکسایش اتم‌ها را در استیک اسید مشخص کنید؟



$$H: \infty \Rightarrow O.N = 1 - \infty = +1$$

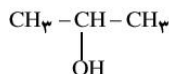
$$C: 7 \Rightarrow O.N = 4 - 7 = -3$$

$$C: 1 \Rightarrow O.N = 4 - 1 = +3$$

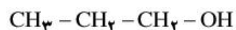
$$O: 8 \Rightarrow O.N = 6 - 8 = -2$$

الکل‌ها R-OH C_nH_{2n+1}-OH R = CH₃, C₂H₅, ...

از جمله مهم‌ترین ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار هستند که دارای گروه عاملی هیدروکسیل (-OH) می‌باشند که به گروه آلکیل متصل شده است.



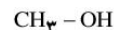
۲-پروپانول



۱-پروپانول



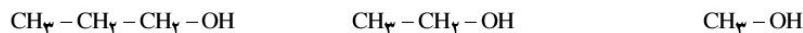
متانول (متیل الکل، الکل چوب) اتانول (اتیل الکل، الکل میوه)



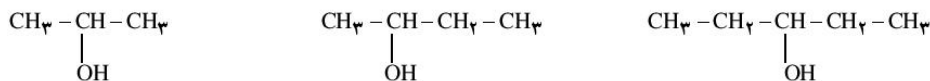
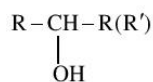
انواع الکلها

الکل ها را بر مبنای تعداد اتم کربن متصل به کربن حامل گروه عاملی -OH به الکل نوع اول، دوم و سوم طبقه بندی می کنند:

الکل نوع اول: گروه عاملی -OH به کربنی متصل است که تنها به یک اتم کربن دیگر متصل شده است. R-OH



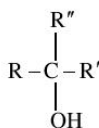
الکل نوع دوم: گروه عاملی -OH به کربنی متصل است که به دو اتم کربن دیگر متصل شده است.



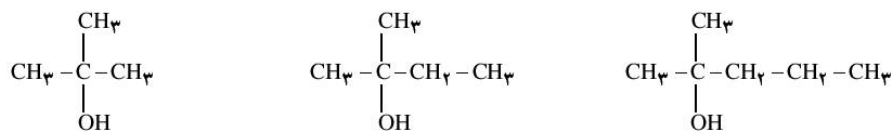
۲-پروپانول

۲-بوتانول

۳-پنتانول



الکل نوع سوم: گروه عاملی -OH به کربنی متصل است که به سه اتم کربن دیگر متصل شده است.



۲-متیل-۲-پروپانول

۲-متیل-۲-بوتانول

۲-متیل-۲-پنتانول

اکسایش الکلها

اکسایش الکل نوع اول: از اکسایش الکل های نوع اول، آلدهیدها به وجود می آیند.



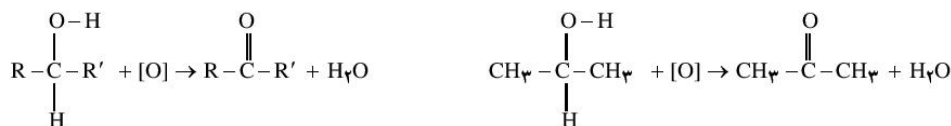
الکل نوع اول

آلدهید

اتانول

اتانال

اکسایش الکل نوع دوم: از اکسایش الکل های نوع دوم، کتون ها به وجود می آیند.



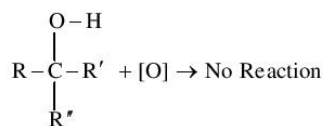
الکل نوع دوم

کتون

۲-پروپانول

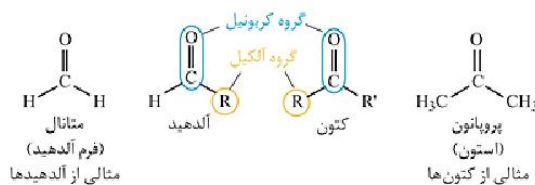
پروپانول

اکسایش الکل نوع سوم: الکل های نوع سوم در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان می دهند. زیرا کربن حامل گروه هیدروکسیل، فاقد اتم هیدروژن می باشد.

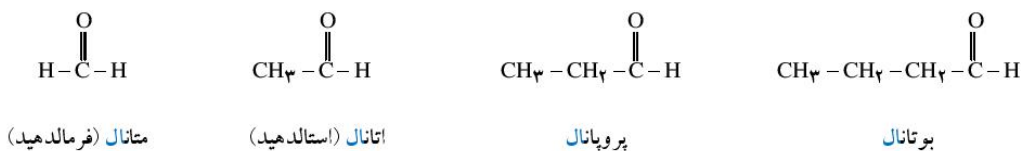


آلدهیدها (نام آلدهید بر وزن آنکانال)
 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ $\text{R}-\text{CHO}$ $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$

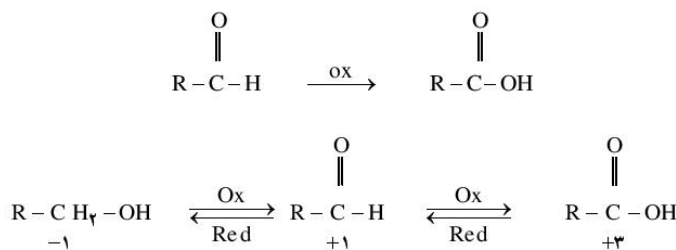
دسته ای از ترکیب های آلی اکسیژن دار هستند که دارای گروه عاملی کربونیل می باشند. تفاوت اصلی آلدهیدها با کتون ها در هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدهیدهاست. وجود این هیدروژن در آلدهیدها به آنها خاصیت کاهندگی چشمگیری می بخشد.



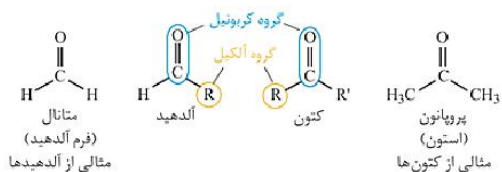
نکته: آلدهیدها را از اکسایش الکل های نوع اول در حضور کاتالیزگر مناسب تهیه می کنند.



اکسایش آلدهیدها: در اثر اکسایش آلدهیدها، عامل آلدهیدی به عامل کربوکسیلیک تبدیل و یک کربوکسیلیک اسید به دست می آید:

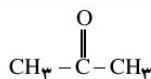


کتون ها (نام کتون بر وزن آنکانون)
 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$

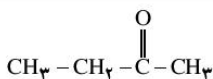


دسته ای از ترکیب های آلی اکسیژن دار هستند که دارای گروه عاملی کربونیل می باشند. کتون ها خاصیت کاهندگی ندارند و در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان می دهند.

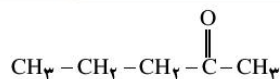
نکته: کتون ها را از اکسایش الکل های نوع دوم در حضور کاتالیزگر مناسب تهیه می کنند.



پروپانون (استون)



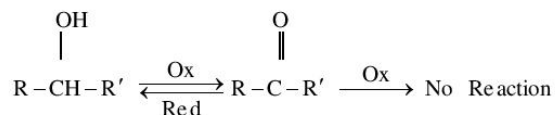
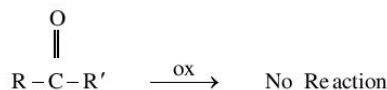
بوتانون



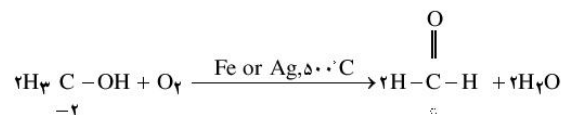
۲-پنتانون

نکته: ساده‌ترین کتون، پروپانون است که دارای سه اتم کربن می‌باشد. نام قدیمی آن استون است که به عنوان حلال لاک کاربرد دارد.

اکسایش کتون‌ها: کتون‌ها در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان می‌دهند زیرا در کتون‌ها هیدروژن متصل به گروه کربونیل وجود ندارد:

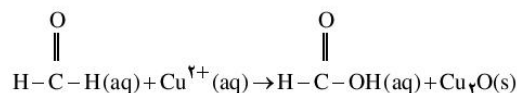


نکته: متانال را از اکسایش متانول به وسیله اکسیژن در حضور کاتالیزگر و دمای بالا به دست می‌آورند:



نکته: آلدئیدها نیز بر اثر اکسایش به کربوکسیلیک اسیدها تبدیل می‌شوند. پس در حضور یک اکسنده نسبتاً ضعیف، مانند یون مس (II) یا

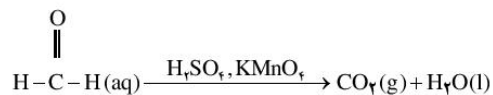
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ متانوئیک اسید به دست می‌آید:



متانال (فرمالدهید)

متانوئیک اسید (فرمیک اسید)

نکته: متانال در حضور یک اکسنده قوی به کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شود نه به متانوئیک اسید:



اکسیدکننده‌های قوی: سولفومنگانیک اسید ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{KMnO}_4$) و سولفو کرومیک اسید ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

نکته: تفاوت مهم آلدئیدها و کتون‌ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدئیدهاست. در حالی که این اتم در کتون‌ها وجود ندارد. از

این رو وجود اتم هیدروژن موجب اکسایش آلدئیدها به کربوکسیلیک اسیدها شده و به آن‌ها خاصیت کاهندگی چشم‌گیری می‌دهد. در حالی که

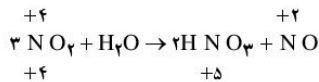
کتون‌ها اکسایش نیافته و از خود مقاومت نشان می‌دهند.

تشخیص واکنش اکسایش - کاهش

اگر در یک واکنش، عنصر به حالت آزاد وجود داشته باشد ($\text{Fe}, \text{F}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{P}_4, \dots$)، واکنش از نوع اکسایش کاهش است.



نکته: واکنش جابه‌جایی یگانه و سوختن از نوع اکسایش - کاهش هستند. نباید تصور کرد اگر واکنشی فاقد عنصر آزاد باشد، اکسایش-کاهش نیست.



تسهیم نامتناسب: اگر در یک واکنش، یک عنصر هم اکسایش یابد و هم کاهش یابد، واکنش را تسهیم نامتناسب می‌گویند.

رقابت فلزها برای از دست دادن الکترون

یکی از ویژگی‌های مهم فلزها، تمایل آن‌ها برای از دست دادن الکترون و تبدیل به یون مثبت است. لذا برای پیش‌بینی امکان انجام واکنش اکسایش - کاهش لازم است تمایل نسبی دو گونه به اکسایش یا کاهش معین شود.



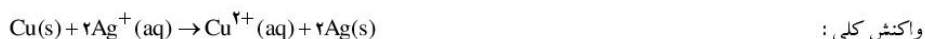
مثال: اگر چند میخ آهنی را در محلول آبی رنگ مس (II) سولفات موجود در یک بشر وارد کنیم، لایه قرمز رنگی از فلز مس روی میخ آهنی پدید می‌آید و به تدریج رنگ محلول سبز روشن خواهد شد. واکنش‌های انجام شده به صورت زیر خواهد بود:



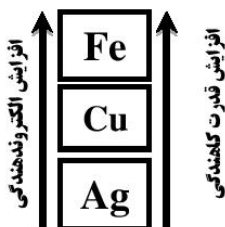
نتیجه: فلز آهن الکترون‌دهنده‌تر از فلز مس است پس آهن اکسید شده و از مس کاهنده‌تر است.



مثال: اگر یک سیم مسی را در محلول بی‌رنگ نترات موجود در یک بشر وارد کنیم، پس از مدتی بلورهای ریز نقره روی سیم مسی ظاهر می‌شود. واکنش‌های انجام شده عبارتند از:



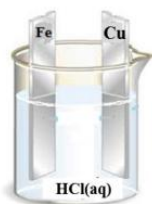
نتیجه: فلز مس الکترون‌دهنده‌تر از فلز نقره است پس مس اکسید شده و از نقره کاهنده‌تر است.



نکته: دو مثال فوق نشان می‌دهد که تمایل آهن برای از دست دادن الکترون بیشتر از مس و تمایل مس بیشتر از نقره است. بنابراین ترتیب دهندگی الکترون یا قدرت کاهندگی این سه فلز را در یک ستون مرتب خواهیم کرد.

نکته: فلز بالاتر به یون‌های فلز پایین‌تر الکترون می‌دهد اما فلز پایین‌تر نمی‌تواند به یون فلز بالاتر از خود الکترون بدهد.

تعیین جایگاه هیدروژن



در یک بشر مقداری محلول هیدروکلریک اسید یک مولار، یک تیغه از فلز مس و یک تیغه از فلز آهن قرار می‌دهیم. مشاهده می‌شود که واکنش نسبتاً شدیدی بین آهن و هیدروکلریک اسید روی می‌دهد و حباب‌های گاز هیدروژن از آن متصاعد می‌شود. در حالی که در اطراف تیغه مس تغییری روی نمی‌دهد:

$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e$ اکسایش در آند (کاهنده)

$2H^+(aq) + 2e \rightarrow H_2(g)$ کاهش در کاتد (اکسنده)

$Fe(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$ واکنش کلی :

نتیجه: آهن الکترون‌های خود را به یون‌های هیدروژن می‌دهد و آن را به صورت گاز هیدروژن آزاد می‌کند. پس آهن از هیدروژن الکترون دهنده‌تر

است. اما هیدروژن الکترون دهنده‌تر از مس است. پس: $Fe > H > Cu > Ag$

ساختار سلول الکتروشیمیایی

یک واکنش اکسایش - کاهش شامل دو نیم واکنش اکسایش و کاهش است. به عبارت دیگر یک سلول الکتروشیمیایی شامل دو نیم سلول است.

سلول الکتروشیمیایی: دستگاهی است که در آن انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود.

نیم سلول یا الکتروود: هنگامی که یک رسانای الکترونی (الکتروود) در تماس با یک رسانای یونی (الکترولیت) قرار گیرد، مجموعه حاصل نیم سلول یا الکتروود نامیده می‌شود.

اجزای نیم سلول

اجزای یک نیم سلول عبارتند از:

۱. تیغه فلزی (الکتروود)

۲. بشر

۳. محلول الکترولیت با غلظت معین

پتانسیل الکتروودی: بین تیغه فلزی و محلول دارای یون‌های آن، اختلاف پتانسیلی وجود دارد که پتانسیل الکتروودی گفته می‌شود.

واکنش الکتروودی: واکنش‌های اکسایش - کاهش در سطح الکتروود روی می‌دهد. این واکنش‌ها را واکنش الکتروودی گویند.

نکته: الکتروود یا تیغه فلزی را رسانای الکترونی و محلول الکترولیت را رسانای یونی می‌گویند.

آند: الکتروودی است که در آن الکترون از رسانای یونی به رسانای الکترونی جریان می‌یابد. قطب منفی سلول است و در آن اکسایش روی می‌دهد.

کاتد: الکتروودی است که در آن الکترون از رسانای الکترونی به رسانای یونی جریان می‌یابد. قطب مثبت سلول است و در آن کاهش روی می‌دهد.

جریان الکترون: جهت جریان الکترون‌ها در مدار خارجی سلول الکتروشیمیایی از آند (-) به کاتد (+) است.

جریان یون‌ها: ضمن جریان برق از مدار در سلول الکتروشیمیایی یون‌های منفی به طرف آند و یون‌های مثبت به طرف کاتد جریان می‌یابد.

پل نمکی و نقش آن: در یک سلول الکتروشیمیایی پل نمکی (پتاسیم کلرید یا پتاسیم نیترات) ارتباط دهنده دو نیم سلول است و دو نقش زیر را دارد:

۱. ایجاد ارتباط الکتریکی بین دو محلول و کامل کردن مدار الکتریکی

۲. خنثی کردن بار الکتریکی دو محلول

ویژگی‌های پل نمکی

۱. الکترولیت موجود در آن الکترولیت قوی باشد.

۲. الکترولیت موجود در آن با یون‌های موجود در الکتروودها رسوب ایجاد نکند.

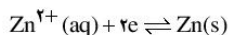
۳. آنیون‌های پل نمکی به سمت آند و کاتیون‌های آن به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند.

شرایط استاندارد: شرایط استاندارد دمای $25^{\circ}C$ ، غلظت محلول الکترولیت یک مولار و فشار گازها یک اتمسفر است.

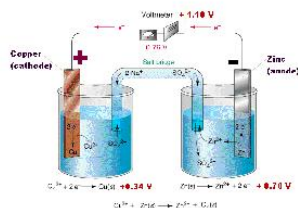
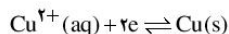
رسم سلول الکتروشیمیایی: طبق قرارداد آند یا قطب منفی را سمت چپ و کاتد یا قطب مثبت را در سمت راست رسم می‌کنند.

سلول الکتروشیمیایی روی - مس

الکتروود روی (Zn): اگر یک تیغه از جنس روی در یک بشر دارای محلول آبی یون‌های روی قرار داده شود، برای برقراری تعادل، تعدادی از اتم‌های روی الکترون‌های خود را روی سطح تیغه روی می‌گذارند و به صورت یون‌های Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. در نتیجه بین تیغه روی و محلول آن اختلاف پتانسیلی به وجود می‌آید:



الکتروود مس (Cu): تعادل مشابهی نیز با قرار دادن یک تیغه از جنس فلز مس در محلول آبی یون‌های مس (II) برقرار می‌شود و اختلاف پتانسیلی به وجود می‌آید:



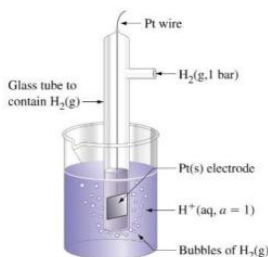
اگر این دو نیم سلول را به هم متصل کنیم، مجموعه‌ای به دست می‌آید که به آن سلول الکتروشیمیایی روی - مس می‌گویند. در مدار بیرونی جریانی از الکترون‌ها از سمت الکتروود روی به سمت الکتروود مس برقرار شده است. این مشاهده نشان می‌دهد که فلز روی تمایل بیشتری برای از دست دادن الکترون نسبت به الکتروود مس دارد.



پتانسیل‌های الکتروود استاندارد

در یک سلول الکتروشیمیایی الکترون‌ها از الکتروود با پتانسیل منفی‌تر به سمت الکتروود با پتانسیل مثبت‌تر جریان می‌یابد. آنچه به وسیله ولت سنج اندازه‌گیری می‌شود تنها اختلاف پتانسیل موجود میان دو نیم سلول یاد شده است و اندازه‌گیری پتانسیل یک الکتروود به طور جداگانه ممکن نیست و به طور مطلق اندازه‌گیری نمی‌شود. شیمی‌دان‌ها برای حل این مشکل یک نیم سلول استاندارد انتخاب کرده و پتانسیل آن را صفر در نظر گرفتند. این نیم سلول استاندارد، الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) است.

الکتروود استاندارد هیدروژن (Standard Hydrogen Electrode)

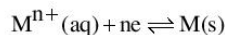


الکتروود استاندارد هیدروژن شامل یک الکتروود پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با $pH = 0$ (محلولی که در آن $[H^+(aq)] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ قرار دارد) و گاز هیدروژن با فشار 1 atm از روی آن عبور داده می‌شود.

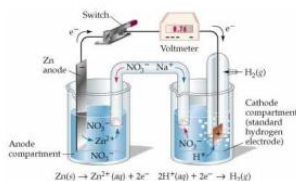
$$2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons H_2(g) \quad E^0 = 0/00 \text{ V}$$

نکته: پتانسیل استاندارد هیدروژن در هر دمایی صفر در نظر گرفته می‌شود.

نکته: در یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکتروود استاندارد هیدروژن و نیم سلول استاندارد هر عنصر، اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل استاندارد کاهش برای آن عنصر است.



پتانسیل استاندارد روی (بالتر از هیدروژن)

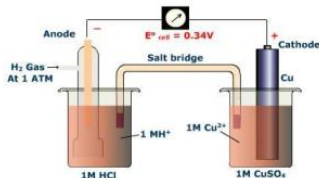


یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکتروود استاندارد هیدروژن و یک نیم سلول استاندارد روی را تشکیل می‌دهیم. اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل الکتروود استاندارد برای نیم واکنش کاهش $Zn^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Zn(s)$ است. زیرا پتانسیل الکتروود استاندارد هیدروژن همواره صفر است.

نکته: هر عنصری که بالاتر از هیدروژن قرار دارد پتانسیل الکترودی آن منفی (-) بوده و از هیدروژن الکترون دهنده‌تر است و آند سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد.

f SHE

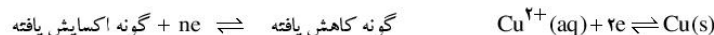
پتانسیل استاندارد مس (پایین‌تر از هیدروژن)



یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکترود استاندارد هیدروژن و یک نیم سلول استاندارد مس را تشکیل می‌دهیم. اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل الکترودی استاندارد برای نیم واکنش کاهشی $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$ است. زیرا پتانسیل الکترودی استاندارد هیدروژن همواره صفر است.

نکته: هر عنصری که پایین‌تر از هیدروژن قرار دارد پتانسیل الکترودی آن مثبت (+) بوده و از هیدروژن الکترون گیرنده‌تر است و کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد.

نکته: طبق قرارداد پتانسیل الکترودی استاندارد همواره به صورت پتانسیل کاهشی استاندارد گزارش می‌شود:



نکته: پتانسیل کاهشی استاندارد برای عناصر بالای هیدروژن منفی (-) و برای عناصر پایین هیدروژن عددی مثبت (+) است.

نکته: هر چه یک گونه، پتانسیل کاهشی منفی‌تری داشته باشد (بالاتر باشد) توانایی بیشتری برای اکسید شدن دارد و آند سلول الکتروشیمیایی است.

نکته: هر چه یک گونه، پتانسیل کاهشی مثبت‌تری داشته باشد (پایین‌تر باشد) توانایی بیشتری برای احیاء شدن دارد و کاتد سلول الکتروشیمیایی است.

سری الکتروشیمیایی: رتبه‌بندی فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهشی استاندارد، مجموعه سودمندی را فراهم می‌کند که سری الکتروشیمیایی نامیده می‌شود.

نیروی الکتروموتوری سلول (emf)

نیروی الکتروموتوری سلول، بیشترین ولتاژی است که یک سلول الکتروشیمیایی می‌تواند تولید کند: $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ}$
توجه: جرم الکتروود موجود در آند، همواره کاهش (لاغر) و جرم الکتروود موجود در کاتد، همواره افزایش (چاق) می‌شود.

شرط انجام پذیر بودن واکنش

اگر $E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$ باشد، واکنش در جهت یاد شده انجام پذیر است و در غیر این صورت در جهت عکس انجام پذیر است.

مثال: آیا فلز منیزیم می‌تواند آهن را از محلول آبی دارای یون‌های آهن (II) خارج کند؟
 $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg} : E^{\circ} = -2/38 \text{ V}$

حل: چون پتانسیل استاندارد منیزیم منفی‌تر است پس آند و پتانسیل استاندارد آهن مثبت‌تر و کاتد است.
 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe} : E^{\circ} = -0/44 \text{ V}$

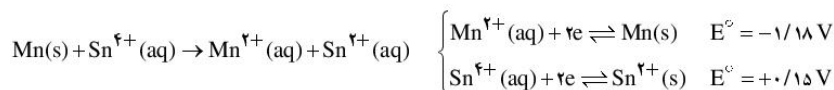
اکسایش در آند: $\text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \quad E^{\circ} = -2/38 \text{ V}$

کاهش در کاتد: $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad E^{\circ} = -0/44 \text{ V}$

واکنش کلی: $\text{Mg}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \quad E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{c}}^{\circ} - E_{\text{a}}^{\circ} = -0/44 - (-2/38) = +1/94 \text{ V}$

از آن‌جا که پتانسیل سلول الکتروشیمیایی مذکور مثبت است، بنابراین واکنش انجام پذیر است.

جبرانی دوم ۸۸-۸۷: انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش زیر را با محاسبه E_{cell}° و نوشتن دلیل پیش بینی کنید.

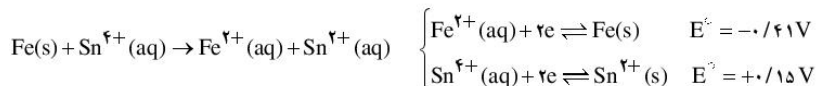


حل: پتانسیل منگنز منفی‌تر است پس آند و پتانسیل قلع مثبت‌تر است پس کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد:



$E_{cell}^{\circ} = E_c^{\circ} - E_a^{\circ} = +0.15 - (-0.18) = +0.33 \text{ V} \Rightarrow E_{cell}^{\circ} > 0$ پس واکنش انجام پذیر است.

جبرانی دوم ۸۴-۸۵: انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش زیر را با محاسبه E_{cell}° و نوشتن دلیل پیش بینی کنید.

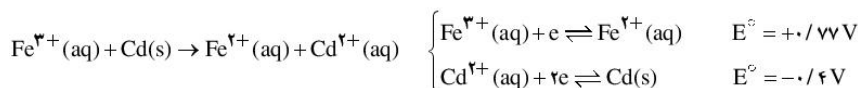


حل: پتانسیل آهن منفی تر است پس آند و پتانسیل قلع مثبت تر است پس کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می دهد :



$E_{cell}^{\circ} = E_c^{\circ} - E_a^{\circ} = +0.15 - (-0.41) = +0.56 \text{ V} \Rightarrow E_{cell}^{\circ} > 0$ پس واکنش انجام پذیر است.

نیسمال دوم ۸۴-۸۵: انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش زیر را با محاسبه E_{cell}° و نوشتن دلیل پیش بینی کنید.



حل: پتانسیل کادمیم منفی تر است پس آند و پتانسیل آهن مثبت تر است پس کاتد سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می دهد :

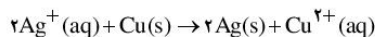
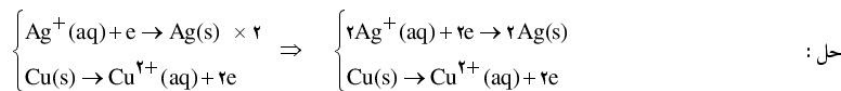


$E_{cell}^{\circ} = E_c^{\circ} - E_a^{\circ} = +0.77 - (-0.4) = +1.17 \text{ V} \Rightarrow E_{cell}^{\circ} > 0$ پس واکنش انجام پذیر است.

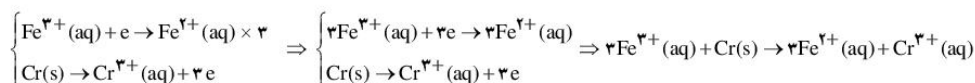
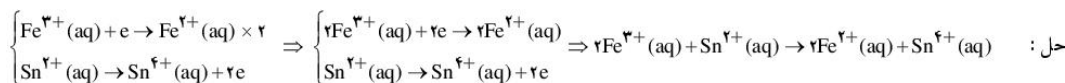
موازنه واکنش اکسایش - کاهش

هر واکنش را به دو نیم واکنش اکسایش و کاهش تبدیل کرده و هر یک را جداگانه موازنه می کنیم. سپس برای برابری تعداد الکترون ها در دو نیم واکنش، یکی یا هر دو را در اعداد مناسب ضرب می کنیم.

مثال: واکنش $Ag^+(aq) + Cu(s) \rightarrow Ag(s) + Cu^{2+}(aq)$ را موازنه کنید.



مثال: واکنش های اکسایش - کاهش داده شده را موازنه کنید.



نکته: با گذشت زمان و کار کردن سلول، ولتاژ سلول کاهش می یابد.

نکته: پتانسیل سلول به غلظت کاتیون‌ها وابسته است. هرگاه غلظت کاتیون‌ها را در محفظه کاتدی افزایش یا در محفظه آندی کاهش دهیم، پتانسیل سلول افزایش می‌یابد.

نکته: در سلول روی - مس با افزایش غلظت $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ یا کاهش غلظت $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ تعادل در جهت رفت جابه‌جا شده و پتانسیل سلول افزایش



انواع سلول‌های الکتروشیمیایی

سلول‌های الکتروشیمیایی به دو دسته طبقه بندی می‌شوند:

۱. سلول گالوانی
۲. سلول الکترولیتی

سلول گالوانی

سلول‌های گالوانی دارای ویژگی‌های زیر هستند:

۱. به سلول گالوانی، سلول ولتایی نیز می‌گویند.
۲. انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند.
۳. هر دو نیم واکنش الکترودی به طور خودبه‌خود انجام می‌شوند. ($E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$)
۴. ارتباط بین دو نیم سلول توسط پل نمکی یا غشاء متخلخل انجام می‌شود.
۵. جریان الکترون در مدار خارجی از آند به کاتد است و لامپ روشن می‌شود.



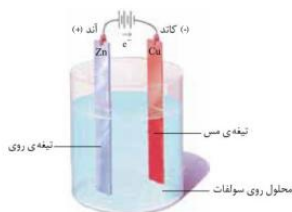
نکته: سلول‌های گالوانی خود به دو نوع، سلول‌های نوع اول و سلول‌های نوع دوم طبقه بندی می‌شوند.

سلول الکترولیتی

سلول‌های الکترولیتی دارای ویژگی‌های زیر هستند:

۱. انرژی الکتریکی را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کنند.
۲. واکنش خودبه‌خود نیست و با اعمال ولتاژ خارجی هر دو واکنش به سمت ایجاد تغییر شیمیایی دلخواه پیش می‌روند و فرایند گرماگیر است.
۳. واکنش‌های اکسایش و کاهش در یک طرف انجام می‌شوند.

نکته: در سلول الکترولیتی روی - مس با ادامه فرایند، لایه نازکی از فلز روی بر سطح تیغه مس می‌نشیند.



انواع سلول گالوانی

از آنجایی که در سلول‌های گالوانی انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود، از این سلول‌ها به عنوان منبع انرژی الکتروشیمیایی یاد می‌شود. سلول‌های گالوانی را به دو دسته تقسیم می‌کنند:

۱. سلول نوع اول

- باتری‌های خشک (قلیایی، لکلاتشه) و سلول‌های سوختی از جمله سلول‌های گالوانی نوع اول هستند.
- با تمام شدن واکنش دهنده‌های موجود در آن‌ها غیر فعال می‌شوند.
- امکان شارژ یا پر کردن دوباره آن‌ها وجود ندارد.
- نیروی الکتروموتوری این سلول‌ها مثبت است ($E_{\text{cell}}^{\circ} > 0$).

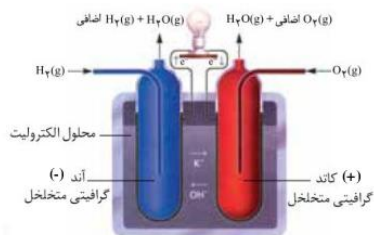


۲. سلول نوع دوم

- شامل سلول‌های انباره‌ای (باتری خودرو) و باتری‌های قابل شارژ (نیکل-کادمیم، باتری تلفن همراه و ...) هستند.
- این سلول‌ها هم به عنوان سلول گالوانی عمل می‌کنند و هم به عنوان سلول الکترولیتی عمل می‌کنند.
- هنگام تولید برق، سلول گالوانی هستند.
- هنگام شارژ شدن، سلول الکترولیتی هستند.



سلول سوختی



سلول‌های سوختی، سلول گالوانی نوع اول هستند. در این سلول‌ها یک سوخت گازی شکل به آرامی اکسید می‌شود. این سلول‌ها تا زمانی که ورود سوخت گازی ادامه داشته باشد، برق تولید می‌کنند.

- این سلول بر مبنای واکنش میان گاز هیدروژن و گاز اکسیژن کار می‌کند.
- جنس الکترودها از گرافیت متخلخل و محلول الکترولیت KOH است.

نکته: امروزه سلول‌های سوختی تازه‌ای به بازار راه یافته‌اند که به جای گاز خطرناک و آتش‌گیر هیدروژن، از سوخت ارزان و کم خطرتری مانند متان، گاز شهری یا برخی هیدروکربن‌های دیگر بهره می‌برند.

نکته: از معایب استفاده از گاز متان در سلول سوختی، تولید گاز کربن دی‌اکسید است که به علت اثر گلخانه‌ای برای محیط زیست زیان آور است.

کاربرد سلول سوختی

- تأمین برق و آب آشامیدنی فضاپیماها
- تأمین برق بیمارستان‌ها
- تأمین نیروی محرکه وسایل نقلیه سبک و سنگین

واکنش‌های سلول سوختی

در سلول سوختی نیم واکنش آندی و کاتدی به صورت زیر انجام می‌شوند:



نیروی الکتروموتوری سلول سوختی: $E_{cell}^c = E_c^c - E_a^c = 0/4 - (-0/83) = +1/23 V$

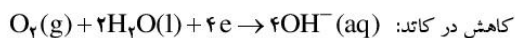
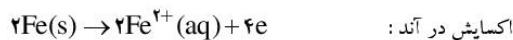
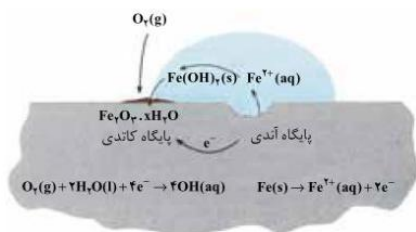
خوردگی آهن

اکسیژن عنصر بسیار واکنش‌پذیری است، به طوری که می‌تواند هر فلز به جز طلا، پلاتین و پالادیم را به طور خودبه‌خودی اکسید کند. واکنش‌پذیری بیش از اندازه اکسیژن و تمایل طبیعی برخی فلزها مانند آهن برای زنگ زدن، سبب تَرُد شدن، خُرد شدن و فروریختن این فلزها می‌شود.

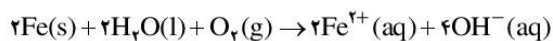
خوردگی: به تَرُد و خُرد شدن و فروریختن فلزها بر اثر اکسایش، خوردگی گفته می‌شود.

نکته: برخی فلزها بر اثر مجاورت با آب یا یک محلول اسیدی نیز دچار خوردگی می‌شوند.

فروآیند خوردگی آهن: هنگامی که یک قطعه آهن در تماس با یک قطره آب قرار می‌گیرد، یک واکنش اکسایش - کاهش در سطح آن روی می‌دهد:



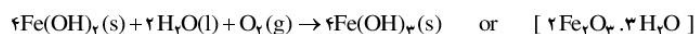
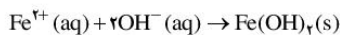
واکنش کلی خوردگی آهن به شرح زیر است:



نکته: الکترون‌ها از میان فلز و پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی جریان می‌یابند (مداردرونی رسانای الکترونی). در حالی که یون‌ها در قطره آب (مدار بیرونی رسانای یونی) جریان یافته مدار را کامل می‌کنند.

نکته: بدون آب مدار یاد شده کامل نبوده و زنگ زدن روی نمی‌دهد.

نکته: یون‌های آهن (II) هنگام عبور از آب به صورت $\text{Fe}(\text{OH})_2$ رسوب می‌کنند. در ادامه این رسوب نیز اکسید می‌شود و به آهن (III) اکسید آب-پوشیده یا زنگ آهن تبدیل می‌شود.



راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن

برای محافظت از آهن و ایجاد یک پوشش محافظ در برابر اکسیژن، آب و یون‌ها، راه‌های گوناگونی وجود دارد:

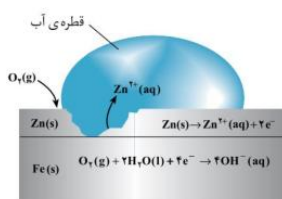
۱. رنگ کردن در و پنجره‌های آهنی و بدنه خودروها
۲. قیراندود کردن سطح لوله‌های نفتی
۳. حفاظت کاتدی (مهم‌ترین و پر کاربردترین روش محافظت فلزها)

حفاظت کاتدی

اگر دو فلز که با یکدیگر در تماس هستند، در مجاورت هوا و رطوبت قرار گیرند، بین آن دو نوعی سلول گالوانی به وجود می‌آید. در این سلول:

- فلزی که E^0 کوچکتری (منفی‌تر) دارد، نقش آند را ایفا می‌کند و با اکسایش یافتن دچار خوردگی می‌شود.
- فلزی که E^0 بزرگتری (مثبت‌تر) دارد، نقش کاتد را ایفا می‌کند و با کاهش یافتن از خوردگی محافظت می‌شود. این فرایند را حفاظت کاتدی می‌گویند.

نکته: برای محافظت کاتدی آهن، آن را با کمک یک فلز فعال‌تر مانند منیزیم یا روی مجاور می‌کنند. در این سلول منیزیم یا روی نقش آند را ایفا کرده و با اکسایش خورده شده و موجب حفاظت کاتدی آهن می‌گردد.



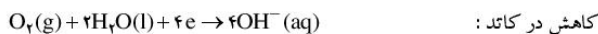
آهن سفید یا گالوانیزه

به آهنی که سطح آن با لایه نازکی از فلز روی پوشیده شده است، آهن سفید یا گالوانیزه می‌گویند.

هر گاه خراش در سطح آهن سفید ایجاد شود، در محل خراش یک سلول گالوانی تشکیل می‌شود. در این سلول Zn به عنوان آند اکسایش یافته، خورده می‌شود.



الکترون‌های حاصل از اکسایش فلز روی در سطح فلز آهن و در حضور رطوبت به اکسیژن داده می‌شود.



در نتیجه آهن به عنوان کاتد عمل کرده، محافظت می‌شود.



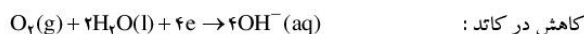
حلبی



به آهنی که سطح آن با لایه نازکی از فلز قلع پوشیده شده است، حلبی می‌گویند. که از آن برای ساختن قوطی‌های کنسرو و روغن نباتی استفاده می‌کنند. هر گاه در سطح حلبی خراش ایجاد شود، در محل خراش یک سلول گالوانی در محل خراش یک سلول گالوانی تشکیل می‌شود. در این سلول Fe به عنوان آند اکسایش یافته، خورده می‌شود.



الکترون‌های حاصل از اکسایش فلز آهن در سطح فلز قلع و در حضور رطوبت به اکسیژن داده می‌شود.



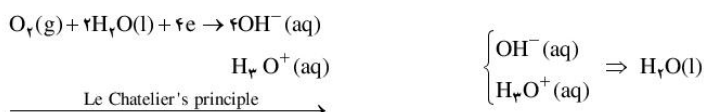
در نتیجه قلع به عنوان کاتد عمل کرده، محافظت می‌شود.



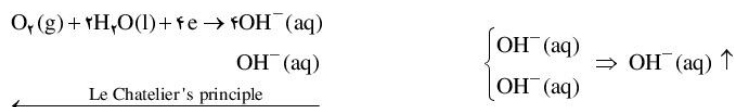
نکته: اسید میوه‌ها و اسید موجود در مواد غذایی بر قلع اثر نمی‌کنند و مواد غذایی در مجاورت این فلز برای مدت بیشتری محفوظ می‌مانند. اگر قوطی‌های مواد غذایی را از جنس آهن سفید بسازیم، اسیدهای موجود در مواد خوراکی می‌توانند با فلز روی واکنش دهند و این امر موجب فاسد شدن مواد غذایی درون قوطی می‌شود.

عوامل مؤثر بر سرعت خوردگی آهن

۱. **محیط اسیدی:** افزایش $[\text{H}_3\text{O}^+]$ طبق اصل لوشاتلیه سرعت زنگ زدن را افزایش می‌دهد:



۲. **محیط بازی:** افزایش $[\text{OH}^-]$ طبق اصل لوشاتلیه سرعت زنگ زدن را کاهش می‌دهد:



۳. **نمک‌های محلول:** وجود نمک‌های محلول مانند NaCl , KNO_3 , ... به عنوان الکترولیت، سرعت زنگ زدن آهن را افزایش می‌دهند.

۴. **مجاورت با فلزهای دارای E° کوچکتر:** آهن به عنوان کاتد عمل کرده، حفاظت می‌شود و فلز دیگر خورده می‌شود و آهن زنگ نمی‌زند. مانند کلسیم، منیزیم، روی و ...

۵. **مجاورت با فلزهای دارای E° بزرگتر:** آهن به عنوان آند عمل کرده، زنگ می‌زند و فلز دیگر در کاتد محافظت می‌شود. مانند مس، قلع و ...
نکته: فلزاتی مانند قلع، نیکل، آلومینیوم، روی و کروم ظاهراً زنگ نمی‌زنند. در این فلزات لایه سطحی اکسید شده و این لایه چسبنده، نفوذناپذیر و محافظ بوده و مانع ادامه خوردگی می‌شود (فلزات قنارک).

سلول‌های الکترولیتی

سلول الکترولیتی، سلولی است که با عبور جریان الکتریکی از درون محلول الکترولیت می‌توان یک واکنش شیمیایی را در جهتی خلاف جهت طبیعی به پیش راند.

کاربرد سلول‌های الکترولیتی

۱. تجزیه محلول‌ها و مواد مذاب
۲. پالایش فلزها (خالص سازی)
۳. آبکاری فلزها

نکته: در سلول‌های الکترولیتی انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود (عکس سلول گالوانی).

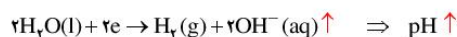
ساختمان سلول الکترولیتی

۱. سلول الکترولیتی شامل دو الکترود زغالی (گرافیت) است که در یک محلول الکترولیت فرو رفته است.
نکته: الکترولیت، یک ترکیب یونی مذاب یا محلول یک ماده یونی در آب است.
۲. دو الکترود به قطب‌های یک منبع جریان مستقیم وصل می‌شوند.
۳. آند، الکترودی است که در آن نیم واکنش اکسایش روی می‌دهد (چه در گالوانی منفی) و چه در الکترولیتی مثبت).
۴. کاتد، الکترودی است که در آن نیم واکنش کاهش روی می‌دهد (چه در گالوانی مثبت) و چه در الکترولیتی منفی).
۵. در رقابت کاتدی گونه‌ای برنده شده، کاهش می‌یابد که E° بزرگتری (مثبت‌تری) داشته باشد.

سایر کاتیون‌ها $\langle Zn^{2+} \langle H_2O \langle Mn^{2+} \langle Al^{3+} \langle$ کاتیون‌های گروه ۱ و ۲

E° بزرگتر \leftarrow برنده در کاهش E° کوچکتر \leftarrow بازنده در کاهش

نکته: اگر در رقابت کاتدی، مولکول آب برنده شود:

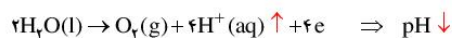


۶. در رقابت آندی گونه‌ای برنده شده، اکسایش می‌یابد که E° کوچکتری (منفی‌تری) داشته باشد.

$F^- \rangle NO_3^- \rangle SO_4^{2-} \rangle Cl^-_{raghigh} \rangle OH^- \rangle Cl^-_{ghaliz} \rangle Br^- \rangle I^-$

E° بزرگتر \leftarrow بازنده در اکسایش E° کوچکتر \leftarrow برنده در اکسایش

نکته: اگر در رقابت آندی، مولکول آب برنده شود:



۷. یون‌های مثبت به سمت کاتد (-) و یون‌های منفی به سمت آند (+) مهاجرت می‌کنند. از این رو این یون‌ها به ترتیب کاتیون و آنیون نامیده می‌شوند.

بر تکافت سدیم کلرید مذاب

فلز سدیم به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارد. اما ترکیب‌های شیمیایی گوناگونی از آن در طبیعت شناخته شده است. سدیم در این ترکیب‌ها به صورت یون Na^+ مشاهده می‌شود. برای به دست آوردن فلز سدیم باید انرژی زیادی مصرف کرد. به عنوان مثال، اگر هدف تهیه فلز سدیم از NaCl باشد، باید واکنش زیر در جهت معکوس خودبه‌خود انجام گیرد.



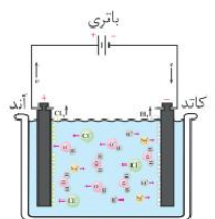
نکته: محاسبه نشان می‌دهد که برای خودبه‌خودی انجام شدن فرایند تجزیه گرمایی NaCl به دمای بسیار بالایی حدود $4267^\circ C$ نیاز است. آشکار است که تأمین چنین دمایی ممکن نیست.

در صنعت فلز سدیم را از طریق برقکافت سدیم کلرید مذاب در سلول دانز (Downs cell) تهیه می کنند. سلول دانز یک سلول الکترولیتی است که نخستین بار در سال ۱۹۲۱ توسط شرکت دوپونت (Du Pont) طراحی، ساخته و استفاده شد. در این سلول با کمک یک آند گرافیتی و یک کاتد آهنی، فلز سدیم خالص تهیه می شود.

NaCl خالص در ۸۰۱ C ذوب می شود. افزودن مقداری CaCl_2 به آن دمای ذوب را تا حدود ۵۸۷ C پایین می آورد. این کار از نظر اقتصادی چه مزیتی دارد؟



سلول دانز: در فرایند تولید صنعتی سدیم، گاز کلر نیز به دست می آید.



برقکافت محلول غلیظ نمک خوراکی در آب

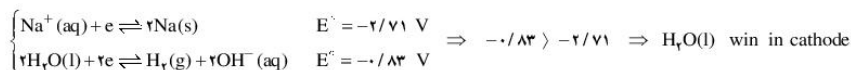
برقکافت سدیم کلرید مذاب راه حل بسیار مناسبی برای تولید سدیم است. واکنش های انجام شده در سلول دانز به شرح زیر است:



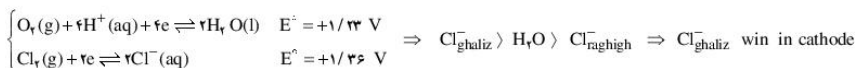
برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید

برای تعیین نیم واکنش های آندی و کاتدی باید رقابت گونه ها برای اکسایش و کاهش را بررسی کنیم.

رقابت کاتدی: در کاتد، کاتیون Na^+ و مولکول آب وجود دارند. از آنجا که پتانسیل استاندارد کاهش آبی، مثبت تر است، بنابراین در رقابت برای کاهش برنده می شود.



رقابت آندی: در آند، آنیون Cl^- غلیظ و مولکول آب وجود دارند. از آنجا که پتانسیل استاندارد کاهش یون کلرید غلیظ، منفی تر است، بنابراین در رقابت برای اکسایش برنده می شود.



نکته: در برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید، در آند، گاز کلر و سدیم هیدروکسید و در کاتد، گاز هیدروژن آزاد می شود.

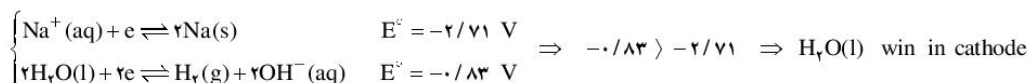
نکته: برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید، فرآیندی صنعتی برای تهیه گاز کلر و محلول سدیم هیدروکسید است.

با ادامه برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید

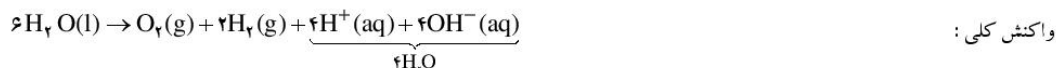
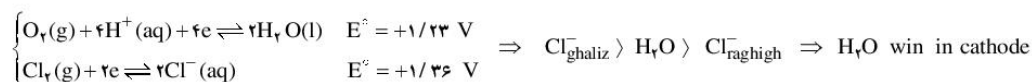
۱. غلظت $\text{OH}^- (\text{aq})$: افزایش می یابد. زیرا در کاتد تولید می شود.
۲. غلظت $\text{Na}^+ (\text{aq})$: افزایش می یابد. زیرا حلال آب در حال مصرف شدن است، حجم محلول کاهش و غلظت یون سدیم افزایش می یابد.
۳. غلظت $\text{Cl}^- (\text{aq})$: کاهش می یابد. زیرا این یون (Cl^-) در حال مصرف شدن است.
۴. در کاتد گاز هیدروژن آزاد می شود. به دلیل تولید یون هیدروکسید (OH^-) ، خاصیت قلیایی دارد و pH افزایش می یابد.
۵. در آند گاز کلر آزاد می شود.

برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید

برای تعیین نیم واکنش‌های آندی و کاتدی باید رقابت گونه‌ها برای اکسایش و کاهش را بررسی کنیم.
رقابت کاتدی: در کاتد، کاتیون Na^+ و مولکول آب وجود دارند. از آن‌جا که پتانسیل استاندارد کاهشی آب، بزرگ‌تر است، بنابراین در رقابت برای کاهش برنده می‌شود.

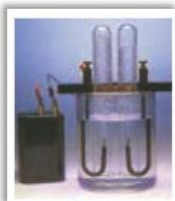


رقابت آندی: در آند، آنیون Cl^- رقیق و مولکول آب وجود دارند. از آن‌جا که پتانسیل استاندارد کاهشی آب، کوچک‌تر است، بنابراین در رقابت برای اکسایش برنده می‌شود.

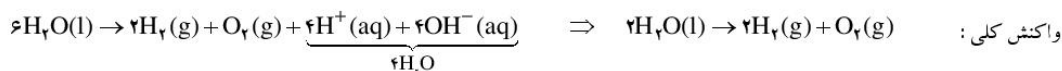


نکته: در جریان برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید محیط خنثی و pH ثابت می‌ماند.

برقکافت آب



برقکافت آب فرایندی است که طی آن، آب به عنصرهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود. برای برقکافت آب، باید نمکی را در آب حل کرد که یون‌های آن هم در آند و هم در کاتد نسبت به مولکول‌های آب بازنده باشند. بنابراین از محلول نمک‌هایی مانند NaCl ، KNO_3 ، Na_2SO_4 استفاده می‌کنند.



نکته: از آن‌جا که حجم گاز هیدروژن تولید شده در کاتد دو برابر حجم گاز اکسیژن تولید شده در آند است، بنابراین به راحتی می‌توان کاتد و آند را تشخیص داد.

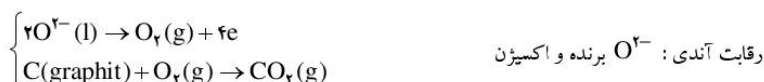
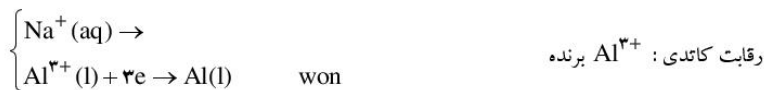
استخراج آلومینیم

یکی از ارزشمندترین و پرکاربردترین فلزها، آلومینیم است. در صنعت، آلومینیم را از سنگ معدن آلومینیم داری به نام بوکسیت (آلومینای ناخالص) به دست می آورند. چون نقطه ذوب آلومینای خالص 2045°C است، تأمین این دما و برقکافت آن به حالت مذاب فرآیندی اقتصادی نیست. به این دلیل آلومینای ناخالص را پس از خالص سازی در دمایی حدود 960°C در کریولیت (Na_3AlF_6) مذاب حل می کنند.

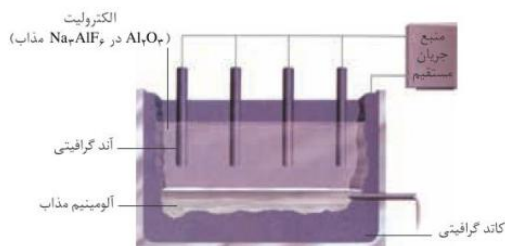
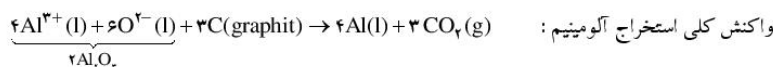


چارلز مارتین هال
(۱۸۶۳-۱۹۱۴)

شیمی دان آمریکایی. او در سن ۲۳ سالگی این روش را ابداع کرد.



تولید شده با گرافیت واکنش داده CO_2 آزاد می کند.



تولید آلومینیم به این روش، فرایند هال نامیده می شود. پیش از ابداع این روش در سال ۱۸۸۶ میلادی آلومینیم به علت کمیاب بودن، از طلا و نقره گران تر بود. چون فرایند هال به علت مصرف مقدار زیادی انرژی الکتریکی هزینه بالایی دارد، از این رو با بازیافت فلز آلومینیم می توان ضمن افزایش عمر یکی از مهم ترین منابع تجدیدناپذیر، برخی از هزینه های تولید فلز آلومینیم را کاهش داد.

آبکاری

پوشاندن یک جسم با لایه نازک از یک فلز به کمک یک سلول الکترولیتی، آبکاری نامیده می شود.

نکته: جسمی که روکش فلزی روی آن ایجاد می شود، باید رسانای جریان برق باشد.

در آبکاری اجسام باید نکات زیر را رعایت کرد:

- جسمی که باید روکش فلزی روی آن ایجاد شود، باید در کاتد (قطب منفی) قرار گیرد. یعنی باید به قطب منفی باتری وصل شود.
- فلزی که باید روی جسم دیگر بنشیند باید در آند (قطب مثبت) قرار گیرد. یعنی باید به قطب مثبت باتری وصل شود.
- الکترولیت باید دارای کاتیون های فلز روکش (فلز آند) باشد.

نکته: در رقابت کاتی، مولکول های H_2O نسبت به کاتیون های گروه ۱، ۲، $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ، $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ برنده و در سایر موارد بازنده هستند.

نکته: در رقابت آندی، مولکول های H_2O نسبت به بنیان های اکسیژن دار معروف مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- ، PO_4^{3-} ، یون F^- و یون Cl^- رقیق یا استاندارد برنده و در سایر موارد بازنده هستند.

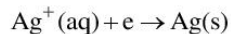
مثال: برای روکش کردن یک قاشق فلزی توسط فلز نقره، شکل دستگاه را رسم کرده، نیم واکنش‌های آندی و کاتدی را بنویسید.

حل: فلز نقره را در آند، فلز دیگر را در کاتد و الکترولیت را AgNO_3 انتخاب می‌کنند.

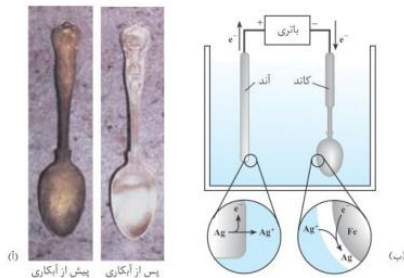
رقابت آندی: از بین Ag(s) ، $\text{H}_2\text{O(l)}$ ، $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ در آند، فلز نقره برنده می‌شود.



رقابت کاتدی: از بین $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ، $\text{H}_2\text{O(l)}$ در کاتد، یون‌های نقره برنده می‌شوند.



به این ترتیب پس از مدتی، لایه نازکی از فلز نقره، سطح قاشق فلزی را می‌پوشاند.



(ب) پیش از آبکاری
(ا) پیش از آبکاری

پالایش الکتروشیمیایی مس

پالایش الکتروشیمیایی فلزات، یکی دیگر از کاربردهای مهم برقکافت است. فلزهای ناخالص را می‌توان از راه برقکافت تصفیه کرد و به فلزهایی با

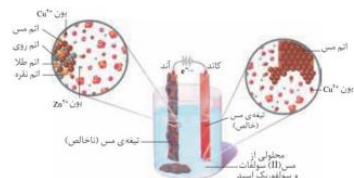
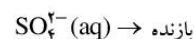
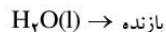
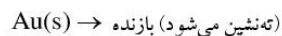
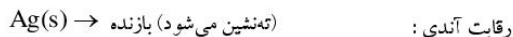
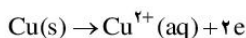
خلوص بسیار بالا تبدیل نمود. در پالایش الکتروشیمیایی مس به موارد زیر توجه کنید:

۱. محلول الکترولیت شامل محلولی از مس (II) سولفات و سولفوریک اسید است.

نکته: نقش سولفوریک اسید، اسیدی کردن محیط و جلوگیری از تشکیل رسوب $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$ است.

۲. **مس ناخالص** را به **قطب مثبت** باتری وصل می‌کنند تا در نقش قطب مثبت (آند) قرار گیرد. در مس ناخالص مقادیر اندکی از فلزهای روی، طلا و نقره وجود دارد. در جدول پتانسیل الکترودی استاندارد فلزهای روی و مس دارای E^{\ominus} کوچکتری در مقایسه با طلا و نقره هستند. از این رو ولتاژ باتری را طوری تنظیم می‌کنند که اتم‌های مس و روی اکسایش یابند. اما اتم‌های طلا و نقره اکسایش نیافته و همراه سایر ناخالصی‌ها

زیر آند ته‌نشین می‌شوند که به آن لجن آندی می‌گویند. البته مولکول‌های $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ، $\text{H}_2\text{O(l)}$ نیز در رقابت آندی مطرح هستند اما در برابر اتم‌های مس و روی بازنده هستند. بنابراین تیغه آندی ناخالص به تدریج حل شده، لاغر می‌شود.



۳. **مس خالص** را به **قطب منفی** باتری وصل می‌کنند تا در نقش قطب منفی (کاتد) قرار گیرد. کاتیون‌های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ، $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ که در

آند تولید شده بودند به سمت کاتد مهاجرت کرده و در آنجا برای گرفتن الکترون رقابت می‌کنند. با توجه به این که E^{\ominus} یون‌های

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ بزرگتر از E^{\ominus} یون‌های $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ است، در کاتد برنده می‌شوند. البته مولکول‌های $\text{H}_2\text{O(l)}$ نیز مطرح هستند که در

رقابت با $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ بازنده خواهند بود. بنابراین در کاتد یون‌های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ با گرفتن الکترون به صورت اتم‌های Cu(s) بر سطح

تیغه مس خالص می‌نشینند. به این ترتیب بر جرم تیغه افزوده شده و مقدار قابل توجهی مس خالص (با خلوص ۹۹/۹۹ درصد) به دست می‌آید.

