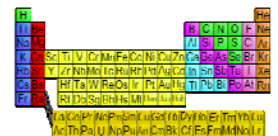
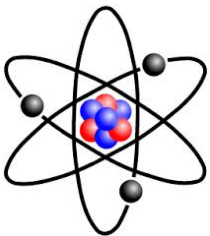
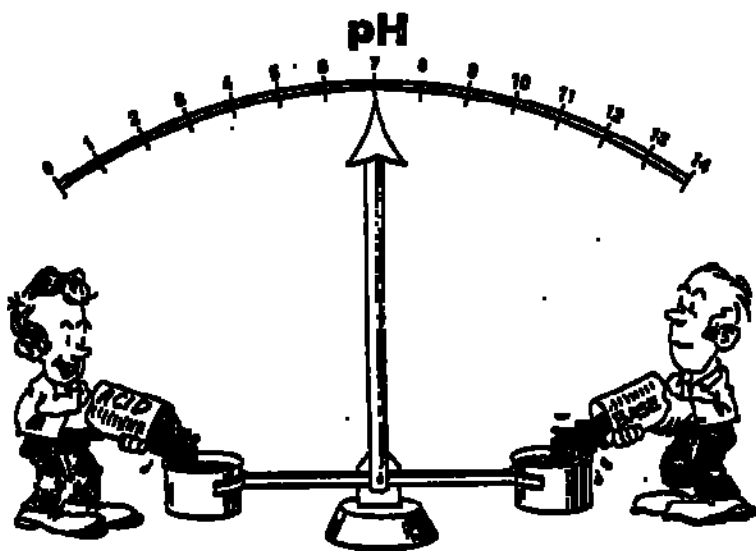
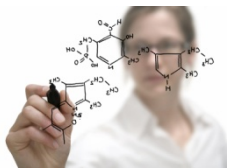
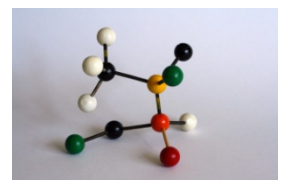


# آشنایی با «اسید-باز، رسوب و کمپلکس»



مولف: مهندس شاهی



## پیش گفتار

جزوه ای که در پیش رو دارید، بخشی از جزوات آموزشی مربوط به شیمی تجزیه است. قبل از شروع به مطالعه این جزوه آشنایی خواننده با تعادل شیمیائی ضروری است. در این جزوه اسید- باز، رسوب و کمپلکس بطور مقدماتی معرفی و بحث و بررسی شده اند. این جزوه مطالب ضروری پیش نیاز برای مطالعه تعادلات و تیتراسیونهای اسید- باز، رسوب و کمپلکس که در شیمی تجزیه بحث و بررسی می شوند، را در اختیار خواننده قرار می دهد و خواننده را برای مطالعه آنها آماده می کند. مطالب ارائه شده در این جزوه می تواند برای مرحله دوم المپیاد دانش آموزی شیمی نیز مفید واقع شود. امید است این جزوه و جزوات دیگر برای دانش آموزان و دانشجویان علاقه مند به شیمی مفید واقع شود و به پیشرفت آنان در زمینه یادگیری علم شیمی کمک شایانی بنماید.

مهندس شاهی

## فهرست

شماره صفحه

عنوان

## اسیدها و بازها

- ❖ تعاریف متداول اسید- باز ..... 1
- ❖ واکنش اسید- باز ..... 3
- ❖ قدرت اسیدی و بازی ..... 4
- ❖ خودیونش یا اتوپروتولیز حلال ..... 10
- ❖ اثر همتراز کنندگی حلال ..... 12
- ❖ خصلت اسیدی و بازی مواد حل شونده در حلالهای پروتونی ..... 13
- ❖ ثابت تفکیک اسیدی و بازی ..... 14
- ❖ ثابت تعادل واکنشهای اسید- باز ..... 19
- ❖ تابع  $p$  در شیمی تجزیه ..... 27
- ❖ اشل  $pH$  حلال ..... 28
- ❖ روشهای تعیین  $pH$  ..... 33
- ❖ محاسبه  $pH$  محلولها ..... 33
- ❖ بافر یا تامپون ..... 44
- ❖ شناساگرهای اسید- باز ..... 44
- ❖ تیتراسیون اسید- باز ..... 47
- ❖  $pH$  در طبیعت ..... 48

## رسوبها

- ❖ رسوبها ..... 50

## کمپلکسها

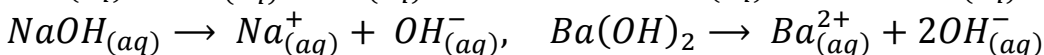
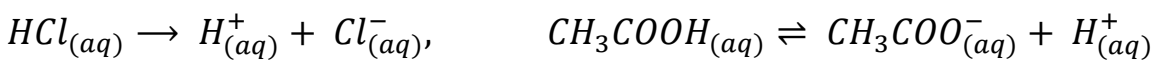
❖ کمپلکسها ..... 58

❖ تمارین ..... 64

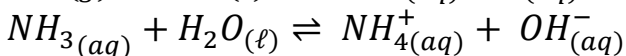
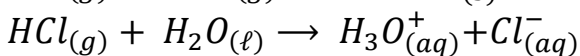
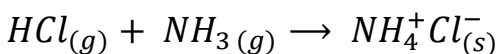
## اسیدها و بازها

## تعاریف متداول اسید- باز

معیارهای متفاوتی برای طبقه بندی اسیدها و بازها وجود دارد. نخستین تئوری مدرن برای تعریف اسید و باز توسط آرنیوس ارائه شد. طبق طبقه بندی آرنیوس اسید ماده ای است که در آب  $H^+$  (در حقیقت  $H_3O^+$  چراکه پروتون تنها چگالی بار زیادی دارد و با مولکولهای دیگر پیوند می خورد) تولید می کند و باز ماده ای است که در آب  $OH^-$  تولید می کند. بعبارتی دیگر اسید آرنیوس غلظت  $H^+$  را در آب افزایش می دهد، در حالیکه باز آرنیوس غلظت  $OH^-$  را در آب افزایش می دهد. با توجه به ترکیب  $H^+$  و  $OH^-$  که منجر به تولید آب می شود، معادلا اسید آرنیوس منجر به کاهش غلظت  $OH^-$  و باز آرنیوس منجر به کاهش غلظت  $H^+$  می شود. با در نظر گرفتن واکنشهای زیر  $HCl$  و  $CH_3COOH$  به عنوان اسید آرنیوس هستند، در حالیکه  $NaOH$  و  $Ba(OH)_2$  باز آرنیوس می باشند.



طبق طبقه بندی برونشتد - لوری، اسید ماده ای است که  $H^+$  می دهد و باز ماده ای است که  $H^+$  می گیرد. با در نظر گرفتن واکنشهای زیر،  $HCl$  بعنوان دهنده پروتون اسید برونشتد- لوری و  $NH_3$  بعنوان گیرنده پروتون باز برونشتد - لوری است :



در تعریف برونشتد- لوری، به اسید و بازی که با دادن و گرفتن یک  $H^+$  به هم تبدیل می شوند، اسید و باز مزدوج گفته می شود. بعبارتی دیگر اسید مزدوج یک باز، گونه پروتون گرفته آن باز یا همان گونه حاصل از گرفتن یک پروتون توسط آن باز است و باز مزدوج یک اسید، گونه پروتون داده آن اسید یا همان گونه حاصل از دادن یک پروتون توسط آن اسید است. به عنوان مثال در واکنش  $HA, HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  اسید مزدوج  $A^-$  و  $A^-$  باز مزدوج  $HA$  است. به عنوان مثال دیگر در زوج  $H_2CO_3, H_2CO_3/HCO_3^-$  که با از دست دادن  $H^+$ ،  $HCO_3^-$  را تولید می کند، اسید مزدوج  $HCO_3^-$  است، در حالیکه  $HCO_3^-$  که با گرفتن  $H^+$ ،  $H_2CO_3$  را تولید می کند، باز مزدوج  $H_2CO_3$  است. در حالیکه در زوج  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ ،  $HCO_3^-$  اسید مزدوج و  $CO_3^{2-}$  باز مزدوج است. لازم بذکر است که به گونه ای مثل  $HCO_3^-$  که بتواند هم نقش اسیدی و هم نقش بازی ایفا کند، آمفوتر گفته می شود.

تمرین:  $HF$  را در نظر بگیرید:

(الف) چه گونه ای اسید مزدوج  $HF$  محسوب می شود؟

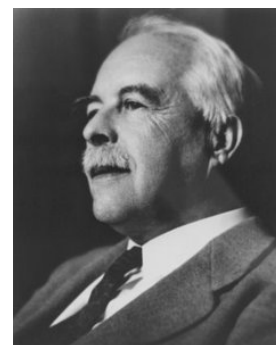
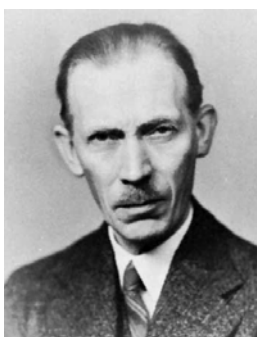
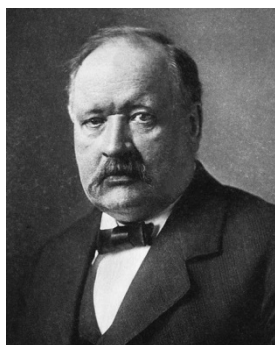
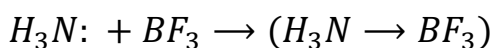
(ب) چه گونه ای باز مزدوج  $HF$  محسوب می شود؟

\*\*\*\*\*

تمرین: اسید فسفریک ( $H_3PO_4$ ) و مشتقاتش ( $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ) را در نظر بگیرید:  
 الف) اسید و بازهای مزدوج ممکن را بصورت باز مزدوج/اسید مزدوج مشخص نمائید.  
 ب) برای کدام گونه ها می توان خصلت آمفوتری در نظر گرفت؟

\*\*\*\*\*

طبق طبقه بندی لوویس، اسید ماده ای است که جفت الکترون داتیو می پذیرد و باز ماده ای است که جفت الکترون داتیو می دهد. مثلاً در واکنش زیر،  $BF_3$  بعنوان گیرنده جفت الکترون داتیو یک اسید لوویس و  $NH_3$  بعنوان دهنده جفت الکترون داتیو یک باز لوویس است:



به ترتیب از سمت چپ: آرنیوس ((Svante August Arrhenius (19 February 1859 – 2 October 1927))،

برونشتد ((Johannes Nicolaus Brønsted (February 22, 1879 – December 17, 1947))،

لوری ((Thomas Martin Lowry (26 October 1874 – 2 November 1936)) و

لوویس ((Gilbert Newton Lewis (October 23, 1875 – March 23, 1946))

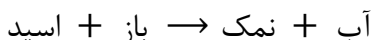
علاوه بر تعاریف یاد شده تعاریف دیگری مثل تعریف لاکس- فلاد ( اسید بعنوان گیرنده یون اکسید و باز بعنوان دهنده یون اکسید)، تعریف اسید و باز سخت و نرم پیرسون ( سخت ها کوچک هستند و چگالی بار بالا و قطبش پذیری کم دارند، در حالیکه نرم ها بزرگ هستند و چگالی بار کم و قطبش پذیری بالا دارند. بر مبنای این تئوری بین برهم کنش های اسید- باز، برهم کنش سخت با سخت و نرم با نرم بیشتر پایدار هستند.) و تعریف یوسانوویچ ( اسیدها بعنوان گیرنده های گونه های منفی یا دهنده های گونه های مثبت و بازها بر عکس اسیدها که در اینصورت واکنشهای اکسایش- کاهش زیر مجموعه ای از واکنشهای اسید- باز خواهند بود) وجود دارند، اما باندازه تعاریف برونشتد- لوری و لوویس متداول نیستند.

می توان طبقه بندی آرنیوس را زیر مجموعه ای از طبقه بندی برونشتد - لوری و طبقه بندی برونشتد-لوری را زیر مجموعه ای از طبقه بندی لوویس به حساب آورد. اسید آرنیوس که در آب تولید  $H^+$  می کند، به عنوان تولید کننده  $H^+$  اسید برونشتد - لوری نیز هست. اسید برونشتد-لوری که  $H^+$  تولید می کند و  $H^+$  پذیرنده داتیو است، می تواند یک اسید لوویس نیز محسوب

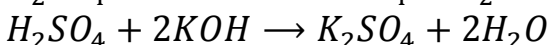
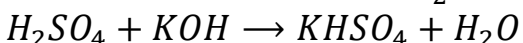
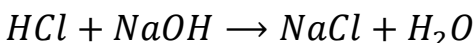
شود. باز آرنیوس که در آب  $OH^-$  تولید می کند و  $OH^-$  می تواند  $H^+$  بگیرد، می تواند به عنوان باز برونشند- لوری نیز در نظر گرفته شود. باز برونشند - لوری که  $H^+$  می گیرد یا در واقع به  $H^+$  داتیو می دهد، یک باز لوویس نیز هست. طبقه بندی آرنیوس اسید- باز را به حلال آب محدود می کند، در حالیکه علاوه بر حلال آب، در بحث های اسید- باز ما از حلالهای غیرآبی یا غیر مائی نیز ممکن است استفاده کنیم. همچنین در خود حلال آب، طبقه بندی آرنیوس تمام اسیدها و بازها را بدرستی بدست نمی دهد. مثلاً در واکنش محلول آبی  $NH_3$  با محلول آبی  $HCl$ ، عمدتاً خود  $NH_3$  با  $H^+$  واکنش می دهد، نه لزوماً  $OH^-$  ناشی از واکنش  $NH_3$  با آب. از طرفی طبقه بندی لوویس بسیار گسترده است و تحلیل اسیدها و بازها را دشوار می کند. از همین جهات در بحث های معمول شیمی تجزیه ما تعریف اسید-باز را به طبقه بندی اسید و باز برونشند- لوری محدود می کنیم، مگر آنکه خلاف آن ذکر شده باشد. بنابراین در ادامه هر جا صحبت از اسید-باز است، منظور اسید و باز برونشند- لوری است مگر آنکه خلاف ذکر شده باشد.

### واکنش اسید- باز

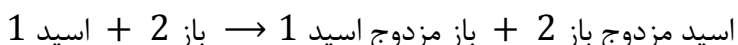
واکنش اسید- باز یک واکنش شیمیائی است که بین یک اسید و یک باز رخ می دهد. با توجه به تعریف اسید- باز آرنیوس واکنش اسید آرنیوس با باز آرنیوس منجر به تولید نمک و آب میشود. عبارتی شکل کلی واکنش اسید- باز بنا بر تعریف اسید- باز آرنیوس به صورت زیر است:



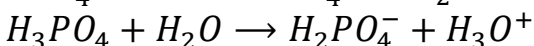
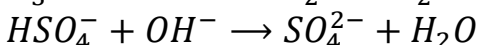
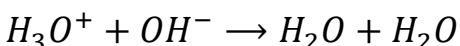
بعنوان مثال واکنشهای زیر را می توان در نظر گرفت:



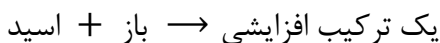
با توجه به تعریف اسید- باز برونشند- لوری واکنش اسید برونشند- لوری با باز برونشند- لوری منجر به تولید اسید و باز مزدوج میشود. عبارتی شکل کلی واکنش اسید- باز بنا بر تعریف اسید- باز برونشند- لوری به صورت زیر است:



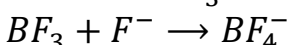
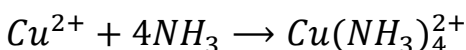
بعنوان مثال واکنشهای زیر را می توان در نظر گرفت:

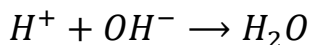


با توجه به تعریف اسید- باز لوویس واکنش اسید لوویس با باز لوویس منجر به تولید یک ترکیب افزایشی میشود. عبارتی شکل کلی واکنش اسید- باز بنا بر تعریف اسید- باز لوویس به صورت زیر است:

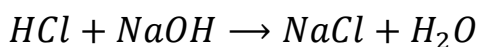


بعنوان مثال واکنشهای زیر را می توان در نظر گرفت:





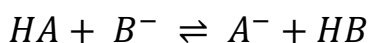
همانطور که دیده می شود، سه تئوری اسید- باز نسبت به واکنش های اسید- باز نگرش های متفاوتی دارند. بعنوان مثال واکنش محلول اسید هیدروکلریک ( $HCl$ ) با محلول سدیم هیدروکسید ( $NaOH$ ) را که بصورت زیر نوشته می شود، در نظر بگیرید:



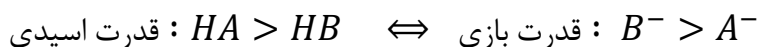
از نظر تعریف اسید- باز آرنیوس  $H^+$  حاصل از تفکیک اسید با  $OH^-$  حاصل از تفکیک باز آب و یونهای باقیمانده از تفکیک اسید و باز نمک بوجود آورده اند. از نظر تعریف اسید- باز برونشتد- لوری اسید  $HCl$  به باز  $OH^-$  پروتون می دهد و خودش به باز مزدوج یعنی  $Cl^-$  تبدیل می شود، در حالیکه  $OH^-$  به اسید مزدوج یعنی  $H_2O$  تبدیل می شود. از نظر تعریف اسید- باز لوئیس واکنش افزایشی  $H^+$  با  $OH^-$  و تولید ترکیب افزایشی  $H_2O$  را بعلت داتیو دادن  $OH^-$  به  $H^+$  داریم. لازم بذکر است که در طبقه بندیهای آرنیوس و برونشتد- لوری، واکنشهای اسید- باز واکنشهای خنثی شدن نیز نامیده می شوند.

### قدرت اسیدی و بازی

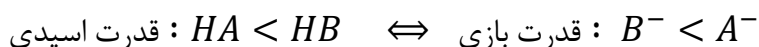
از نظر تعریف اسید- باز برونشتد- لوری، قدرت اسیدی با تمایل به دادن  $H^+$  یا قدرت دادن  $H^+$  معلوم می شود و قدرت بازی با تمایل به گرفتن  $H^+$  یا قدرت گرفتن  $H^+$  معلوم می شود. اسید  $HA$  از اسید  $HB$  قویتر است اگر اسید  $HA$  بتواند به باز مزدوج  $HB$  یعنی  $B^-$  پروتون بدهد یا بطور دقیقتر واکنش زیر به سمت محصولات متمایل باشد :



اگر اسید مزدوج خوب پروتون بدهد یا قوی باشد، بالطبع باز مزدوج بد پروتون خواهد گرفت یا ضعیف خواهد بود. واضح است که این دو مطلب قدرت اسیدی و قدرت بازی برای اسید و باز مزدوج متضاد هم هستند. بنابراین اگر  $HA$  اسید قویتری از  $HB$  باشد،  $A^-$  باز ضعیف تری از  $B^-$  خواهد بود. بعبارتی داریم:



به عبارت دیگر اگر  $HA$  در دادن پروتون برنده باشد، حتماً  $A^-$  در گرفتن پروتون بازنده است. عکس این مطلب نیز صادق است، یعنی اگر  $HA$  در دادن پروتون بازنده باشد، حتماً  $A^-$  در گرفتن پروتون برنده است:



براین اساس می توان ادعا نمود که اسید قویتر می تواند اسید ضعیف تر را از نمکش آزاد کند! مثلاً اسید سولفوریک اسید قویتری از اسید هیدروکلریک است و به باز مزدوج آن یعنی یون کلرید پروتون میدهد و یون کلرید را به اسید هیدروکلریک تبدیل می نماید. به همین جهت اسید سولفوریک میتواند منجر به آزاد شدن اسید هیدروکلریک از نمک های آن مثل نمک سدیم کلرید شود.

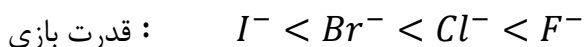
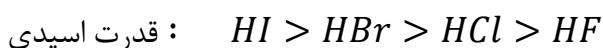
تمرین: ریختن محلول  $HCl$  بر روی محلول های محتوی  $S^{2-}$  یا  $HS^-$  منجر به تولید گاز  $H_2S$  می شود. چگونه می توانید توجیه کنید؟

\*\*\*\*\*



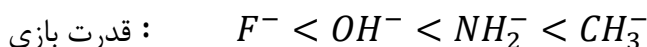
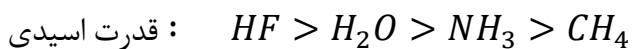
قدرت اسیدها و بازها را می توان براساس ساختار و خواص عناصر تشکیل دهنده آنها با هم مقایسه کرد. بطور کلی هر عاملی که باعث کاهش تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش تفکیک اسید یا همان واکنش دادن پروتون شود، باعث پیشرفت این واکنش به سمت محصولات و در نتیجه افزایش قدرت اسیدی و کاهش قدرت بازی میشود و بالعکس. بنابراین هم عوامل تاثیر گذار بر روی تغییر آنتالپی واکنش و هم عوامل تاثیر گذار بر روی تغییر آنتروپی واکنش ( که اهمیت آن با افزایش دما افزایش می یابد) بر روی قدرت اسیدی و بازی تاثیر گذارند. معمولاً عوامل تاثیر گذار بر روی تغییر آنتالپی واکنش در تعیین قدرت اسیدی و بازی مهمترند و مقایسه قدرت اسیدی و بازی بر مبنای آنها صورت می گیرد. هر عاملی که باعث کاهش سطح آنتالپی محصولات حاصل از واکنش تفکیک اسید در مقایسه با سطح آنتالپی مواد اولیه شود، منجر به افزایش قدرت اسیدی خواهد شد و بالعکس. در این راستا مهمترین عوامل تاثیر گذار معمولاً انرژی لازم برای شکستن یونی ( گسست ناجور یا هترولیز) پیوند هیدروژنی است که کنده می شود که معمولاً تحت تاثیر طول پیوند و سهولت اسکان بار منفی حاصل از جدا شدن یون مثبت هیدروژن دارد که دومی به نوبه خود تحت تاثیر تمایل اتم یا اتمهای پذیرنده بار منفی برای الکترون ( همان الکترونگاتیویته و الکترونخواهی) و پخش بار منفی بر روی چند اتم (پدیده های القا و رزونانس) دارد. در ادامه ما مقایسه قدرت اسیدی ترکیبات را بر همین مبنا ارائه می دهیم.

با افزایش اندازه اتم پیوند خورده به هیدروژن مثلاً اتم  $X$  و در نتیجه افزایش طول پیوند  $H-X$ ، قدرت پیوند  $H-X$  کاهش و سهولت شکسته شدن آن و قدرت اسیدی افزایش می یابد. بعنوان مثال در ترکیبات دوتایی عناصر با هیدروژن از بالا به پایین در یک گروه قدرت اسیدی افزایش می یابد. به عنوان مثال داریم :



به عنوان مثال  $HI$  می تواند  $F^-$  را به  $HF$  تبدیل کند در حالیکه بالعکس آن یعنی تبدیل  $I^-$  به  $HI$  توسط  $HF$  امکان پذیر نیست ( البته ما خواهیم آموخت که گاهی می توان قدرت های اسیدی و بازی را با استفاده از عوامل تاثیر گذار دیگر دستکاری نمود!!).

افزایش الکترونگاتیویته منجر به افزایش خصلت اسیدی می شود. مثالهای در ادامه آمده را در نظر بگیرید. قدرت اسیدی ترکیبات دوتایی عناصر با هیدروژن از چپ به راست در طول یک دوره از جدول تناوبی به علت افزایش الکترونگاتیویته عناصر افزایش می یابد. افزایش الکترونگاتیویته عنصر نافلزی منجر به افزایش بار جزیی مثبت روی هیدروژن می شود و سهولت جدا شدن  $H^+$  را افزایش می دهد. این مطلب را همچنین می توان با انرژی پیوند توجیه کرد. اگر چه انرژی لازم برای گسست جور یا همولیز پیوند  $(AB \rightarrow A + B)$  در یک دوره از چپ به راست معمولاً افزایش می یابد، اما انرژی لازم برای گسست ناجور یا هترولیز پیوند  $(AB \rightarrow A^+ + B^-)$  با در نظر گرفتن روند تغییرات الکترونخواهی و انرژی حاصل از حلالپوشی یونها معمولاً از چپ به راست در یک دوره کاهش می یابد. با کاهش انرژی لازم برای گسست ناجور پیوند، به تبع سهولت کنده شدن  $H^+$  و در نتیجه قدرت دادن  $H^+$  و قدرت اسیدی افزایش می یابد. به عنوان مثال داریم :



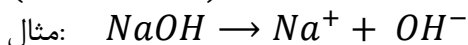
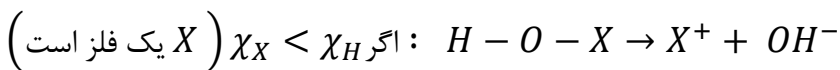
مثلاً  $H_2O$  که اسید قویتری از  $NH_3$  است. می تواند به باز مزدوج آن یعنی  $NH_2^-$  پروتون بدهد. در حالیکه  $NH_3$  نمی تواند به باز مزدوج  $H_2O$  یعنی  $OH^-$  پروتون بدهد:



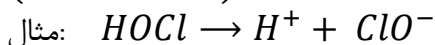
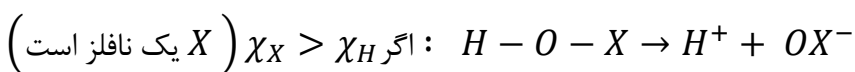
تمرین: چرا نمی توان با حل کردن نمک هایی مثل  $NaNH_2$  در حلال آب، محلول آبی محتوی یونهای  $NH_2^-$  تهیه کرد؟

\*\*\*\*\*

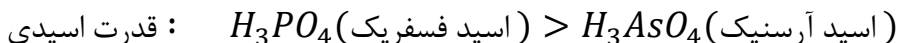
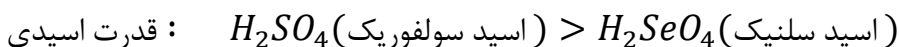
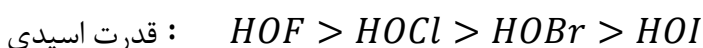
در ترکیبات به فرم  $H - O - X$  ( اسیدهای اکسیژندار) نیز الکترونگاتیویته  $X$  نقش مهمی در تعیین قدرت اسیدی و بازی ایفا می کند. اگر  $\chi_X$  ( الکترونگاتیویته  $X$  ) کم باشد مثلاً  $X$  یک فلز باشد، عنصر اکسیژن از  $X$  بیشتر الکترون می کشد تا از  $H$ ، در نتیجه  $X$  مثبت تر از  $H$  می شود و ترکیب به صورت زیر رفتار بازی نشان می دهد:



هر چه  $\chi_X$  ( الکترونگاتیویته  $X$  ) کمتر باشد، رفتار بازی ترکیب بیشتر خواهد بود. برعکس اگر  $\chi_X$  ( الکترونگاتیویته  $X$  ) بالا باشد مثلاً  $X$  یک نافلز باشد، عنصر اکسیژن از  $H$  بیشتر الکترون می کشد تا از  $X$ ، در نتیجه  $H$  مثبت تر از  $X$  می شود و ترکیب به صورت زیر رفتار اسیدی نشان می دهد:



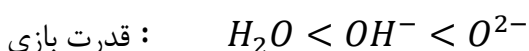
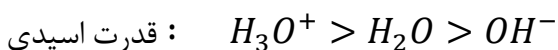
هر چه  $\chi_X$  ( الکترونگاتیویته  $X$  ) بیشتر باشد، رفتار اسیدی ترکیب بیشتر خواهد بود. به عنوان مثال داریم:



در مقایسه الکترونگاتیویته عناصر، بایستی هم الکترونگاتیویته ذاتی عناصر (مثلاً الکترونگاتیویته نسبت داده شده به عناصر در مقیاس پاولینگ) و هم تأثیر سایر عوامل روی الکترونگاتیویته عناصر مثل بار روی عنصر در ترکیب یا حضور اتمها یا گروههای کشنده الکترون را در نظر گرفت. افزایش بار مثبت (یا معیار دقیقتر چگالی بار مثبت که نسبت بار به اندازه است) روی اتم یا حضور اتمها یا گروههای کشنده الکترون اتم را مثبت تر می سازد و باعث می شود تمایل اتم برای الکترون یا الکترونگاتیویته اتم افزایش یابد که این مطلب منجر به افزایش خصلت اسیدی می شود. با افزایش بار مثبت اتم یا تعداد اتمها یا گروههای کشنده الکترون و نزدیکتر شدن آنها به هیدروژن اسیدی افزایش خصلت اسیدی بیشتر خواهد بود. مثالهای در ادامه آمده را در نظر بگیرید.

فلزات در اعداد اکسایش پایینی مثل یک و دو الکترونگاتیویته پایینی دارند و رفتار فلزی از خود نشان می دهند، در حالیکه در اعداد اکسایش بالایی مثل شش و هفت که به شدت مثبت هستند، الکترونگاتیویته بالایی در حد نافلزات دارند و رفتار نافلزی از

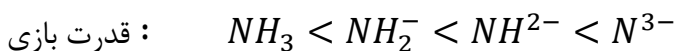
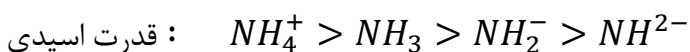
خود نشان می دهند. به عنوان مثال  $CrO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_3$  در آب به ترتیب  $Cr(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $H_2CrO_4$  را تولید می کنند که به ترتیب دارای خصلت اسیدی، آمفوتری و بازی هستند. به عنوان مثال دیگر  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_2O_7$  در آب به ترتیب  $Mn(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_3$ ,  $HMnO_4$  را تولید می کنند که به ترتیب دارای خصلت اسیدی، آمفوتری و بازی هستند. عبارتی با افزایش عدد اکسایش و بار مثبت و الکترونگاتیویته اتم فلز شاهد افزایش خصلت اسیدی ترکیب هستیم. بعنوان مثال دیگر قدرت اسیدی ترکیبات با گرفتن  $H^+$  و مثبت تر شدن افزایش می یابد و با از دست دادن  $H^+$  کاهش می یابد. افزایش بار مثبت سهولت جدا شدن یون مثبت هیدروژن را افزایش می دهد و بالعکس. به عنوان مثال :



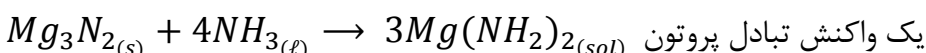
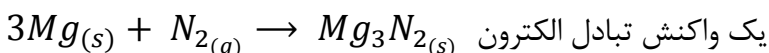
$H_2O$  که اسید قویتری از  $OH^-$  است، به باز مزدوج آن یعنی  $O^{2-}$  براحتی پروتون می دهد. به همین جهت است که اکسیدهای فلزی در آب تولید هیدروکسیدهای فلزی می کنند. بعنوان مثال داریم:



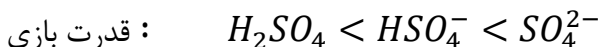
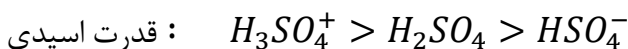
به عنوان یک مثال دیگر می توان آمونیاک و مشتقاتش را در نظر گرفت :



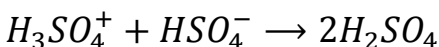
بعنوان مثال به همین جهت است که حلال  $NH_3$  می تواند با دادن پروتون  $N^{3-}$  را به  $NH_2^-$  تبدیل کند (چگونه توجیه می کنید!!):



به عنوان یک مثال دیگر می توان اسید سولفوریک و مشتقاتش را در نظر گرفت :



مثلا بعلت ترتیب قدرت اسیدی یاد شده است که واکنش زیر در سمت رفت براحتی انجام می شود:



تمرین: قاعده زیر را در نظر بگیرید:

«دو گونه که فقط از نظر تعداد پروتونهای اسیدی با هم فرق دارند، در صورتیکه برای آنها اختلاف تعداد پروتونها برابر دو یا بیشتر باشد، معمولا کنار هم دوام نخواهند آورد و بر اثر واکنشهای اسید-باز (تبادل پروتون) در نهایت به گونه ها با اختلاف تعداد پروتون کمتر از دو تبدیل خواهند شد»

الف) یک مثال برای این قاعده بنویسید.

ب) چگونه می توانید این قاعده را توجیه کنید؟

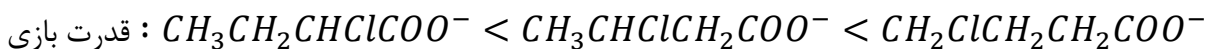
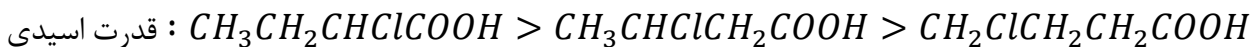
ج) به یک محلول محتوی یون فسفات، بتدریج اسید فسفریک اضافه می کنیم. براساس قاعده یاد شده، گونه (های) فسفات دار موجود در محلول با اضافه کردن تدریجی اسید فسفریک چگونه تغییر خواهند کرد؟

\*\*\*\*\*

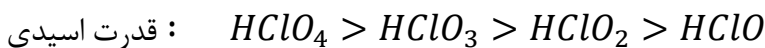
بعنوان مثال دیگر در ترکیبات زیر با افزایش تعداد گروه های کشنده الکترون و افزایش قدرت الکترون کشندگی آنها قدرت اسیدی هیدروژن گروه کربوکسیلیک اسید ( $-COOH$ ) افزایش می یابد:



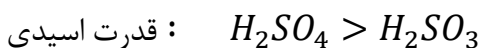
بعنوان مثال دیگر در ترکیبات زیر با نزدیکتر شدن اتم کشنده الکترون یعنی کلر به گروه کربوکسیلیک اسید قدرت اسیدی هیدروژن گروه کربوکسیلیک اسید ( $-COOH$ ) افزایش می یابد:



بعنوان مثال دیگر با افزایش تعداد اکسیژن های داتیو قدرت اسیدی اکسی اسیدها افزایش می یابد. اکسیژن های داتیو متصل به اتم مرکزی باعث مثبت تر شدن اتم مرکزی و در نتیجه افزایش الکترونگاتیویته آن و قدرت اسیدی ترکیب می شوند. با افزایش الکترونگاتیویته اتم مرکزی، اتم مرکزی الکترون کمتری به اکسیژن گروه  $-OH$  می دهد و اکسیژن فشار بیشتری روی  $H$  می آورد که منجر به مثبت تر شدن هیدروژن، افزایش سهولت جدا شدن یون هیدروژن و افزایش قدرت اسیدی می شود. به عنوان مثال تعداد اکسیژن های داتیو در اسید هیپو کلرو ( $HClO$ )، اسید کلرو ( $HClO_2$ )، اسید کلریک ( $HClO_3$ ) و اسید پرکلریک ( $HClO_4$ ) به ترتیب برابر صفر، یک، دو و سه است و بر این اساس داریم:



به عنوان مثال دیگر تعداد اکسیژن های داتیو در اسید سولفورو ( $H_2SO_3$ ) و اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) به ترتیب برابر یک و دو است و بر این اساس داریم:



اکسیژنهای متصل به اتم مرکزی به صورت  $-OH$  معمولاً قدرت اسیدی را چندان تغییر نمی دهند، چون می توانند کمبود الکترون خود را توسط  $H$  مجاور جبران کنند. مثلاً قدرت اسیدی  $H_3PO_2$ ،  $H_3PO_3$ ،  $H_3PO_4$  که تعداد اکسیژن های داتیو برابری دارند، در حدود هم است.

بعنوان مثال دیگر در ترکیبات زیر با افزایش خصلت S در اوربیتالهای هیبریدی اتم کربن و تقویت قدرت الکترون کشندگی آن قدرت اسیدی ترکیب افزایش می یابد:

قدرت اسیدی :  $HCCH > H_2CCH_2 > H_3CCH_3$

قدرت بازی :  $HCC^- < H_2CCH^- < H_3CCH_2^-$

حضور رزونانس، افزایش تعداد و پایداری شکل‌های رزونانسی در ترکیب حاصل از تفکیک اسیدی قدرت اسیدی را افزایش می‌دهد. بعنوان مثال قدرت اسیدی اسیدهای کربوکسیلیک ( $RCOOH$ ) از الکلها ( $ROH$ ) بیشتر است که این مطلب بخاطر حضور دو اتم اکسیژن کشنده الکترون در اسیدهای کربوکسیلیک در مقایسه با یک اتم اکسیژن کشنده الکترون در الکلها و داشتن دو شکل رزونانسی مطلوب در محصول حاصل از تفکیک اسیدی اسیدهای کربوکسیلیک یعنی یون کربوکسیلات ( $RCOO^-$ ) در مقایسه با عدم وجود رزونانس در محصول حاصل از تفکیک اسیدی الکلها یعنی یون آلکوکسید ( $RO^-$ ) است. تمرین: با وجود آنکه در نیترومتان ( $CH_3NO_2$ ) تمام هیدروژنها به اتم کربن نسبتا الکتروپوزیتیو متصل هستند، اما قدرت اسیدی ترکیب از آنچه انتظار می‌رود، بالاتر است. چگونه توجیه می‌کنید؟ دو دلیل بیاورید.

\*\*\*\*\*

دقت داشته باشید که اصول فوق برای مقایسه قدرت اسیدی هیدروژنهای مختلف یک ترکیب نیز می‌تواند بکار گرفته شود. بعنوان مثال با توجه به اصول فوق انتظار داریم در آمینو اتانول ( $H_2NCH_2CH_2OH$ ) تک هیدروژن متصل به اتم اکسیژن از هیدروژنهای متصل به اتم نیتروژن و آنها هم از هیدروژنهای متصل به اتم های کربن اسیدی تر باشند. تمرین: قدرت اسیدی هیدروژنهای ترکیب آدیونیتریل ( $NC(CH_2)_4CN$ ) را با ذکر دلیل(ها) با هم مقایسه کنید.

\*\*\*\*\*

تمرین: برای هر مورد قدرت اسیدی ترکیبات داده شده را با ذکر دلیل(ها) با هم مقایسه کنید. در صورتیکه ترکیب چند اتم هیدروژن داشته باشد، اسیدی ترین هیدروژن ترکیب را در نظر بگیرید.

الف)  $HOCN, HSCN, HCN$

ب)  $NH_4^+, N_2H_5^+$

ج)  $HOOH, CH_3OH$

د)  $NH_2SO_3H, H_2SO_4, H_2SO_3$

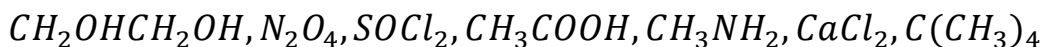
ه)  $HNO_3, H_3PO_4$

\*\*\*\*\*

## خود یونش یا اتوپروتولیز حلال

معمولاً اسیدها و بازها را در حلال داریم. بنابراین حلال نیز در بحث های اسید-باز معمولاً حائز اهمیت است. حلال ها را در مبحث اسید- باز می توان به دو دسته پروتونی (*Protic Solvent*) و غیرپروتونی (*Aprotic Solvent*) طبقه بندی کرد. حلال های پروتونی حلال هایی هستند که هم قابلیت دادن  $H^+$  و هم قابلیت گرفتن  $H^+$  را دارند. از حلال های پروتونی می توان آب، آمونیاک، الکل ها، اسیدسولفوریک و ..... را نام برد. مثلاً اسید سولفوریک به عنوان حلال می تواند هم  $H^+$  بدهد و  $HSO_4^-$  تولید کند و هم  $H^+$  بگیرد و  $H_3SO_4^+$  تولید کند. حلال های غیر پروتونی حلال هایی هستند که یک یا دو قابلیت فوق را ندارند. از حلال های غیر پروتونی می توان تتراکلرید کربن، آلکان ها و ..... را نام برد که یا اصلاً  $H$  ندارند، یا اصلاً نمی توانند (یا خیلی به سختی می توانند)  $H^+$  بگیرند (مثلاً  $CH_4$  نمیتواند  $H^+$  گرفته و  $CH_5^+$  تولید کند) و یا خیلی به سختی می توانند  $H^+$  بدهند (مثلاً جدا شدن  $H^+$  از  $CH_4$  بعلت اتصال  $H$  به یک اتم نسبتاً الکتروپوزیو سخت است).

تمرین: از مواد زیر بعنوان حلال، کدامها را میتوان بعنوان حلال پروتونی در نظر گرفت؟

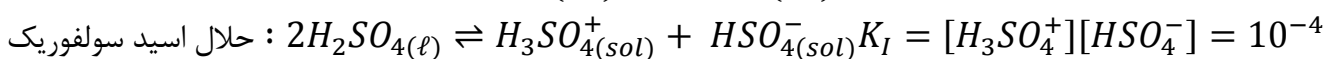
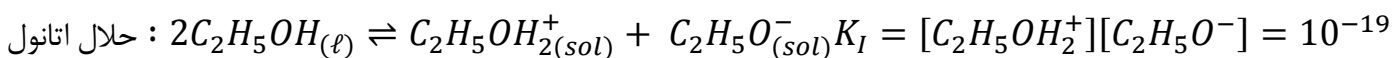
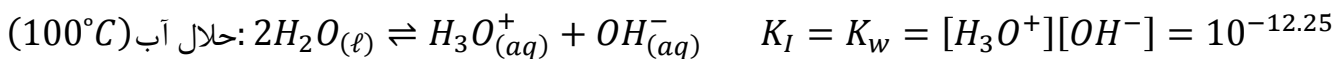
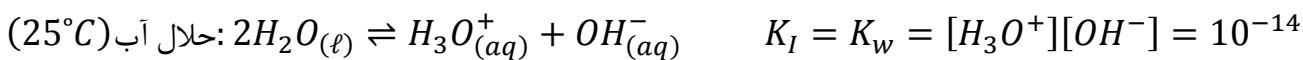


\*\*\*\*\*

برای حلال پروتونی نماد  $HS$  را در نظر می گیریم که  $H$  بیانگر پروتونی بودن حلال و  $S$  حرف اول واژه *Solvent* به معنی حلال است. مولکولهای حلال پروتونی می توانند هر دو قابلیت دادن و گرفتن  $H^+$  را هم با ترکیبات دیگر و هم با خود داشته باشند. یک حلال پروتونی می تواند هر دو قابلیت دادن و گرفتن  $H^+$  را بین مولکولهای خود در واکنش اتو پروتولیز حلال نشان دهد. برای حلال های پروتونی واکنش اتو پروتولیز یا خود پروتونکافت یا خود یونش حلال را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:



دقت داشته باشید که منظور از اندیس *sol* گونه حلال پوشیده شده است که در مورد حلال آب از اندیس *aq* استفاده می شود. ثابت تعادل واکنش ( $K_I$ ) به نام ثابت تعادل اتوپروتولیز یا خود پروتونکافت حلال (یا خودیونش حلال) نامیده می شود و بزرگی آن معیاری از مقدار پیشرفت واکنش خود یونش حلال است.  $K_I$  معمولاً عدد فوق العاده کوچکی است ( $K_I \ll 1$ ) که نشان می دهد خود یونش حلال به مقدار فوق العاده ناچیزی انجام می شود. به عنوان مثال داریم:



همانطور که دیده می شود، در مورد حلال آب ثابت اتوپروتولیز را معمولاً با  $K_w$  نشان می دهیم.

تمرین: برای اسید فرمیک ( $HCOOH$ ) بعنوان یک حلال پروتونی، واکنش اتوپروتولیز و رابطه ثابت اتوپروتولیز مربوطه را بنویسید.

\*\*\*\*\*

مقدار ثابت تعادل اتوپروتولیز یا خود پروتونکافت حلال تابعی از جنس حلال و دما است. معمولاً هرچه حلال قطبی تر باشد (ثابت دی الکتریک یا  $K_D$  بزرگتری داشته باشد) و  $H$  به اتم با الکترونگاتیوتیه بیشتری متصل باشد، حلال ثابت خود یونش بزرگتری خواهد داشت. مقایسه  $K_I$  حلالهای آب، اتانول و آمونیاک به روشنی این موضوع را نشان می دهد. از آنجائیکه واکنش اتوپروتولیز یا خود پروتونکافت حلال گرماگیر است، با افزایش دما مقدار ثابت تعادل اتوپروتولیز حلال افزایش می یابد و بالعکس. بعنوان مثال جدول زیر مقادیر  $K_W$  را در چند دمای مختلف گزارش می دهد.

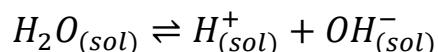
دما	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
$K_W$	$1.12 \times 10^{-15}$	$1.02 \times 10^{-14}$	$5.5 \times 10^{-14}$	$2 \times 10^{-13}$	$5.6 \times 10^{-13}$

تمرین: غلظت  $H_3O^+_{(aq)}$  در آب خالص در دماهای پایین بیشتر است یا در دماهای بالا؟ چرا؟

\*\*\*\*\*

به گونه  $H_2S^+$ ، گونه اسید قوی حلال و به گونه  $S^-$  گونه باز قوی حلال گفته می شود. عبارتی گونه اسید قوی حلال با دادن یک پروتون به مولکول حلال و گونه باز قوی حلال با کندن یک پروتون از مولکول حلال بدست می آید. برای سادگی متداول است که  $H_2S^+$  را به صورت  $H^+$  نشان دهیم اما به خاطر می سپاریم که پروتون تک و تنها چگالی بار فوق العاده زیادی دارد، در نتیجه نمی تواند به صورت تنها در محلول باشد و فوراً خودش را به مثلاً مولکولهای حلال می رساند و با کشیدن ابر الکترونی آنها به سمت خود با آنها پیوند برقرار می کند. بنابراین بعنوان مثال  $H^+$  در حلال آب بیانگر  $H_3O^+$  (یا دقیقتر  $H_3O^+(H_2O)_3$  یا  $H_9O_4^+$ ) و  $H^+$  در حلال اتانول بیانگر  $C_2H_5OH_2^+$  است. دقت داشته باشید که در بحث های ما حلال آب است، مگر خلافش ذکر شده باشد.

تمرین: برای آب بعنوان حل شونده در حلال دی متیل آمین ( $(CH_3)_2NH$ ) می توان واکنش زیر را در نظر گرفت:



منظور دقیق از  $H^+_{(sol)}$  در معادله واکنش یاد شده گونه با چه فرمولی است؟

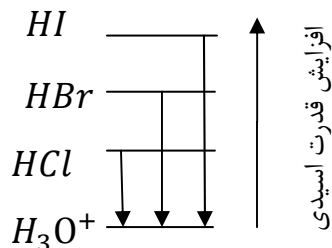
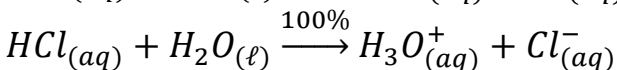
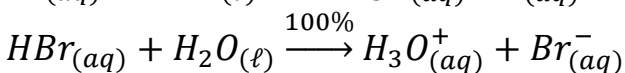
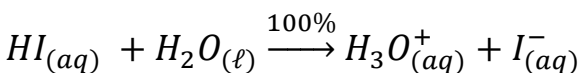
\*\*\*\*\*



## اثر همتراز کنندگی حلال

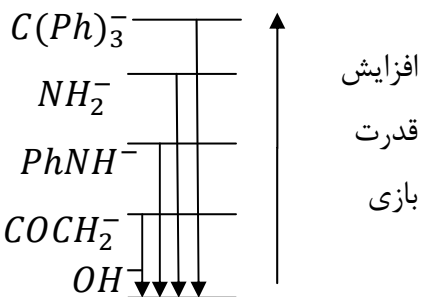
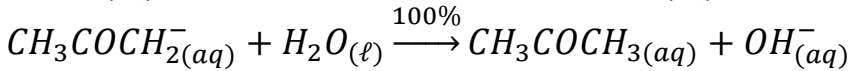
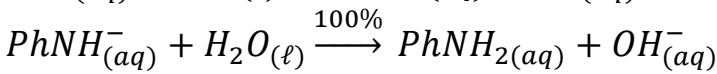
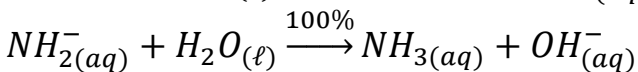
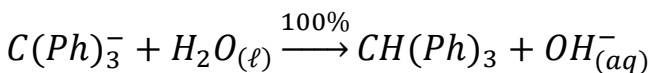
در یک حلال، اسید قویتر از گونه اسید قوی حلال و باز قویتر از گونه باز قوی حلال نمی توانیم داشته باشیم. مثلاً در آب اسید قویتر از  $H_3O^+$  و باز قویتر از  $OH^-$  نمی توانیم داشته باشیم یا دوام نمی آورند. اسیدهای قویتر از گونه اسید قوی حلال به حلال پروتون می دهند (چرا؟! ) و چون حلال جزء غالب است، در نهایت تماماً به گونه اسید قوی حلال تبدیل می شوند و قدرت اسیدی آنها به سطح قدرت اسیدی گونه اسید قوی حلال کاهش می یابد. بعنوان مثال داریم:

قدرت اسیدی :  $HI > HBr > HCl > H_3O^+$



در نمودار قبل، فلش های رو به پایین بیانگر کاهش قدرت اسیدی اسیدهای قویتر از گونه اسیدی قوی حلال به سطح قدرت اسیدی گونه اسید قوی حلال موقع حل شدن در حلال هستند که حلال آب در نظر گرفته شده است. بطور مشابه بازهای قویتر از گونه باز قوی حلال از حلال پروتون می گیرند و تماماً به گونه باز قوی حلال مبدل می شوند ( چرا؟! ) و قدرت بازی آنها به سطح قدرت بازی گونه باز قوی حلال کاهش می یابد. بعنوان مثال داریم:

قدرت بازی :  $C(Ph)_3^- > NH_2^- > PhNH^- > CH_3COCH_2^- > OH^-$



در نمودار قبل، فلش های رو به پایین بیانگر کاهش قدرت بازی بازهای قویتر از گونه باز قوی حلال به سطح قدرت بازی گونه قوی حلال است که حلال آب در نظر گرفته شده است. در ضمن منظور از  $Ph$  گروه فنیل ( $C_6H_5-$ ) یا بطور ساده تر یک حلقه بنزنی است.

بنابراین قدرت اسیدی اسیدهای قویتر از گونه اسیدی قوی حلال با سطح قدرت اسیدی گونه اسید قوی حلال و قدرت بازی بازهای قویتر از گونه باز قوی حلال با سطح قدرت بازی گونه باز قوی حلال یکسان یا همتراز می شود که به این اثر، اثر همتراز کنندگی حلال نیز گفته می شود.



تمرین: در صورتیکه خصلت اسیدی  $HI$  از خصلت اسیدی قوی حلال متانول قویتر در نظر گرفته شود، در محلولی که از حل کردن مقداری  $HI$  در حلال متانول ( $CH_3OH$ ) حاصل می شود، عمدتاً چه یونهایی وجود خواهند داشت؟

\*\*\*\*\*

### خصلت اسیدی و بازی مواد حل شونده در حلالهای پروتونی

موادی که در یک حلال  $H^+$  تولید می کنند و غلظت گونه اسیدقوی حلال را افزایش می دهند، در آن حلال اسید محسوب می شوند. موادی که در یک حلال  $H^+$  می گیرند و غلظت گونه باز قوی حلال را افزایش می دهند، در آن حلال باز محسوب می شوند. بعنوان مثال اسید استیک ( $CH_3COOH$ ) موقع حل شدن در آب به مولکولهای حلال  $H^+$  می دهد و غلظت گونه اسیدقوی حلال ( $H_3O^+$ ) را افزایش می دهد، از این رو اسید استیک در حلال آب یک اسید محسوب می شود، در حالیکه آمونیاک موقع حل شدن در آب از مولکولهای حلال  $H^+$  می گیرد و غلظت گونه بازقوی حلال ( $OH^-$ ) را افزایش می دهد، از این رو آمونیاک در حلال آب یک باز محسوب می شود.

اینکه یک ماده در یک حلال نقش اسیدی یا بازی داشته باشد، تابعی از جنس ماده و جنس حلال است. مثلاً هیدروژن کلرید در آب اسید است، در حالیکه آمونیاک در آب باز است. آب در حلال آمونیاک اسید است، در حالیکه همان آب در حلال اسید سولفوریک باز است. بطور کلی با افزایش خصلت اسیدی یک حل شونده و کاهش خصلت اسیدی حلال (افزایش خصلت بازی حلال) نقش حل شونده بعنوان اسید تقویت می شود، در حالیکه با کاهش خصلت اسیدی یک حل شونده و افزایش خصلت اسیدی حلال (افزایش خصلت بازی حلال) نقش حل شونده بعنوان باز تقویت می شود. بعبارت دیگر در یک حلال ثابت، با افزایش خصلت اسیدی یک حل شونده، آن حل شونده بیشتر رفتار اسیدی و کمتر رفتار بازی از خود نشان می دهد و بالعکس. از طرف دیگر برای یک حل شونده ثابت، با افزایش خصلت اسیدی حلال، حل شونده ها بیشتر رفتار بازی و کمتر رفتار اسیدی از خود نشان می دهند و بالعکس. بعنوان مثال خصلت اسیدی  $HF$  از  $NH_3$  بیشتر است و در حالیکه  $HF$  در حلال آب نقش اسید را ایفا می کند،  $NH_3$  در حلال آب نقش باز را ایفا می کند. بعنوان مثال دیگر خصلت اسیدی  $H_2SO_4$  از آب بیشتر است و در حالیکه اسید استیک ( $CH_3COOH$ ) در حلال آب نقش اسید را ایفا می کند، همان اسید استیک در حلال اسید سولفوریک نقش باز را ایفا می کند.

مثال: چگونه می توانید ادعای زیر را توجیه کنید؟

« بطور معمول موادی که در حلال آب اسید محسوب می شوند، در حلال آمونیاک هم اسید خواهند بود، اما موادی که در حلال آمونیاک اسید محسوب می شوند، ممکن است در حلال آب از خود خصلت اسیدی نشان ندهند یا حتی بعنوان باز عمل کنند»

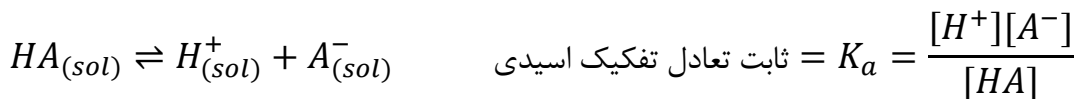
\*\*\*\*\*

تمرین: اسید فسفریک در یکی از حلالهای: آمونیاک، آب و اسید سولفوریک از خود خصلت بازی نشان می دهد. آن حلال کدام است؟

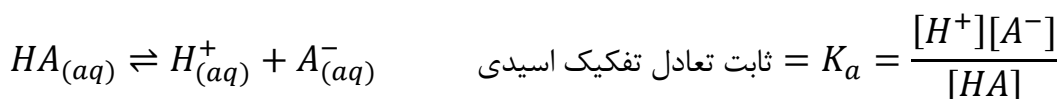
\*\*\*\*\*

## ثابت تفکیک اسیدی و بازی

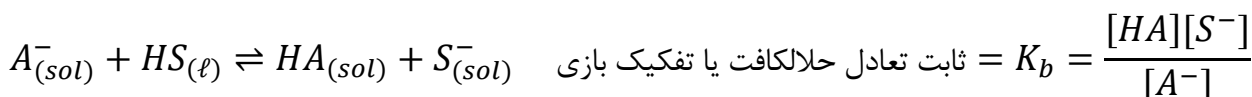
برای اسیدها واکنش دادن  $H^+$  به مولکولهای حلال واکنش تفکیک اسیدی و برای بازها واکنش گرفتن  $H^+$  از مولکولهای حلال واکنش تفکیک بازی یا حلالکافت نامیده می شود. این واکنشها و ثابت تعادل های آنها به صورت در ادامه آمده تعریف می شوند. برای واکنش تفکیک اسیدی و ثابت تعادل مربوطه در حالت کلی داریم:



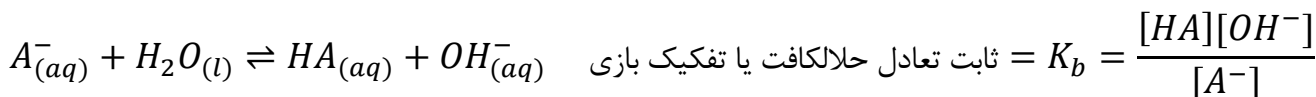
$K_a$  مربوط به  $HA$  را با  $K_{aHA}$  نیز نمایش می دهند که افزایش مقدار آن بیانگر افزایش قدرت اسیدی و افزایش مقدار تفکیک اسید است. در اینجا، اگر حلال آب باشد، خواهیم داشت:



برای واکنش تفکیک بازی و ثابت تعادل مربوطه در حالت کلی داریم:



$K_b$  مربوط به  $A^-$  را با  $K_{bA^-}$  نیز نمایش می دهند که افزایش مقدار آن بیانگر افزایش قدرت بازی و افزایش مقدار تفکیک بازی است. در اینجا، اگر حلال آب باشد، واکنش تفکیک بازی ممکن است واکنش هیدرولیز بازی نیز نامیده شود و خواهیم داشت:



دقت داشته باشید که واکنش تفکیک اسیدی اسید مزدوج و واکنش تفکیک بازی باز مزدوج گرچه یکی اسید مزدوج مصرف و باز مزدوج تولید می کند و دیگری برعکس، دقیقاً معکوس یکدیگر نیستند و یکی با  $H^+_{(sol)}$  (گونه اسید قوی حلال) و دیگری با  $S^-_{(sol)}$  (گونه باز قوی حلال) سروکار دارد.

ثابت تعادل های تفکیک اسیدی و بازی اسید و باز مزدوج مستقل از هم نیستند و با هم رابطه دارند. ترکیب روابط  $K_{aHA}$  و  $K_{bA^-}$  می تواند این مطلب را نمایش دهد:

$$K_{aHA} \times K_{bA^-} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{[HA][S^-]}{[A^-]} = [H^+][S^-] \Rightarrow K_{aHA} \times K_{bA^-} = K_I$$

بنابراین حاصلضرب ثابت تعادل تفکیک اسیدی اسید مزدوج و ثابت تعادل تفکیک بازی باز مزدوج مستقل از جنس اسید یا باز برابر ثابت اتوپروتولیز حلال است. در واقع مجموع واکنش تفکیک اسیدی اسید مزدوج و واکنش تفکیک بازی باز مزدوج، واکنش اتوپروتولیز حلال را نتیجه می دهد و از این رو حاصلضرب ثابت تعادل های آنها برابر ثابت اتوپروتولیز حلال است. همانطور که قبلاً هم گفتیم، برای حلال آب در  $25^\circ C$ ،  $K_I$  یا همان  $K_W$  برابر  $10^{-14}$  است و باتوجه به مطالب قبلی بخاطر سپردن این عدد در بدست آوردن  $K_b$  باز مزدوج از روی  $K_a$  اسید مزدوج یا بالعکس برای محلولهای آبی در  $25^\circ C$  که متداولترند، می تواند مفید واقع شود.

مقدار ثابت تعادلهای اسیدی و بازی تابعی از جنس اسید یا باز، جنس حلال و دما است. جدول بعدی مقادیر ثابت تفکیک اسیدی را برای چند اسید مختلف در حلال آب در دمای 25 °C گزارش کرده است.

اسید	$K_a$	اسید	$K_a$	اسید	$K_a$
$HI$	$2 \times 10^9$	$H_2SO_4$	$10^3$	$HF$	$7.2 \times 10^{-4}$
$HBr$	$5 \times 10^8$	$HNO_3$	44	$CH_3COOH$	$1.8 \times 10^{-5}$
$HClO_4$	$10^8$	$HClO_3$	10	$NH_4^+$	$5.5 \times 10^{-10}$
$HCl$	$2 \times 10^6$	$HSO_4^-$	$1.2 \times 10^{-2}$	$HCN$	$4 \times 10^{-10}$

تمرین: با توجه به جدول قبلی  $K_a$  از راست به چپ در  $HF, HCl, HBr, HI$  افزایش می یابد. چگونه توجیه می کنید؟

\*\*\*\*\*

تمرین: با توجه به جدول قبلی، تحت شرایط یکسان از نظر غلظت، مقدار پیشرفت واکنش تفکیک اسیدی کدامیک از اسیدهای زیر بیشتر خواهد بود؟



\*\*\*\*\*

تمرین: اسید فرمیک ( $HCOOH$ ) با  $K_a = 2.1 \times 10^{-4}$  را در نظر بگیرید:  
 الف) برای این اسید، واکنش تفکیک اسیدی و رابطه و مقدار ثابت تعادل مربوطه را بنویسید.  
 ب) برای باز مزدوج این اسید، واکنش تفکیک بازی و رابطه و مقدار ثابت تعادل مربوطه را بنویسید.

\*\*\*\*\*

با توجه به مقدار ثابت تعادل، اسیدها و بازها در حلال به دو دسته ی قوی و ضعیف طبقه بندی می شوند. اسیدها و بازهای قوی، اسیدها و بازهایی هستند که در حلال به طور کامل تفکیک می شوند یا به عبارتی درصد تفکیک آنها 100% است یا عبارتی ثابت تعادل واکنش تفکیک اسیدی یا بازی آنها بحدی بزرگ است که تفکیک اسیدی یا بازی آنها کمی یا تقریباً کامل فرض می شود. اسیدها و بازهای ضعیف اسیدها و بازهایی هستند که برای تفکیک آنها مقدار ثابت تعادل بحدی بزرگ نیست که تفکیک اسیدی یا بازی آنها کمی یا تقریباً کامل فرض شود. به عنوان مثال در حلال آب داریم:

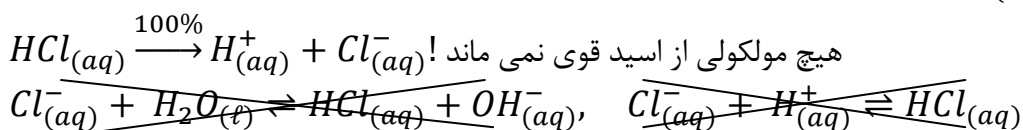
... و تفکیک اول  $H_2CrO_4$ ، تفکیک اول  $H_2SO_4, HMnO_4, HNO_3, HClO_4, HI, HBr, HCl$ : اسیدهای قوی در آب

: بازهای قوی در آب  $NaOH, KOH, Ba(OH)_2, NaNH_2, NaH, ...$

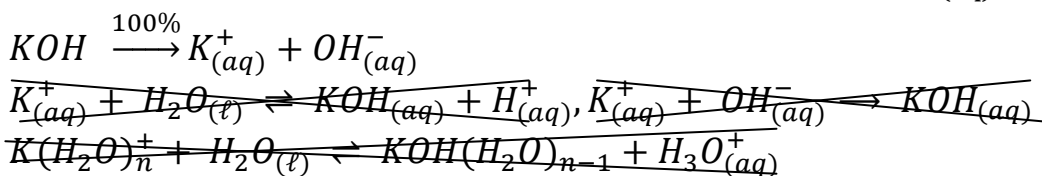
اسید های ضعیف در آب :  $HF, CH_3COOH, H_2CO_3, H_2C_2O_4, H_2SO_3, HClO, HCrO_4^-$ , ...

باز های ضعیف در آب :  $F^-, CH_3COO^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, NH_3$ , ...

دقت داشته باشید که وقتی بعنوان مثال می گوییم  $HCl$  در آب یک اسید قوی است بدین معنی است که ( اگرچه بطور تقریبی)  $HCl$  در آب به طور کامل یا 100% به  $H^+$  و  $Cl^-$  تفکیک می شود و گونه  $HCl(aq)$  در آب وجود ندارد! همچنین این بدان معنا خواهد بود که  $Cl^-$  در آب فاقد هرگونه خصلت بازی است و هیدرولیز بازی یا گرفتن  $H^+$  توسط  $Cl^-$  به عنوان باز مزدوج اسید قوی در آب که منجر به تولید  $HCl(aq)$  می شود، فاقد معنی است. بعبارتی داریم:



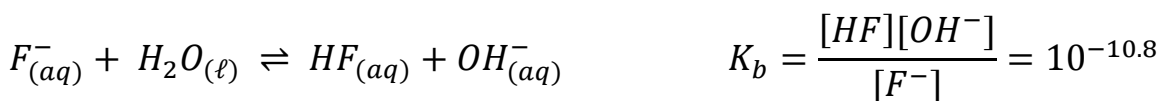
زمانیکه می گوییم  $KOH$  در آب یک باز قوی است بدین معنی است که ( اگرچه بطور تقریبی)  $KOH$  در آب بطور کامل یا 100% به  $K^+$  و  $OH^-$  تفکیک می شود و گونه  $KOH(aq)$  در آب وجود ندارد! همچنین این بدان معنا خواهد بود که  $K^+$  به عنوان اسید مزدوج باز قوی در آب فاقد هرگونه خصلت اسیدی است و تفکیک اسیدی آن یا گرفتن  $OH^-$  توسط آن بعنوان اسید مزدوج باز قوی در آب که منجر به تولید  $KOH(aq)$  می شود، فاقد معنی است. بعبارتی داریم:



در حالیکه وقتی بعنوان مثال می گوییم  $HF$  در آب یک اسید ضعیف است بدین معنی است که  $HF$  در آب به طور کامل یا 100% به  $H^+$  و  $F^-$  تفکیک نمی شود و گونه  $HF(aq)$  در آب به صورت دست نخورده (تفکیک نشده) می تواند وجود داشته باشد! همچنین این بدان معنا خواهد بود که  $F^-$  در آب دارای خصلت بازی است و هیدرولیز بازی یا گرفتن  $H^+$  توسط  $F^-$  به عنوان باز مزدوج اسید ضعیف در آب که منجر به تولید  $HF(aq)$  می شود، دارای معنی است. بعبارتی دیگر واکنش تفکیک اسیدی  $HF$  با یک ثابت تعادل کوچک (و نه خیلی بزرگ) رخ می دهد. مثلا داریم:

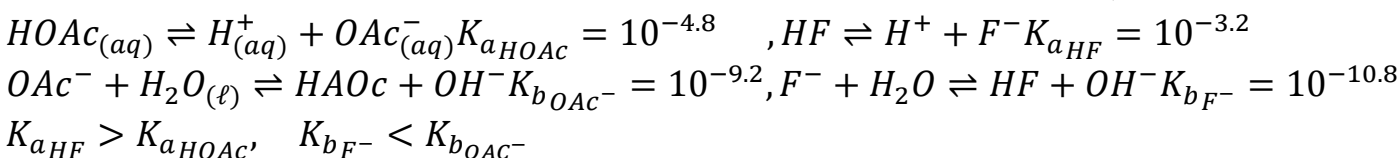


از طرفی وقتی می گوییم  $F^-$  در آب یک باز ضعیف است بدین معنی است که  $F^-$  در آب بطور کامل یا 100% به  $OH^-$  و  $HF$  تفکیک نمی شود و گونه  $F^-$  در آب به صورت دست نخورده (تفکیک نشده) می تواند وجود داشته باشد! همچنین این بدان معنا خواهد بود که  $HF$  به عنوان اسید مزدوج باز ضعیف در آب دارای خصلت اسیدی است و تفکیک اسیدی آن در آب که منجر به تولید  $F^-$  می شود دارای معنی است. بعبارتی دیگر واکنش تفکیک بازی  $F^-$  با یک ثابت تعادل کوچک (و نه خیلی بزرگ) رخ می دهد. مثلا داریم:

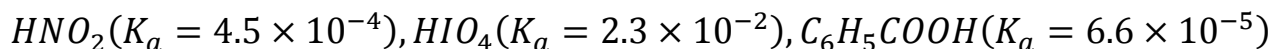


همانطور که می بینیم، باز مزدوج یک اسید ضعیف یک باز ضعیف است و اسید مزدوج یک باز ضعیف، یک اسید ضعیف است. عبارتی اگر تفکیک اسیدی یک اسید در یک حلال تعادلی باشد، حلالکافت یا تفکیک بازی باز مزدوج آن اسید نیز در آن حلال تعادلی خواهد بود. دقت داشته باشید که ضعیف در اینجا اشاره به تعادلی بودن (غیر کامل بودن) دارد.

هرچه یک اسید ضعیف در یک حلال ثابت تعادل تفکیک اسیدی بزرگتری داشته باشد، در آن حلال بیشتر تفکیک خواهد شد و بیشتر  $H^+$  تولید خواهد کرد و بنابراین اسید ضعیف قویتری خواهد بود. همچنین هر چه اسید ضعیف قوی تر شود، باز مزدوج آن دارای خصلت بازی کمتری خواهد بود یا باز ضعیف تری خواهد بود و بالعکس. رابطه  $K_{aHA}$  و  $K_{bA^-}$  می تواند این مطلب را نمایش دهد. با توجه به اینکه حاصلضرب ثابت تعادل تفکیک اسیدی اسید مزدوج و ثابت تعادل تفکیک بازی باز مزدوج مستقل از جنس اسید یا باز برابر ثابت اتوپروتولیز حلال است و  $K_I$  ثابت است، اگر  $K_a$  افزایش یابد،  $K_b$  کاهش می یابد و بالعکس، یعنی قدرت اسیدی  $HA$  و قدرت بازی  $A^-$  به عنوان اسید و باز مزدوج برخلاف هم عمل می کنند و ثابت تعادل ها نیز با این مطلب سازگارند. به عنوان مثال داریم:



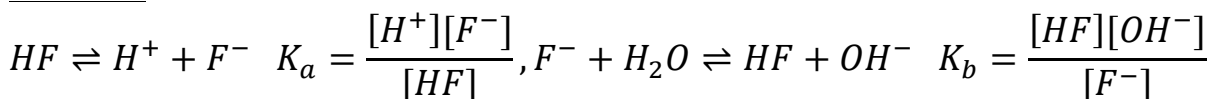
تمرین: بازهای مزدوج اسیدهای زیر را بدست آورید و به ترتیب قدرت بازی آنها را از چپ (قویترین) به راست (ضعیفترین) بنویسید.



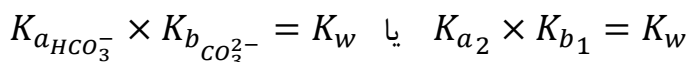
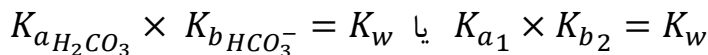
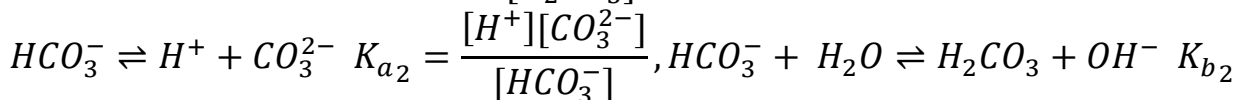
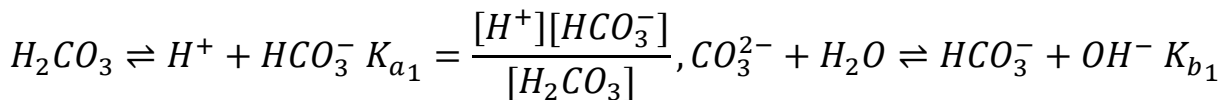
\*\*\*\*\*

اسیدها و بازها می توانند تک ظرفیتی (*mono protic*) یا چند ظرفیتی (*poly protic*) باشند. یک اسید با ظرفیت  $n$  توانایی تولید حداکثر  $n$  پروتون و یک باز با ظرفیت  $n$  توانایی گرفتن حداکثر  $n$  تا  $H^+$  را دارد. بعنوان مثال اسید کربنیک ( $H_2CO_3$ ) که می تواند حداکثر دو پروتون بدهد، یک اسید دو ظرفیتی و یون فسفات ( $PO_4^{3-}$ ) که می تواند حداکثر سه پروتون بگیرد، یک باز سه ظرفیتی محسوب می شود. به تعداد ظرفیت یک اسید یا باز می توان ثابت تعادل تفکیک اسیدی یا تفکیک بازی (حلالکافت) در نظر گرفت که می توانند با شماره از هم متمایز شوند. همچنان برای هر اسید و باز مزدوج، حاصلضرب ثابت تعادل تفکیک اسیدی و ثابت تعادل تفکیک بازی (حلالکافت) برابر ثابت تعادل اتوپروتولیز حلال خواهد بود. به عنوان مثال در حلال آب داریم:

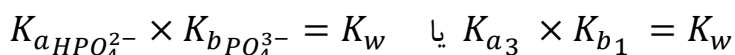
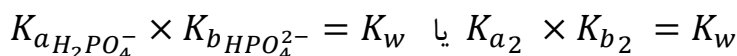
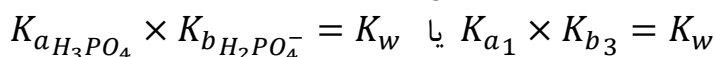
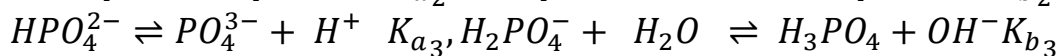
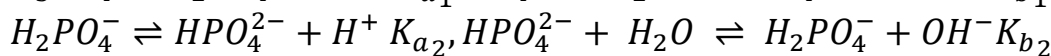
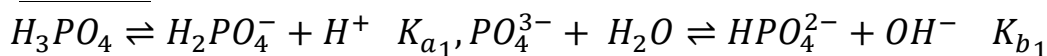
تک ظرفیتی:  $HF/F^-$ ,  $HOAc/OAc^-$ ,  $HOCl/OCl^-$ , ...



دو ظرفیتی:  $H_2CO_3/CO_3^{2-}$ ,  $H_2C_2O_4/C_2O_4^{2-}$ ,  $H_2SO_3/SO_3^{2-}$ , ...



سه ظرفیتی:  $H_3PO_4/PO_4^{3-}$ ,  $H_3AsO_4/AsO_4^{3-}$ , ...



همانطور که در مثالهای بالا هم می توان دید، ترتیب شماره واکنشهای تفکیک اسیدی و  $K_a$  ها از اسید به باز است، در حالیکه ترتیب شماره واکنشهای تفکیک بازی و  $K_b$  ها از باز به اسید است. همچنین در حالت کلی برای اسید و باز  $n$  ظرفیتی داریم:

$$K_{a_m} \times K_{b_{n-m+1}} = K_w \quad m = 1, 2, \dots, n$$

برای اسیدهای چند ظرفیتی با جدا شدن  $H^+$ ، بار منفی مولکول افزایش می یابد و معمولاً تمایل آن به از دست دادن  $H^+$  کاهش می یابد، به همین علت ثابت تعادل اسیدی کاهش می یابد. یعنی معمولاً داریم:

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} > \dots > K_{a_n}$$

به طور مشابه برای بازهای چند ظرفیتی داریم:

$$K_{b1} > K_{b2} > K_{b3} > \dots > K_{b_n}$$

به عنوان مثال برای اسید فسفریک و مشتقاتش داریم:

$$K_{a1} = 10^{-2.1}, K_{a2} = 10^{-7.2}, K_{a3} = 10^{-12}$$

$$K_{b1} = 10^{-2}, K_{b2} = 10^{-6.8}, K_{b3} = 10^{-11.9}$$

البته گاهی اوقات که هیدروژنهای اسیدی مربوط به موقعیتهای مختلف دور از هم در یک مولکول هستند، بعلاوه کاهش اثر کننده شدن یک هیدروژن بر مقدار تفکیک هیدروژن دیگر ممکن است مقادیر ثابت تفکیک ها اختلاف قابل توجهی نداشته باشند.

تمرین: برای اسید آرسنیک ( $H_3AsO_4$ ) داریم:

$$K_{a1} = 6.0 \times 10^{-3}, K_{a2} = 1 \times 10^{-7}, K_{a3} = 3 \times 10^{-12}$$

- الف) واکنش های مربوط به  $K_{a2}$  و  $K_{b1}$  را بصورت جداگانه بنویسید.
- ب) برای یون  $HASO_4^{2-}$  بعنوان اسید واکنش تفکیک اسیدی را نوشته و مقدار ثابت تعادل مربوطه را مشخص کنید.
- ج) برای یون  $H_2AsO_4^-$  بعنوان باز واکنش تفکیک بازی را نوشته و مقدار ثابت تعادل مربوطه را مشخص کنید.

\*\*\*\*\*

تمرین: برای یک اسید پنج پروتونی، از روی مقدار  $K_{a2}$ ، مقدار کدام  $K_b$  را می توان بدست آورد؟

\*\*\*\*\*

### ثابت تعادل واکنشهای اسید-باز

باتوجه به طبقه بندی اسیدها و بازها به قوی و ضعیف در یک محلول، می توان واکنشهای اسید-باز در یک محلول را به چهار دسته زیر طبقه بندی نمود:

1- واکنش اسید قوی با باز قوی مثل واکنش محلول  $HCl$  با محلول  $NaOH$

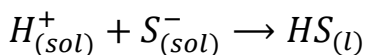
2- واکنش اسید ضعیف با باز قوی مثل واکنش محلول  $CH_3COOH$  با محلول  $NaOH$

3- واکنش اسید قوی با باز ضعیف مثل واکنش محلول  $HCl$  با محلول  $NH_3$

4- واکنش اسید ضعیف با باز ضعیف مثل واکنش محلول  $CH_3COOH$  با محلول  $NH_3$

در ادامه برای هر یک از این دسته ها با نحوه محاسبه ثابت تعادل واکنش و بحث های مربوطه آشنا می شویم.

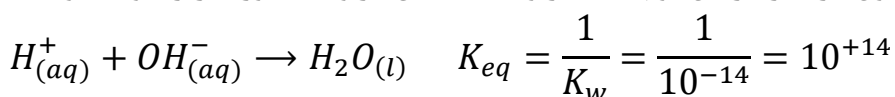
در مورد دسته اول یا همان واکنش اسید قوی با باز قوی، گونه اسید قوی حلال ( $H_{(sol)}^+$ ) حاصل از تفکیک اسیدی کامل اسید قوی با گونه باز قوی حلال ( $S_{(sol)}^-$ ) حاصل از تفکیک بازی کامل باز قوی واکنش خواهد داد که واکنش مربوطه در حالت کلی بدون در نظر گرفتن یونهای ناظر بصورت زیر خواهد بود:



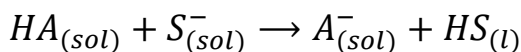
که این واکنش عکس واکنش خودیونش حلال است و بنابراین برای ثابت تعادل آن ( $K_{eq}$ ) داریم:

$$K_{eq} = \frac{1}{K_I}$$

در مورد حلال آب، واکنش اسید قوی با باز قوی بدون در نظر گرفتن یونهای ناظر و ثابت تعادل مربوطه بصورت زیر خواهد بود:



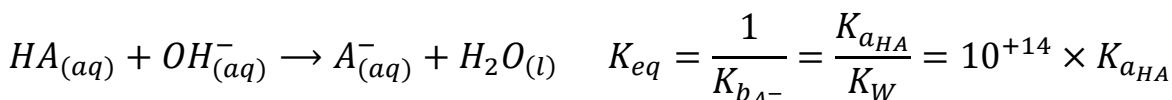
در مورد دسته دوم یا همان واکنش اسید ضعیف با باز قوی، اسید ضعیف (مثلا  $HA_{(sol)}$ ) با گونه باز قوی حلال ( $S_{(sol)}^-$ ) حاصل از تفکیک بازی کامل باز قوی واکنش خواهد داد که واکنش مربوطه در حالت کلی بدون در نظر گرفتن یونهای ناظر بصورت زیر خواهد بود:



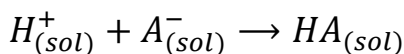
که این واکنش عکس واکنش تفکیک بازی باز مزدوج اسید ضعیف است و بنابراین برای ثابت تعادل آن ( $K_{eq}$ ) داریم:

$$K_{eq} = \frac{1}{K_{bA^-}} = \frac{K_{aHA}}{K_I}$$

در مورد حلال آب، واکنش اسید ضعیف با باز قوی بدون در نظر گرفتن یونهای ناظر و ثابت تعادل مربوطه بصورت زیر خواهد بود:



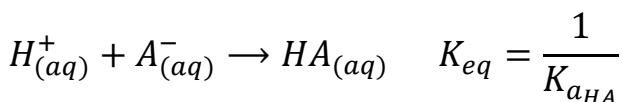
در مورد دسته سوم یا همان واکنش اسید قوی با باز ضعیف، گونه اسید قوی حلال ( $H_{(sol)}^+$ ) حاصل از تفکیک اسیدی کامل اسید قوی با باز ضعیف (مثلا  $A_{(sol)}^-$ ) واکنش خواهد داد که واکنش مربوطه در حالت کلی بدون در نظر گرفتن یونهای ناظر بصورت زیر خواهد بود:



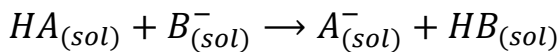
که این واکنش عکس واکنش تفکیک اسیدی اسید مزدوج باز ضعیف است و بنابراین برای ثابت تعادل آن ( $K_{eq}$ ) داریم:

$$K_{eq} = \frac{1}{K_{aHA}}$$

در مورد حلال آب، واکنش اسید قوی با باز ضعیف بدون در نظر گرفتن یونهای ناظر و ثابت تعادل مربوطه بصورت زیر خواهد بود که بعلاوه ظاهر شدن ثابت اتوپروتولیز حلال یا گونه باز قوی حلال، ظاهر معادلات بجز اندیس ها با حالت کلی تفاوتی نخواهد داشت:



در مورد دسته چهارم یا همان واکنش اسید ضعیف (مثلا  $HA_{(sol)}$ ) با باز ضعیف (مثلا  $B_{(sol)}^-$ )، واکنش مربوطه در حالت کلی بدون در نظر گرفتن یونهای ناظر بصورت زیر خواهد بود:



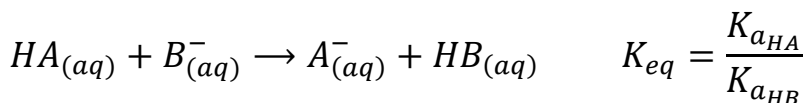
که این واکنش از مجموع واکنش تفکیک اسیدی اسید ضعیف و عکس واکنش تفکیک اسیدی اسید مزدوج باز ضعیف بدست می آید و بنابراین برای ثابت تعادل آن ( $K_{eq}$ ) داریم:

$$K_{eq} = \frac{K_{aHA}}{K_{aHB}}$$

با توجه به اینکه در واکنش یاد شده اسید ضعیف تفکیک اسیدی انجام می دهد و از بین می رود، در حالیکه اسید مزدوج باز ضعیف تشکیل می شود، ثابت تعادل واکنش اسید ضعیف با باز ضعیف بصورت ثابت تفکیک اسیدی که از بین می رود بخش بر ثابت تفکیک اسیدی که تشکیل می شود، نیز می تواند در نظر گرفته شود.



در مورد حلال آب، واکنش اسید قوی با باز ضعیف بدون در نظر گرفتن یونهای ناظر و ثابت تعادل مربوطه بصورت زیر خواهد بود که بعلمت عدم ظاهر شدن ثابت اتوپروتولیز حلال یا گونه باز قوی حلال، ظاهر معادلات بجز اندیس ها با حالت کلی تفاوتی نخواهد داشت:



دقت داشته باشید که در اینجا در صورتیکه با اسیدها و بازهای چند پروتونی سروکار داشته باشیم، مجدداً همان روابط بالا را خواهیم داشت، فقط بایستی  $K_a$  یا  $K_b$  مربوطه را بدرستی در نظر بگیریم. بعنوان مثال برای  $H_2A^{2-}$  که از اسید چهارپروتونی  $H_4A$  مشتق شده، در نقش اسیدی  $K_{a3}$  را در نظر می گیریم. در ضمن برای آمفوترها در مقابل مواد با فقط خصلت اسیدی، نقش بازی و در مقابل مواد با فقط خصلت بازی، نقش اسیدی در نظر می گیریم. در صورتیکه واکنش دو آمفوتر با هم را داشته باشیم، نقش اسید یا باز برای هر آمفوتر را به گونه ای انتخاب می کنیم که ثابت تعادل بزرگتری برای واکنش نتیجه شود (بطور کلی واکنشها با ثابت تعادل بزرگتر مهمترند).

در اینجا خوب است بدین نکته هم توجه داشته باشیم که اسید ضعیف یا باز ضعیف ممکن است از تفکیک یونی نمک ها حاصل شوند. بعنوان مثال باز ضعیف استات ( $CH_3COO^-$ ) ممکن است از تفکیک یونی نمکی مثل سدیم استات ( $Na^+CH_3COO^-$ ) حاصل شود. بطور کلی نمک ها حاصل واکنش اسیدها و بازها هستند و از واکنش بین اسید و بازی که حداقل یکی از آنها قوی است، نمکی نتیجه می شود که الکترولیت قوی خواهد بود و تفکیک یونی کامل خواهد داشت. بعنوان مثال نمک های سدیم و پتاسیم الکترولیت قوی با تفکیک یونی کامل در نظر گرفته می شوند. تفکیک یونی کامل نمک ها بایستی قبل از واکنشهای اسید-باز لحاظ شود.

مثال: در هر مورد، واکنش اسید-باز ممکن بین مواد ذکر شده را بدون در نظر گرفتن یونهای ناظر نوشته و ثابت تعادل مربوطه را بدست آورید.

الف)  $KOH, HBr$

ب)  $NaOH, HCOOH$

ج)  $NaCN, HCl$

د)  $NaCN, HCOOH$

ه)  $NaCH_3COO, NH_4Cl$

و)  $NaOH, NaHCO_3$

ز)  $Na_2HPO_4, HCl$

ح)  $NaCN, NaH_2PO_4$

ط)  $Na_2HPO_4, H_3PO_4$

ی)  $NaHCO_3, NaH_2PO_4$

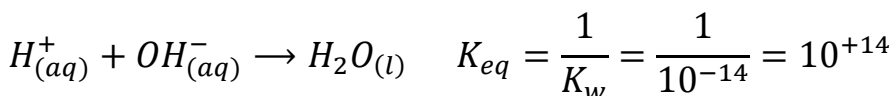
اطلاعات:

$$K_{aHCOOH} = 2.1 \times 10^{-4}, K_{aHCN} = 4 \times 10^{-10}, K_{aCH_3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}, K_{aNH_4^+} = 5.6 \times 10^{-10}$$

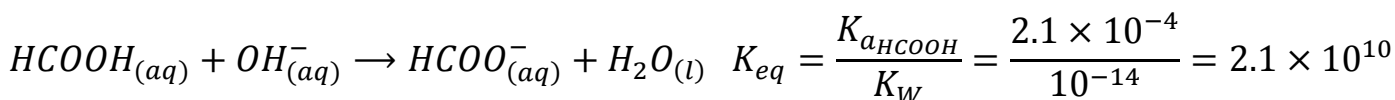
$$K_{a_{H_2CO_3}} = 4.2 \times 10^{-7}, 4.8 \times 10^{-11}, K_{a_{H_3PO_4}} = 7.5 \times 10^{-3}, 6.2 \times 10^{-8}, 1 \times 10^{-12}$$

حل:

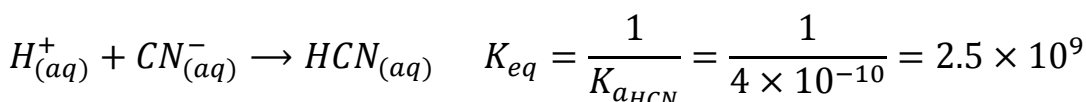
(الف)



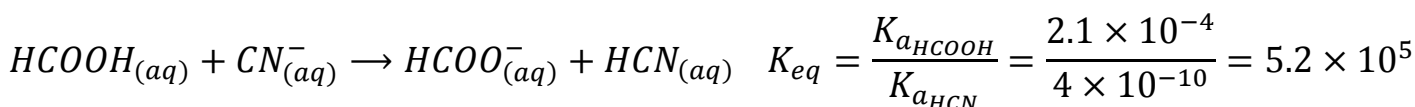
(ب)



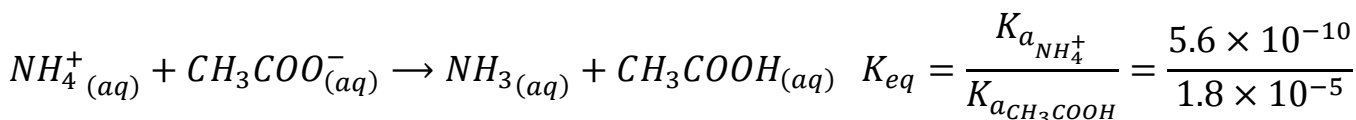
(ج)



(د)

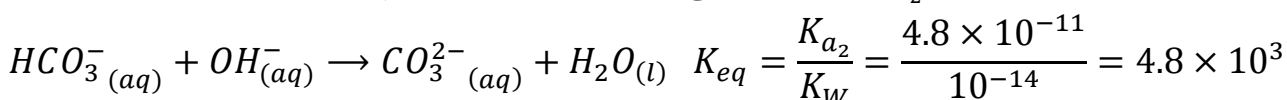


(ه)

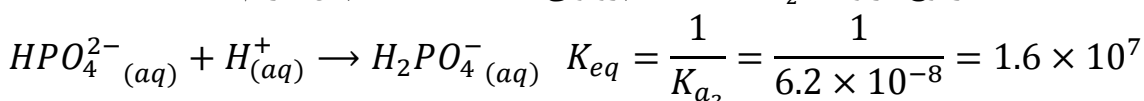


$$\Rightarrow K_{eq} = 3.1 \times 10^{-5}$$

و)  $HCO_3^-$  آمفوتر است (هم می تواند نقش اسیدی و می تواند نقش بازی داشته باشد)، اما در برابر باز قوی  $NaOH$  تنها می تواند نقش اسیدی داشته باشد که  $K_a$  مربوطه  $K_{a_2}$  اسید دوپروتونی  $H_2CO_3$  است، پس داریم:

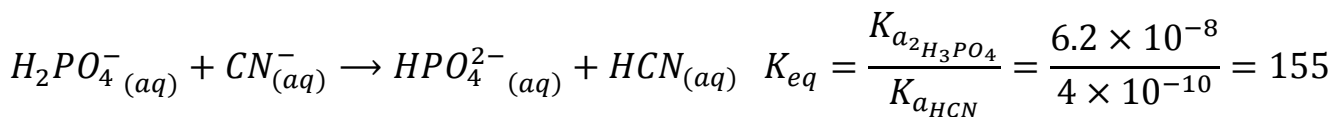


ز)  $HPO_4^{2-}$  آمفوتر است (هم می تواند نقش اسیدی و می تواند نقش بازی داشته باشد)، اما در برابر اسید قوی  $HCl$  تنها می تواند نقش بازی داشته باشد که  $K_a$  اسید مزدوج مربوطه،  $K_{a_2}$  اسید سه پروتونی  $H_3PO_4$  است، پس داریم:

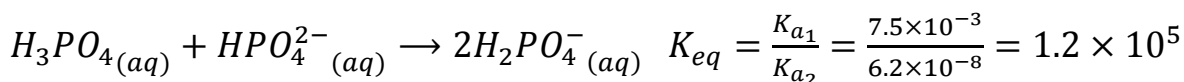


خوب است بدین نکته هم توجه داشته باشیم که در اینجا اگر  $HCl$  واکنشگر اضافی باشد، می تواند با  $H_2PO_4^-$  تولید شده وارد واکنش شود.

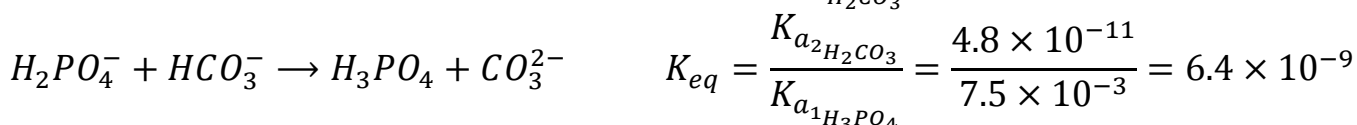
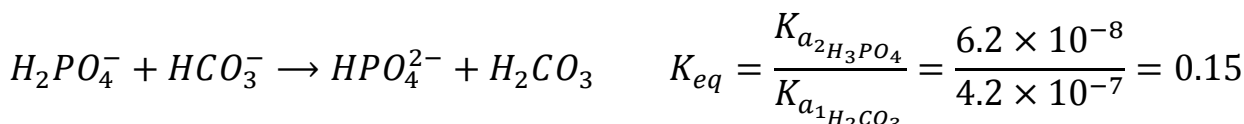
ح)  $H_2PO_4^-$  آمفوتر است (هم می تواند نقش اسیدی و می تواند نقش بازی داشته باشد)، اما در برابر باز ضعیف  $CN^-$  تنها می تواند نقش بازی داشته باشد که  $K_a$  مربوطه،  $K_{a_2}$  اسید سه پروتونی  $H_3PO_4$  است، پس داریم:



ط) واکنش بصورت زیر خواهد بود که به دسته واکنش اسید ضعیف با باز ضعیف تعلق دارد و در آن اسیدی که از بین می رود،  $H_3PO_4$  است که  $K_a$  مربوطه،  $K_{a_1}$  اسید سه پروتونی  $H_3PO_4$  است و اسیدی که تولید می شود،  $H_2PO_4^-$  است که  $K_a$  مربوطه،  $K_{a_2}$  اسید سه پروتونی  $H_3PO_4$  است:



ی) دو واکنش زیر را می توان در نظر گرفت که اولی بعلت ثابت تعادل بزرگتر مهمتر است:



\*\*\*\*\*

از بحث تعادل شیمیائی می دانیم که مقدار پیشرفت یک واکنش تحت تاثیر بزرگی مقدار ثابت تعادل واکنش قرار دارد و با افزایش مقدار ثابت تعادل، واکنش به مقدار بیشتری به سمت محصولات پیشرفت میکند. در این راستا واکنشها را می توان به سه دسته واکنشها با ثابت تعادل خیلی بزرگ یا واکنشهای کمی یا تقریبا کامل، واکنشها با ثابت تعادل خیلی کوچک یا واکنشهای غیرکمی یا تقریبا انجام ناپذیر و واکنشها با ثابت تعادل نه خیلی بزرگ و نه خیلی کوچک یا واکنشهای مابین کمی و غیر کمی طبقه بندی نمود. یک معیار برای این طبقه بندی عدد 1000 (یا معیار تقریبی تر عدد 100) است که در آن، واکنشها با ثابت تعادل بزرگتر از 1000 کمی، واکنشها با ثابت تعادل کوچکتر از  $\frac{1}{1000}$  غیرکمی و واکنشها با ثابت تعادل مابین 1000 و  $\frac{1}{1000}$  مابین محسوب می شوند. آگاهی از کمی یا غیر کمی بودن واکنشها می تواند در محاسبه غلظت ها مفید واقع شود. علاوه بر این بطور کلی در محاسبه غلظت های تعادلی بهتر است در ابتدا تمامی واکنشهای کمی (تقریبا کامل) موجود بین گونه های حاضر در محلول در نظر گرفته شوند و محاسبات استوکیومتری مربوطه انجام شوند و سپس برای محلول فاقد واکنش کمی بعنوان محلول نهایی روابط لازم برای محاسبه غلظت های تعادلی نوشته و حل شوند. با توجه به اهمیت تعیین کمی یا غیرکمی بودن واکنشها در ادامه بررسی می کنیم که هر دسته از واکنشهای اسید-باز تحت چه شرایطی کمی هستند.

برای واکنشهای دسته اول یا همان واکنش اسید قوی با باز قوی، برای کمی بودن باید داشته باشیم:

$$K_{eq} = \frac{1}{K_I} > 10^3 \Rightarrow K_I < 10^{-3}$$

از آنجائیکه برای حلالهایی که ما با آنها سروکار داریم، ثابت اتوپروتولیز حلال ( $K_I$ ) یک عدد خیلی کوچک و کمتر از  $10^{-3}$  است، می توان نتیجه گرفت که واکنش اسید قوی با باز قوی همواره یک واکنش کمی است.

برای واکنشهای دسته دوم یا همان واکنش اسید ضعیف با باز قوی، برای کمی بودن باید داشته باشیم:

$$K_{eq} = \frac{K_a}{K_I} > 10^3 \Rightarrow K_a > 10^3 K_I$$

در مورد حلال آب خواهیم داشت:

$$K_{eq} = \frac{K_a}{K_w} > 10^3 \Rightarrow K_a > 10^3 K_w \Rightarrow K_a > 10^{-11}$$

بعنوان مثال انتظار می رود واکنش اسید ضعیفی مثل  $CH_3COOH$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) با سود کمی باشد، در حالیکه برای واکنش اسید ضعیفی مثل  $HS^-$  ( $K_a = 1.0 \times 10^{-14}$ ) با سود اینگونه نباشد. برای واکنشهای دسته سوم یا همان واکنش اسید قوی با باز ضعیف، برای کمی بودن باید داشته باشیم:

$$K_{eq} = \frac{1}{K_a} > 10^3 \Rightarrow K_a < 10^{-3}$$

بعنوان مثال انتظار می رود واکنش باز ضعیفی مثل  $CN^-$  ( $K_{a_{HCN}} = 4 \times 10^{-10}$ ) با  $HCl$  کمی باشد، در حالیکه برای واکنش باز ضعیفی مثل  $SCN^-$  ( $K_{a_{HSCN}} = 0.14$ ) با  $HCl$  اینگونه نباشد. برای واکنشهای دسته چهارم یا همان واکنش اسید ضعیف (مثلا  $HA$ ) با باز ضعیف (مثلا  $B^-$ )، برای کمی بودن باید داشته باشیم:

$$K_{eq} = \frac{K_{a_{HA}}}{K_{a_{HB}}} > 10^3 \Rightarrow K_{a_{HA}} > 10^3 K_{a_{HB}}$$

بعبارت دیگر برای کمی بودن بایستی ثابت تفکیک اسیدی که از بین می رود، از هزار برابر ثابت تفکیک اسیدی که تشکیل می شود، بیشتر باشد. بعنوان مثال انتظار می رود واکنش اسید ضعیف  $CH_3COOH$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ) با باز ضعیفی مثل  $C_6H_5COO^-$  ( $K_{a_{HCN}} = 4 \times 10^{-10}$ ) کمی باشد، در حالیکه برای واکنش آن با باز ضعیفی مثل  $C_6H_5COO^-$  ( $K_{a_{C_6H_5COOH}} = 6.6 \times 10^{-5}$ ) اینگونه نباشد.

تمرین: بازها با  $K_b$  در چه محدوده ای در یک واکنش اسید-باز تقریباً کامل (کمی) با یون آنیلینیوم  $C_6H_5NH_3^+$  ( $K_{a_{C_6H_5NH_3^+}} = 2.6 \times 10^{-5}$ ) شرکت خواهند کرد؟  
حل:

باید  $K_a$  یون آنیلینیوم از هزار برابر  $K_a$  اسید مزدوج باز بیشتر باشد، پس داریم:

$$10^3 K_a < 2.6 \times 10^{-5} \Rightarrow K_a < 2.6 \times 10^{-8} \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} > \frac{10^{-14}}{2.6 \times 10^{-8}} \Rightarrow K_b > 3.8 \times 10^5$$

\*\*\*\*\*

از روی روابط ثابت تعادل برای واکنشهای اسید-باز می توان دید که در هر حلال، کمی ترین واکنش اسید-باز ممکن واکنش بین اسید قوی با باز قوی یا همان واکنش گونه اسید قوی حلال با گونه باز قوی حلال است. در ضمن برای یک اسید ضعیف مشخص، واکنش با باز قوی و برای برای یک باز ضعیف مشخص، واکنش با اسید قوی کمی ترین واکنش اسید-باز ممکن خواهد بود. همچنین واکنش بین اسید قویتر و باز قویتر از واکنش بین اسید ضعیفتر و باز ضعیفتر کمی خواهد بود.  
تمرین: حلال آمونیاک ( $K_I = 10^{-32}$ ) را در نظر بگیرید:

الف) کمی ترین واکنش اسید-باز ممکن را نوشته و ثابت تعادل آن را مشخص کنید.  
 ب) آب بعنوان حل شونده در حلال آمونیاک یک اسید ضعیف با  $K_a = 10^{-19}$  در نظر گرفته می شود. کمی ترین واکنش اسید-باز ممکن برای آب در حلال آمونیاک را نوشته و ثابت تعادل آن را مشخص کنید.

\*\*\*\*\*

همانطور که قبلا هم گفتیم، برای هر محلول باید در ابتدا کلیه واکنشهای کمی (تقریبا کامل) موجود در نظر گرفته شوند و محاسبات استوکیومتری مربوطه انجام شوند تا زمانیکه بین گونه های حاضر در محلول واکنش کمی نداشته باشیم. بدین منظور واکنش اسید-باز بین قویترین اسید و قویترین باز حاضر در محلول را در نظر می گیریم. در صورتیکه کمی باشد، محاسبات استوکیومتری مربوط به واکنش کامل بین آنها را انجام می دهیم و غلظت های گونه ها در محلول را بر اساس آن از نو بدست می آوریم. سپس مجددا قویترین اسید و قویترین باز حاضر در محلول را شناسایی کرده و واکنش اسید-باز بین آنها را در نظر می گیریم و در صورت کمی بودن مجددا محاسبات استوکیومتری مربوط به واکنش کامل بین آنها را انجام می دهیم و غلظت ها را از نو بدست می آوریم. بدین روند تا زمانی ادامه می دهیم که واکنش اسید-باز بین قویترین اسید و قویترین باز حاضر در محلول دیگر کمی نباشد. اگر این واکنش کمی نباشد، مطمئنا دیگر واکنش های اسید-باز ممکن هم کمی نخواهند بود. برای این محلول که فاقد واکنش کمی است و می تواند بعنوان محلول نهایی در نظر گرفته شود، می توان به سراغ محاسبه غلظت های تعادلی رفت.

تمرین: در هر مورد محلول نهایی (فاقد واکنش کمی) را مشخص نمائید.

الف) محلول حاصل از اختلاط 50 ml محلول 1 M HCl با 25 ml محلول 0.5 M NaOH

ب) محلول 0.1 M NaOH, 0.3 M CH<sub>3</sub>COOH

ج) 0.2 M NaCN, 0.5 M HCl

د) 0.2 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0.3 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 M HCl

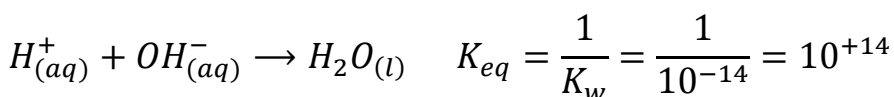
اطلاعات:

$$K_{a_{HCN}} = 4 \times 10^{-10}, K_{a_{CH_3COOH}} = 1.8 \times 10^{-5}, K_{a_{H_2CO_3}} = 4.2 \times 10^{-7}, 4.8 \times 10^{-11},$$

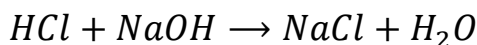
$$K_{a_{H_3PO_4}} = 7.5 \times 10^{-3}, 6.2 \times 10^{-8}, 1 \times 10^{-12}$$

حل:

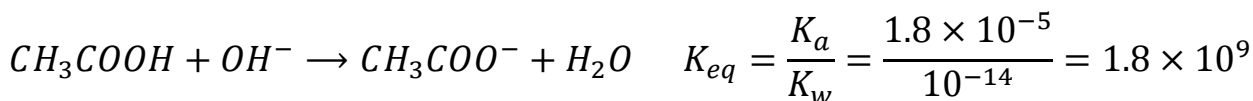
الف) در اثر اختلاط (بدون در نظر گرفتن واکنش) غلظت HCl به 0.667 M و غلظت NaOH به 0.167 کاهش خواهد یافت. بین این دو واکنش کمی زیر را خواهیم داشت:



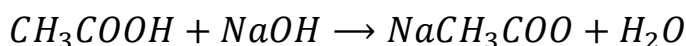
که با در نظر گرفتن یونهای ناظر بصورت زیر در خواهد آمد:



و بر اساس آن، محاسبات استوکیومتری نتیجه می دهد که محلول نهایی محتوی  $HCl$   $0.5M$  و  $NaCl$   $0.167 M$  خواهد بود.  
(ب) بین این دو واکنش کمی زیر را خواهیم داشت:

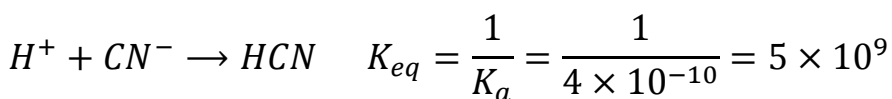


که با در نظر گرفتن یونهای ناظر بصورت زیر در خواهد آمد:

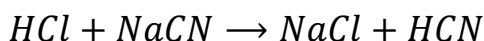


و بر اساس آن، محاسبات استوکیومتری نتیجه می دهد که محلول نهایی محتوی  $CH_3COOH$   $0.2M$  و  $NaCH_3COO$   $0.1 M$  خواهد بود.

(ج) بین این دو واکنش کمی زیر را خواهیم داشت:

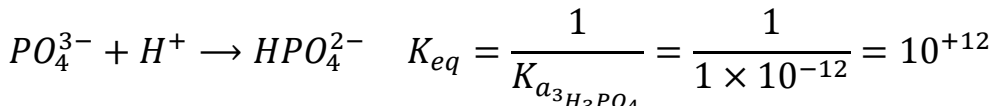


که با در نظر گرفتن یونهای ناظر بصورت زیر در خواهد آمد:

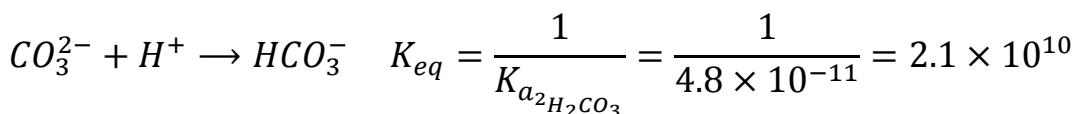


و بر اساس آن، محاسبات استوکیومتری نتیجه می دهد که محلول نهایی محتوی  $HCl$   $0.3 M$ ،  $HCN$   $0.2M$  و  $NaCl$   $0.2 M$  خواهد بود.

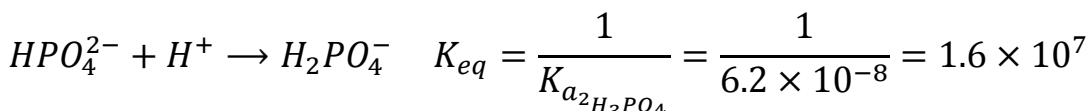
(د) در ابتدا قویترین اسید  $HCl$  و بین  $CO_3^{2-}$  و  $PO_4^{3-}$  قویترین باز  $PO_4^{3-}$  است (چرا؟) که بین آنها واکنش کمی زیر را داریم:



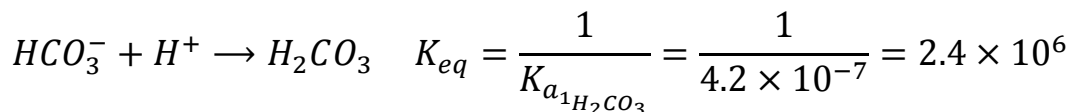
بعد از انجام آن غلظت گونه های دارای خصلت اسیدی و بازی یعنی  $H^+$ ،  $HPO_4^{2-}$  و  $CO_3^{2-}$  به ترتیب برابر  $0.8$ ،  $0.2$  و  $0.3$  مولار خواهد بود که در آن قویترین اسید همچنان  $H^+$  و بین  $HPO_4^{2-}$  و  $CO_3^{2-}$  قویترین باز  $CO_3^{2-}$  است (چرا؟) که بین آنها واکنش کمی زیر را داریم:



بعد از انجام آن غلظت گونه های دارای خصلت اسیدی و بازی یعنی  $H^+$ ،  $HPO_4^{2-}$  و  $HCO_3^-$  به ترتیب برابر  $0.5$ ،  $0.2$  و  $0.3$  مولار خواهد بود که در آن قویترین اسید همچنان  $H^+$  و بین  $HPO_4^{2-}$  و  $HCO_3^-$  قویترین باز  $HPO_4^{2-}$  است (چرا؟) که بین آنها واکنش کمی زیر را داریم:



بعد از انجام آن غلظت گونه های دارای خصلت اسیدی و بازی یعنی  $H^+$ ،  $H_2PO_4^-$  و  $HCO_3^-$  به ترتیب برابر  $0.3$ ،  $0.2$  و  $0.3$  مولار خواهد بود که در آن قویترین اسید همچنان  $H^+$  و بین  $H_2PO_4^-$  و  $HCO_3^-$  قویترین باز  $HCO_3^-$  است (چرا؟) که بین آنها واکنش کمی زیر را داریم:



بعد از انجام آن غلظت گونه های دارای خصلت اسیدی و بازی یعنی  $H_2CO_3$  و  $H_2PO_4^-$  به ترتیب برابر 0.2 و 0.3 مولار خواهد بود که در آن دیگر واکنش کمی نداریم. پس در نهایت محلول بصورت  $NaH_2PO_4$  0.2M,  $H_2CO_3$  0.3M و  $NaCl$  1 M در خواهد آمد.

\*\*\*\*\*

تمرین: چند مول  $HCl$  به دو لیتر محلول  $Na_3PO_4$  0.3 M و  $NaCH_3COO$  0.5 M اضافه کنیم تا غلظت اسید استیک در آن به 0.2 M برسد؟

$$K_{aCH_3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}, K_{aH_3PO_4} = 7.5 \times 10^{-3}, 6.2 \times 10^{-8}, 1 \times 10^{-12}$$

\*\*\*\*\*

### تابع $p$ در شیمی تجزیه

در شیمی تجزیه تابع  $p$  به صورت زیر تعریف و استفاده می شود:

$$p\Box = -\log_{10}(\Box)$$

بعبارتی تابع  $p$  منفی لگاریتم ورودی در مبنای ده را بعنوان خروجی می دهید. مثلاً داریم:

$$pH = -\log([H^+]), pK_I = -\log(K_I), pS = -\log([S^-])$$

$$pK_a = -\log(K_a), pK_W = -\log(K_W), pOH = -\log([OH^-])$$

با توجه به تعریف تابع  $p$  رابطه زیر را می توان در نظر گرفت:

$$p\Box = -\log(\Box) \Leftrightarrow \Box = 10^{-p\Box}$$

مثلاً داریم:

$$pH = -\log([H^+]) \Leftrightarrow [H^+] = 10^{-pH}$$

غلظت  $H^+$  محلول را می توان با ذکر  $pH$  محلول نیز گزارش داد. مثلاً زمانیکه می گوئیم  $pH$  یک محلول برابر 2 است، این را می رسانیم که غلظت  $H^+$  محلول برابر 0.01 M است.

تمرین: برای اسید آرسنیک ( $H_3AsO_4$ ) داریم:

$$K_{a1} = 6.0 \times 10^{-3}, K_{a2} = 1 \times 10^{-7}, K_{a3} = 3 \times 10^{-12}$$

مقادیر  $pK_{a1}, pK_{a2}, pK_{a3}$  را برای اسید آرسنیک تعیین کنید.

\*\*\*\*\*

با توجه به خواص تابع لگاریتم که عبارتند از:

$$\log(xy) = \log(x) + \log(y), \log(x^n) = n\log(x)$$

برای تابع تعریف شده داریم:

$$p(xy) = px + py, \quad p(x^n) = np(x)$$

با توجه به اینکه در مورد حلالهای پروتونی، حاصلضرب غلظت های گونه های اسید قوی و باز قوی حلال همواره برابر ثابت اتوپروتولیز حلال است، داریم:

$$pH + pS = pK_I$$

که می تواند بصورت زیر اثبات شود:

$$[H^+][S^-] = K_I \xrightarrow{\text{از طرفین } -\log \text{ بگیر}} -\log([H^+]) - \log([S^-]) = -\log(K_I) \Rightarrow pH + pS = pK_I$$

مثلا برای حلال آب در دمای 25 °C داریم:

$$pH + pOH = pK_w = p(10^{-14}) = 14$$

تمرین: برای محلول آبی که pH آن در 25 °C برابر 4.3 است، pOH و غلظت OH<sup>-</sup> را تعیین کنید.

\*\*\*\*\*

به طور مشابه برای اسید و باز مزدوج داریم :

$$pK_{aHA} + pK_{bA^-} = pK_I$$

چراکه:

$$K_{aHA} \times K_{bA^-} = K_I \xrightarrow{\text{از طرفین } -\log \text{ بگیر}} -\log(K_a) - \log(K_b) = -\log(K_I) \Rightarrow pK_{aHA} + pK_{bA^-} = pK_I$$

### اشل pH حلال

در یک حلال پروتونی (HS) بدون اضافه کردن اسید یا باز که آن را حالت خنثی در نظر می گیریم، گونه اسید قوی حلال (H<sub>2</sub>S<sup>+</sup>) و گونه باز قوی حلال (S<sup>-</sup>) به مقدار برابر از خودیونش حلال نتیجه می شوند و با توجه به اینکه رابطه ثابت تعادل مربوط به واکنش اتوپروتولیز حلال همواره برقرار است، برای غلظت های H<sub>2</sub>S<sup>+</sup> و S<sup>-</sup> و pH محلول خواهیم داشت:

$$[H_2S^+][S^-] = K_I, [H_2S^+] = [S^-] \Rightarrow [H_2S^+] = [S^-] = \sqrt{K_I}$$

$$\Rightarrow pH = -\log([H_2S^+]) = -\log(\sqrt{K_I}) = -\log((K_I)^{0.5}) = 0.5 \times -\log(K_I) \Rightarrow pH = \frac{1}{2}pK_I$$



در صورتیکه به محلول اسید اضافه کنیم، در اثر تفکیک اسید  $H_2S^+$  تولید خواهد شد و غلظت  $H_2S^+$  افزایش خواهد یافت. بعلاوه افزایش غلظت  $H_2S^+$  بنابر اصل لوشاتلیه  $S^-$  تولیدی در واکنش اتوپروتولیز حلال کاهش خواهد یافت. بنابراین در محلول حاوی اسید یا محلول اسیدی برای غلظت های  $H_2S^+$  و  $S^-$  و  $pH$  محلول خواهیم داشت:

$$[H_2S^+][S^-] = K_I, [H_2S^+] > [S^-] \Rightarrow [H_2S^+] > \sqrt{K_I} > [S^-]$$

$$[H_2S^+] > \sqrt{K_I} \Rightarrow -\log([H_2S^+]) < -\log(\sqrt{K_I}) \Rightarrow pH < \frac{1}{2} pK_I$$

در صورتیکه به محلول باز اضافه کنیم، در اثر تفکیک باز  $S^-$  تولید خواهد شد و غلظت  $S^-$  افزایش خواهد یافت. بعلاوه غلظت  $S^-$  بنابر اصل لوشاتلیه  $H_2S^+$  تولیدی در واکنش اتوپروتولیز حلال کاهش خواهد یافت. بنابراین در محلول حاوی باز یا محلول بازی برای غلظت های  $H_2S^+$  و  $S^-$  و  $pH$  محلول خواهیم داشت:

$$[H_2S^+][S^-] = K_I, [H_2S^+] < [S^-] \Rightarrow [H_2S^+] < \sqrt{K_I} < [S^-]$$

$$[H_2S^+] < \sqrt{K_I} \Rightarrow -\log([H_2S^+]) > -\log(\sqrt{K_I}) \Rightarrow pH > \frac{1}{2} pK_I$$

بنابراین برای یک محلول سه حالت زیر را می توان در نظر گرفت (مقایسه  $pS$  با  $\frac{1}{2} pK_I$  از روی مقایسه  $pH$  با  $\frac{1}{2} pK_I$  و رابطه  $pH + pS = pK_I$  می تواند بدست آید):

$$\text{حلال در حالت خنثی} \quad [H_2S^+] = [S^-] \Leftrightarrow [H_2S^+] = \sqrt{K_I} = [S^-] \Leftrightarrow pH = \frac{1}{2} pK_I = pS$$

$$\text{حلال در حالت اسیدی} \quad [H_2S^+] > [S^-] \Leftrightarrow [H_2S^+] > \sqrt{K_I} > [S^-] \Leftrightarrow pH < \frac{1}{2} pK_I < pS$$

$$\text{حلال در حالت بازی} \quad [H_2S^+] < [S^-] \Leftrightarrow [H_2S^+] < \sqrt{K_I} < [S^-] \Leftrightarrow pH > \frac{1}{2} pK_I > pS$$

بنابراین مقایسه  $pH$  محلول با  $\frac{1}{2} pK_I$  مشخص کننده اسیدی و بازی بودن محلول هست. دقت داشته باشید که حالت خنثی هم در حالت حلال خالص (مثلا آب خالص) یا حلال بدون اسید و باز (مثلا محلول  $KCl$ ) و هم در حالت حلال بهمراه اسید و باز کاملا خنثی کننده همدیگر (مثلا محلول  $NH_4^+ CH_3COO^-$ ) می تواند پیش آید.

با توجه به بحث یاد شده در مورد حلال آب در دمای  $25^\circ C$  سه حالت زیر را می توان در نظر گرفت:

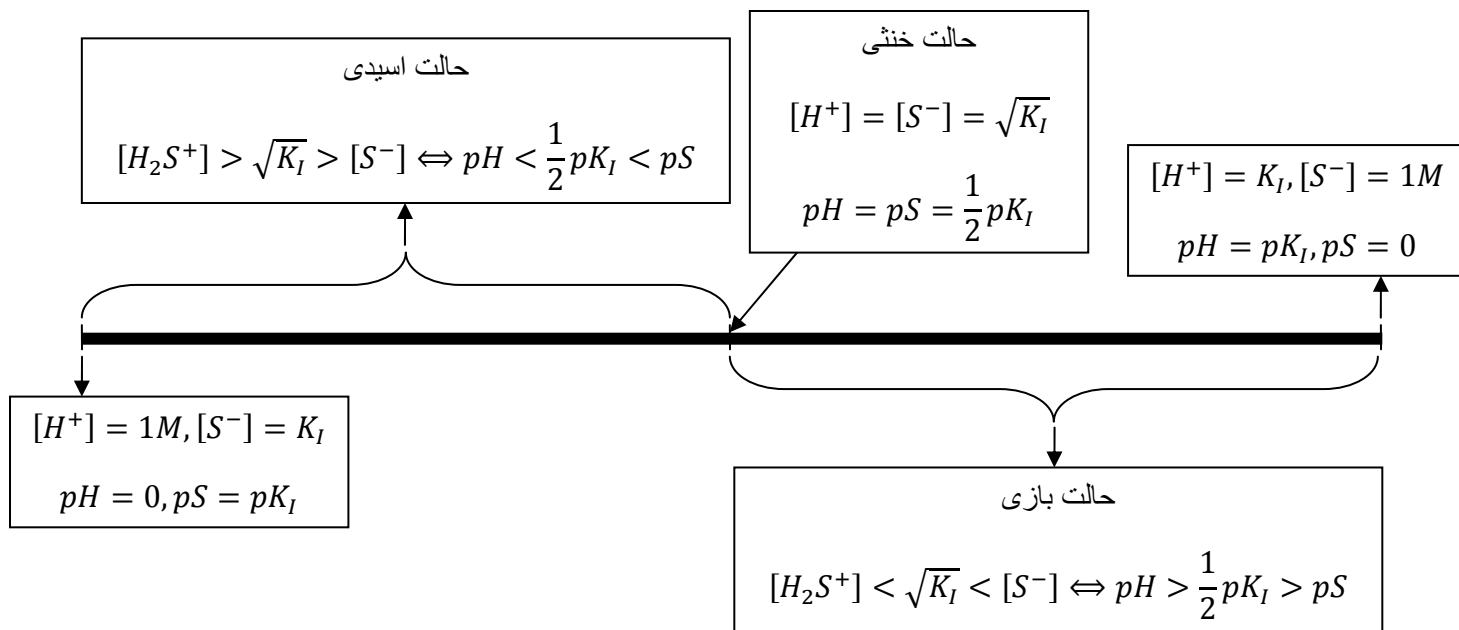
$$\text{حلال در حالت خنثی} \quad [H^+] = [OH^-] \Leftrightarrow [H^+] = \sqrt{K_w} = [OH^-] \Leftrightarrow pH = 7 = pOH$$

$$\text{حلال در حالت اسیدی} \quad [H^+] > [OH^-] \Leftrightarrow [H^+] > \sqrt{K_w} > [OH^-] \Leftrightarrow pH < 7 < pOH$$

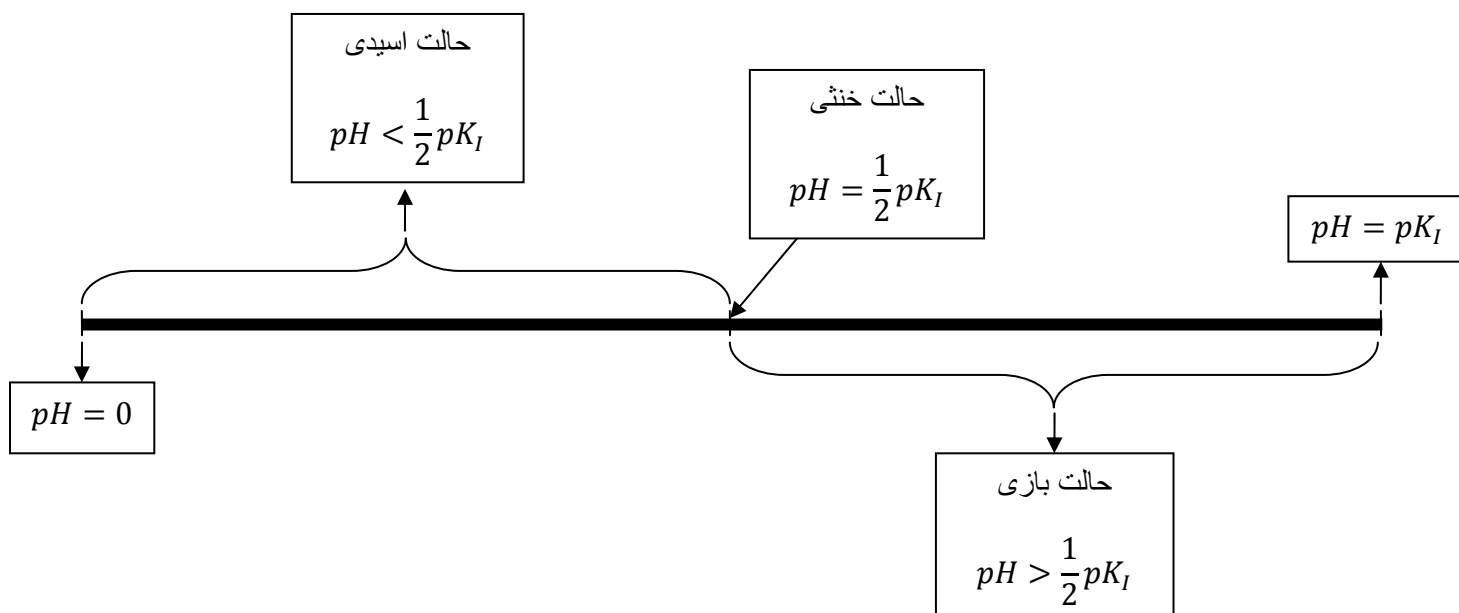
$$\text{حلال در حالت بازی} \quad [H^+] < [OH^-] \Leftrightarrow [H^+] < \sqrt{K_w} < [OH^-] \Leftrightarrow pH > 7 > pOH$$

مطالب یاد شده را می توان در مقیاس یا اسل  $pH$  حلال نیز نمایش داد. تنها بایستی در نظر داشت که در غلظت های پایین یونها، مطالب یاد شده صادقند و در غلظت های بالا برای یونها، بعلاوه غلیظ شدن محلول و کاهش فاصله یونها از همدیگر، اثرات جاذبه و دافعه یونها با هم حائز اهمیت می شود و بایستی نحوه مطالعه محلولها قدری تغییر یابد. به همین جهت در مقیاس یا اسل  $pH$  حلال نیز برای غلظت یونهای مثل  $H^+$  یا  $S^-$  معمولاً یک ماکزیمم بعنوان مرز در نظر گرفته می شود که در اینجا ماکزیمم غلظت در نظر گرفته شده برای گونه اسید یا باز قوی حلال یک مولار است. واضح است که برای حالتی که غلظت گونه

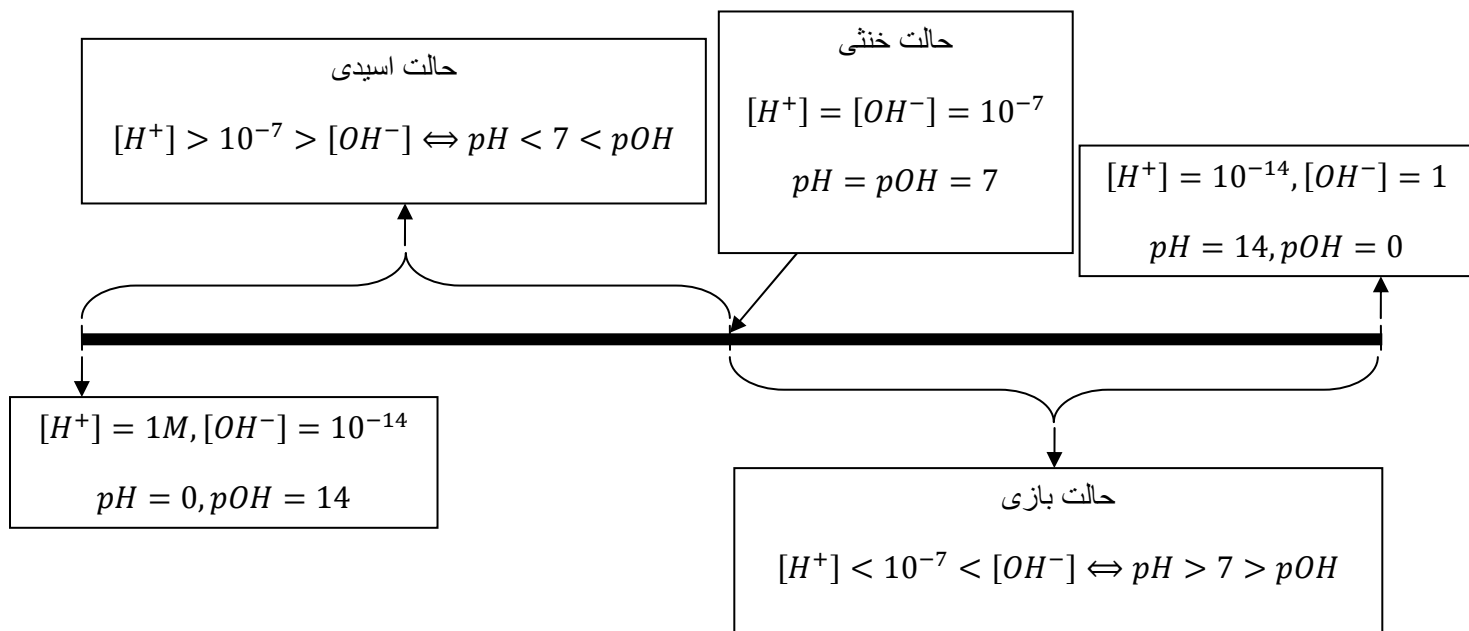
اسید قوی حلال مساوی یک مولار است،  $pH$  محلول برابر صفر و برای حالتی که غلظت گونه باز قوی حلال مساوی یک مولار است،  $pH$  محلول برابر  $pK_I$  خواهد بود، پس اشل  $pH$  حلال از صفر تا  $pK_I$  بدست خواهد آمد. برای هر حلال پروتونی در حالت کلی یک اشل  $pH$  به صورت نمایش بعدی می توان در نظر گرفت:



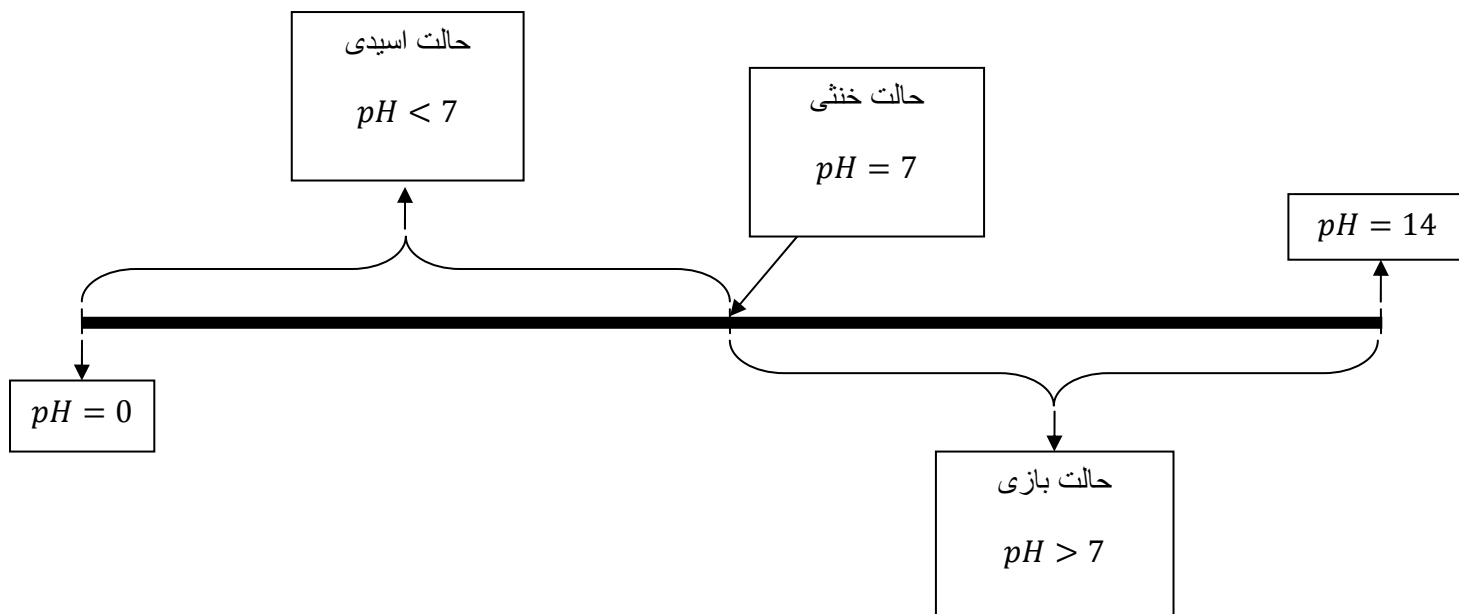
همچنین می توان نمایش خلاصه تر زیر را در حالت کلی در نظر گرفت:



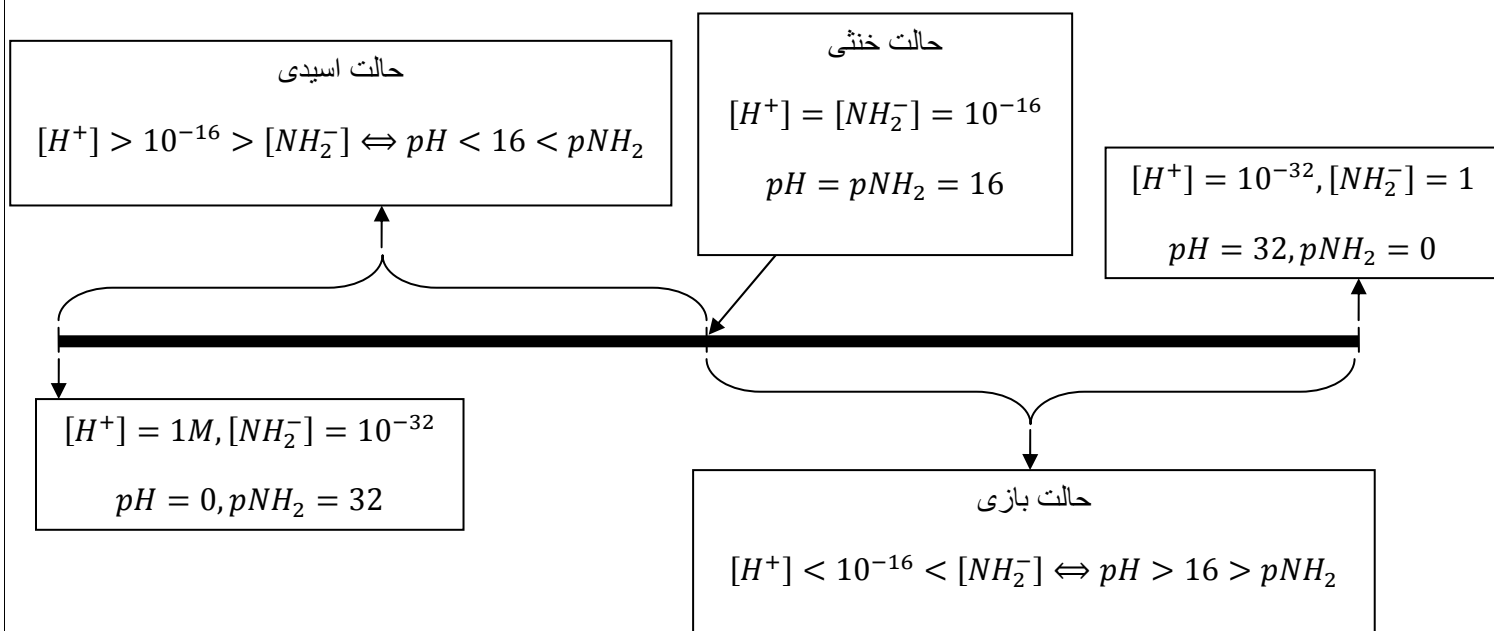
بعنوان مثال در مورد حلال آب در دمای 25 °C مقیاس pH حلال بصورت زیر می تواند نمایش داده شود:



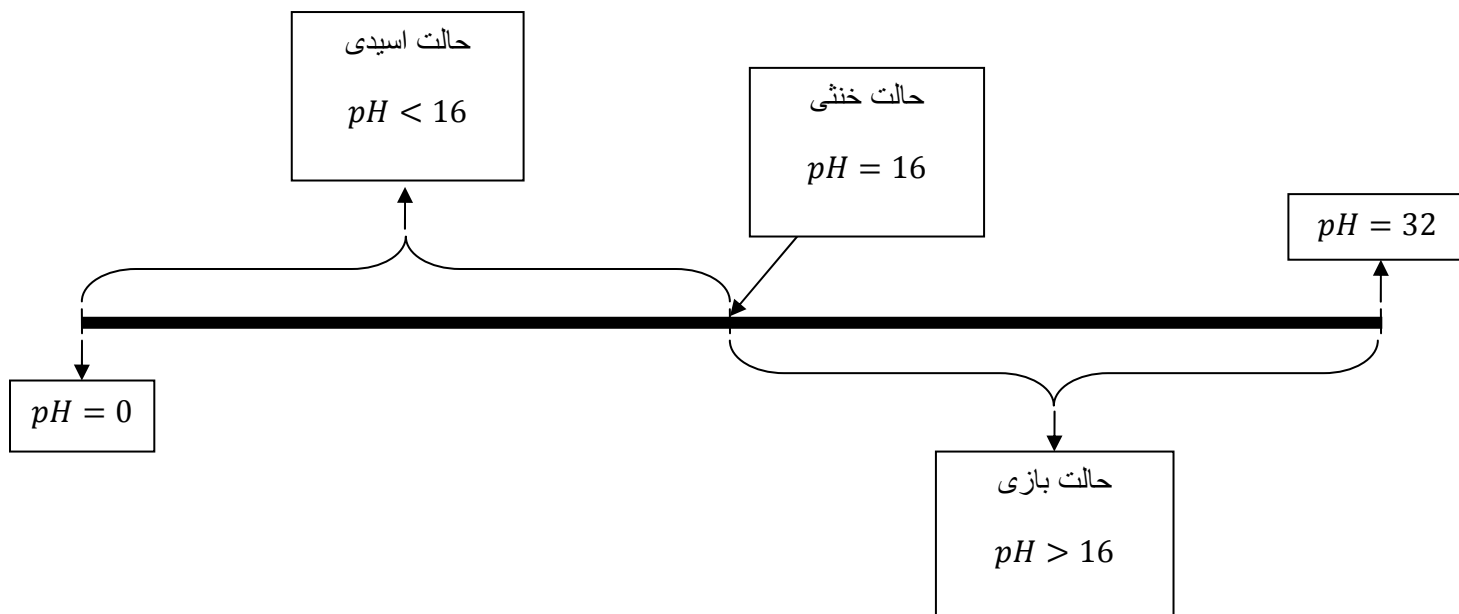
یا نمایش ساده تر زیر را می توان برای حلال آب در دمای 25 °C در نظر گرفت:



بعنوان مثال دیگر در مورد حلال آمونیاک ( $NH_3$ ) با  $K_I = 10^{-32}$  مقیاس  $pH$  حلال بصورت زیر می تواند نمایش داده شود:



یا نمایش ساده تر زیر را می توان برای حلال آمونیاک ( $NH_3$ ) با  $K_I = 10^{-32}$  در نظر گرفت:



## روشهای تعیین pH

تعیین pH محلولها معمولا حائز اهمیت است. برای تعیین pH محلولها می توان هم از روشهای تئوری و هم از روشهای عملی استفاده کرد. در روشهای عملی معمولا از یک pH متر یا شناساگرهای اسید- باز استفاده می شود. pH متر یک وسیله الکترونیکی برای اندازه گیری pH محلول هاست. pH متر معمولا شامل یک الکتروود شیشه ای است که به یک شریک الکترونیکی برای اندازه گیری و نمایش دیجیتالی pH محلول وصل است. بطور خلاصه با قرار دادن الکتروود شیشه ای pH متر درون محلول می توان pH محلول از روی نمایشگر دیجیتالی pH متر خواند. شکل بعدی چند نوع pH متر را نشان می دهد.



چند نوع pH متر، ابزارهایی برای تعیین pH محلولها

در ادامه روشهای تئوری برای تعیین pH محلولها و شناساگرهای اسید- باز را بررسی خواهیم کرد.

## محاسبه pH محلولها

در روشهای تئوری برای تعیین pH محلولها، در ابتدا کلیه واکنشهای کمی ممکن در نظر گرفته شده و محاسبات استوکیومتری مربوطه انجام می شود. سپس با دانستن نوع و غلظت اسیدها و بازهای موجود در محلول و ثابت تفکیک آنها واکنشهای مهم و تاثیر گذار در تعیین غلظت  $H^+$  در نظر گرفته شده و بر اساس آنها و روابط حاکم غلظت  $H^+$  و pH محلول محاسبه می شود. بحث کامل در اینمورد خارج از حوصله این بحث است و به مبحث تعادلات اسید- باز در شیمی تجزیه موقوف می شود. در ادامه چند مورد ساده را در نظر می گیریم. در اینمورد حلال آب در دمای  $25\text{ }^\circ\text{C}$  فرض شده است.

## محلول بدون اسید یا باز

در صورتیکه به یک محلول اسید یا باز اضافه نشده باشد،  $H^+$  و  $OH^-$  فقط از خودیونش آب بدست خواهند آمد. از آنجائیکه خودیونش آب بازای هر  $H^+$  یک  $OH^-$  می دهد، غلظت  $H^+$  و  $OH^-$  در این محلولها با هم برابر خواهند بود. با توجه به اینکه رابطه ثابت تعادل واکنش اتوپروتولیز حلال همواره برقرار است، برای محاسبه pH چنین محلولهایی خواهیم داشت:

$$[H^+][OH^-] = K_w, [H^+] = [OH^-] \Rightarrow [H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} \Rightarrow pH = pOH = \frac{1}{2} pK_w = 7$$

## محلول اسید قوی

برای محلولی که محتوی یک یا مخلوطی از چند اسید قوی است، غلظت  $H^+$  محلول معمولاً بر اساس تفکیک کامل و غلظت اسید(های) قوی موجود در محلول تعیین می شود. بعبارتی برای این محلولها معمولاً غلظت  $H^+$  محلول برابر غلظت اسید قوی یا مجموع غلظت های اسیدهای قوی حاضر در محلول با در نظر گرفتن ظرفیت آنهاست. در صورتیکه غلظت اسید قوی یا مجموع غلظت های اسیدهای قوی حاضر در محلول را با در نظر گرفتن ظرفیت آنها  $C$  در نظر بگیریم، معمولاً غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول اسید قوی را از روابط زیر بدست می آوریم:

$$[H^+] = C, pH = -\log(C)$$

مثال:  $pH$  محلولهای زیر را بدست آورید.

الف) محلول  $HCl$   $0.1 M$

ب) محلول  $HBr$   $0.001 M$

ج) محلول  $HCl$   $0.01 M$ ,  $HI$   $0.04 M$

حل:

الف)

$$[H^+] = C = 0.1, pH = -\log([H^+]) = -\log(C) = -\log(0.1) \Rightarrow pH = 1$$

ب)

$$[H^+] = C = 0.001, pH = -\log([H^+]) = -\log(C) = -\log(0.001) \Rightarrow pH = 3$$

ج)

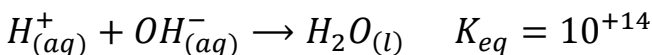
$$[H^+] = C = 0.01 + 0.04 = 0.05, pH = -\log([H^+]) = -\log(C) = -\log(0.05) \Rightarrow pH = 1.3$$

\*\*\*\*\*

مثال:  $100 ml$  محلول  $HBr$   $0.8 M$  را با  $25 ml$  محلول  $Ba(OH)_2$   $0.5 M$  مخلوط می کنیم.  $pH$  محلول حاصل از اختلاط را بدست آورید.

حل:

در اثر اختلاط (بدون در نظر گرفتن واکنش) غلظت  $HBr$  به  $0.64 M$  و غلظت  $Ba(OH)_2$  به  $0.1 M$  کاهش خواهد یافت. بین این دو واکنش کمی زیر را خواهیم داشت:



و بر اساس آن، محاسبات استوکیومتری نتیجه می دهد که محلول نهایی محتوی  $HBr$   $0.44 M$  و  $BaBr_2$   $0.1 M$  خواهد بود. بنابراین  $pH$  محلول نهایی می تواند بصورت زیر محاسبه شود:

$$pH = -\log(C) = -\log(0.44) \Rightarrow pH = 0.36$$

\*\*\*\*\*

## محلول باز قوی

برای محلولی که محتوی یک یا مخلوطی از چند باز قوی است، غلظت  $OH^-$  محلول معمولاً بر اساس تفکیک کامل و غلظت باز(های) قوی موجود در محلول تعیین می شود. عبارتی برای این محلولها معمولاً غلظت  $OH^-$  محلول برابر غلظت باز قوی یا مجموع غلظت های بازهای قوی حاضر در محلول با در نظر گرفتن ظرفیت آنهاست. در صورتیکه غلظت باز قوی یا مجموع غلظت های بازهای قوی حاضر در محلول را با در نظر گرفتن ظرفیت آنها  $C'$  در نظر بگیریم، معمولاً غلظت  $OH^-$  و  $pOH$  محلول باز قوی را از روابط زیر بدست می آوریم:

$$[OH^-] = C', pOH = -\log(C')$$

با در دست داشتن غلظت  $OH^-$  و  $pOH$  محلول می توانیم از روابط زیر برای تعیین غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول استفاده کنیم:

$$[H^+][OH^-] = K_W, pH + pOH = pK_W \Rightarrow [H^+] = \frac{K_W}{[OH^-]}, pH = pK_W - pOH$$

مثال:  $pH$  محلولهای زیر را بدست آورید.

الف) محلول  $NaOH 0.1M$

ب) محلول  $Ba(OH)_2 0.001M$

ج) محلول  $NaOH 0.01M, KOH 0.04M$

حل:

الف)

$$[OH^-] = C' = 0.1, pOH = -\log([OH^-]) = 1 \Rightarrow pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 13$$

ب)

$$[OH^-] = C' = 2 \times 10^{-3}, pOH = -\log([OH^-]) = 2.7 \Rightarrow pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 11.3$$

ج)

$$[OH^-] = C' = 0.01 + 0.04 = 0.05, pOH = -\log([OH^-]) = 1.3 \Rightarrow pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 12.7$$

\*\*\*\*\*

تمرین:  $100 ml$  محلول  $HBr 0.8 M$  را با  $500 ml$  محلول  $Ba(OH)_2 0.5 M$  مخلوط می کنیم.  $pH$  محلول حاصل از اختلاط را بدست آورید.

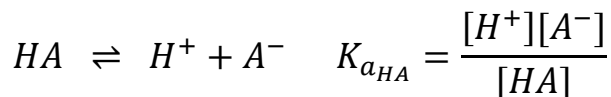
\*\*\*\*\*

تمرین: چند مول  $NaOH$  به پنج لیتر محلول  $HCl 0.2 M$  بایستی اضافه کنیم تا  $pH$  آن به 13 برسد؟

\*\*\*\*\*

## محلول اسید ضعیف

برای محلولی که محتوی یک اسید ضعیف است، غلظت  $H^+$  محلول معمولاً بر اساس واکنش تفکیک اسیدی اسید ضعیف که یک واکنش تعادلی با ثابت تعادل برابر  $K_a$  مربوط به اسید ضعیف است، تعیین می شود. در صورتیکه فرض کنیم محلول اسید ضعیف  $HA$  با غلظت برابر  $C$  مولار و  $K_a$  برابر  $K_{aHA}$  داریم، برای محاسبه غلظت  $H^+$  محلول می توانیم به صورت زیر عمل کنیم:



در شروع:  $C$       -      -

در پایان:  $C - x$        $x$        $x$

که  $x$  مقدار پیشرفت واکنش تفکیک اسیدی اسید ضعیف است. برای محاسبه  $x$  که همان غلظت  $H^+$  محلول است، غلظت های تعادلی یا همان غلظت های نهایی را بر حسب  $x$  در رابطه ثابت تعادل جایگذاری می کنیم تا یک معادله برای  $x$  بدست آید و از حل آن  $x$  و غلظت  $H^+$  محلول معلوم شود. خواهیم داشت:

$$K_{aHA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow K_{aHA} = \frac{x \times x}{C - x} = \frac{x^2}{C - x} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$$

از آنجائیکه معمولاً ثابت تعادل تفکیک اسیدی اسید ضعیف بسیار کوچک است، اغلب اوقات پیشرفت واکنش تفکیک اسیدی اسید ضعیف ناچیز است و از تغییر غلظت اسید ضعیف بخاطر واکنش تفکیک اسیدی می توان صرف نظر کرد. در اینصورت غلظت تعادلی اسید ضعیف همان غلظت اولیه اسید خواهد بود، بعبارتی تحت این شرایط میتوان  $C - x$  را همان  $C$  در نظر گرفت و برای محاسبه غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول نوشت:

$$K_{aHA} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} \Rightarrow K_{aHA} = \frac{[H^+]^2}{C} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_{aHA} C}$$

در صورتیکه از رابطه بالا منفی لگاریتم بگیریم و از خواص تابع لگاریتم استفاده کنیم، خواهیم داشت:

$$[H^+] = \sqrt{K_{aHA} C} \Rightarrow -\log([H^+]) = -\log\left(\sqrt{K_{aHA} C}\right) = -\log\left((K_{aHA} C)^{0.5}\right) \Rightarrow$$

$$-\log([H^+]) = 0.5 \times (-\log(K_{aHA} C)) = 0.5 \times (-\log(K_{aHA}) - \log(C)) \Rightarrow$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log(C)$$

بعدها در شیمی تجزیه خواهیم دید که شرط درست بودن صرف نظر کردن از تغییر غلظت اسید ضعیف بخاطر واکنش تفکیک اسیدی و برابر گرفتن  $C - x$  با  $C$  اینست که داشته باشیم:

$$\frac{C}{K_{aHA}} > 100$$

بنابراین برای محاسبه غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول اسید ضعیف معمولاً اگر شرط فوق برقرار باشد، از روابط  $[H^+] = \sqrt{K_{aHA} C}$  و

$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log(C)$  و اگر شرط فوق برقرار نباشد، از رابطه  $K_{aHA} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$  و حل معادله درجه دو استفاده می

کنیم.



مثال: غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول های زیر را بدست آورید.

الف) محلول اسید استیک ( $CH_3COOH$ ) که بطور خلاصه بصورت  $HOAc$  نمایش داده می شود) یک مولار ( $pK_{a_{HOAc}} = 4.8$ )

ب) محلول  $HCN$  0.1M ( $pK_{a_{HCN}} = 9.3$ )

ج) محلول  $HOAc$   $10^{-4}M$

حل:

الف) ابتدا شرط زیر را چک می کنیم:

$$\frac{C_{HOAc}}{K_{a_{HOAc}}} > 100 \Rightarrow \frac{1}{10^{-pK_{a_{HOAc}}}} > 100 \Rightarrow \frac{1}{10^{-4.8}} > 100 \Rightarrow 6.3 \times 10^4 > 100$$

چون شرط فوق برقرار است، برای محاسبه غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول داریم:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_{HOAc}} C} = \sqrt{10^{-pK_{a_{HOAc}}} C} = \sqrt{10^{-4.8} \times 1} \Rightarrow [H^+] = 0.004M$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log(C) \Rightarrow pH = \frac{1}{2} \times 4.8 - \frac{1}{2} \log(1) \Rightarrow pH = 2.4$$

ب) ابتدا شرط زیر را چک می کنیم:

$$\frac{C_{HCN}}{K_{a_{HCN}}} > 100 \Rightarrow \frac{1}{10^{-pK_{a_{HCN}}}} > 100 \Rightarrow \frac{1}{10^{-9.3}} > 100 \Rightarrow 2 \times 10^9 > 100$$

چون شرط فوق برقرار است، برای محاسبه غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول داریم:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_{HCN}} C} = \sqrt{10^{-pK_{a_{HCN}}} C} = \sqrt{10^{-9.3} \times 0.1} \Rightarrow [H^+] = 7.1 \times 10^{-6}M$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log(C) \Rightarrow pH = \frac{1}{2} \times 9.3 - \frac{1}{2} \log(0.1) \Rightarrow pH = 5.15$$

ج) ابتدا شرط زیر را چک می کنیم:

$$\frac{C_{HOAc}}{K_{a_{HOAc}}} > 100 \Rightarrow \frac{10^{-4}}{10^{-pK_{a_{HOAc}}}} > 100 \Rightarrow \frac{10^{-4}}{10^{-4.8}} > 100 \Rightarrow 6.3 > 100 \times$$

چون شرط فوق برقرار نیست، برای محاسبه غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول داریم:

$$K_{a_{HA}} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} \Rightarrow 10^{-4.8} = \frac{[H^+]^2}{10^{-4} - [H^+]} \Rightarrow [H^+] = 3.3 \times 10^{-5}M$$

$$pH = -\log([H^+]) = -\log(3.3 \times 10^{-5}) \Rightarrow pH = 4.5$$

\*\*\*\*\*

در مورد محلول اسید ضعیف خوب است با بحث درجه تفکیک اسید نیز آشنا باشیم. درجه تفکیک اسید که معمولاً آن را با  $\alpha$  نمایش می دهیم، برابر تعداد ذرات تفکیک شده اسید بخش بر تعداد کل ذرات اسید (چه تفکیک شده و چه تفکیک نشده) یا همان تعداد ذرات اولیه اسید است. با توجه به اینکه از یک طرف در یک محلول نسبت تعداد ذرات با نسبت غلظت ها برابر خواهد

بود و از طرف دیگر ذرات تفکیک شده اسید بصورت باز مزدوج اسید خواهند بود، برای اسید  $HA$  رابطه زیر را برای درجه تفکیک اسید می توان در نظر گرفت:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{[A^-]}{C_0}$$

که در آن  $[A^-]$ ,  $[HA]$  و  $C_0$  به ترتیب غلظت های تعادلی  $HA$ ,  $A^-$  و غلظت اولیه اسید هستند. به کمک رابطه بالا می توان روابط زیر را برای غلظت های تعادلی  $HA$  و  $A^-$  بر حسب  $\alpha$  بدست آورد:

$$[A^-] = C_0\alpha, \quad [HA] = C_0(1 - \alpha), \quad \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)}$$

لازم بذکر است که بجای درجه تفکیک می توان درصد تفکیک هم در نظر گرفت که درصد تفکیک صد برابر درجه تفکیک خواهد بود.

تمرین: در محلول  $0.3 M HA$  غلظت تعادلی  $A^-$  برابر  $3.2 \times 10^{-4}$  است. درجه تفکیک اسید  $HA$  در این محلول برابر چند است؟

\*\*\*\*\*

تمرین: در محلول  $HA$  که نسبت تعداد  $A^-$  ها به تعداد  $HA$  ها برابر  $0.36$  است، درجه تفکیک اسید برابر چند است؟

\*\*\*\*\*

در مورد اسیدهای قوی، درجه تفکیک برابر یک (یا درصد تفکیک برابر صد) خواهد بود. در مورد اسیدهای ضعیف، درجه تفکیک عددی در بازه صفر تا یک خواهد بود. برای محاسبه درجه تفکیک اسید  $HA$  در محلول آن، در صورتیکه غلظت  $H^+$  محلول را داشته باشیم، می توانیم بصورت زیر عمل کنیم:

$$K_{a_{HA}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_{a_{HA}}}{[H^+]} \Rightarrow \frac{C_0\alpha}{C_0(1 - \alpha)} = \frac{K_{a_{HA}}}{[H^+]} \Rightarrow \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} = \frac{K_{a_{HA}}}{[H^+]}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{K_{a_{HA}}}{K_{a_{HA}} + [H^+]}$$

تمرین:  $pH$  یک محلول  $HA$  ( $K_{a_{HA}} = 1.6 \times 10^{-4}$ ) برابر  $3.2$  است. چند درصد مولکولهای اسید در این محلول بصورت یونیده هستند؟

\*\*\*\*\*

برای محاسبه درجه تفکیک اسید، می توان روابطی برای  $\alpha$  مستقیماً بر حسب ثابت تفکیک اسید و غلظت اولیه اسید بدست آورد تا بدون نیاز به در دست داشتن غلظت  $H^+$ ,  $\alpha$  را مستقیماً از روی  $K_{a_{HA}}$  و  $C_0$  بدست آورد. برای محلول اسید ضعیف معمولاً می توان از  $H^+$  ناشی از خودیونش آب در مقابل  $H^+$  ناشی از تفکیک اسید چشم پوشید و  $H^+$  محلول را برابر  $H^+$  ناشی از تفکیک اسید در نظر گرفت که آنهم برابر غلظت باز مزدوج اسید خواهد بود. پس خواهیم داشت:

$$[H^+] = [A^-] = C_0\alpha, [HA] = C_0(1 - \alpha),$$

$$K_{aHA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow K_{aHA} = \frac{(C_0\alpha)(C_0\alpha)}{C_0(1 - \alpha)} \Rightarrow K_{aHA} = \frac{C_0\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

که رابطه آخر یک معادله درجه دو برای  $\alpha$  برحسب  $K_{aHA}$  و  $C_0$  است.

در صورتیکه از تغییر غلظت اسید بخاطر تفکیک بتوان صرف نظر کرد یا معادلا  $\frac{C_0}{K_{aHA}} > 100$  باشد،  $\alpha$  خیلی کمتر از یک خواهد بود و در مخرج کسر رابطه قبلی خواهیم توانست از  $\alpha$  درمقابل یک صرف نظر کنیم و بنویسیم:

$$K_{aHA} = \frac{C_0\alpha^2}{(1 - \alpha)} \approx \frac{C_0\alpha^2}{1} \Rightarrow K_{aHA} \approx C_0\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_{aHA}}{C_0}}$$

بنابراین برای محاسبه  $\alpha$  محلول اسید ضعیف معمولا اگر شرط  $\frac{C_0}{K_{aHA}} > 100$  برقرار باشد، از رابطه  $\alpha = \sqrt{\frac{K_{aHA}}{C_0}}$  و اگر شرط

فوق برقرار نباشد، از رابطه  $K_{aHA} = \frac{C_0\alpha^2}{(1 - \alpha)}$  و حل معادله درجه دو استفاده می کنیم.

تمرین: درجه تفکیک اسید را برای هر یک از محلولهای زیر بدست آورید.

الف)  $ClCH_2COOH$  1 M

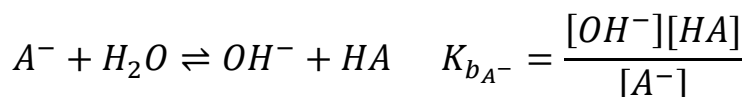
ب)  $ClCH_2COOH$  0.001 M

$$(K_{aClCH_2COOH} = 1.4 \times 10^{-3})$$

\*\*\*\*\*

### محلول باز ضعیف

برای محلولی که محتوی یک باز ضعیف است، غلظت  $OH^-$  محلول معمولا بر اساس واکنش تفکیک بازی باز ضعیف که یک واکنش تعادلی با ثابت تعادل برابر  $K_b$  مربوط به باز ضعیف است، تعیین می شود. در صورتیکه فرض کنیم محلول باز ضعیف  $A^-$  با غلظت برابر  $C'$  مولار و  $K_b$  برابر  $K_{bA^-}$  داریم، برای محاسبه غلظت  $OH^-$  محلول می توانیم به صورت زیر عمل کنیم:



در شروع:  $C'$                       -                      -

در پایان:  $C' - x$                        $x$                        $x$

که  $x$  مقدار پیشرفت واکنش تفکیک بازی باز ضعیف است. برای محاسبه  $x$  که همان غلظت  $OH^-$  محلول است، غلظت های تعادلی یا همان غلظت های نهایی را بر حسب  $x$  در رابطه ثابت تعادل جایگذاری می کنیم تا یک معادله برای  $x$  بدست آید و از حل آن  $x$  و غلظت  $OH^-$  محلول معلوم شود. خواهیم داشت:

$$K_{bA^-} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \Rightarrow K_{bA^-} = \frac{x \times x}{C' - x} = \frac{x^2}{C' - x} = \frac{[OH^-]^2}{C' - [OH^-]}$$

از آنجائیکه معمولا ثابت تعادل تفکیک بازی باز ضعیف بسیار کوچک است، اغلب اوقات پیشرفت واکنش تفکیک بازی باز ضعیف ناچیز است و از تغییر غلظت بازی باز ضعیف بخاطر واکنش تفکیک بازی می توان صرف نظر کرد. در اینصورت غلظت تعادلی بازی ضعیف همان غلظت اولیه بازی خواهد بود، عبارتی تحت این شرایط میتوان  $C' - x$  را همان  $C'$  در نظر گرفت و برای محاسبه غلظت  $OH^-$  و  $pOH$  محلول نوشت:

$$K_{bA^-} = \frac{[OH^-]^2}{C' - [OH^-]} \Rightarrow K_{bA^-} = \frac{[OH^-]^2}{C'} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_{bA^-} C'}$$

در صورتیکه از رابطه بالا منفی لگاریتم بگیریم و از خواص تابع لگاریتم استفاده کنیم، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \sqrt{K_{bA^-} C'} \Rightarrow -\log([OH^-]) = -\log\left(\sqrt{K_{bA^-} C'}\right) = -\log\left((K_{bA^-} C')^{0.5}\right) \Rightarrow \\ -\log([OH^-]) &= 0.5 \times (-\log(K_{bA^-} C')) = 0.5 \times (-\log(K_{bA^-}) - \log(C')) \Rightarrow \\ pOH &= \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log(C') \end{aligned}$$

بعدها در شیمی تجزیه خواهیم دید که شرط درست بودن صرف نظر کردن از تغییر غلظت اسید ضعیف بخاطر واکنش تفکیک اسیدی و برابر گرفتن  $x - C'$  با  $C'$  اینست که داشته باشیم:

$$\frac{C'}{K_{bA^-}} > 100$$

بنابراین برای محاسبه غلظت  $OH^-$  و  $pOH$  محلول بازی ضعیف معمولا اگر شرط فوق برقرار باشد از روابط

$$[OH^-] = \sqrt{K_{bA^-} C'} \quad \text{و} \quad pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log(C') \quad \text{و} \quad \text{اگر شرط فوق برقرار نباشد از رابطه} \quad K_{bA^-} = \frac{[OH^-]^2}{C' - [OH^-]}$$

حل معادله درجه دو استفاده می کنیم. بعد از محاسبه غلظت  $OH^-$  و  $pOH$  محلول، با استفاده از روابط  $[H^+][OH^-] = K_W$  و  $pH + pOH = pK_W$  می توان به سادگی غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول را بدست آورد.

در ضمن خوب است که به شباهت روابط و بحث ها برای محلول اسید قوی با محلول بازی قوی و برای محلول اسید ضعیف با محلول بازی ضعیف توجه داشته باشید.

مثال:  $pH$  محلول های زیر را بدست آورید.

(الف) محلول سدیم استات ( $NaOAc$  که  $OAc^-$  بیانگر یون استات است) یک مولار ( $pK_{aHOAc} = 4.8$ )

(ب) محلول  $Na^+CN^- 0.1M$  ( $pK_{aHCN} = 9.3$ )

(ج) محلول  $NH_3 10^{-4}M$  ( $pK_{bNH_3} = 4.8$ )

حل:

الف) تفکیک یونی کامل سدیم استات یونهای سدیم و استات تولید می نماید که از دخالت یونهای سدیم در تعیین  $pH$  محلول معمولاً صرف نظر می شود. یونهای استات نیز باز ضعیف ( از آنجا که با توجه به  $pK_a$  گزارش شده برای اسید مزدوج یعنی اسید استیک نتیجه می گیریم اسید مزدوج یک اسید ضعیف است، پس باز مزدوج هم ضعیف خواهد بود و واکنش تفکیک بازی آن غیر کامل و تعادلی با ثابت تعادل نسبتاً کوچک خواهد بود) هستند و بنابراین می توانیم از روابط گفته شده در این بخش برای محاسبه  $pH$  محلول استفاده کنیم. در روابط گفته شده به ثابت تفکیک بازی یون استات احتیاج داریم، اما مسئله ثابت تفکیک اسیدی اسید مزدوج را گزارش داده است. با استفاده از رابطه

$$pK_{aHOAc} + pK_{bOAc^-} = pK_w$$

$$pK_{bOAc^-} = pK_w - pK_{aHOAc} \Rightarrow pK_{bOAc^-} = 14 - 4.8 \Rightarrow pK_{bOAc^-} = 9.2$$

سپس شرط زیر را چک می کنیم:

$$\frac{C'}{K_{bOAc^-}} > 100 \Rightarrow \frac{1}{10^{-pK_{bOAc^-}}} > 100 \Rightarrow \frac{1}{10^{-9.2}} > 100 \Rightarrow 1.6 \times 10^9 > 100$$

چون شرط فوق برقرار است، برای محاسبه غلظت  $OH^-$  و  $pOH$  محلول داریم:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{bA^-} C'} = \sqrt{10^{-pK_{bOAc^-}} C'} = \sqrt{10^{-9.2} \times 1} \Rightarrow [OH^-] = 2.5 \times 10^{-5} M$$

$$pOH = -\log([OH^-]) \Rightarrow pOH = -\log(2.5 \times 10^{-5}) \Rightarrow pOH = 4.6$$

در نهایت برای محاسبه  $pH$  محلول به صورت زیر عمل می کنیم:

$$pH = pK_w - pOH \Rightarrow pH = 14 - 4.6 \Rightarrow pH = 9.4$$

ب) ابتدا شرط زیر را چک می کنیم:

$$\frac{C'}{K_{bCN^-}} > 100 \Rightarrow \frac{0.1}{10^{-pK_{bCN^-}}} > 100 \Rightarrow \frac{0.1}{10^{-4.7}} > 100 \Rightarrow 5 \times 10^3 > 100$$

چون شرط فوق برقرار است، برای محاسبه غلظت  $OH^-$  و  $pOH$  محلول داریم:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{bA^-} C'} = \sqrt{10^{-pK_{bCN^-}} C'} = \sqrt{10^{-4.7} \times 0.1} \Rightarrow [OH^-] = 1.4 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log([OH^-]) \Rightarrow pOH = -\log(1.4 \times 10^{-3}) \Rightarrow pOH = 2.85$$

در نهایت برای محاسبه  $pH$  محلول به صورت زیر عمل می کنیم:

$$pH = pK_w - pOH \Rightarrow pH = 14 - 2.85 \Rightarrow pH = 11.15$$

ج) ابتدا شرط زیر را چک می کنیم:

$$\frac{C'}{K_{bCN^-}} > 100 \Rightarrow \frac{10^{-4}}{10^{-pK_{bNH_3}}} > 100 \Rightarrow \frac{10^{-4}}{10^{-4.8}} > 100 \Rightarrow 6.3 > 100 \times$$

چون شرط فوق برقرار نیست، برای محاسبه غلظت  $OH^-$  و  $pOH$  محلول داریم:

$$K_{bNH_3} = \frac{[OH^-]^2}{C' - [OH^-]} \Rightarrow 10^{-4.8} = \frac{[OH^-]^2}{10^{-4} - [OH^-]} \Rightarrow [OH^-] = 3.3 \times 10^{-5} M$$

$$pOH = -\log([OH^-]) = -\log(3.3 \times 10^{-5}) \Rightarrow pOH = 4.5$$

در نهایت برای محاسبه  $pH$  محلول به صورت زیر عمل می کنیم:

$$pH = pK_w - pOH \Rightarrow pH = 14 - 4.5 \Rightarrow pH = 9.5$$

\*\*\*\*\*

در مورد محلول باز ضعیف خوب است با بحث درجه تفکیک باز نیز آشنا باشیم. درجه تفکیک باز که می توان آن را با  $\beta$  نمایش داد، برابر تعداد ذرات تفکیک شده باز بخش بر تعداد کل ذرات باز (چه تفکیک شده و چه تفکیک نشده) یا همان تعداد ذرات اولیه باز است. برای باز  $B^-$  رابطه زیر را برای درجه تفکیک باز می توان در نظر گرفت:

$$\beta = \frac{[HB]}{[HB] + [B^-]} = \frac{[HB]}{C_0}$$

که در آن  $[B^-]$ ,  $[HB]$  و  $C_0$  به ترتیب غلظت های تعادلی  $B^-$ ,  $HB$  و غلظت اولیه باز هستند.

درجه تفکیک باز برای بازها شبیه درجه تفکیک اسید برای اسیدها است و روابط مربوطه مشابه همدیگر هستند. هر رابطه ای برای درجه تفکیک اسید داریم، مشابهها همان رابطه را برای درجه تفکیک باز هم داریم، فقط بجای  $H^+$  و  $K_a$  در روابط درجه تفکیک اسید، در روابط درجه تفکیک باز باید  $OH^-$  و  $K_b$  در نظر بگیریم.

در مورد بازهای قوی، درجه تفکیک برابر یک (یا درصد تفکیک برابر صد) خواهد بود. در مورد بازهای ضعیف، درجه تفکیک عددی در بازه صفر تا یک خواهد بود. برای محاسبه درجه تفکیک باز  $B^-$  در محلول آن، در صورتیکه غلظت  $OH^-$  محلول را داشته باشیم، می توانیم از رابطه زیر استفاده کنیم:

$$\beta = \frac{K_{bB^-}}{K_{bB^-} + [OH^-]}$$

تمرین: رابطه  $\beta = \frac{K_{bB^-}}{K_{bB^-} + [OH^-]}$  را چگونه اثبات می کنید؟

\*\*\*\*\*

همچنین برای محاسبه  $\beta$  محلول باز ضعیف معمولاً اگر شرط  $\frac{C_0}{K_{bB^-}} > 100$  برقرار باشد، از رابطه  $\beta = \sqrt{\frac{K_{bB^-}}{C_0}}$  و اگر شرط

فوق برقرار نباشد، از رابطه  $K_{bB^-} = \frac{C_0\beta^2}{(1-\beta)}$  و حل معادله درجه دو استفاده می کنیم.

تمرین: درجه تفکیک باز را برای هر یک از محلولهای زیر بدست آورید.

الف)  $NH_3$  1 M

ب)  $NH_3$   $10^{-4}$  M

$$(K_{bNH_3} = 1.8 \times 10^{-5})$$

\*\*\*\*\*

## محلول اسید و باز ضعیف مزدوج با هم

منظور از محلولهایی که محتوی اسید و باز ضعیف مزدوج بطور همزمان هستند، اینست که اسید (باز) ضعیف از اول با غلظت قابل توجه (و نه ناچیز) در محلول حضور دارد و فقط بخاطر واکنش تفکیک بازی (اسیدی) باز (اسید) مزدوج تولید نمی شود. بعنوان مثال محلول محتوی اسید استیک یک مولار و سدیم استات نیم مولار اینچنین محلولی است. برای چنین محلولهایی بعلا معمولاً کوچک بودن ثابت تعادل و کم بودن پیشرفت واکنش تفکیک اسیدی و بازی اسید و باز ضعیف و ناچیز و قابل صرف نظر بودن اثر آنها بر روی غلظت اسید و باز مزدوج می توان غلظت تعادلی اسید و باز مزدوج را برابر غلظت اولیه آنها در نظر گرفت. در اینصورت برای محاسبه غلظت  $H^+$  محلول  $HA \underline{C} M, A^- \underline{C'} M$  که  $K_a$  اسید ضعیف  $HA$  برابر  $K_{aHA}$  است، می توان بصورت زیر عمل کرد:

$$K_{aHA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, [HA] = C, [A^-] = C' \Rightarrow K_{aHA} = \frac{[H^+] \times C'}{C} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_{aHA} \times C}{C'}$$

در صورتیکه از رابطه آخر منفی لگاریتم بگیریم، خواهیم داشت:

$$-\log([H^+]) = -\log\left(\frac{K_{aHA} \times C}{C'}\right) \Rightarrow -\log([H^+]) = -\log(K_{aHA}) - \log\left(\frac{C}{C'}\right) \Rightarrow$$

$$pH = pK_{aHA} + \log\left(\frac{C'}{C}\right)$$

رابطه آخر فرم اسیدی معادله هندرسون- هسل باخ نامیده می شود. فرم بازی معادله هندرسون- هسل باخ با استفاده از روابط  $pH + pOH = pK_w$  و  $pK_{aHA} + pK_{bA^-} = pK_w$  بصورت زیر بدست می آید:

$$pK_w - pOH = pK_w - pK_{bA^-} + \log\left(\frac{C'}{C}\right) \Rightarrow pOH = pK_{bA^-} - \log\left(\frac{C'}{C}\right) \Rightarrow$$

$$pOH = pK_{bA^-} + \log\left(\frac{C}{C'}\right)$$

مثال:  $pH$  محلول های زیر را بدست آورید.

(الف) محلول اسید استیک یک مولار و سدیم استات نیم مولار ( $pK_{aHOAc} = 4.8$ )

(ب) محلول  $NH_3 \ 0.1M, NH_4Cl \ 0.3M$  ( $pK_{aNH_4^+} = 9.2$ )

حل:

(الف)

$$pH = pK_{aHOAc} + \log\left(\frac{C'}{C}\right) \Rightarrow pH = 4.8 + \log\left(\frac{0.5}{1}\right) \Rightarrow pH = 4.5$$

(ب)

$$pH = pK_{aNH_4^+} + \log\left(\frac{C'}{C}\right) \Rightarrow pH = 9.2 + \log\left(\frac{0.1}{0.3}\right) \Rightarrow pH = 8.7$$

\*\*\*\*\*

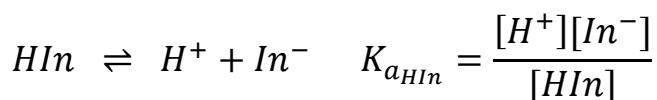
## بافر یا تامپون

طبیعی است که موقع اضافه کردن اسید یا باز به یک محلول،  $pH$  محلول تغییر کند. برخی از محلولها موقع اضافه کردن اسید یا باز تغییرات  $pH$  قابل توجهی نشان می دهند، در حالیکه برخی دیگر تغییرات  $pH$  ناچیزی نشان می دهند. به محلولهایی که موقع اضافه کردن اسید یا باز تغییرات  $pH$  ناچیزی دارند و  $pH$  آنها تقریباً ثابت می ماند، محلول های بافر یا تامپون می گویند. من جمله محلول های بافر یا تامپون که در ضمن بهترین و متداولترین هم هستند، محلولهایی هستند که محتوی اسید و باز ضعیف مزدوج بطور همزمان هستند. بطور خلاصه خصلت بافری این محلولها از آنجا ناشی می شود که با اضافه کردن اسید و یون  $H^+$  به محلول، باز ضعیف حاضر در محلول با  $H^+$  های اضافه شده واکنش می دهد و با اضافه کردن باز و یون  $OH^-$  به محلول، اسید ضعیف حاضر در محلول با  $OH^-$  های اضافه شده واکنش می دهد و بنابراین در هر صورت اجازه تغییر به غلظت  $H^+$  یا  $OH^-$  محلول و در نتیجه  $pH$  محلول داده نمی شود. البته لازم بذکر است که محلول اسید و باز ضعیف مزدوج با هم زمانی خصلت بافری از خود نشان می دهند که هر دوی آنها غلظت نسبتاً بالایی داشته باشند. بعنوان مثال محلول  $HF\ 0.8M, NaF\ 0.2M$  خصلت بافری خواهد داشت، در حالیکه محلول  $HF\ 10^{-5}M, NaF\ 10^{-4}M$  خصلت بافری نخواهد داشت.

## شناساگرهای اسید- باز

شناساگرهای اسید- باز موادی هستند که در  $pH$  های مختلف رنگهای متفاوتی دارند و با تغییر  $pH$  محلول رنگ آنها نیز تغییر می کند. شناساگرها به مقدار ناچیز به محلولها اضافه می شوند و بنابراین خود اثری روی  $pH$  محلول ندارند و صرفاً از  $pH$  محلول تاثیر می پذیرند و رنگ خود را با آن وفق می دهند. از این رو رنگ شناساگر در محلول  $pH$  یا بهتر بگوئیم محدوده ای را که  $pH$  محلول در آن قرار دارد، مشخص می کند. بعنوان مثال شناساگر لیتموس در محیط های اسیدی قرمز و در محیط های بازی آبی است، پس قرمز شدن لیتموس در یک محلول بیانگر اسیدی بودن آن محلول و آبی شدن لیتموس در یک محلول بیانگر بازی بودن آن محلول است. بعنوان مثال دیگر شناساگرهای متیل اورانژ و فنل فتالئین در محیط های اسیدی به ترتیب قرمز و بیرنگ و در محیط های بازی به ترتیب زرد و ارغوانی هستند.

شناساگرهای اسید- باز در حقیقت اسیدها و بازهای ضعیفی هستند که رنگ فرم اسیدی و بازی آنها با هم متفاوت است و محلول برنگ فرمی دیده می شود که در مقایسه غلظت بیشتری دارد. مثلاً شناساگر لیتموس اسید و باز مزدوج ضعیفی است که فرم اسیدی آن قرمز رنگ و فرم بازی آن آبی رنگ است. از این رو می توان شناساگر را با زوج  $HIn/In^-$  نشان داد که  $In$  مخفف کلمه *Indicator* به معنی شناساگر است و  $HIn$  بیانگر فرم اسیدی شناساگر و  $In^-$  بیانگر فرم بازی شناساگر است. برای شناساگر  $HIn/In^-$  یک واکنش تفکیک اسیدی به صورت زیر می توان در نظر گرفت:



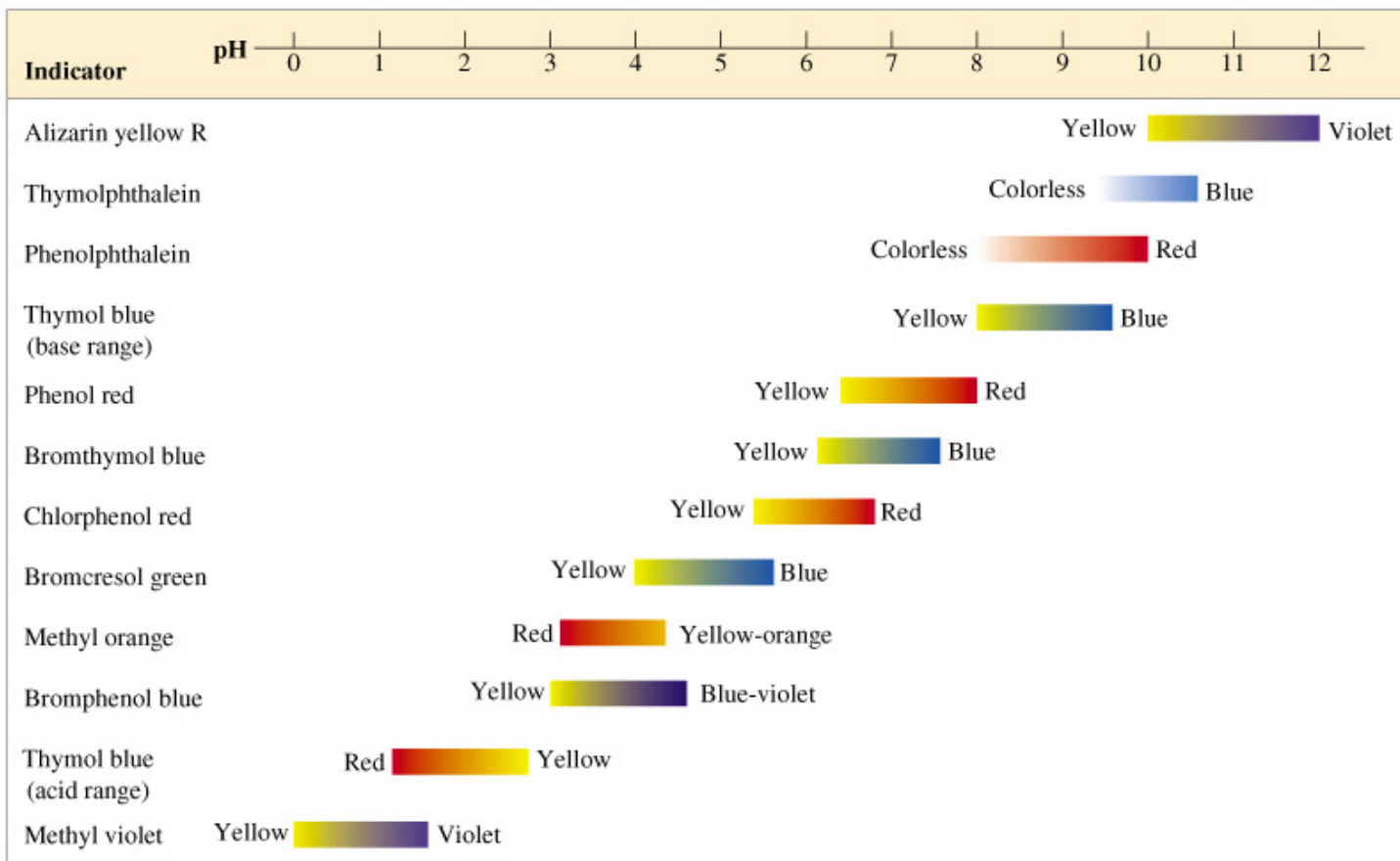
که ثابت تفکیک اسیدی برای شناساگر با  $K_{a_{HIn}}$  نشان داده شده است. رابطه ثابت تعادل واکنش تفکیک اسیدی شناساگر را به صورت زیر می توان بازنویسی کرد:



$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{a_{HIn}}}{[H^+]}$$

با توجه به رابطه بدست آمده نسبت فرم بازی شناساگر به فرم اسیدی آن تابعی از غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول یا بهتر بگوئیم برابر نسبت ثابت تفکیک اسیدی شناساگر ( $K_{a_{HIn}}$ ) به غلظت  $H^+$  محلول است. بنابراین در محیط های اسیدی که غلظت  $H^+$  زیاد است یا بهتر بگوئیم در محیط هایی که غلظت  $H^+$  محلول از ثابت تفکیک اسیدی شناساگر ( $K_{a_{HIn}}$ ) بسیار بیشتر است ( $[H^+] \gg K_{a_{HIn}}$ )، غلظت فرم اسیدی شناساگر بسیار بیشتر از غلظت فرم بازی آن خواهد بود ( $[HIn] \gg [In^-]$ ) و به تبع محلول برنگ فرم اسیدی دیده خواهد شد. بطور بالعکس در محیط های بازی که غلظت  $H^+$  کم است یا بهتر بگوئیم در محیط هایی که غلظت  $H^+$  محلول از ثابت تفکیک اسیدی شناساگر ( $K_{a_{HIn}}$ ) بسیار کمتر است ( $[H^+] \ll K_{a_{HIn}}$ )، غلظت فرم بازی شناساگر بسیار بیشتر از غلظت فرم اسیدی آن خواهد بود ( $[HIn] \ll [In^-]$ ) و به تبع محلول برنگ فرم بازی دیده خواهد شد. در محیط هایی که غلظت  $H^+$  محلول و ثابت تفکیک اسیدی شناساگر ( $K_{a_{HIn}}$ ) در حدود هم هستند، غلظت فرم اسیدی شناساگر و غلظت فرم بازی آن نیز در حدود هم خواهند بود و محلول برنگ مخلوط رنگ فرم اسیدی و فرم بازی دیده خواهد شد و به اصطلاح در ناحیه تغییر رنگ قرار خواهد داشت.

با توجه به بحث بالا در محلولها با  $[H^+] \gg K_{a_{HIn}}$  معادل با  $pH \ll pK_{a_{HIn}}$  محلول برنگ فرم اسیدی شناساگر، در محلولها با  $[H^+] \ll K_{a_{HIn}}$  معادل با  $pH \gg pK_{a_{HIn}}$  محلول برنگ فرم بازی شناساگر و در محلولها با  $[H^+] \approx K_{a_{HIn}}$  در حدود  $pH \approx pK_{a_{HIn}}$  محلول برنگ مخلوط رنگ فرم اسیدی و فرم بازی دیده خواهد شد. بعبارتی دیگر مشاهده رنگ فرم اسیدی شناساگر در محلول بیانگر  $pH \ll pK_{a_{HIn}}$ ، مشاهده رنگ فرم بازی شناساگر در محلول بیانگر  $pH \gg pK_{a_{HIn}}$  و مشاهده مخلوط رنگ فرم اسیدی و فرم بازی بیانگر  $pH \approx pK_{a_{HIn}}$  است. بعنوان مثال  $pK_{a_{HIn}}$  شناساگر لیتموس برابر 6.5 است و این شناساگر در  $pH < 5$  برنگ فرم اسیدی یعنی قرمز، در  $pH > 8$  برنگ فرم بازی یعنی آبی و در  $5 < pH < 8$  بصورت مخلوطی از این دو رنگ دیده می شود. معادلا قرمز شدن محلول محتوی شناساگر لیتموس بیانگر  $pH < 5$  و آبی شدن آن بیانگر  $pH > 8$  خواهد بود. بعنوان مثال دیگر  $pK_{a_{HIn}}$  شناساگر متیل اورانژ برابر 3.7 است و این شناساگر در  $pH < 3.1$  برنگ فرم اسیدی یعنی قرمز، در  $pH > 4.4$  برنگ فرم بازی یعنی زرد-نارنجی و در  $3.1 < pH < 4.4$  بصورت مخلوطی از این دو رنگ دیده می شود. شکل بعدی رنگ های فرمهای اسیدی و بازی و ناحیه تغییر رنگ چند شناساگر را نمایش می دهد.



رنگ های فرمهای اسیدی و بازی و ناحیه تغییر رنگ چند شناساگر

پس همانطور که قبلا هم گفتیم، رنگ شناساگر در محلول محدوده ای را که  $pH$  محلول در آن قرار دارد، مشخص می کند. با ترکیب اینچنین اطلاعات حاصل از چند شناساگر می توان مقدار  $pH$  محلول را بطور تقریبی بدست آورد. مثال بعدی را در نظر بگیرید.

مثال: در یک محلول شناساگر قرمز فتل برنگ زرد و شناساگر سبز برمو کرزول برنگ آبی در می آید. چه محدوده ای برای  $pH$  محلول می توان در نظر گرفت؟  
حل:

با توجه به شکل قبلی و ناحیه های تغییر رنگ شناساگرهای یادشده محدوده  $pH$  محلول حدودا 5.5 تا 6.5 خواهد بود. با توجه به نسبتا کوچک بودن محدوده یاد شده می توان ادعا نمود  $pH$  محلول حدودا 6 است.

\*\*\*\*\*

همچنین می توان از شناساگر جهانی (*Universal Indicator*) که مخلوطی از چند شناساگر است و یک تغییر رنگ پیوسته در محدوده  $pH$  حدودا 1 تا 14 می دهد، استفاده نمود. یک شناساگر اسید- باز جهانی معمولا در  $pH$  های خیلی اسیدی ( $3 <$ ) قرمز، در  $pH$  های اسیدی (3-6) نارنجی یا زرد، در  $pH$  های خنثی (7) سبز، در  $pH$  های بازی (8-11) آبی و در  $pH$  های خیلی بازی ( $11 >$ ) بنفش یا ارغوانی است. بهر حال تعیین مقدار دقیق  $pH$  محلول نیازمند روشهای دیگری خواهد بود.



### رنگهای مختلف یک شناساگر جهانی در $pH$ های مختلف

لازم بذکر است که شناساگرهای اسید- باز در طبیعت بوفور یافت می شوند. بسیاری از گیاهان محتوی موادی هستند که می توانند بعنوان شناساگر اسید- باز عمل کنند. بعنوان مثال گیاهانی مثل کلم قرمز، گل شمعدانی، گل رز، زغال اخته، ریواس و ... محتوی دسته ای از مواد به نام آنتوسیانین هستند که معمولا در  $pH$  های اسیدی قرمز یا صورتی و در  $pH$  های بازی آبی، زرد یا سبز هستند. شناساگرهای اسید- باز موجود در این گیاهان را می توان معمولا به کمک حلال آب ( مثلا با قرار دادن در آب جوش) استخراج کرد. شکل بعدی عکس العمل آنتوسیانین موجود در کلم قرمز را به تغییر  $pH$  نشان می دهد.



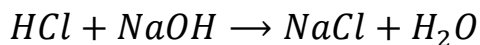
رنگهای مختلف آنتوسیانین موجود در کلم قرمز در  $pH$  های مختلف ( در  $pH=2$  قرمز، در  $pH=4$  ارغوانی، در  $pH=6$  بنفش، در  $pH=8$  آبی، در  $pH=10$  سبز- آبی و در  $pH=12$  زرد- سبز)

### تیتراسیون اسید- باز

تیتراسیون اسید- باز تعیین مقدار یا غلظت مجهول یک اسید یا باز با خنثی سازی دقیق و کامل آن توسط یک باز یا اسید با غلظت معلوم است. در این روش حجم مشخصی از اسید یا باز با غلظت مجهول برداشته می شود و سپس سعی می شود حجمی از باز یا اسید با غلظت معلوم بدان اضافه شود که منجر به خنثی سازی دقیق و کامل آن با توجه به واکنش اسید- باز یا خنثی شدن موجود بین آنها شود. عبارتی بایستی مقادیر استوکیومتری از اسید و باز بهم اضافه شده باشند. با تعیین حجم لازم از باز یا اسید با غلظت معلوم برای خنثی شدن کامل می توان مقدار یا غلظت مجهول اسید یا باز تحت آزمایش را بدست آورد.

مثال:  $50\text{ml}$  میلی لیتر از یک نمونه محلول محتوی اسید هیدروکلریک با  $23.4\text{ml}$  میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید  $0.1$  مولار بطور کامل خنثی می شود. غلظت اسید هیدروکلریک در نمونه اولیه چقدر است؟  
حل:

واکنش اسید- باز یا خنثی شدن بین دو محلول بصورت زیر است:



برای زمانیکه مقادیر استوکیومتری از دو محلول بهم اضافه شدند، می توانیم بنویسیم:

$$C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} \Rightarrow C_{\text{HCl}} \times 50 = 0.1 \times 23.4 \Rightarrow C_{\text{HCl}} = 0.047\text{M}$$

\*\*\*\*\*

### pH در طبیعت

بسیاری از سیستمهای طبیعی pH کمابیش تقریباً ثابت و مشخصی دارند. بعنوان مثال جدول بعدی pH بخشهای مختلفی از بدن یک انسان را نشان می دهد.

pH	بخش
1	اسید معده
4.5	لیزوزوم
5.5	پوست
6	ادرار
6.8	آب خالص در $37^\circ\text{C}$
7.2	سیتوزول
7.5	مایع نخاعی
7.34-7.45	خون
7.5	ماتریکس میتوکندری
8.1	پانکراس

بعنوان مثال دیگر جدول بعدی pH برخی از اقلام غذایی را نشان می دهد.

نام	pH
لیمو ترش	1.8-2.0
سرکه	2.4-3.4
پرتقال	3-4
سیب	3.3-3.9
گوجه فرنگی	4.3-4.9
موز	4.5-5.2
نان	5-6.2
هویج	5.9-6.3
شیر	6.4-6.8
تخم مرغ	7.6-8.0



بسیاری از سیستمهای طبیعی به مقدار  $pH$  عکس العمل نشان می دهند. یک مثال شناساگرهای اسید- باز موجود در گیاهان است که قبلا بحث شد. بعنوان مثال دیگر می توان گل ادریس (*Hydrangea Flowers*) را در نظر گرفت که گلهای آن موقع رویش در خاک اسیدی آبی و موقع رویش در خاک بازی صورتی یا ارغوانی هستند. همچنین بسیاری از فرایندهای طبیعی برای رخ دادن نیازمند  $pH$  یا محدوده  $pH$  مشخصی هستند. بعنوان مثال پوسته صدف ها در آبهای نسبتا اسیدی تشکیل نمی شود یا رشد نمی کند. بعنوان مثال دیگر عملکرد هموگلوبین در انتقال اکسیژن تحت تاثیر  $pH$  محلول قرار می گیرد.

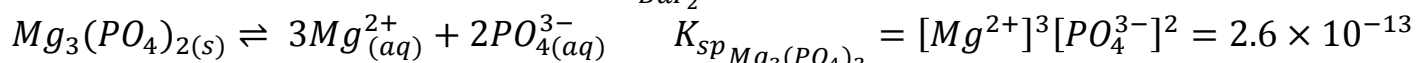
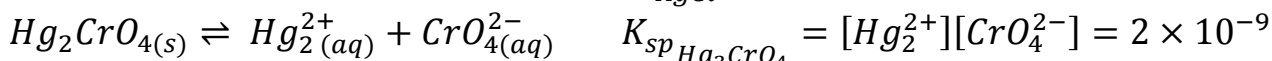
## رسوب ها

تعادل انحلال تعادل شیمیائی بین حل شونده در محلول با حل شونده در حالت جدای از حلال و محلول مد نظر است. در صورت برقراری تعادل انحلال محلول سیرشده یا اشباع است. غلظت حل شونده در محلول سیرشده یا اشباع انحلال پذیری (*Solubility*) نامیده می شود که با واحدهای مختلفی مثل مولاریته، گرم بر لیتر و ... می تواند بیان شود. بعنوان مثال انحلال پذیری مولی (*Molar Solubility*) به صورت مقدار حل شونده بر حسب مول در هر لیتر محلول تعریف می شود. جنس حل شونده، جنس حلال، جنس دیگر گونه های حاضر در محلول، دما و فشار (در مورد گازها) من جمله عواملی هستند که مقدار انحلال پذیری را تحت تاثیر قرار می دهند. در صورتیکه غلظت حل شونده در محلول کمتر از انحلال پذیری باشد، محلول سیرنشده و در صورتیکه بیشتر باشد، محلول فوق اشباع یا فراسیرشده است. محلول سیرنشده در صورت تماس با حل شونده آن را در خود حل خواهد کرد تا به حالت سیرشده برسد. بالعکس محلول فوق اشباع ناپایدار بوده و میل خواهد داشت که با خارج کردن حل شونده از خود و کاهش غلظت حل شونده به حالت سیرشده برسد.

رسوب ها ترکیباتی هستند که انحلال پذیری آنها در حلال ناچیز است. چنین ترکیباتی به صورت های مختلف مثل حل شدن مولکولی ( گونه وارد شده به محلول بصورت یک ترکیب خنثی مثلا زوج یون است)، حل شدن یونی ( گونه های وارد شده به محلول یونهای سازنده ترکیب هستند)، حل شدن همراه با واکنش و تشکیل ترکیبات جدید مثل کمپلکسها و ... ممکن است ناچیز یا قابل توجه حل شوند. از آنجائیکه برای نمکها انحلال معمولا همراه با تفکیک یونی به یونهای سازنده است، برای رسوب های متشکل از یونها واکنش انحلال را می توان معمولاً به صورت زیر در نظر گرفت :



ثابت تعادل مربوط به حل شدن رسوب به صورت یونی، ثابت حاصلضرب انحلال پذیری نامیده می شود و با  $K_{sp}$  نمایش داده می شود که معمولاً از یک بسیار کوچکتر است. به عنوان مثال داریم :



بنابراین واکنش حل شدن رسوب ها معمولاً غیر کمی است و غلظت یونهای حاصل از حل شدن رسوب معمولاً ناچیز است.

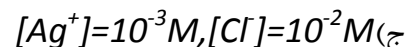
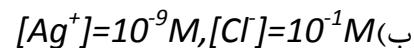
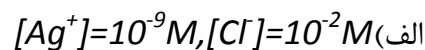
در مورد مقایسه خارج قسمت واکنش حل شدن یونی رسوب ( یعنی  $Q = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$  که غلظت های یونها لزوماً غلظت های تعادلی نیستند) با ثابت تعادل واکنش مربوطه ( یعنی  $K_{sp}$  ) سه حالت  $Q > K_{sp}$ ،  $Q = K_{sp}$ ،  $Q < K_{sp}$  پیش خواهد آمد.

در صورتیکه  $Q < K_{sp}$  باشد، در صورت حضور رسوب در تماس با محلول رسوب در محلول حل خواهد شد و منجر به افزایش غلظت یونها و مقدار  $Q$  خواهد شد تا زمانیکه  $Q = K_{sp}$  شود و سیستم در حال تعادل محسوب شود. در صورت عدم حضور رسوب محلول بدون تشکیل رسوب به همان شکل باقی خواهد ماند.

در صورتیکه  $Q > K_{sp}$  باشد، یونهای تشکیل دهنده رسوب در محلول با هم واکنش داده و به رسوب تبدیل خواهند شد. این مطلب منجر به کاهش غلظت یونها و مقدار  $Q$  خواهد شد تا زمانیکه  $Q = K_{sp}$  شود و سیستم در حال تعادل محسوب شود.

در صورتیکه  $Q=K_{sp}$  باشد، در صورت حضور رسوب محلول در حالت تعادل محسوب می شود و تغییری در مقدار رسوب یا غلظت های یونهای تشکیل دهنده رسوب در محلول رخ نخواهد داد. در صورت عدم حضور رسوب معمولاً محلول در آستانه تشکیل رسوب در نظر گرفته می شود.

مثال: محلولهای محتوی یونهای نقره و کلرید با هم مخلوط می شوند بطوریکه در محلول نهایی غلظت یونهای نقره و کلرید قبل از انجام واکنش احتمالی به صورتی است که در موارد زیر ذکر شده است. تعیین کنید که در هر مورد رسوب نقره کلرید تشکیل خواهد شد یا نه؟



اطلاعات:  $K_{spAgCl} = 10^{-10}$

حل:

با توجه به مطالب یاد شده در مورد (الف) رسوب تشکیل نخواهد شد، در مورد (ب) رسوب در آستانه تشکیل خواهد بود و در مورد (ج) رسوب تشکیل خواهد شد.

\*\*\*\*\*

مثال: حداقل غلظت مورد نیاز یونهای فسفات در محلول محتوی یونهای منیزیم با غلظت برابر  $0.1 M$  برای شروع به تشکیل رسوب منیزیم فسفات ( $K_{sp} = 2.6 \times 10^{-13}$ ) چقدر است؟

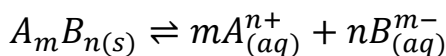
حل:

برای آنکه رسوب منیزیم فسفات شروع به تشکیل کند، بایستی  $Q > K_{sp}$  باشد. پس:

$$[Mg^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 > K_{sp} \Rightarrow [PO_4^{3-}] > \sqrt{\frac{2.6 \times 10^{-13}}{(0.1)^3}} \Rightarrow [PO_4^{3-}] > 1.61 \times 10^{-5} M$$

\*\*\*\*\*

در صورتی که یون های حاصل از رسوب در محلول فقط از رسوب تولید شده باشند و در واکنشهای جانبی شرکت نکنند، رابطه  $S$  (انحلال پذیری مولی) و  $K_{sp}$  را می توان به صورت زیر بدست آورد:



S

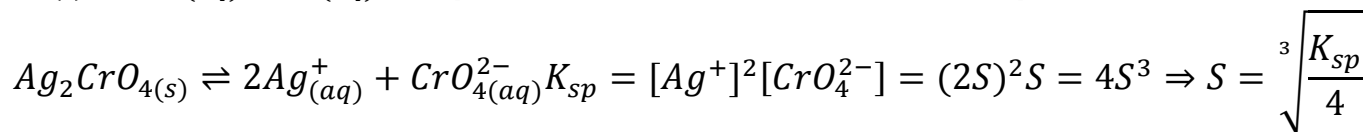
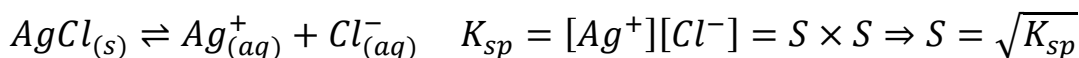
— —

mS nS

$$K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{m+n} \Rightarrow S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}}$$

به عنوان مثال داریم:





انحلال پذیری رسوب های مشابه (  $m, n$  یکسان ) با توجه به رابطه ی بدست آمده با افزایش مقدار  $K_{sp}$  افزایش می یابد. مثلاً داریم :

رسوب	$K_{sp}$	$S$
$AgCl$	$1.8 \times 10^{-10}$	$1.34 \times 10^{-5}$
$AgBr$	$5 \times 10^{-13}$	$7.07 \times 10^{-7}$
$AgI$	$8.5 \times 10^{-17}$	$9.2 \times 10^{-9}$

برای رسوب های غیر مشابه (  $m, n$  متفاوت ) مقدار  $K_{sp}$  در کنار مقدار  $m, n$  حلالیت رسوب را تعیین می کند. با توجه به اینکه  $K_{sp}$  از یک بسیار کوچکتر است، با افزایش  $m, n$  حاصل فرجه (  $n+m$  ) ام آن افزایش می یابد و ممکن است کوچکتر بودن  $K_{sp}$  جبران شود. مثلاً داریم :

رسوب	$K_{sp}$	$S$
$AgCl$	$1.8 \times 10^{-10}$	$1.34 \times 10^{-5}$
$Ag_2CrO_4$	$1.9 \times 10^{-12}$	$7.8 \times 10^{-5}$

با وجود اینکه  $K_{sp}$  برای  $AgCl$  بزرگتر است. اما  $S$  برای  $Ag_2CrO_4$  بیشتر است.

انحلال پذیری رسوبها تحت تاثیر عوامل و اثرات مختلفی مثل اثر یون مشترک، اثر  $pH$  محلول و ... می تواند قرار گیرد که در ادامه به توضیح بعضی از این اثرات می پردازیم.

در صورتیکه یکی از یونهای رسوب در محلول بجز از رسوب از منبع دیگری ( مثل یک نمک محلول یا یک رسوب دیگر ) نیز ناشی شده باشد، بنابر اصل لوشاتلیه بعثت افزایش غلظت محصولات در واکنش انحلال رسوب، تعادل انحلال به سمت رسوب جا به جا خواهد شد، رسوب کمتری حل خواهد شد و انحلال پذیری کاهش خواهد یافت که از آن بعنوان اثر یون مشترک یاد می شود.

بعنوان مثال بعثت اثر یون مشترک رسوب نقره کلرید ( $AgCl$ ) در محلول  $NaCl 0.1M$  کمتر از آب خالص حل می شود. برای محاسبه انحلالپذیری رسوب با در نظر گرفتن اثر یون مشترک ناشی از یک نمک محلول معمولاً می توان از تغییر غلظت یون مشترک بر اثر حل شدن رسوب با توجه به ناچیز بودن آن صرف نظر کرد و غلظت یون مشترک را همان غلظت یون مشترک ناشی از نمک محلول در نظر گرفت. سپس با جایگذاری غلظت یون مشترک در رابطه حاصلضرب انحلال پذیری می توان غلظت یون دیگر رسوب را بدست آورد و بر اساس اینکه یون دیگر فقط از حل شدن رسوب ناشی شده است، انحلال پذیری رسوب را میتوان تعیین کرد. در صورتیکه از تغییر غلظت یون مشترک بر اثر حل شدن رسوب نتوان صرف نظر کرد یا حتی برعکس از غلظت یون مشترک ناشی از نمک محلول بتوان صرف نظر کرد، غلظت یون مشترک را به صورت مجموع غلظت ناشی از نمک محلول ( که ممکن است صرف نظر شود ) و غلظت ناشی از رسوب می نویسیم که دومی بر حسب انحلال پذیری رسوب بصورت



پارامتری نوشته خواهد شد و سپس مشابه قبل عمل می کنیم. برای آنکه تعیین کنیم از تغییر غلظت یون مشترک بر اثر حل شدن رسوب می توان صرف نظر کرد یا نه، میتوان بر اساس بزرگی و کوچکی غلظت یون مشترک ناشی از نمک محلول و ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب اظهار نظر کرد. در صورت بزرگ بودن غلظت یون مشترک و کوچک بودن ثابت حاصلضرب انحلال پذیری رسوب احتمالاً صرف نظر کردن مشکلی ایجاد نخواهد کرد. مثلاً اگر غلظت یون مشترک ناشی از نمک محلول از

غلظت یون مشترک ناشی از رسوب در حالت عادی ( که از  $S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}}$  می تواند بدست آید) بسیار بزرگتر باشد، با توجه

به کاهش انحلالپذیری رسوب در حضور یون مشترک صرف نظر کردن قطعاً درست خواهد بود. همچنین می توان در ابتدا صرف نظر کردن را انجام داد و انحلالپذیری رسوب را تعیین کرد و سپس بررسی نمود که صرف نظر کردن درست بوده است یا نه. در صورت درست بودن انحلالپذیری رسوب همان انحلالپذیری بدست آمده است، در غیراینصورت بایستی انحلالپذیری رسوب را مجدداً با در نظر گرفتن یون مشترک ناشی از هر دو حساب کرد.

مثال: انحلال پذیری رسوب نقره کلرید و غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید را در هر یک از محلولهای زیر تعیین کنید. ( $K_{sp}=10^{-10}$ )

الف) آب خالص (ب) محلول  $NaCl\ 0.1M$  (ج) محلول  $CaCl_2\ 0.1M$

د) محلول  $NaCl\ 10^{-5}M$  (ه) محلول  $NaCl\ 10^{-7}M$

حل:

الف) اثر یون مشترک نداریم و انحلالپذیری رسوب  $AgCl$  را بصورت عادی حساب می کنیم:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp_{AgCl}} \Rightarrow S \times S = 10^{-10} \Rightarrow S = 10^{-5}M$$

برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید داریم:

$$[Ag^+] = S = 10^{-5}M, [Cl^-] = S = 10^{-5}M$$

ب) اثر یون مشترک داریم. در این محلول یون کلرید هم از نمک محلول  $NaCl$  به مقدار  $0.1M$  و هم از رسوب  $AgCl$  به مقدار  $S$  می آید، اما یون نقره فقط از رسوب  $AgCl$  به مقدار  $S$  می آید. پس برای غلظت تعادلی دقیق یونهای نقره و کلرید می توان نوشت:

$$[Ag^+] = S, [Cl^-] = 0.1 + S$$

در رابطه غلظت یون کلرید مقدار  $S$  بایستی بسیار کمتر از  $0.1$  باشد، چراکه در حالت عادی (مورد الف) برابر  $10^{-5}$  بدست آمد و در اینجا بنابر اصل لوشاتلیه و اثر یون مشترک بایستی  $S$  حتی کمتر از  $10^{-5}$  نیز باشد و در نتیجه بایستی بتوان از  $S$  در مقابل  $0.1$  صرف نظر کرد و نوشت:

$$[Cl^-] = 0.1 + S \Rightarrow [Cl^-] \approx 0.1 \Rightarrow S \times 0.1 = K_{sp_{AgCl}} \Rightarrow S = 10^{-9}M$$

با توجه به مقدار  $S$  بدست آمده تقریب اعمال شده و در نتیجه جواب بدست آمده قابل قبول است. برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید داریم:

$$[Ag^+] = S = 10^{-9}M, [Cl^-] = 0.1M$$

ج) در اینجا مشابه مورد (ب) به صورت زیر عمل می کنیم:

$$[Cl^-] = 0.2 + S \Rightarrow [Cl^-] \approx 0.2 \Rightarrow S \times 0.2 = K_{sp_{AgCl}} \Rightarrow S = 5 \times 10^{-10} M$$

با توجه به مقدار  $S$  بدست آمده تقریب اعمال شده و در نتیجه جواب بدست آمده قابل قبول است. برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید داریم:

$$[Ag^+] = S = 5 \times 10^{-10} M, [Cl^-] = 0.2 M$$

(د) در اینجا نمی توان از یون کلرید ناشی از رسوب چشم پوشید و بایستی به صورت زیر عمل کرد:

$$[Cl^-] = 10^{-5} + S \Rightarrow S \times (10^{-5} + S) = K_{sp_{AgCl}} \Rightarrow S = 6.18 \times 10^{-6} M$$

برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید داریم:

$$[Ag^+] = S = 6.18 \times 10^{-6} M, [Cl^-] = 10^{-5} + S = 1.618 \times 10^{-5} M$$

(و) در اینجا می توان از یون کلرید ناشی از نمک محلول چشم پوشید و می توان نوشت:

$$[Cl^-] = 10^{-7} + S \Rightarrow [Cl^-] \approx S \Rightarrow S \times S = K_{sp_{AgCl}} \Rightarrow S = 10^{-5} M$$

مقدار بدست آمده درست بودن تقریب اعمال شده و در نتیجه جواب بدست آمده را اثبات می نماید. برای غلظت تعادلی یونهای نقره و کلرید داریم:

$$[Ag^+] = S = 10^{-5} M, [Cl^-] = 10^{-7} + S \approx S = 10^{-5} M$$

\*\*\*\*\*

گاهی اوقات ممکن است دو یا چند رسوب در یک یون مشترک باشند. بعنوان مثال میتوان محلول در حال تعادل با رسوبهای  $AgBr$  و  $AgCl$  را که در یون نقره مشترک هستند، در نظر گرفت. همچنین ممکن است علاوه بر رسوبها یون مشترک از نمک های محلول نیز نشأت بگیرد. بعنوان مثال میتوان محلول  $AgNO_3 0.1M$  در حال تعادل با رسوبهای  $AgBr$  و  $AgCl$  را که در یون نقره مشترک هستند، در نظر گرفت. برای محاسبه انحلال پذیری رسوبها تحت این شرایط نوشتن یک رابطه برای یون مشترک معمولاً نقطه شروع مناسبی است. مقدار یون مشترک حاصل از تمام منابع تولید کننده یون مشترک را در رابطه می نویسیم و سپس از سهم منابع ضعیفتر در مقابل سهم منابع قویتر صرف نظر می کنیم. در این راستا در نظر گرفتن این نکته که مقدار یون مشترک حاصل از نمک های محلول در غلظت های معمولی معمولاً بسیار بیشتر از رسوب هاست و بین رسوبها مقدار یون مشترک رسوب ها با انحلال پذیری بیشتر در شرایط عادی معمولاً معادل با ثابت حاصلضرب انحلال پذیری بزرگتر مهمتر است، می تواند مفید واقع شود. بعد از اعمال تقریب در رابطه نوشته شده از حل همزمان رابطه ساده شده و روابط ثابت حاصلضرب انحلال پذیری می توان انحلال پذیری رسوبها را بدست آورد و درستی تقریب های اعمال شده را چک کرد. مثال: انحلال پذیری هر یک از رسوب ها را برای هر یک از موارد زیر حساب کنید.

الف) محلول  $AgNO_3 0.1M$  در تعادل با رسوب های  $AgCl$  ( $pK_{sp} = 9.75$ ) و  $AgI$  ( $pK_{sp} = 15.8$ )

ب) محلول در تعادل با رسوب های  $AgCl$  ( $pK_{sp} = 9.75$ ) و  $AgI$  ( $pK_{sp} = 15.8$ )

ج) محلول در تعادل با رسوب های  $AgBr$  ( $pK_{sp} = 12.5$ ) و  $AgSCN$  ( $pK_{sp} = 12$ )

د) محلول در تعادل با رسوب های  $Ag_2CrO_4$  ( $pK_{sp} = 11.05$ ) و  $Hg_2CrO_4$  ( $pK_{sp} = 8.3$ )

حل:

الف) در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوب  $AgCl$  را  $S_1$  و انحلال پذیری مولی رسوب  $AgI$  را  $S_2$  فرض کنیم، غلظت یونهای حاصل از رسوب ها بر حسب  $S_1$  و  $S_2$  به صورت زیر خواهد بود:

$$[Cl^-] = S_1, [I^-] = S_2, [Ag^+] = 0.1 + S_1 + S_2$$

دقت داشته باشید که در رابطه مربوط به غلظت یون نقره،  $0.1$  بیانگر یون نقره حاصل از نمک  $AgNO_3$ ،  $S_1$  بیانگر یون نقره حاصل از رسوب  $AgCl$  و  $S_2$  بیانگر یون نقره حاصل از رسوب  $AgI$  است. فرض می کنیم که میتوان از  $S_1$  و  $S_2$  در مقابل  $0.1$  صرف نظر کرد، در اینصورت خواهیم داشت:

$$[Ag^+] \approx 0.1 \Rightarrow S_1 = [Cl^-] = \frac{K_{spAgCl}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-9.75}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-9}M,$$

$$S_2 = [I^-] = \frac{K_{spAgI}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-15.8}}{0.1} = 1.6 \times 10^{-15}M$$

با توجه به مقادیر  $S_1$  و  $S_2$  بدست آمده تقریب اعمال شده بر قرار است.

ب) در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوب  $AgCl$  را  $S_1$  و انحلال پذیری مولی رسوب  $AgI$  را  $S_2$  فرض کنیم، غلظت یونهای حاصل از رسوب ها بر حسب  $S_1$  و  $S_2$  به صورت زیر خواهد بود:

$$[Cl^-] = S_1, [I^-] = S_2, [Ag^+] = S_1 + S_2$$

دقت داشته باشید که در رابطه مربوط به غلظت یون نقره،  $S_1$  بیانگر یون نقره حاصل از رسوب  $AgCl$  و  $S_2$  بیانگر یون نقره حاصل از رسوب  $AgI$  است. با توجه به مقادیر  $K_{sp}$  ها نتیجه می گیریم رسوب  $AgCl$  بسیار بیشتر از رسوب  $AgI$  حل می شود و از  $S_2$  در مقابل  $S_1$  صرف نظر می کنیم، در اینصورت خواهیم داشت:

$$[Ag^+] \approx S_1 \Rightarrow S_1 \times S_1 = K_{spAgCl} = 10^{-9.75} \Rightarrow S_1 = 1.3 \times 10^{-5}M,$$

$$S_2 = [I^-] = \frac{K_{spAgI}}{S_1} = \frac{10^{-15.8}}{1.3 \times 10^{-5}} = 1.2 \times 10^{-11}M$$

با توجه به مقادیر  $S_1$  و  $S_2$  بدست آمده تقریب اعمال شده بر قرار است.

ج) در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوب  $AgBr$  را  $S_1$  و انحلال پذیری مولی رسوب  $AgSCN$  را  $S_2$  فرض کنیم، غلظت یونهای حاصل از رسوب ها بر حسب  $S_1$  و  $S_2$  به صورت زیر خواهد بود:

$$[Br^-] = S_1, [SCN^-] = S_2, [Ag^+] = S_1 + S_2$$

با توجه به نزدیک بودن مقادیر  $K_{sp}$  ها نتیجه می گیریم احتمالا نمی توان از یک رسوب در مقابل دیگری صرف نظر کرد و به صورت زیر عمل می کنیم:

$$[Ag^+] = [Br^-] + [SCN^-] = \frac{K_{spAgBr}}{[Ag^+]} + \frac{K_{spAgSCN}}{[Ag^+]} \Rightarrow$$

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{spAgBr} + K_{spAgSCN}} = \sqrt{10^{-12.5} + 10^{-12}} = 1.15 \times 10^{-6}M$$

$$\Rightarrow S_1 = [Br^-] = \frac{K_{spAgBr}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-12.5}}{1.15 \times 10^{-6}} = 2.9 \times 10^{-7}M$$

$$\Rightarrow S_2 = [SCN^-] = \frac{K_{spAgSCN}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-12}}{1.15 \times 10^{-6}} = 8.7 \times 10^{-7} M$$

با توجه به مقادیر  $S_1$  و  $S_2$  بدست آمده می توان مشاهده نمود که از هیچیک در مقابل دیگری نمی توان صرف نظر کرد. همچنین دقت داشته باشید که لزومی ندارد که از اول مسیر و برقرار بودن یا نبودن تقریبها را درست تشخیص دهیم. می توان از هر تقریبی استفاده نمود به شرطی که بعد از اعمال تقریب، ساده سازی و حل مسئله درستی تقریب اعمال شده را چک کرد و در صورت برقرار نبودن مسئله را از اول بدون آن تقریب حل کرد. مثلا ممکن بود ما در اینجا از  $S_1$  در مقابل  $S_2$  بعلت کمتر بودن مقدار  $K_{sp}$  رسوب  $AgBr$  از رسوب  $AgSCN$  صرف نظر کنیم، در اینصورت بعد از حل مسئله و بدست آوردن مقادیر  $S_1$  و  $S_2$  متوجه اشتباه خود می شدیم و مجبور می شدیم مسئله را از اول به همان شیوه ای که گفته شد، بدون صرف نظر کردن از  $S_1$  در مقابل  $S_2$  حل کنیم.

د) در صورتیکه انحلال پذیری مولی رسوب  $Ag_2CrO_4$  را  $S_1$  و انحلال پذیری مولی رسوب  $Hg_2CrO_4$  را  $S_2$  فرض کنیم، غلظت یونهای حاصل از رسوب ها بر حسب  $S_1$  و  $S_2$  به صورت زیر خواهد بود:

$$[Ag^+] = 2S_1, [Hg_2^{2+}] = S_2, [CrO_4^{2-}] = S_1 + S_2$$

برای محاسبه غلظت ها و  $S_1$  و  $S_2$  به صورت زیر عمل می کنیم:

$$[CrO_4^{2-}] = 0.5 \times [Ag^+] + [Hg_2^{2+}] = 0.5 \times \sqrt{\frac{K_{spAg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} + \frac{K_{spHg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}$$

معادله حاصل را مثلا بروش تقریب های متوالی برای بدست آوردن غلظت یون کرومات حل میکنیم. خواهیم داشت:

$$[CrO_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-4} \Rightarrow S_1 = 0.5 \times [Ag^+] = 0.5 \times \sqrt{\frac{K_{spAg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = 0.5 \times \sqrt{\frac{10^{-11.05}}{1.5 \times 10^{-4}}}$$

$$= 1.2 \times 10^{-4} M$$

$$\Rightarrow S_2 = [Hg_2^{2+}] = \frac{K_{spHg_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{10^{-8.3}}{1.5 \times 10^{-4}} = 3 \times 10^{-5} M$$

با توجه به مقادیر  $S_1$  و  $S_2$  بدست آمده می توان مشاهده نمود که از هیچیک در مقابل دیگری نمی توان صرف نظر کرد.

\*\*\*\*\*

در صورتیکه یکی از یونهای رسوب در واکنشهای اسید- باز شرکت کند، انحلال پذیری رسوب تحت تاثیر  $pH$  محلول قرار خواهد گرفت. بعنوان مثال رسوب باریم کربنات بر اثر حل شدن یونهای باریم و کربنات تولید می کند که یونهای کربنات می توانند  $H^+$  بگیرند و به هیدروژن کربنات و اسید کربنیک تبدیل شوند. با کاهش  $pH$  محلول یا افزایش غلظت  $H^+$  محلول واکنشهای پروتون گرفتن یون کربنات به سمت محصولات جا به جا خواهند شد که منجر به کاهش غلظت یون کربنات، جابجایی تعادل انحلال به سمت محصولات و در نتیجه افزایش انحلال پذیری خواهد شد. بنابراین مقدار انحلال پذیری رسوب کلسیم کربنات تحت تاثیر  $pH$  محلول قرار دارد و با کاهش آن رسوب بیشتری حل می شود.

در صورتیکه یون حاصل از رسوب خصلت بازی داشته باشد، مقدار افزایش انحلال پذیری رسوب با افزایش خصلت بازی یون حاصل از رسوب و افزایش خصلت اسیدی محلول ( کاهش  $pH$  محلول) افزایش می یابد. بطور بالعکس می توان برای حالتی که یون حاصل از رسوب خصلت اسیدی داشته باشد، بحث کرد.

مثال: انتظار دارید انحلال پذیری مولی کدامیک از رسوب های زیر در محلول اسیدی بیشتر از آب خالص باشد؟

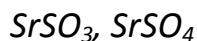


حل:

بعلت خصلت بازی کربنات و فسفات جواب  $Ag_2CO_3$  و  $Sr_3(PO_4)_2$  خواهد بود.

\*\*\*\*\*

مثال: اسیدی شدن محلول انحلال پذیری مولی کدامیک از رسوب های زیر را به مقدار بیشتری تحت تاثیر قرار می دهد؟  
( $H_2SO_3: Ka_1=1.2 \times 10^{-2}, Ka_2=6.2 \times 10^{-8}, HSO_4^-: Ka=1.2 \times 10^{-2}$ )



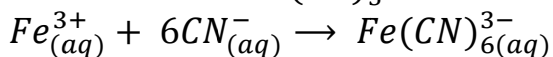
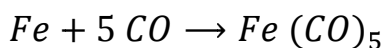
حل:

با توجه به اینکه خصلت بازی یون سولفیت از یون سولفات بیشتر است، جواب  $SrSO_3$  خواهد بود.

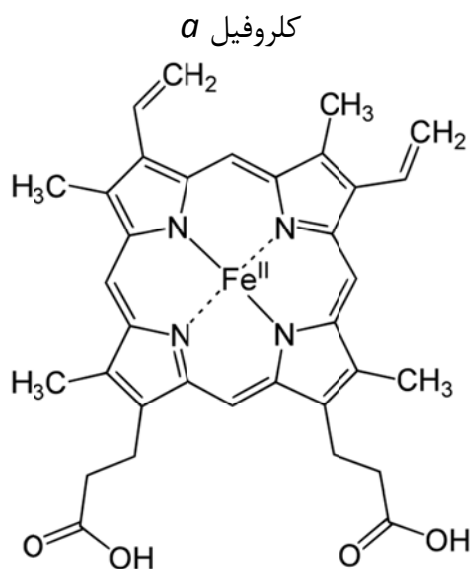
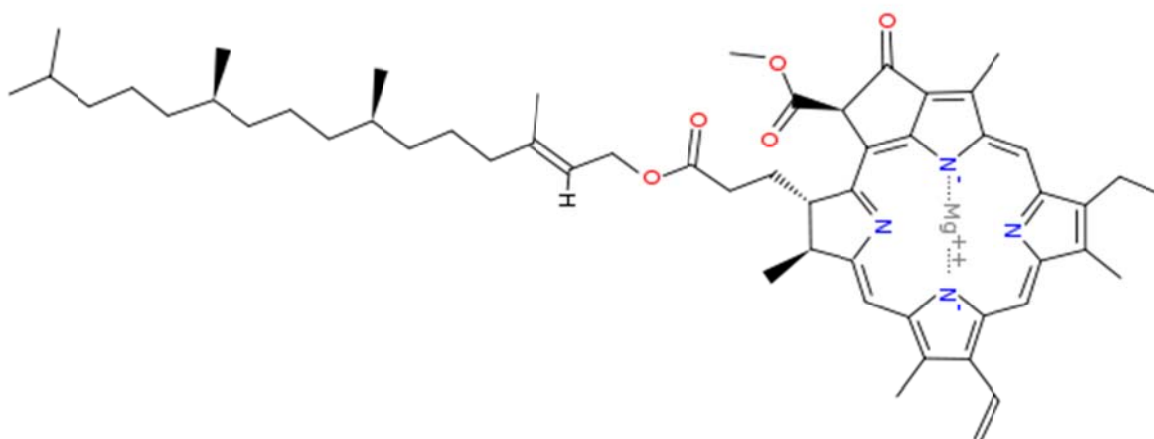
\*\*\*\*\*

## کمپلکس ها

کمپلکس ها یا بطور دقیقتر کمپلکس های کوئوردیناسیونی یا فلزی بطور معمول ترکیبات یک یا چند اتم یا یون فلز با یک یا چند مولکول یا یون دهنده ی الکترون ( مثلاً جفت الکترون های غیر پیوندی یا  $\pi$  یا حتی  $\sigma$  و الکترون فرد رادیکال آزاد ) می باشند. اتم یا یون فلز مرکز کوئوردیناسیون و مولکولها یا یونها ی احاطه کننده آن لیگاند نامیده می شوند. بسیاری از ترکیبات شامل فلزات بخصوص فلزات واسطه کمپلکس هستند. کمپلکس ها را می توان به صورت جامد، مایع، گاز، نمک و ... تهیه کرد. بعنوان مثال می توان کمپلکس اتم آهن با پنج مولکول کربن منوکسید یا کمپلکس یون آهن (III) با شش یون سیانید را در نظر گرفت:



بعنوان مثال دیگر می توان کلروفیل *a* و بخش هم هموگلوبین را در نظر گرفت:

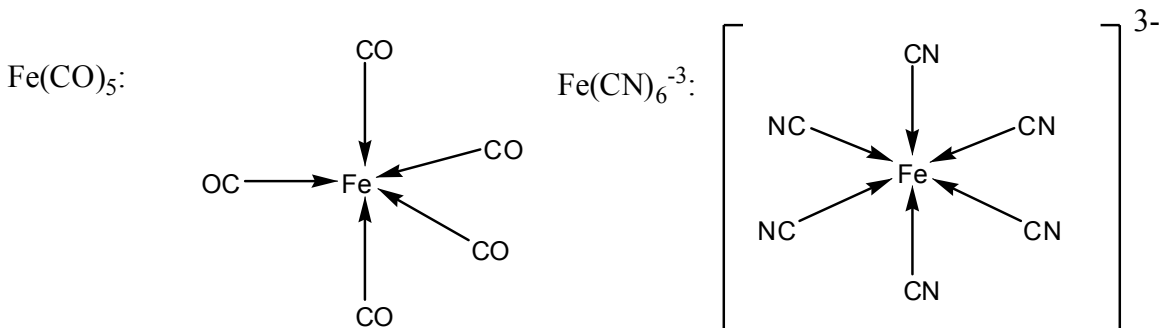


## بخش هم هموگلوبین

برای توجیه پیوند در کمپلکس ها سه نظریه زیر وجود دارد :

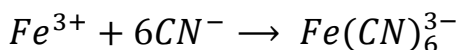
1- نظریه پیوند داتیو 2- نظریه میدان بلور (CBT) 3- نظریه اوربیتال مولکولی

در نظریه پیوند داتیو فرض می شود که کمپلکس از طریق دادن پیوند داتیو از لیگاند ( مولکول یا یون متصل شونده به اتم یا یون فلز که حاوی الکترون برای فلز است ) به اتم یا یون فلز تشکیل می شود. به عنوان مثال داریم :



با افزایش بار مثبت و بار مؤثر هسته اتم یا یون فلز تمایل فلز برای گرفتن داتیو افزایش می یابد و فلز پیوندهای داتیو قویتری تشکیل می دهد که منجر به تشکیل کمپلکس های پایدارتر می شود. به همین جهت است که معمولاً فلزات واسطه واقع در واسط و اواخر سری عناصر واسطه کمپلکس دهنده های مناسب تری در مقایسه با مثلاً یونهای فلزات قلیائی هستند.

متداول است که اتم ها یا یون های فلزات از اوربیتال های  $np, ns, (n-1)d$  در تشکیل پیوند در کمپلکس ها استفاده کنند که این اوربیتال ها در مجموع ( الکترون های لایه ظرفیت اتم یا یون فلز بعلاوه الکترون های پیوندی ناشی از لیگاند ها ) نیازمند 18 الکترون برای پر شدن و رسیدن به پایداری هستند که این مطلب بعنوان قاعده 18 الکترونی در نظر گرفته می شود. به عنوان مثال در  $Fe(CO)_5$  که از یک اتم آهن و پنج مولکول منوکسید کربن تشکیل شده است،  $8e^-$  در زیرلایه  $3d$  و  $4s$  اتم آهن به علاوه  $10e^-$  داتیو داده شده توسط پنج یون سیانید در مجموع  $18e^-$  برای اوربیتال های  $4s, 4s, 3d$  اتم آهن نتیجه می دهد. به عنوان مثال دیگر در  $Co(CN)_6^{3-}$ ،  $6e^-$  در زیرلایه  $3d$  یون  $Co^{3+}$  به علاوه  $12e^-$  داتیو داده شده توسط شش یون سیانید در مجموع  $18e^-$  برای اوربیتال های  $4p, 4s, 3d$  کبالت نتیجه می دهد. بایستی ذکر شود که قاعده  $18e^-$  استثناهای فراوانی دارد و در همه موارد صادق نیست. به عنوان مثال نقض داریم :

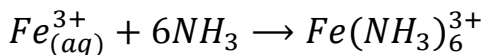


در  $Fe(CN)_6^{3-}$ ،  $17e^-$  در زیرلایه های ظرفیت اتم آهن داریم و این کمپلکس از قاعده 18 الکترونی تبعیت نمی کند، با این وجود بسیار پایدار است.

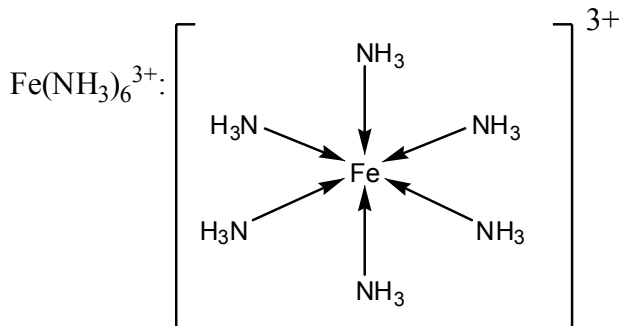
به تعداد لیگاندهای حول اتم یا یون فلز عدد کوئوردیناسیون (Coordination Number) گفته می شود و با C.N. نشان داده می شود. مثلاً در  $Fe(CO)_5$  عدد کوئوردیناسیون برابر 5 و در  $Co(CN)_6^{3-}$  برابر 6 است. در کمپلکس ها عدد کوئوردیناسیون 4 و 6 متداول است. عدد کوئوردیناسیون 4 معمولاً متناظر با شکل مسطح مربعی یا چهاروجهی و عدد کوئوردیناسیون 6 معمولاً متناظر با شکل هشت وجهی است.

بسته به اینکه یک لیگاند حاوی یک یا چند اتم دهنده ی جفت الکترون باشد، لیگاندها به تک دندانهای ای یا چند دندانهای ای (Polydentate) طبقه بندی می شوند.

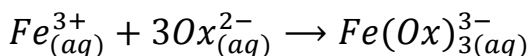
از لیگاندهای تک دندانیه می توان به  $CH_3NH_2, CO, NH_3, CN^-, Br^-, Cl^-, F^-$  و ..... اشاره کرد. به عنوان مثال داریم:



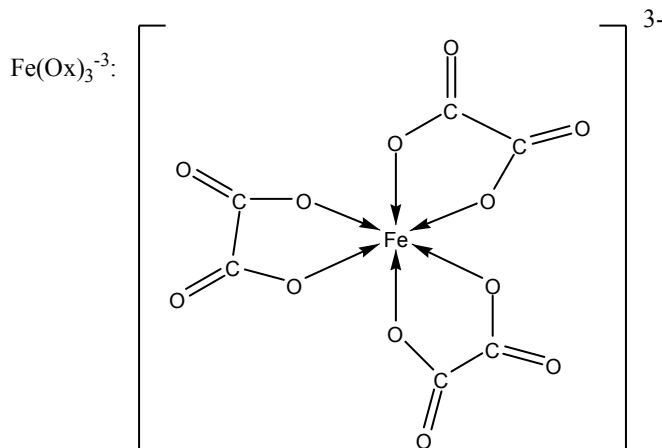
در  $Fe(NH_3)_6^{3+}$  هر  $NH_3$  تنها یک داتیو به  $Fe^{3+}$  داده است و بنابراین  $NH_3$  یک لیگاند تک دندانیه می شود:



از لیگاندهای دو دندانیه می توان به اتیلن دی آمین ( $H_2NCH_2CH_2NH_2$ ), اگسلات یا اگزالات ( $C_2O_4^{2-}$  یا  $Ox^{2-}$ ) و ..... اشاره کرد. به عنوان مثال داریم:

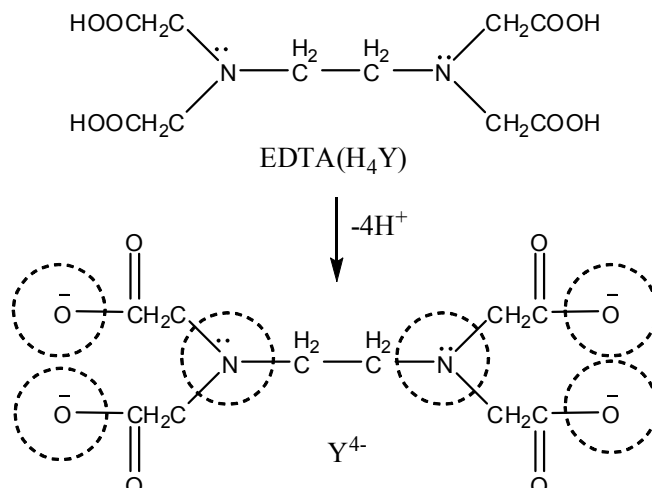


در  $Fe(Ox)_3^{3-}$  هر  $Ox^{2-}$  دو داتیو به  $Fe^{3+}$  داده است و بنابراین  $Ox^{2-}$  یک لیگاند دو دندانیه می شود:

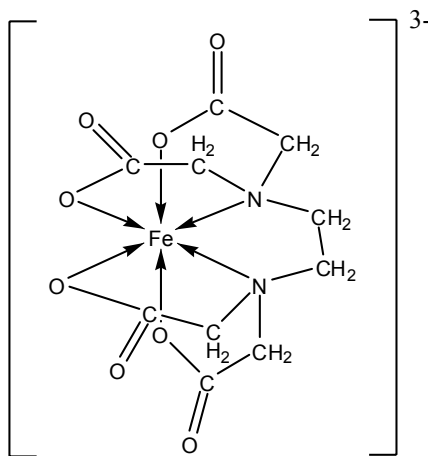
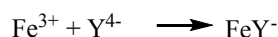


لیگاندهای با دندانیه های بالاتر مثل 3 دندانیه ای، 4 دندانیه ای، 5 دندانیه ای، 6 دندانیه ای حتی بالاتر وجود دارند. اتیلن دی آمین تترا استیک اسید ( $EDTA$ ) یک لیگاند 6 دندانیه ای معروف است که کاربرد وسیعی در کارهای آزمایشگاهی شیمی دارد:



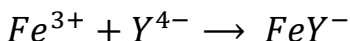


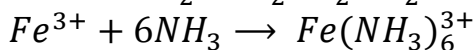
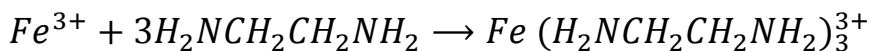
اتمهای دهنده داتیو در فرم کمپلکس شونده  $EDTA(Y^{4-})$  در شکل قبلی با یک دایره خط چین بدورشان نمایش داده شده اند. مولکول  $EDTA$  به فرم  $Y^{4-}$  بدور یون فلز پیچ و تاب می خورد و از شش موقعیت یک هشت وجهی به یون فلز داتیو می دهد:



لازم به ذکر است که به لیگاندهای چند دندانه ای لیگاندهای حلقه ساز یا کی لیت نیز گفته می شود چرا که این لیگاندها موقع تشکیل کمپلکس با یون فلز تشکیل حلقه می دهند.

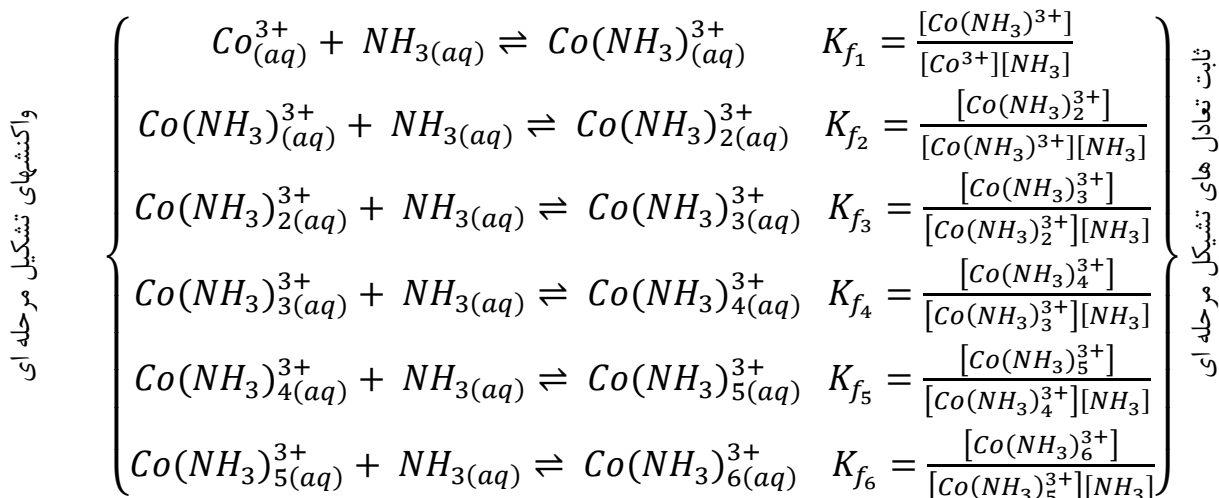
تشکیل کمپلکس با لیگاندهای چند دندانه ای از لحاظ آنتروپی مساعدتر از تشکیل کمپلکس با لیگاندهای تک دندانه ای است. به همین جهت کمپلکس با لیگاندهای چند دندانه ای معمولاً از کمپلکس ها با لیگاندهای تک دندانه ای پایدارترند و واکنش های تشکیل آنها کمی تر است ( ثابت تعادل بزرگتری دارد یا پیشرفت واکنش به سمت تشکیل کمپلکس مطلوب تر است ). مثلاً  $FeY^{-}$  از  $Fe(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3^{3+}$  و آن هم از  $Fe(NH_3)_6^{3+}$  پایدارتر است. با در نظر گرفتن واکنشهای تشکیل آنها در می یابیم که موقع تشکیل  $FeY^{-}$ ، اجتماع دو یون، موقع تشکیل  $Fe(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3^{3+}$  اجتماع 4 مولکول یا یون و موقع تشکیل  $Fe(NH_3)_6^{3+}$  اجتماع 7 مولکول یا یون را داریم :





پس در تشکیل  $FeY^-$  تغییر آنتروپی وضعیت بهتری در مقایسه با تشکیل  $Fe(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3^{3+}$  دارد و تشکیل این کمپلکس از یون فلز و لیگاندهای سازنده نیز از لحاظ تغییر آنتروپی وضعیت بهتری نسبت به  $Fe(NH_3)_6^{3+}$  دارد و به همین جهت ترتیب پایداری یاد شده بدست می آید.

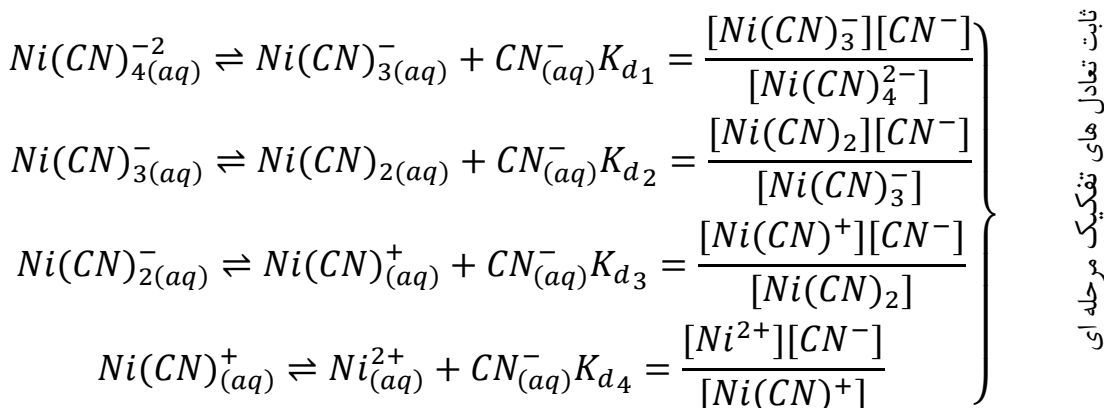
برای کمپلکس ها می توان واکنش های تشکیل یا تفکیک در نظر گرفت و متناظر با واکنشهای تشکیل یا تفکیک کمپلکس می توان ثابت تعادل های تشکیل یا تفکیک مرحله ای یا جمعی در نظر گرفت. بعنوان مثال واکنشهای تشکیل مرحله ای و جمعی کمپلکس  $Co(NH_3)_6^{3+}(aq)$  را بهمراه ثابت تعادل های مربوطه در نظر بگیرید :

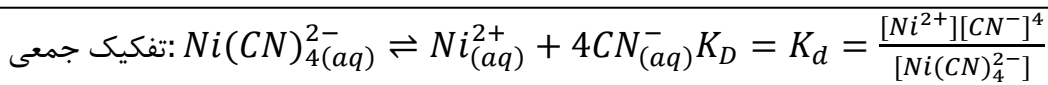


می توان به آسانی تحقیق نمود که ثابت تشکیل جمعی از حاصلضرب ثابت تعادل های تشکیل مرحله ای بدست می آید. این مطلب را می توان به صورت زیر نیز نمایش داد :

$$K_f = \prod_{i=1}^n K_{fi} = K_{f1} \times K_{f2} \times \dots \times K_{fn-1} \times K_{fn}$$

بعنوان مثال دیگر واکنشهای تفکیک مرحله ای و جمعی کمپلکس  $Ni(CN)_4^{2-}(aq)$  را بهمراه ثابت تعادل های مربوطه در نظر بگیرید :





ثابت تعادل واکنش تفکیک جمعی را می توان از حاصلضرب ثابت تعادل های مرحله ای بدست آورد. مثلاً برای  $Ni(CN)_4^{2-}$  داریم:

$$K_d = K_{d_1} K_{d_2} K_{d_3} K_{d_4}$$

یا در حالت کلی داریم:

$$K_D = K_d = \prod_i K_{d_i} = K_{d_1} K_{d_2} \dots K_{d_n}$$

از آنجائیکه واکنشهای تشکیل و تفکیک عکس همدیگرند، ثابت تعادل های آنها نیز معکوس هم هستند:

$$K_D = K_d = \frac{1}{K_f} \quad \text{یا} \quad K_D K_f = 1$$

$$K_{d_i} K_{f_{n-i+1}} = 1 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

مثلاً برای  $Ni(CN)_4^{2-}$  داریم:

$$K_{d_1} K_{f_4} = K_{d_2} K_{f_3} = K_{d_3} K_{f_2} = K_{d_4} K_{f_1} = K_D K_F = 1$$

## تمارین تشریحی

1-  $NH_3$  (آمونیاک) را به عنوان حلال در نظر بگیرید. ( $pK_{INH_3} = 32$ )

الف) واکنش اتوپروتولیز حلال را به همراه رابطه‌ی ثابت تعادل آن بنویسید.

ب) گونه‌ی اسید قوی حلال و گونه‌ی باز قوی حلال را مشخص کنید.

ج) محدوده‌ی  $pH$  اسیدی، بازی و خنثای حلال را در اشل  $pH$  حلال مشخص کنید.

د) یون  $OH^-$  در حلال آمونیاک یک باز ضعیف است. واکنش تفکیک بازی آن را در این حلال نوشته و رابطه‌ی ثابت تعادل آن را مشخص کنید.

2- اسیدهای زیر را به ترتیب قدرت اسیدی آنها مرتب نمائید و برای ترتیب قدرت اسیدی مشاهده شده بر اساس ساختار اسیدها دلیل بیاورید.

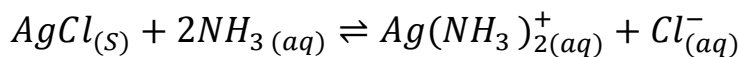
الف)  $CH_3COOH$  ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ),  $CH_2ClCOOH$  ( $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$ ),

$CHCl_2COOH$  ( $K_a = 5.5 \times 10^{-2}$ ),  $CCL_3COOH$  ( $K_a = 1.3 \times 10^{-1}$ )

ب)  $HSCN$  ( $K_a = 1.4 \times 10^{-1}$ ),  $NH_4^+$  ( $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$ ),  $HF$  ( $K_a = 6.9 \times 10^{-4}$ )

3- در یک محلول غلظت تعادلی گونه های  $HA$  و  $A^-$  به ترتیب  $0.33 M$  و  $5.8 \times 10^{-4} M$  می باشد. در صورتی که  $pH$  محلول برابر  $7.8$  باشد، مقدار ثابت تعادل تفکیک اسیدی  $HA$  را به دست آورید.

4- ثابت تعادل واکنش زیر را براساس اطلاعات داده شده محاسبه کنید.



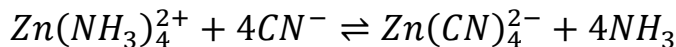
$$K_{spAgCl} = 10^{-10}, \quad Ag(NH_3)_2^+: K_{f1} = 10^{+2.3}, K_{f2} = 10^{+2.1}$$

5- ثابت تعادل تفکیک اسیدی اسید استیک ( $HOAc$  یا  $CH_3COOH$ ) در آب برابر  $10^{-4.8}$  ( $pK_a = 4.8$ ) می باشد.

الف) واکنش تفکیک اسیدی  $HOAc$  و هیدرولیز بازی یون استات ( $OAc^-$ ) را بنویسید.

ب) ثابت تفکیک بازی  $OAc^-$  را بدست آورید.

6- ثابت تعادل واکنش زیر را با توجه به اطلاعات داده شده بدست آورید.



$$K_{fZn(NH_3)_4^{2+}} = 10^{+8.7}, K_{fZn(CN)_4^{2-}} = 10^{+19}$$

7- در یک محلول اسید استیک، غلظت  $HOAc$  برابر  $0.033 M$  و غلظت  $OAc^-$  برابر  $10^{-4} M$  می باشد. فرض کنید غلظت های داده شده غلظت های در حال تعادل اسید استیک و یون استات هستند. غلظت  $H^+$  و  $pH$  محلول را حساب کنید.

( $pK_{aHOAc} = 4.8$ )

8- در یک محلول آبی محتوی  $NH_3$ ،  $NH_4^+$  و گونه های دیگر،  $pH = 8$  و مجموع غلظت های تعادلی  $NH_3$  و  $NH_4^+$

برابر  $0.1 M$  است. برای این محلول غلظت های تعادلی  $NH_3$  و  $NH_4^+$  را بدست آورید.

$$(K_{aNH_4^+} = 5.6 \times 10^{-10})$$

9- pH هر یک از محلولهای زیر را بدست آورید.

الف) محلول  $HCl\ 10^{-4}\ M$  (ب) محلول  $HCN\ 0.1\ M, NaCN\ 0.2\ M$

ج) محلول  $NaCN\ 1\ M$  (د) محلول  $HF\ 0.001\ M$

( $pK_{a_{HCN}} = 9.3, pK_{a_{HF}} = 3.2$ )

10- آب در حلال اسید سولفوریک یک باز قوی تک ظرفیتی محسوب می شود.

الف) واکنش حل شدن آب در حلال اسید سولفوریک را بنویسید.

ب) غلظت های تعادلی  $OH^-$ ،  $H_2O$  و  $H_3O^+$  را در محلولی که از حل کردن 0.1 مول آب در یک لیتر اسید

سولفوریک مایع خالص نتیجه می شود، بدست آورید (از تغییر حجم موقع اختلاط صرف نظر کنید).

11- رابطه ثابت حاصلضرب انحلال پذیری ( $K_{sp}$ ) را برای رسوبهای زیر بنویسید.

الف)  $Mn(OH)_2$  (ب)  $Hg_2(CN)_2$  (ج)  $Mn_2(C_2O_4)_3$

12- چند مول رسوب  $CuSCN$  در یک لیتر از هر یک از محلولهای زیر حل می شود؟ ( $K_{sp_{CuSCN}} = 4 \times 10^{-14}$ )

الف) آب خالص (ب)  $NaSCN\ 0.1\ M$  (ج)  $NaSCN\ 10^{-7}\ M$

13- با توجه به مقادیر ثابت تشکیل های داده شده، علت اختلاف پایداری کمپلکس ها را بر اساس ساختار آنها توجیه نمائید.

الف)  $Mgy^{2-}$  ( $K_f = 10^{+8.7}$ ),  $CaY^{2-}$  ( $K_f = 10^{+10.7}$ ),  $Sry^{2-}$  ( $K_f = 10^{+8.63}$ ),

$Bay^{2-}$  ( $K_f = 10^{+7.76}$ ),  $H_4y$  is EDTA

ب)  $Co(NH_3)_6^{3+}$  ( $K_f = 10^{+33.66}$ ),  $Co(NH_3)_6^{2+}$  ( $K_f = 10^{+4.89}$ )

ج)  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  ( $K_f = 10^{+8.7}$ ),  $Zny^{2-}$  ( $K_f = 10^{+16.51}$ )

-14

### تمارین تستی

1- حل کردن کدام ماده در آب منجر به افزایش غلظت  $H^+$  می شود؟

الف)  $N_2H_4$  (ب)  $NO$  (ج)  $CO_2$  (د)  $H_2CO$

2- حل کردن کدام ماده در آب منجر به افزایش pH محلول می شود؟

الف)  $CH_3NH_2$  (ب)  $NaI_3$  (ج)  $CH_3SH$  (د)  $N_2O_3$

3- کدام واکنش، یک واکنش اسید- باز برونشند- لوری است؟

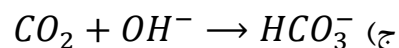
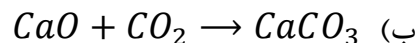
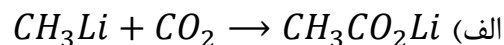
الف)  $CH_3OH_{(l)} + Na_{(s)} \rightarrow Na^+CH_3O^-_{(sol)} + \frac{1}{2}H_{2(g)}$

ب)  $Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightarrow Ag(NH_3)_2^+_{(aq)}$

ج)  $Cl_2O_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2HOCl_{(aq)}$

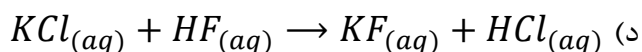
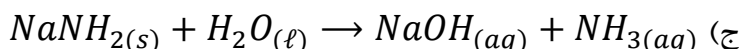
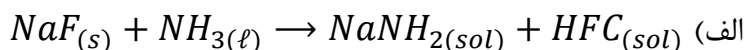
د)  $2CH_3MgBr + 2H_2O \rightarrow 2CH_4 + MgBr_2 + Mg(OH)_2$

4- در کدام واکنش،  $CO_2$  حکم یک اسید لوویس را دارد؟



د) تمام موارد

5- کدام واکنش اسید- باز نوشته شده در جهت رفت تقریباً بطور کامل انجام می‌شود؟



6- کدامیک اسید قویتری است؟



7- خصلت بازی کدام آنیون بیشتر است؟



8- مقادیر  $K_a$  مواد پروپانوئیک اسید ( $CH_3CH_2COOH$ )، لاکتیک اسید ( $CH_3CHOHCOOH$ )، پیروویک اسید

( $CH_3COCOOH$ ) و 3- بروموپروپانوئیک اسید ( $CH_2BrCH_2COOH$ ) در گزینه‌های زیر ذکر شده است. کدامیک

مربوط به پیروویک اسید است؟



9- مقادیر  $pK_a$  اسیدهای  $CH_2FCOOH$ ،  $CH_2ClCOOH$  و  $CH_2BrCOOH$  و  $CH_2ICOOH$  در گزینه‌های زیر

ذکر شده است. کدامیک مربوط به  $CH_2ClCOOH$  است؟



10-  $pK_a$  برای نیترومتان برابر 10.27 و برای نیترواتان ( $C_2H_5NO_2$ ) برابر 8.46 است. در صورتیکه اختلاف قدرت

اسیدی این دو ترکیب، به اثر القاء گروه  $CH_3$  واقع بر روی کربن متصل به پروتون اسیدی در نیترو اتان نسبت داده شود، در

باز مزدوج نیترواتان برای گروه متیل یاد شده چه نوع اثر القائی بایستی در نظر گرفته شود؟

الف) اثر الکترون کشندگی (ب) اثر الکترون دهندگی (ج) خنثی (د) نمی‌توان اظهار نظر نمود

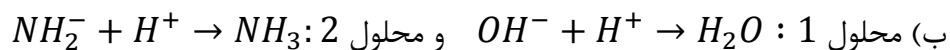
11- کدام مورد ثابت اتو پروتولیز  $NH_3$  را بدرستی نشان می‌دهد؟



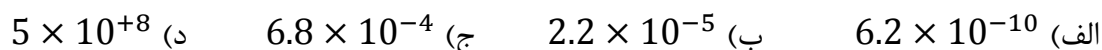
12- با افزایش دما،  $pH$  آب خالص، ...

الف) کاهش می‌یابد (ب) افزایش می‌یابد (ج) تغییر نمی‌کند (د) نمی‌توان گفت

13- مقداری  $NaNH_2$  در آب خالص (محلول 1) و مقداری  $NaNH_2$  در آمونیاک خالص (محلول 2) حل می‌کنیم. کدام گزینه واکنشهای مصرف شدن  $H^+$  اسیدها را برای این محلولها زمانیکه با اسیدها وارد واکنش می‌شوند، بدرستی نشان می‌دهد؟ فرض کنید در واکنش با اسیدها، اسیدها محدود کننده هستند.



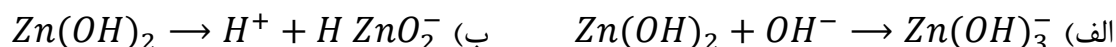
14- مقادیر  $K_a$  اسیدهای  $HN_3$ ,  $HF$ ,  $HBr$ ,  $HCN$  در گزینه‌های زیر ذکر شده‌اند. کدامیک مربوط به  $HBr$  است؟



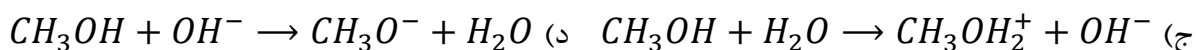
15- برای کدام محلول، غلظت  $H^+$  محلول با غلظت اسید حل شده در محلول برابر است؟



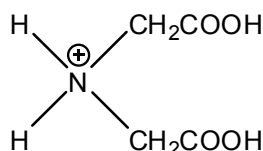
16-  $Zn(OH)_2$  می‌تواند بعنوان یک اسید دوظرفیتی با  $K_a$ ها به ترتیب برابر  $1 \times 10^{-17}$  ( $K_{a1}$ ) و  $2 \times 10^{-13}$  ( $K_{a2}$ ) در نظر گرفته شود. کدام گزینه واکنش تفکیک اسیدی دوم  $Zn(OH)_2$  را بدرستی نمایش می‌دهد؟



17- کدام گزینه واکنش تفکیکی بازی متانول ( $CH_3OH$ ) را در حلال آب بدرستی نمایش می‌دهد؟



18- اسید سه پروتونی زیر را در نظر بگیرید:

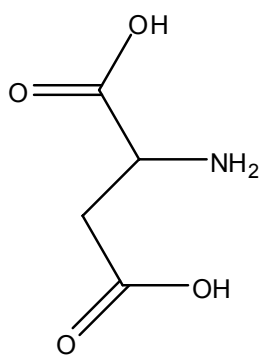


در صورتیکه جنس گروههای دهنده پروتون مهمترین عامل در تعیین مقدار  $K_a$  در نظر گرفته شود، انتظار دارید برای اسید

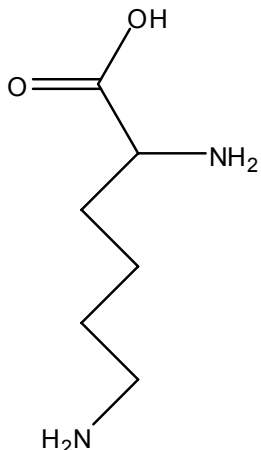
یاد شده نسبت  $\frac{K_{an}}{K_{an+1}}$  برای کدام  $n$  بزرگتر باشد؟ ( $K_{a_{CH_3COOH}} = 1.8 \times 10^{-5}$ ,  $K_{a_{NH_4^+}} = 5.7 \times 10^{-10}$ )

الف) 1 ب) 2 ج) 3 د) برای تمامی  $n$ ها با هم برابرند

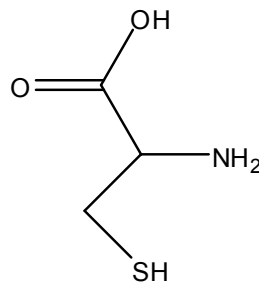
19- آمینو اسیدهای طبیعی زیر را به همراه نام و علامت اختصاری مربوطه در نظر بگیرید:



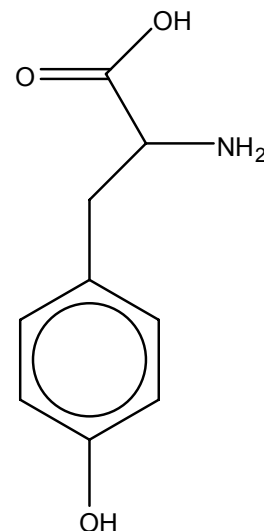
Aspartic Acid (Asp)



Lysine (Lys)



Cysteine (Cys)



Tyrosine (Tyr)

برای کدامیک از اسیدهای سه پروتونی  $HTyr^+$  و  $HCys^+$ ,  $H_2Lys^{2+}$ ,  $HAsp^+$  نسبت  $\frac{Ka_1}{Ka_2}$  کوچکتر خواهد بود؟  
جنس گروه دهنده پروتون را مهمترین عامل در تعیین مقدار  $Ka$  در نظر بگیرید.

$$K_{a_{HCOOH}} = 1.8 \times 10^{-4}, K_{a_{H_2S}} = 9.6 \times 10^{-8}, 1.3 \times 10^{-14},$$

$$K_{a_{NH_4^+}} = 5.7 \times 10^{-10}, K_{a_{C_6H_5OH}} = 1 \times 10^{-10}$$

الف)  $HAsp^+$       ب)  $H_2Lys^{2+}$       ج)  $HCys^+$       د)  $HTyr^+$

20- برای کدام اسید دوظرفیتی اختلاف  $Ka$ ها (نسبت  $\frac{Ka_1}{Ka_2}$ ) کمتر است؟

الف)  $HOCCOOH$       ب)  $HOOCCH_2COOH$

ج)  $HOOCCH_2CH_2COOH$       د)  $HOOCCH_2CH_2CH_2COOH$

21- مقدار  $K_w$  برای آب در  $50^\circ C$  برابر  $5.5 \times 10^{-14}$  است.  $pH$  یک محلول در دمای  $50^\circ C$  برابر 7 است، این محلول یک محلول ....

الف) اسیدی است      ب) خنثی است      ج) بازی است      د) نمی توان گفت

22-  $pH$  یک محلول  $0.01M HClO_4$  برابر است با؟

الف) 7      ب) 2      ج) 3.4      د) نمی توان گفت

23-  $pH$  یک محلول  $0.01M HCl$  و  $0.05M HBr$  کدامست؟

الف) 1.2      ب) 1.3      ج) 2      د) 7

24-  $pH$  یک محلول  $5 \times 10^{-3} Ba(OH)_2$  کدامست؟

الف) 7      ب) 11.7      ج) 12      د) 14

25- در یک محلول سود،  $pH$  برابر 7.03 است. غلظت سود در این محلول برحسب  $ppm$  چیست؟

$$(H = 1, O = 16, Na = 23, K_w = 10^{-14})$$



الف)  $1.07 \times 10^{-7}$  (ب)  $5.53 \times 10^{-4}$  (ج)  $3.73 \times 10^{-3}$  (د)  $4.29 \times 10^{-3}$   
 -26 pH یک محلول  $HCl$   $6 \times 10^{-8} M$  کدامست؟

الف) 6.80 (ب) 6.87 (ج) 7.00 (د) 7.22

-27 در صورتیکه یک محلول  $HCl$   $0.1M$  را 20 مرتبه رقیق کنیم، pH محلول چند واحد تغییر می‌کند؟ تغییر pH به صورت افزایشی خواهد بود یا کاهش؟

الف) 1.3، افزایشی (ب) 1.3، کاهش (ج) 2.3، افزایشی (د) 2.3، کاهش

-28 50 ml محلول  $HCl$   $0.1M$ ، 80 ml محلول  $HI$   $0.2M$  و 200 cc محلول  $NaOH$   $0.1M$  را با هم مخلوط می‌کنیم. pH محلول حاصل کدامست؟

الف) 0.7 (ب) 0.8 (ج) 2.5 (د) 7

-29 pH محلول بنزوئیک اسید ( $C_6H_5COOH$ ) 0.1 مولار کدامست؟ ( $K_a = 6.28 \times 10^{-5}$ )

الف) 1 (ب) 2.6 (ج) 7 (د) 11.9

-30 pH محلول یدیک اسید 0.1 مولار کدامست؟ ( $K_{aHIO_3} = 0.17$ )

الف) 0.9 (ب) 1 (ج) 1.15 (د) 1.22

-31 محلول  $HCl$   $0.1M$  (محلول 1) و محلول  $CH_3COOH$   $0.1M$  (محلول 2) را 100 مرتبه رقیق می‌کنیم. مقدار تغییرات pH کدام محلول بیشتر است؟ ( $K_{aCH_3COOH} = 1.75 \times 10^{-5}$ )

الف) محلول 1 (ب) محلول 2 (ج) باهم برابر است (د) نمی‌توان گفت

-32 چند درصد مولکولهای  $HCN$  در محلول 0.1 مولار آن بصورت یونیده هستند؟ ( $K_{aHCN} = 6.2 \times 10^{-10}$ )

الف)  $6.2 \times 10^{-8}$  (ب)  $8 \times 10^{-5}$  (ج)  $7.9 \times 10^{-3}$  (د) 100%

-33 موقع اختلاط 50 ml محلول  $HCl$   $0.1M$  و 50 ml محلول  $CH_3COOH$   $0.1M$ ، درصد تفکیک کدام اسید تغییر نمی‌کند؟ ( $K_{aCH_3COOH} = 1.75 \times 10^{-5}$ )

الف)  $HCl$  (ب)  $CH_3COOH$

(ج) برای هر دو اسید تغییر نمی‌کند. (د) برای هر دو اسید تغییر می‌کند.

-34 محلول  $HF$  با pH برابر 4 را با محلول  $CH_3COOH$  با pH برابر همان 4 مخلوط می‌کنیم. در اثر این عمل درجه

تفکیک اسید استیک؟ ( $K_{aHF} = 6.8 \times 10^{-4}$ ,  $K_{aCH_3COOH} = 1.75 \times 10^{-5}$ )

الف) کمتر می‌شود.

ب) بیشتر می‌شود.

ج) تغییر نمی‌کند.

د) نوع تغییرات آن به نسبت حجمهای محلولهای اختلاط شونده با هم بستگی خواهد داشت.

-35 pH محلول دی‌متیل آمین ( $(CH_3)_2NH$ ) 0.08 مولار کدامست؟  $K_a$  اسید مزدوج آن برابر  $1.68 \times 10^{-11}$  است.

الف) 9.5 (ب) 11.82 (ج) 12.1 (د) 12.9  
 36- نسبت تعداد یونهای فنولات ( $C_6H_5O^-$ ) به مولکولهای فنل ( $C_6H_5OH$ ) در محلولی که  $pH$  آن برابر 7 است، کدامست؟ ( $K_{a_{C_6H_5OH}} = 10^{-10}$ )

الف)  $10^{-3}$  (ب) 1 (ج)  $10^{+3}$  (د) به اطلاعات بیشتری نیاز است  
 37- 50 ml محلول  $NH_3$  با  $pH = 11.6$  را با 50 ml محلول  $NH_3$  با  $pH = 11.2$  مخلوط می‌کنیم.  $pH$  محلول حاصله کدامست؟ تنها حل شونده محلولها را  $NH_3$  فرض نمائید. برای  $NH_3$  ثابت تفکیک بازی برابر  $1.8 \times 10^{-5}$  است.

الف) 11.40 (ب) 11.45 (ج) 11.48 (د) 11.6  
 38- به مقادیر مساوی از محلولهای  $HCl$  0.1M (محلول 1) و  $H_2SO_4$  0.1M (محلول 2) مقادیر مساوی از نقره نیترات اضافه می‌کنیم. در اثر این عمل:

الف)  $pH$  هر دو محلول کم می‌شود.  
 ب)  $pH$  محلول اول کم می‌شود،  $pH$  محلول دوم زیاد می‌شود.  
 ج)  $pH$  محلول اول ثابت می‌ماند،  $pH$  محلول دوم کم می‌شود.  
 د)  $pH$  هر دو محلول ثابت می‌ماند.

39-  $pH$  محلول 0.1 مولار کدامیک از نمک‌های زیر بیشتر است؟

الف)  $KNO_3$  (ب)  $NaNO_2$  (ج)  $NH_4NO_2$  (د)  $NH_4NO_3$

40-  $pH$  محلول  $NH_4Cl$  0.2M و  $NH_3$  0.1M کدامست؟ ( $K_{a_{NH_4^+}} = 5.6 \times 10^{-10}$ )

الف) 5 (ب) 8.95 (ج) 9.25 (د) 11.12

41- به 50 ml محلول اسید استیک 0.1 مولار، 30 ml محلول سود 0.1 مولار اضافه می‌کنیم.  $pH$  محلول حاصل کدامست؟ ( $K_{a_{CH_3COOH}} = 1.8 \times 10^{-5}$ )

الف) 3.0 (ب) 3.2 (ج) 4.9 (د) 12.6

42- به 50 ml محلول اسید استیک 0.1 مولار، 50 ml محلول سود 0.1 مولار اضافه می‌کنیم.  $pH$  محلول حاصل کدامست؟ ( $K_{a_{CH_3COOH}} = 1.8 \times 10^{-5}$ )

الف) 3.0 (ب) 7 (ج) 8.7 (د) 12.7

43- به 50 ml محلول اسید استیک 0.1 مولار، 70 ml محلول سود 0.1 مولار اضافه می‌کنیم.  $pH$  محلول حاصل کدامست؟ ( $K_{a_{CH_3COOH}} = 1.8 \times 10^{-5}$ )

الف) 8.7 (ب) 12.2 (ج) 12.77 (د) 13

44- 10 گرم از یک اسید تک ظرفیتی را در 50 ml آب حل می‌کنیم و حجم محلول را با اضافه نمودن آب خالص به 100 ml می‌رسانیم. در صورتیکه 10 ml از محلول حاصل نیازمند 30.6 ml محلول سود 0.2 مولار برای خنثی شدن کامل باشد، جرم مولی اسید کدامست؟

الف) 36.5 (ب) 60 (ج) 82 (د) 163.5

45- 50 ml محلول  $NH_4NO_3 0.1M$  و  $NaHSO_4 0.2M$  و  $H_4SO_3 0.3M$  چند میلی لیتر محلول  $NaOH 0.1M$  را می تواند بطور کامل خنثی کند؟

الف) 50 (ب) 150 (ج) 300 (د) 450

46- در صورتیکه به 25 ml محلول  $(NH_4)_2SO_4 0.2$  به مقدار استوکیومتری محلول  $NaOH 0.1M$  بیافزائیم،  $pH$  محلول نهایی (حاصله) را چگونه با 7 مقایسه خواهید کرد؟

الف)  $pH < 7$  (ب)  $pH = 7$  (ج)  $pH > 7$  (د) نمی توان گفت

47- اسید  $HA (K_a = 3.5 \times 10^{-4})$  بصورت محلول قرمز رنگ است، درحالیکه فرم بازی آن  $(A^-)$  بصورت محلول نارنجی است. محلولی که محتوی این زوج اسید- باز و گونه های اسیدی و بازی بیرنگ دیگر با  $pH$  برابر 6 است، به چه رنگی دیده خواهد شد؟ فرض کنید غلظت  $HA$  و  $A^-$  برای رنگی شدن محلول کافی است.

الف) قرمز (ب) نارنجی (ج) بیرنگ (د) نمی توان گفت

48- آبی بروموتیول یک شناساگر اسید- باز است که در  $pH < 6.2$ ، زرد و در  $pH > 7.6$ ، آبی است. به 100 ml محلول  $CH_3COOH 0.1 M$  و  $Na^+CH_3COO^- 0.5M$  چند قطره شناساگر آبی بروموتیول می افزائیم. محلول به چه رنگی دیده خواهد شد؟ ( $K_{aCH_3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$ )

الف) زرد (ب) آبی (ج) سبز (د) نمی توان گفت

49- شناساگر فنل فتالین در  $pH < 8.3$  بیرنگ و در  $pH > 10$  ارغوانی رنگ است. به 50 ml محلول  $HCl 0.1 M$  چند قطره شناساگر فنل فتالین می افزائیم. سپس بدان قطره محلول  $NaOH 0.1M$  اضافه می کنیم. تقریباً چه حجمی از محلول سود بایستی اضافه شود تا محلول برنگ ارغوانی درآید؟

الف) 40 ml (ب) 45.8 ml (ج) 50 ml (د) 57.3ml

50- شناساگر زرد آلیزارین در  $pH < 10$  بیرنگ و در  $pH > 12$  زرد رنگ است. به 50 ml محلول  $HCl 0.1 M$  چند قطره شناساگر زرد آلیزارین می افزائیم. سپس بدان قطره محلول  $NaOH 0.1M$  اضافه می کنیم. تقریباً چه حجمی از محلول سود باید ریخته شود تا محلول کاملاً برنگ زرد دیده شود؟

الف) 40 ml (ب) 45 ml (ج) 50 ml (د) 61.1ml

کلید تمارین تستی									
1	الف	ب	ج	د	26	الف	ب	ج	د
2	الف	ب	ج	د	27	الف	ب	ج	د
3	الف	ب	ج	د	28	الف	ب	ج	د
4	الف	ب	ج	د	29	الف	ب	ج	د
5	الف	ب	ج	د	30	الف	ب	ج	د
6	الف	ب	ج	د	31	الف	ب	ج	د
7	الف	ب	ج	د	32	الف	ب	ج	د
8	الف	ب	ج	د	33	الف	ب	ج	د
9	الف	ب	ج	د	34	الف	ب	ج	د
10	الف	ب	ج	د	35	الف	ب	ج	د
11	الف	ب	ج	د	36	الف	ب	ج	د
12	الف	ب	ج	د	37	الف	ب	ج	د
13	الف	ب	ج	د	38	الف	ب	ج	د
14	الف	ب	ج	د	39	الف	ب	ج	د
15	الف	ب	ج	د	40	الف	ب	ج	د
16	الف	ب	ج	د	41	الف	ب	ج	د
17	الف	ب	ج	د	42	الف	ب	ج	د
18	الف	ب	ج	د	43	الف	ب	ج	د
19	الف	ب	ج	د	44	الف	ب	ج	د
20	الف	ب	ج	د	45	الف	ب	ج	د
21	الف	ب	ج	د	46	الف	ب	ج	د
22	الف	ب	ج	د	47	الف	ب	ج	د
23	الف	ب	ج	د	48	الف	ب	ج	د
24	الف	ب	ج	د	49	الف	ب	ج	د
25	الف	ب	ج	د	50	الف	ب	ج	د