



«اللهم عجل لوليک الفرج»



تقدیم به محضر مبارک عالم آل نبی ،
حضرت ولی عصر (عج) و همه
جویندگان علم و دانش

شیمی عمومی ۲

گرد آورندگان: دکتر نادر بهرامی فر،
امید یزدانی

شیمی عمومی ۲

۱ - شیمی عمومی (۲) ، ترجمه دکتر اعظم رحیمی ، دانشگاه پیام نور

۲ - شیمی عمومی ۲ چارلز موتیمر، ترجمه عیسی یاوری، ویرایش ششم
انتشارات علوم دانشگاهی

۳ - شیمی عمومی با نگرش کاربردی تالیف اسمیت ، اسموت ، پرایس
ترجمه دکتر علی سیدی ، مرتضی خلخالی ، جلد سوم انتشارات فاطمی

<http://www.asia-arsenic.jp>

منابع اینترنتی :

<http://www.webelements.com>

<http://www.cwx.prenhall.com>

<http://www.wps.prenhall.com>



منبع تصاویر از google ✓



تدریس
شیمی
عمومی ۲

در این درس مطالب زیر ارائه می شود:

فصل اول: نظریه های اسید _ باز

فصل دوم: تعادل های یونی

فصل سوم: الکتروشیمی

فصل چهارم: فلزات

فصل پنجم: نافلزات

فصل ششم: ترکیبات کمپلکس

۱-۱ نظریه های اسید باز

۱-۲ مفهوم اسید مزدوج و باز مزدوج

۱-۳ قدرت اسیدی و باز در نظریه برونستد

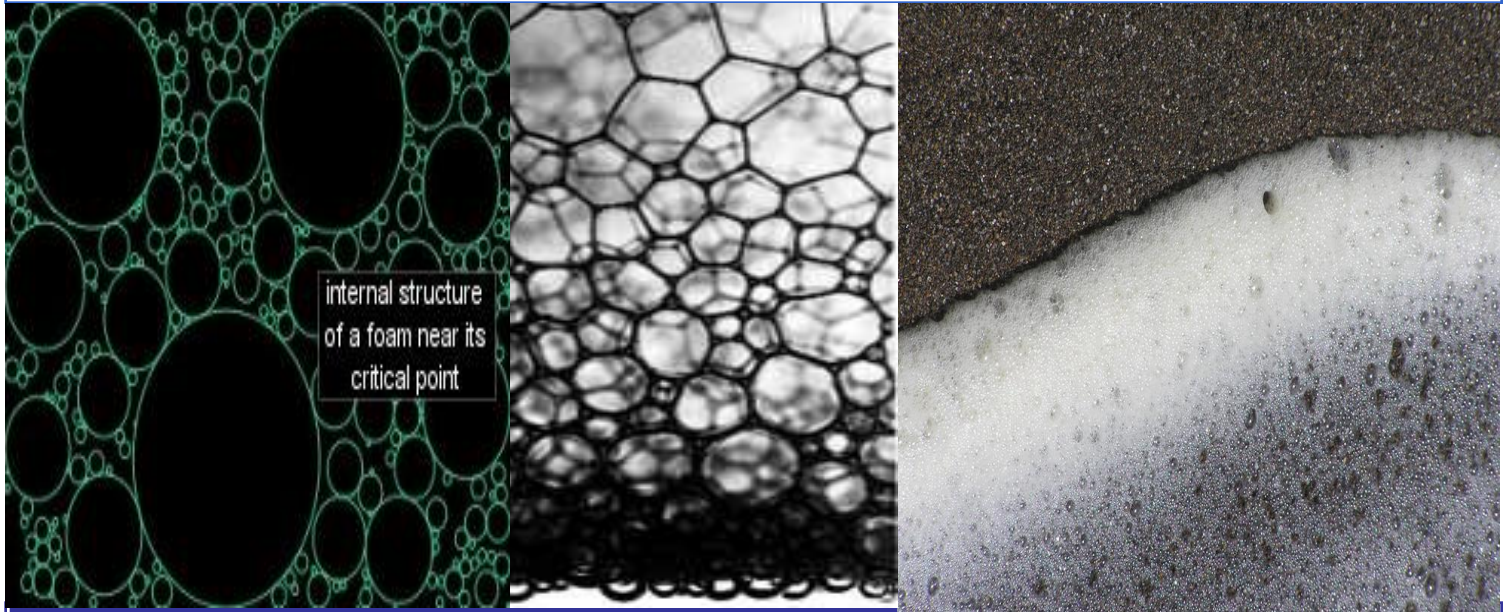
۱-۴ انیدرید های اسیدی و بازی

۱-۵ نمک ها

فصل اول

نظریه های اسید و باز

آیا هیچ سعی کرده‌اید که با دستهای صابونی چیزی را بردارید؟ صابون دستهای شما را لیز می‌کند چون نوعی محلول بازی پدید می‌آورد، و بازها باعث این لیزی می‌شوند. اگر بخواهیم صابون را بچشیم، تلخ مزه است. و این خود ویژگی دیگری از بازهاست. اما، لیموناد ترش مزه است. زیرا اسید دارد. ترش مزه بودن از ویژگیهای فیزیکی اسیدهاست.



از میان ۱۰۰ ماده‌ای که مهمترین مواد شیمیایی را تشکیل می‌دهند هفت ماده اسید، ۳ ماده باز و ۱۲ ماده نوعی محصول، معروف به نمک است. مصرف سالانه بسیاری از این مواد میلیونها تن است.



۱ - نظریه آرنیوس

۲ - نظریه برونستد و لوری

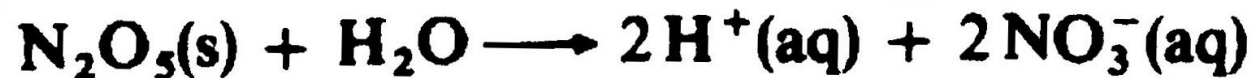
۳ - نظریه لوویس

۱-۱ نظریه های اسید و باز



نظریه آرنیوس:

در مفهوم آرنیوس ماده ایی که در آب تولید $H^+(aq)$ نماید اسید است.



نظریه های اسید و باز



در مفهوم آرنیوس ماده ایی که در آب تولید OH^{-} (aq) نماید باز است .



نظریه برونستد :

بر اساس تعریف برونستد و لوری اسید ماده ایی است که پروتون از دست می دهد و باز ماده ایی است که پروتون از دست می دهد .



↑
اسید ۱

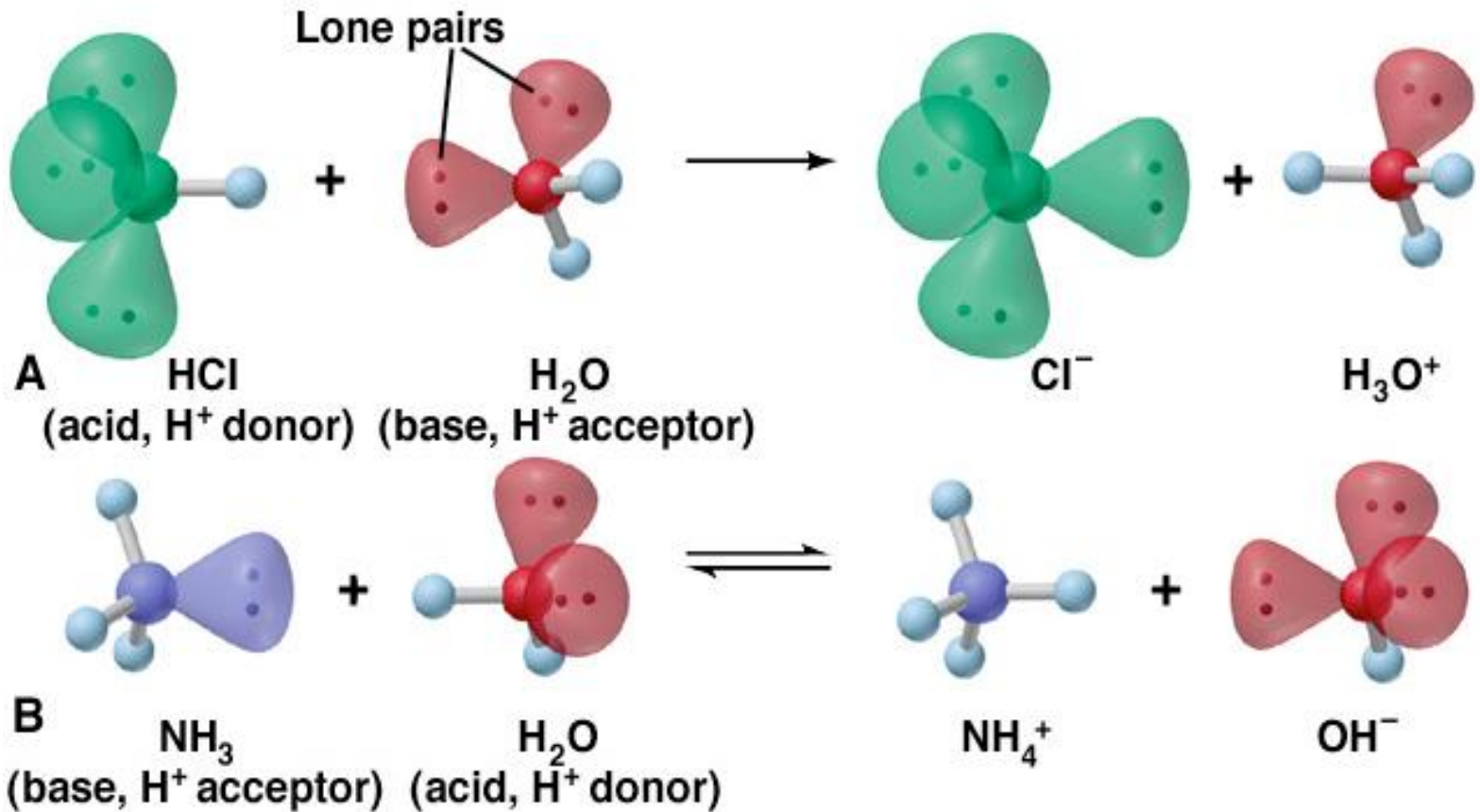
↑
باز ۱

↑
اسید ۲

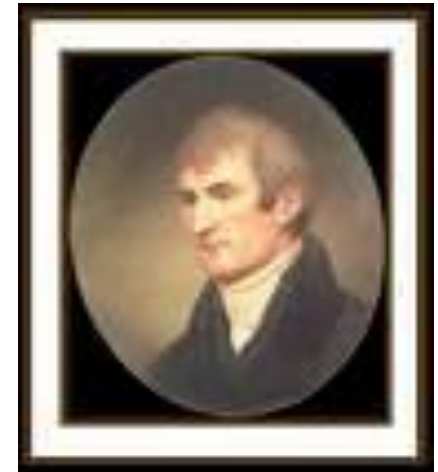
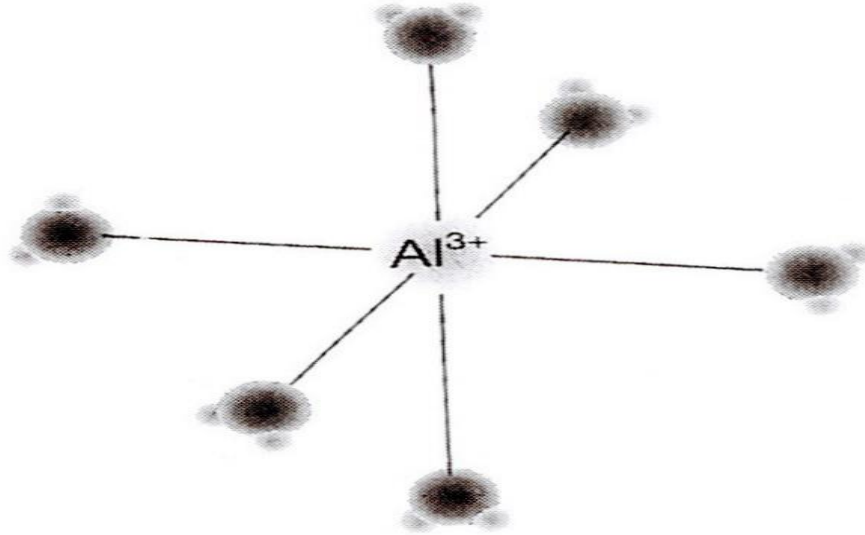
↑
باز ۲

نظریه های اسید و باز

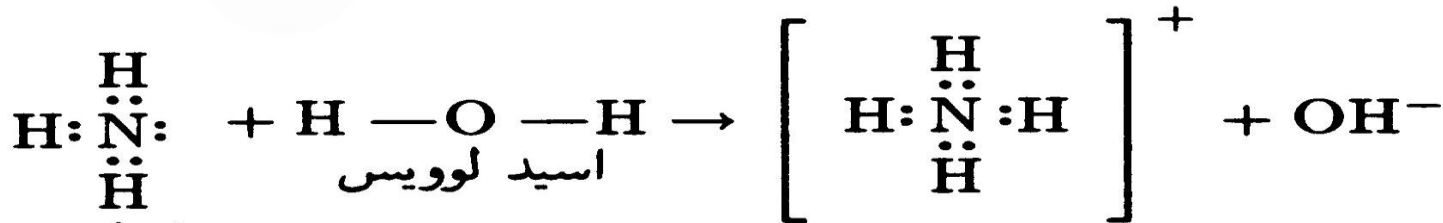
Brønsted-Lowry Acid-Base Reaction



مطابق نظریه لوویس باز ماده ایی است که زوج الکترون غیر پیوندی و اسید ماده ایی است که اوریتال خالی را در اختیار می گذارد و پیوند کووالانسی نتیجه می شود .



یون Al^{3+} با پذیرفتن جفت الکترون از مولکولهای آب و تشکیل کمپلکس هشت وجهی $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ، نقش اسید لوویس را ایفا می کند.



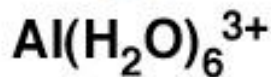
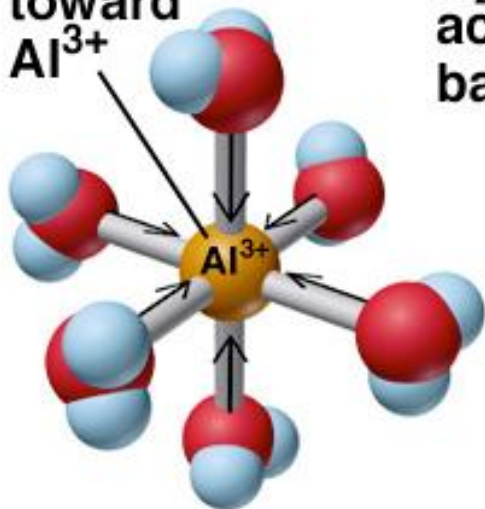
باز لوویس

نظریه های اسید و باز

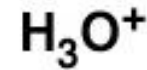
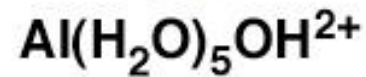
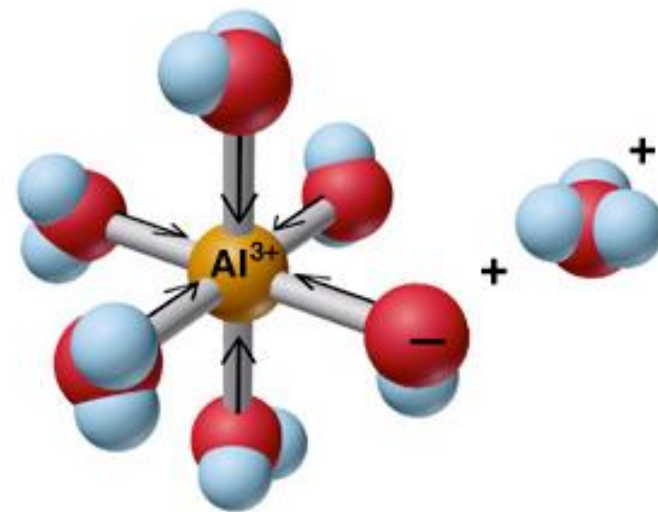
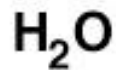
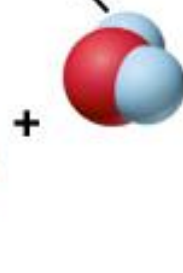


Acidic Behavior of the Hydrated Al^{3+} Ion

Electron density drawn toward Al^{3+}



Nearby H_2O acts as base



نظریه های اسپین و باز

خلاصه تئوریهای اسید - باز

تئوری	تعریف اسید	تعریف باز
آرنیوس	مادهای که یونهای H^+ در محلول آبی آزاد می‌کند.	مادهای که یونهای OH^- در محلول آبی آزاد می‌کند.
برونستد - لوری	مادهای که پروتون در اختیار قرار می‌دهد.	مادهای که پروتون می‌پذیرد.
لوویس	مادهای که جفت الکترون می‌پذیرد.	مادهای که جفت الکترون در اختیار قرار می‌دهد.

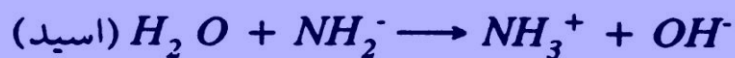


شیمیدان سوئدی سوانت آرنیوس (Svante Arrhenius) (۱۸۵۹ - ۱۹۲۷) بسیاری از ایده‌های اولیه درباره تفکیک یونی در محلولها را فرمولبندی کرد. در وهله نخست، عقاید وی پذیرفته نشد؛ در واقع وی پایینترین نمره ممکن در امتحان Ph.D. را دریافت کرد. در ۱۹۰۳ آرنیوس، به دلیل عقاید انقلابیش، جایزه نوبل را در شیمی برد. وی یکی از نخستین دانشمندانی بود که وجود رابطه‌ای را در بین مقدار کربن دیوکسید موجود در اتمسفر و دمای کره زمین پیشنهاد کرد، پدیده‌ای که امروز به نام اثر گلخانه‌ای شناخته شده است.

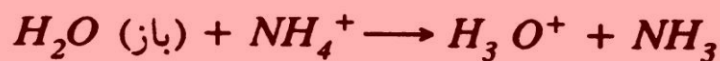


با به کار بردن معادله‌های شیمیائی به طور مختصر شرح دهید که ترکیب H_2O را چگونه الف) مفهوم آرنیوس ب) مفهوم برونستد - لاری ج) مفهوم لوویس طبقه بندی کنید.

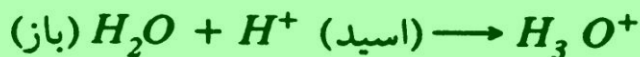
الف) مطابق نظریه آرنیوس آب نه اسید است نه باز. ب) مطابق نظریه برونستد - لاری آب یک ماده آمفوتر است یعنی هم اینکه می تواند به عنوان یک اسید عمل کند به صورت زیر



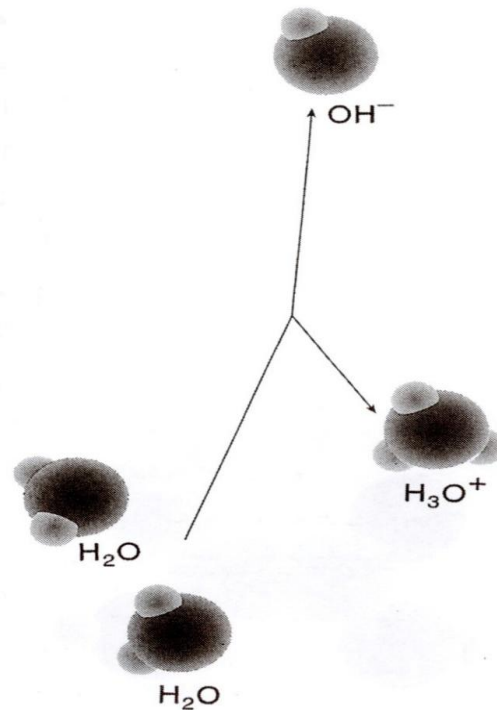
و هم می تواند به عنوان یک باز عمل نماید.



ج) مطابق نظریه لوویس آب به علت داشتن زوج الکترونها غیر پیوندی می تواند به عنوان یک باز عمل نماید و آنرا در تشکیل پیوند کووالانسی با یک اسید به اشتراک گذارد.



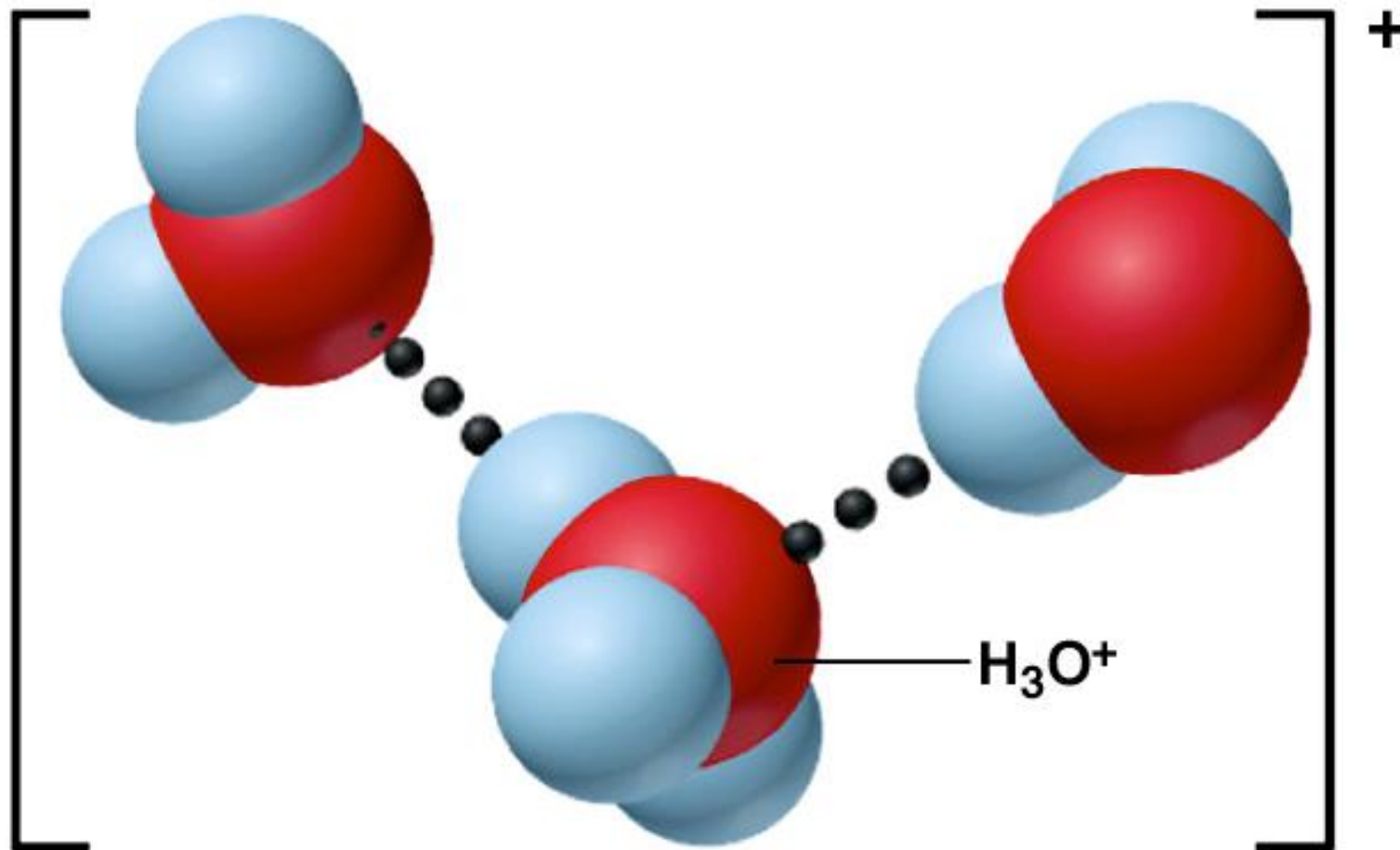
واکنش دو مولکول آب در نظریه پروتستد و لوری



نظریه های اسید و باز

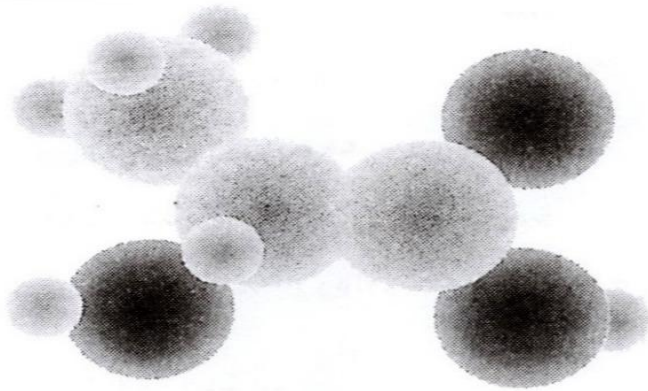


تولید H_3O^+ در واکنش دو مولکول آب .



نظریه های اسپین و باز





لاکتیک اسید نوعی کربوکسیلیک اسید است. در دمای اتاق جامد است و در طبیعت به فراوانی یافت می‌شود. طعم ترش ماست، مزه ترش ترشی کلم یا طعم اسیدی عرق بدن همگی ناشی از لاکتیک اسید است.

ساختمان اسید لاکتیک ←

ترشح اسید لاکتیک در بدن سبب گرفتگی عضلات می‌شود . →



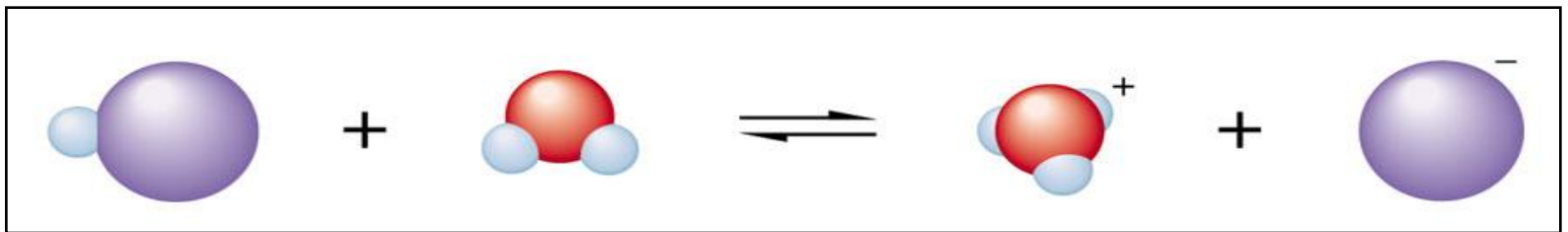
نظریه های اسید و باز

۱-۲ مفهوم اسید مزدوج و باز مزدوج

یک زوج اسید - باز را که رابطه تعویض پروتون را دارند ، یک زوج مزدوج نامند .

باز مزدوج یک اسید ، ذره باقی مانده حاصل از آزاد شدن پروتون از آن اسید است .

اسید مزدوج یک باز هنگامی پدید می آید که باز یک پروتون از اسید می پذیرد .



اسید

باز

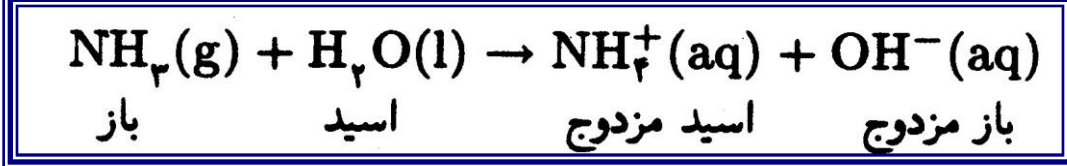
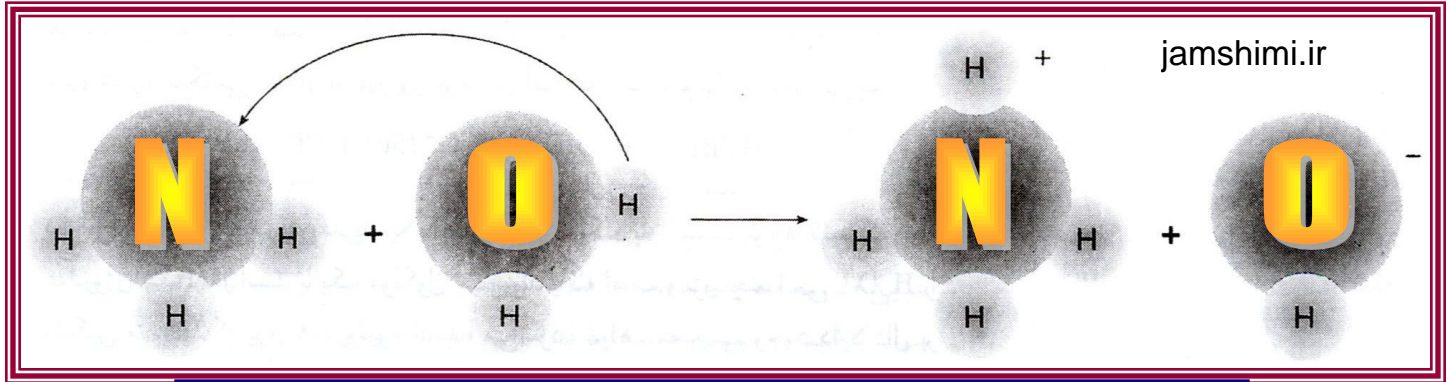
اسید مزدوج

باز مزدوج





نظریه های اسید و باز

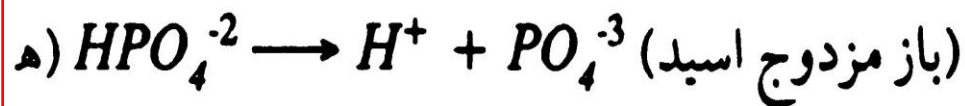
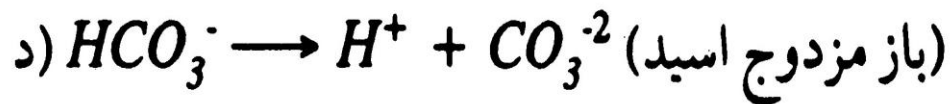
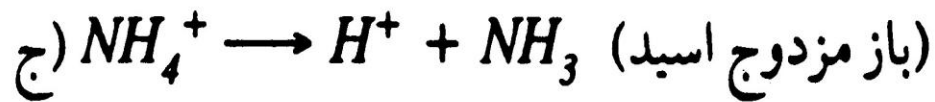
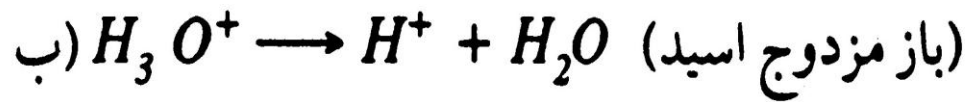
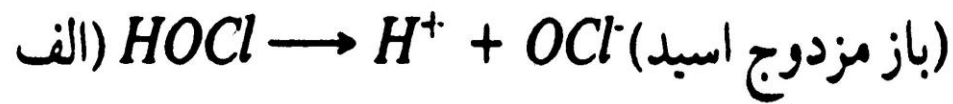


بازها و اسیدهای مزدوج آنها

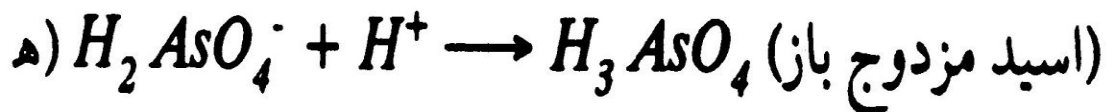
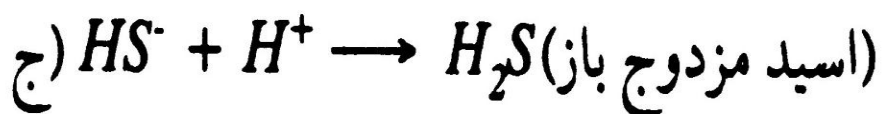
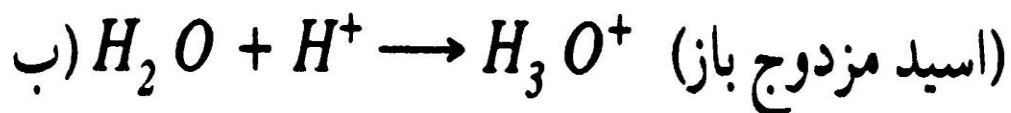
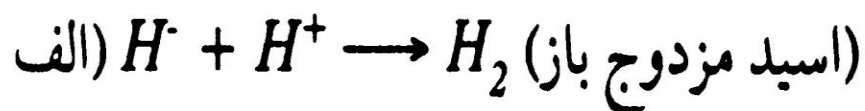
نام اسید مزدوج	اسید مزدوج	نام باز	باز
استیک اسید	CH_3COOH	یون استات	CH_3COO^-
یون آمونیم	NH_4^+	آمونیاک	NH_3
یون هیدروژن کربنات	HCO_3^-	یون کربنات	CO_3^{2-}
هیدروسیانیک اسید	HCN	یون سیانید	CN^-
فسفریک اسید	H_3PO_4	یون دی هیدروژن فسفات	H_2PO_4^-
یون هیدرازینیوم	H_2NNH_3^+	هیدرازین	H_2NNH_2
سولفوریک اسید	H_2SO_4	یون هیدروژن سولفات	HSO_4^-
آب	H_2O	یون هیدروکسید	OH^-
نیتریک اسید	HNO_3	یون نیترات	NO_3^-
پرکلریک اسید	HClO_4	یون پرکلرات	ClO_4^-
یون هیدروژن سولفید	HS^-	یون سولفید	S^{2-}
یون هیدرونیوم	H_3O^+	آب	H_2O

باز مزدوج الف) $HOCl$ (ب) H_3O^+ (ج) NH_4^+ (د) HCO_3^- (ه) HPO_4^{2-} را

بنویسید.



اسید مزدوج: الف) H^{\ominus} (ب) H_2O (ج) HS^{\ominus} (د) NH_3 (ه) $H_2AsO_4^{\ominus}$ را بنویسید:

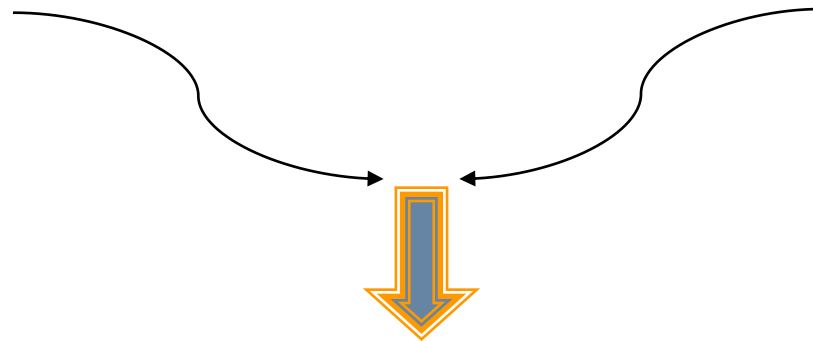


۳-۱ قدرت اسیدی و بازی در نظریه برونستد

قدرت یک اسید بر مبنای تعریف برونستد با میل آن اسید برای دادن پروتون و قدرت یک باز با میل آن باز برای پذیرش پروتون تعیین می شود .

و باز مزدوج آن میل ناچیزی برای از دست دادن پروتون دارد .

اسید قوی میل زیادی برای از دست دادن پروتون دارد .



هر چه اسید قوی تر باشد :



باز مزدوج آن ضعیف تر است .



Conjugate Pair



Conjugate Pair

و اسید مزدوج آن به آسانی
پروتون از دست نمی دهد .

باز قوی با قدرت زیادی
پروتون ها را حفظ می کند .

هر چه باز قوی تر باشد

اسید مزدوج آن ضعیف تر است .

نظریه های اسید و باز



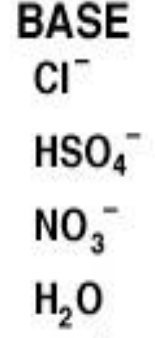
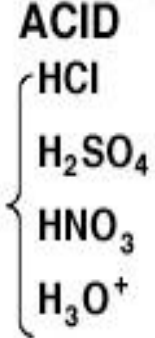
Strengths of Conjugate Acid-Base Pairs

نظریه های اسپر و باز



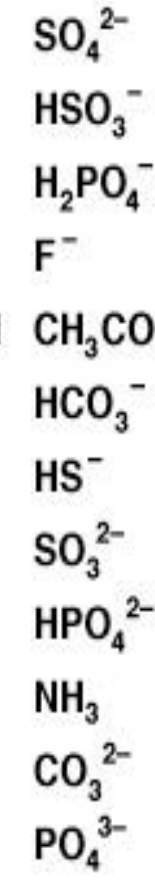
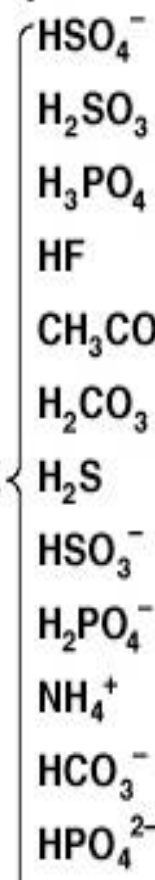
jamshimi.ir

Strong



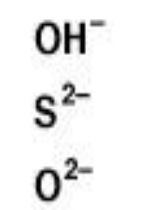
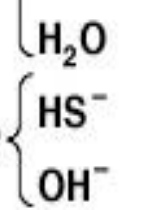
Negligible

Weak



Weak

Negligible

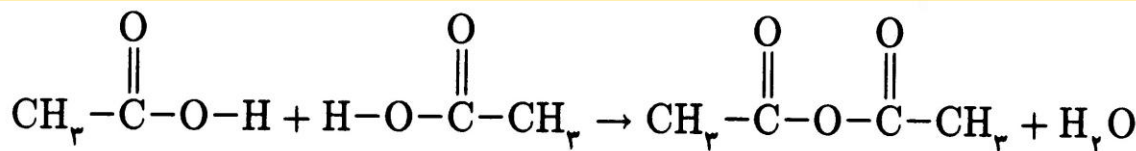
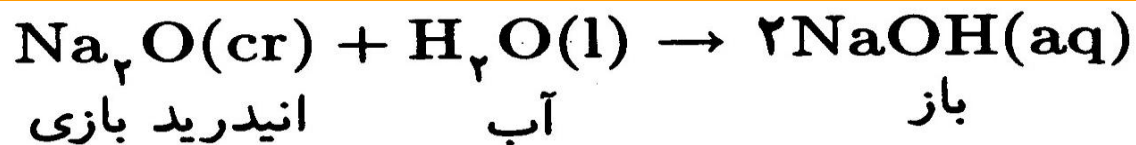
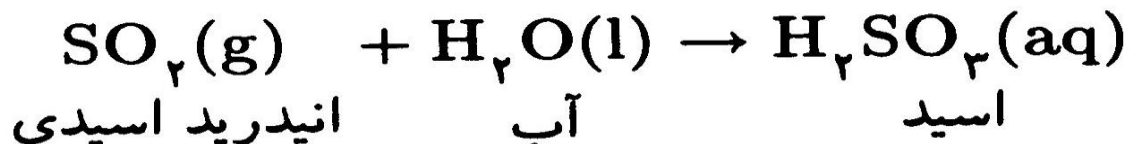


Strong

۱-۴ آنیدریدهای اسیدی و بازی

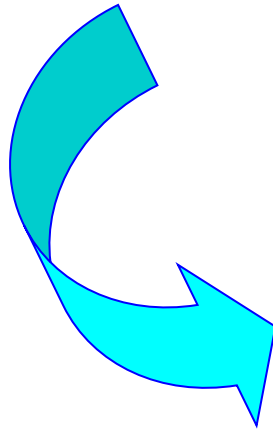
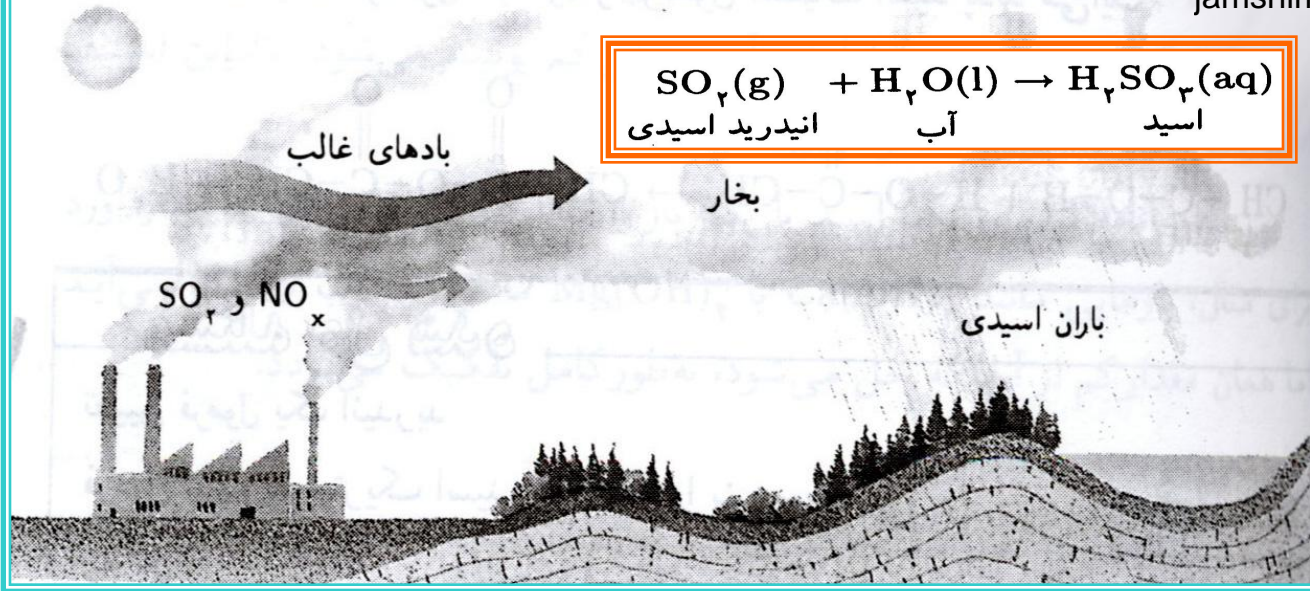
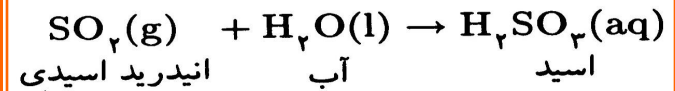
انیدرید به معنای بدون آب است .

بنابراین انیدریدها ، اسیدها و بازهایی هستند که آب از دست می دهند .



استیک انیدرید



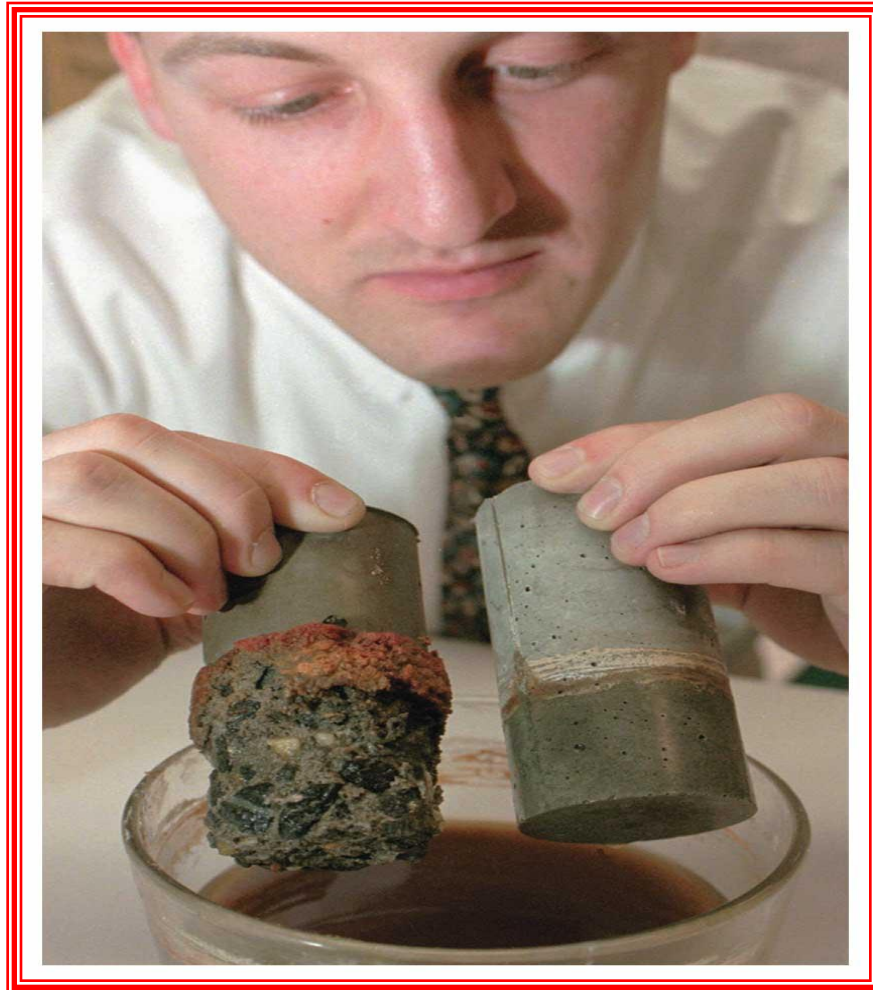


خرابی بناها ناشی از
باران های اسیدی



ابداعات و اختراعاتی جهت مقابله با باران های اسیدی

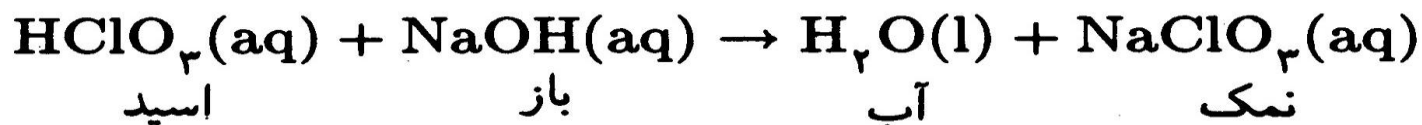
شکل استوانه ای سمت راست تصویر ، فرم جدیدی از بتون به نام (**Zeo tech**) است که قادر می باشد به مدت **۳۰ روز** در اسید سولفوریک بدون اثر خوردگی باقی بماند .



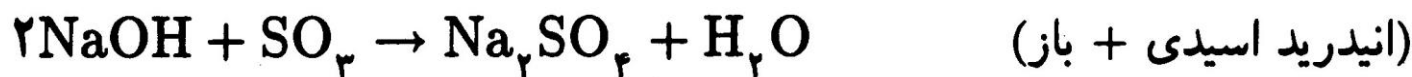
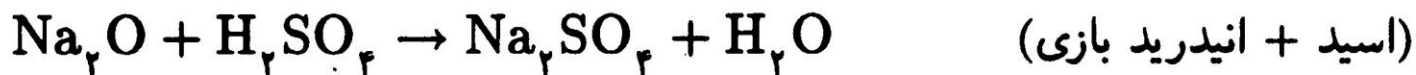
نظریه های اسپر و باز



نمک ترکیبی متبلور است که از یون منفی یک اسید و یون مثبت یک باز به وجود آمده است .



نمک از واکنش انیدریدهای اسیدی و بازی نیز تولید می شود .



توجه کنید که :

- ۱ - آب در این واکنش تنها زمانی ایجاد می شود که اسید و باز ، از نظریه آرنیوس پیروی کنند .
- ۲ - از واکنش میان دو انیرید آب تولید نمی شود .



در آب مهلول بازی
پدید می آورند .



در آب مهلول اسیدی
پدید می آورند .

فهرست مطالب فصل دوم

۱-۲ معادلات یونی

۲-۲ الکترولیت های قوی و ضعیف

۳-۲ ثابت یونش

۴-۲ درصد یونش

۵-۲ یونش آب

۶-۲ مقیاس pH

ادامه فهرست مطالب :

۲-۷ شناساگرها

۲-۸ بافرها

۲-۹ اثر یون مشترک

۲-۱۰ اسیدهای چند پروتونی

۲-۱۱ تیتراسیون

۲-۱۲ ثابت حاصل ضرب انحلال پذیری

۲-۱۳ حاصل ضرب یونی

۲-۱۴ تعادل یون های کمپلکس

۲-۱۵ آمفوترها

ادامه فهرست مطالب:

فصل دوم



wasteland

Készítette: maz

تعادل های یونی

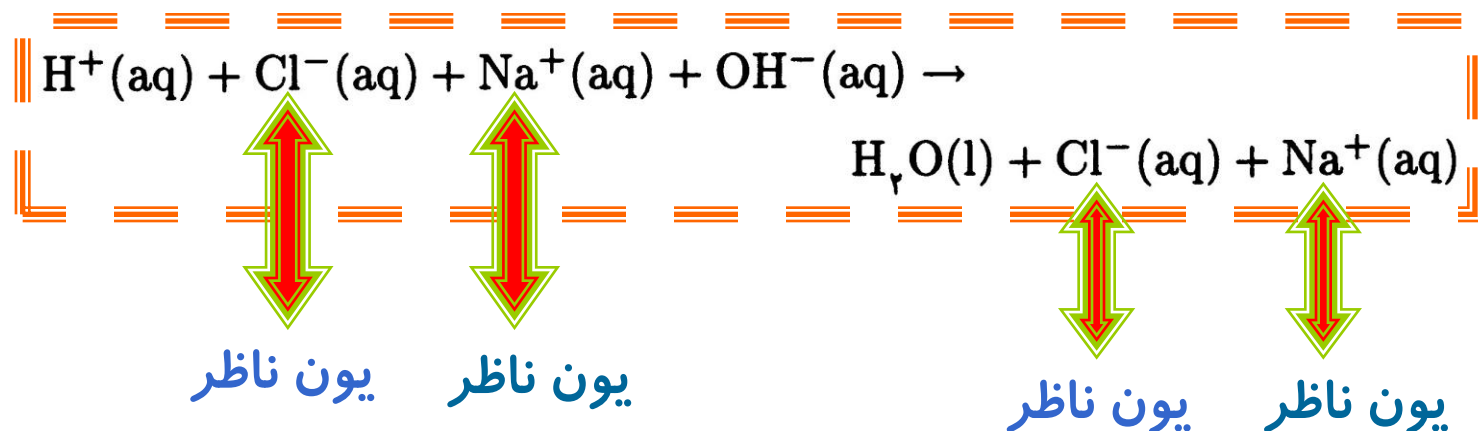


۱-۲ معادلات یونی

معادله واکنش هایی که در آب صورت می گیرند ، معمولا به صورت یونی نوشته می شود .

یون ناظر :

یون هایی که در محلول حضور دارند ، ولی در واکنش شرکت داده نمی شوند .

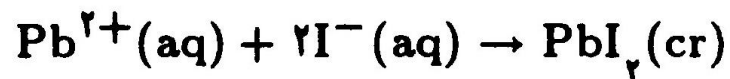




معادله یونی خالص تشکیل

رسوب سرب (II) یدید به وسیله واکنش محلولهای

سرب (II) نیترات و سدیم یدید به صورت زیر است:



سدیم و نیترات یونهای ناظر هستند.



شیمی در زندگی روزمره

پختن نان: یک واکنش اسید - باز

آب دارد اضافه شود، اسید و باز واکنش می دهند. گاهی از بکینگ پودر با کنش دوگانه استفاده می شود. این بکینگ پودر دو نوع اسید دارد که با جوش شیرین مخلوط شده است. نخستین اسید مانند تارتریک اسید با جوش شیرین در دمای اتاق واکنش می دهد و به محض اضافه شدن به خمیر مایه حبابهای کوچکی پدید می آید. پس از مدتی، اسید دوم که معمولاً سدیم آلومینیم سولفات است، در حالی که خمیر مایه در اجاق است با باقیمانده جوش شیرین واکنش می دهد. این کنش دوگانه موجب پیدایش شیرینی لطیف تر می شود.



جوش شیرین و پودر آشپزی یک واکنش خنثی شدن اسید-باز به وجود می آورند که به پیدایش شیرینی سبک لطیفی منجر می شود. این تغییر چگونه روی می دهد؟

جوش شیرین، سدیم هیدروژن کربنات، NaHCO_3 است که محلول آبی آن بازی است. وقتی این ماده همراه با خمیر مایه شیرینی پزی که اجزای اسیدی دارد، استفاده می شود یک واکنش اسید - باز روی می دهد و گاز کربن دیوکسید آزاد می شود. اجزای اسیدی مایه شیرینی پزی می تواند موادی همچون ماست، خامه ترش، آبلیمو، کرم تارتار یا سرکه باشد. گاز کربن دیوکسید حاصل در مایه مزبور به دام می افتد و باعث می شود خمیر مایه هنگام پختن بالا بیاید.

هرگاه مایه شیرینی فاقد ترکیبات اسیدی باشد، یا شیرینی لطیف تری لازم باشد، از بکینگ پودر استفاده می شود. بکینگ پودر مخلوطی از جوش شیرین، یک اسید خشک همچون کرم تارتار یا تارتریک اسید و نشاسته است تا مخلوط خشک نگه داشته شود. هرگاه بکینگ پودر به مایه شیرینی پزی که



۲-۲ الکترولیت های قوی و الکترولیت های ضعیف

الکترولیت های قوی ، به طور کامل در محلول آبی یونیده می شوند .



مولکول های حل شده با
یون های خود در حال
تعداد اند .



الکترولیت های ضعیف ، در
محلول آبی به طور ناقص
یونیده می شوند .





ثابت یونش برای اسید های ضعیف



۲-۳ ثابت یونش (ثابت تفکیک)

ثابت یونش برای بازهای ضعیف

الف : ثابت K_a (ثابت تفکیک اسید)

اسید استیک به میزان بسیار کم در آب یونیده می شود .





$$K_{eq} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$



ثابت تعدادل واکنش یونیده
شدن اسید استیک

چون $[H_2O]$ ثابت است، حاصل ضرب ثابت تعدادل و غلظت آب $(K_{eq}[H_2O])$ ثابت جدیدی به وجود می آورد. این ثابت جدید را ثابت یونش می نامند و آن را با نماد K_a مشخص می کنند.

$$K_{eq}[H_2O] = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

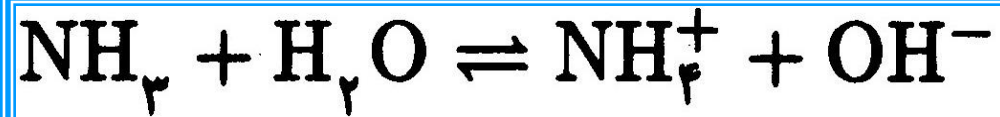
$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

تعداد های یونی



ب: ثابت K_b (ثابت تفکیک باز)

آمونیاک یک باز ضعیف است که با آب به صورت زیر واکنش می دهد .



ثابت یونش آمونیاک به این صورت می باشد :

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

در آبگیر آمازون، مورچه‌های گزنده به فراوانی یافت می‌شوند. این مورچه‌ها فرمیک اسید تولید می‌کنند. مقدار این اسید ممکن است به اندازه‌ای باشد که جویبارها را آلوده کند. نام این اسید از کلمه فرمیکا به معنی مورچه گرفته شده است.



Values of K_a for Some Common Monoprotic Acids

Formula	Name	Value of K_a
HSO_4^-	Hydrogen sulfate ion	1.2×10^{-2}
HClO_2	Chlorous acid	1.2×10^{-2}
$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2$	Monochloroacetic acid	1.35×10^{-3}
HF	Hydrofluoric acid	7.2×10^{-4}
HNO_2	Nitrous acid	4.0×10^{-4}
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetic acid	1.8×10^{-5}
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hydrated aluminum(III) ion	1.4×10^{-5}
HOCl	Hypochlorous acid	3.5×10^{-8}
HCN	Hydrocyanic acid	6.2×10^{-10}
NH_4^+	Ammonium ion	5.6×10^{-10}
HOC_6H_5	Phenol	1.6×10^{-10}

↑
Increasing acid strength



Values of K_b for Some Common Weak Bases

Name	Formula	Conjugate Acid	K_b
Ammonia	NH_3	NH_4^+	1.8×10^{-5}
Methylamine	CH_3NH_2	CH_3NH_3^+	4.38×10^{-4}
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	5.6×10^{-4}
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	3.8×10^{-10}
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	1.7×10^{-9}



مثال

غلظت یون هیدرونیوم محلول M ۰٫۱۰۰ فرمیک اسید، HCOOH چقدر است؟
 K_a فرمیک اسید برابر 1.77×10^{-4} است.



۲-۴ درصد یونش (درجه تفکیک α)

هنگامی که یک اسید ضعیف یا باز ضعیف در آب حل شود ، به مقدار بسیار کم یونیده می شود .

درصد یونش یک محلول M $0,100$ فرمیک اسید را که غلظت یون هیدرونیوم آن M $4,21 \times 10^{-3}$ است، حساب کنید.

>> : مثال

راه حل:

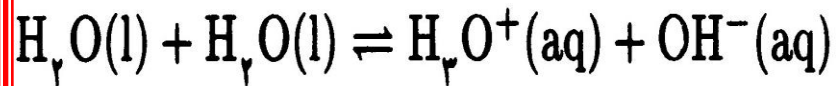
$$\begin{aligned} \text{درصد یونش} &= \frac{[\text{مقدار یونیده شده}]}{[\text{اسید اولیه}]} \times \%100 \\ &= \frac{4,21 \times 10^{-3} M}{0,100 M} \times \%100 = \%4,21 \end{aligned}$$



۲-۵ یونش آب

آب خالص ، الکترولیت بسیار ضعیفی است و بر اساس معادله زیر یونیده می شود .

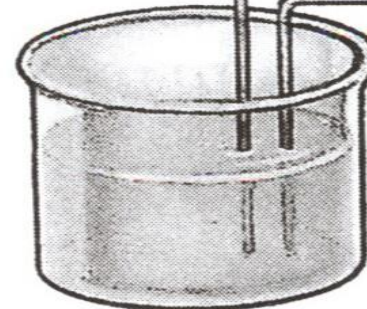
آمپرسنج حساس



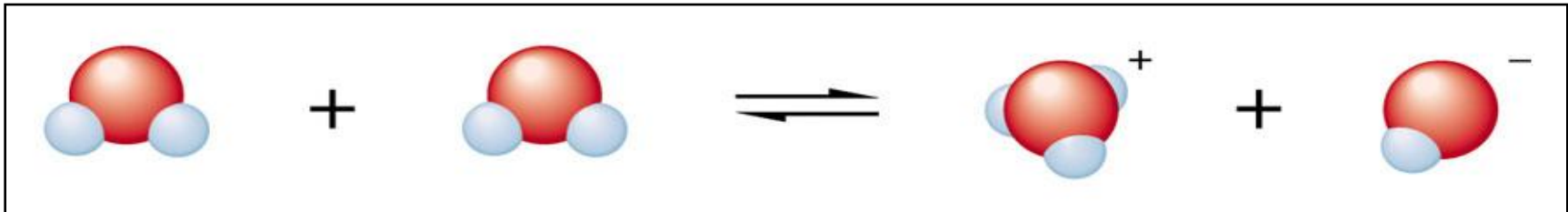
باتری

لامپ
(خاموش است)

آب خالص به اندازه کافی یونیده نمی شود، تا بتواند لامپ را در مدار روشن کند. اما همان طور که آمپرسنج نشان می دهد، جریان خفیفی به وجود می آید.



آب



$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O][H_2O]}$$

ثابت تعادل آب به صورت مقابل است :

آزمایشهای رسانایی نشان دادند که آب خالص 1×10^{-7} مول H_3O^+ و همین مقدار OH^- به ازای هر لیتر در دمای اتاق دارد .


$$T = 25^{\circ}C$$

$$K_{eq} = \frac{(1,00 \times 10^{-7})(1,00 \times 10^{-7})}{[H_2O]^2}$$

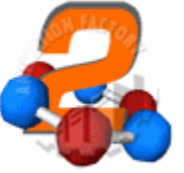
تعداد های یونی



یک مول آب ۱۸ گرم جرم دارد. جرم یک لیتر آب خالص نیز ۱۰۰۰ گرم است.



$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1 \text{ mol}}{18,0 \text{ g}} \left| \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ dm}^3} \right. = 55,6 \text{ mol/dm}^3$$



$$K_{\text{eq}} = \frac{(1,00 \times 10^{-7})(1,00 \times 10^{-7})}{(55,6)^2}$$



$$K_{\text{eq}} (55,6)^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$



$$K_w = K_a \cdot K_b$$



۲-۶ مقیاس pH

pH را مناسب نگاه داریم

برای پیشگیری از برخی مشکلات، pH آب استخر باید حدود ۷٫۴ تا ۷٫۶ نگاه داشته شود. قدرت اسیدی آب استخر باید به میزان کافی بالا باشد که از رشد جلبکها و باکتریها جلوگیری شود. در عین حال، باید به اندازه‌ای پایین باشد که مانع تحریک چشم و پوست شناگران شود. جلبکها عبور جریان آب را در تهویه‌ها مسدود می‌کنند و باعث به‌وجود آمدن بوی نامطبوعی می‌شوند. باکتریها باعث بیماری و عفونت چشم می‌شوند. اگر قدرت اسیدی آب خیلی کم باشد، اثر مواد ضد عفونی‌کننده، به‌ویژه سدیم هیپوکلریت کم می‌شود. قدرت اسیدی بسیار زیاد موجب از بین رفتن رویه دیواره داخلی استخر می‌شود. HCl و NaHSO₄ از مواد شیمیایی هستند که برای بالا بردن قدرت اسیدی به‌کار می‌روند، این مواد یونهای OH⁻ اضافی را خنثی می‌کنند. سدیم کربنات برای خنثی کردن یونهای H₂O⁺ اضافی و کاهش قدرت اسیدی به‌کار می‌رود.

مقیاس pH معیاری است برای تعیین غلظت یون هیدرونیوم، و به عبارتی قدرت اسیدی محلول pH عبارت است از لگاریتم منفی $[H_3O^+]$ که این جمله همواره مثبت است.

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$pH=7$ نمایان گر محلول خنثی می باشد.

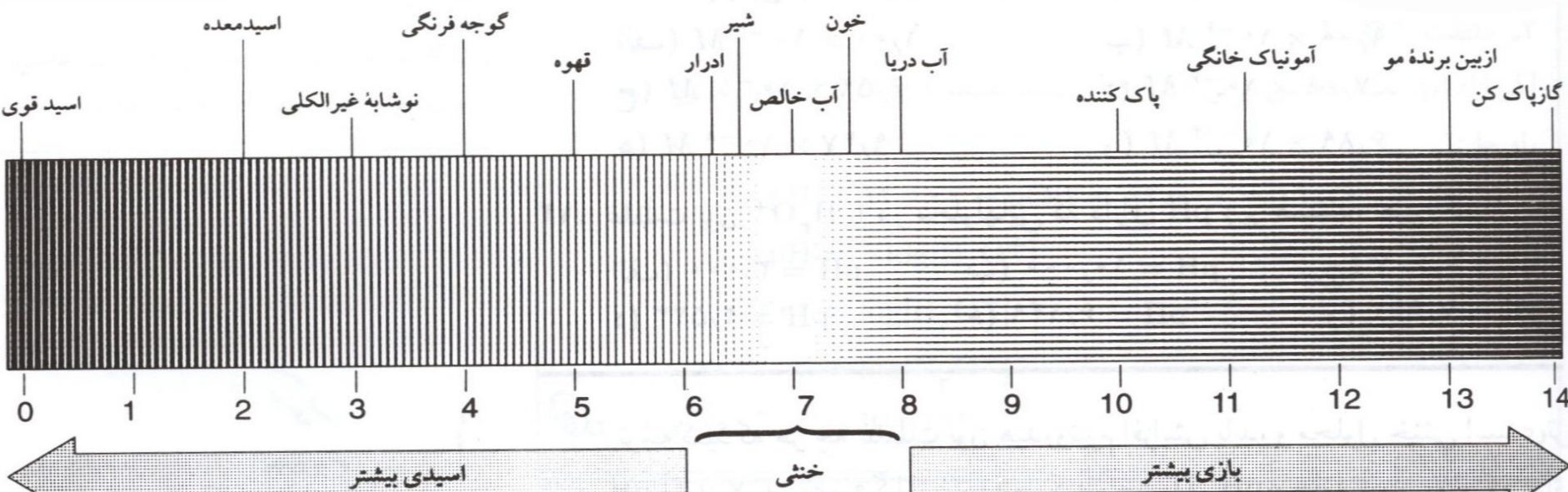
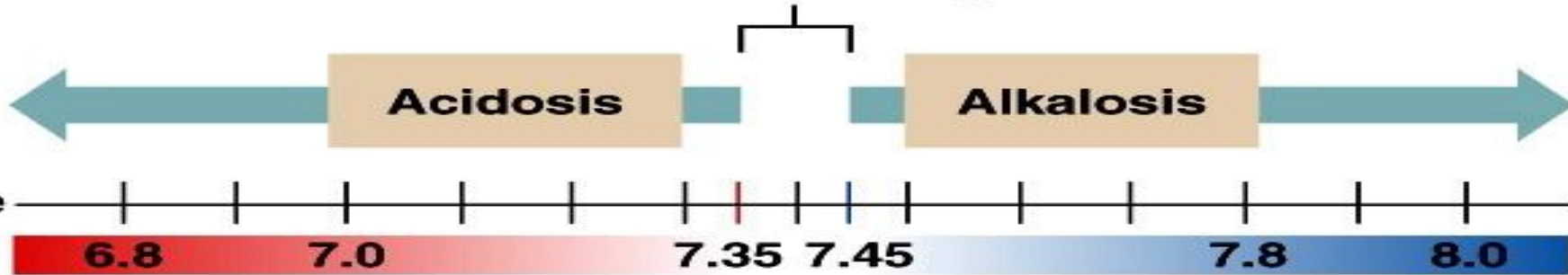
ارتباط شیمی با بهداشت ←

تعادل های یونی



pH of arterial blood

Normal pH range





بر اساس ثابت تفکیک آب داریم:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$\log ([H_3O^+][OH^-]) = \log 1,00 \times 10^{-14}$$

$$\log[H_3O^+] + \log[OH^-] = -14$$

$$-\log[H_3O^+] + (-\log[OH^-]) = 14$$

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

توجه کنید که هر چه غلظت یون هیدرونیوم افزایش یابد، و محلول خنثی اسیدی تر شود، pH آن از ۷ به سوی ۰ گرایش پیدا می‌کند. حال اگر pH محلولی بین ۷ و ۱۴ قرار بگیرد، محلول بازی است.



مثال

اگر pOH ، یک محلول برابر $11,700$ باشد، غلظت یون H_3O^+ را تعیین کنید.
راه حل:

$$pH = 14,000 - pOH = 14,000 - 11,700 = 2,300$$

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$-2,300 = \log[H_3O^+]$$

$$0,700 - 3 = \log[H_3O^+]$$

$$5,01 \times 10^{-3} M = [H_3O^+]$$

$$K_a > K_b$$

$$pH < 7 \text{ (acidic)}$$

$$K_b > K_a$$

$$pH > 7 \text{ (basic)}$$

$$K_a = K_b$$

$$pH = 7 \text{ (neutral)}$$



The Relations Among $[H_3O^+]$, pH, $[OH^-]$, and pOH

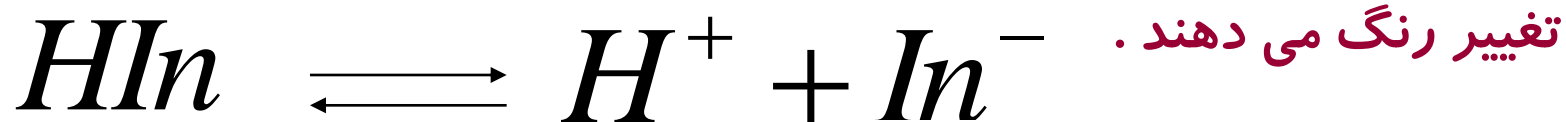


	$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
BASIC	1.0×10^{-15}	15.00	1.0×10^1	-1.00
	1.0×10^{-14}	14.00	1.0×10^0	0.00
	1.0×10^{-13}	13.00	1.0×10^{-1}	1.00
	1.0×10^{-12}	12.00	1.0×10^{-2}	2.00
	1.0×10^{-11}	11.00	1.0×10^{-3}	3.00
	1.0×10^{-10}	10.00	1.0×10^{-4}	4.00
	1.0×10^{-9}	9.00	1.0×10^{-5}	5.00
	1.0×10^{-8}	8.00	1.0×10^{-6}	6.00
NEUTRAL	1.0×10^{-7}	7.00	1.0×10^{-7}	7.00
ACIDIC	1.0×10^{-6}	6.00	1.0×10^{-8}	8.00
	1.0×10^{-5}	5.00	1.0×10^{-9}	9.00
	1.0×10^{-4}	4.00	1.0×10^{-10}	10.00
	1.0×10^{-3}	3.00	1.0×10^{-11}	11.00
	1.0×10^{-2}	2.00	1.0×10^{-12}	12.00
	1.0×10^{-1}	1.00	1.0×10^{-13}	13.00
	1.0×10^0	0.00	1.0×10^{-14}	14.00
	1.0×10^1	-1.00	1.0×10^{-15}	15.00

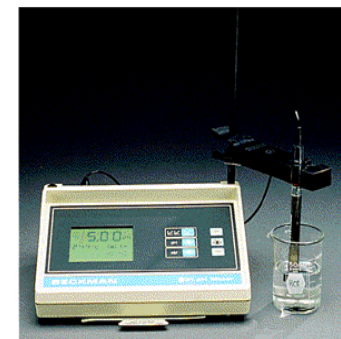


۲-۷ شناساگرها

شناساگرها، ترکیبات آلی دارای ساختار پیچیده اند که در محلول، با تغییر pH



pH یک محلول را با استفاده از pH متر اندازه گیری می کنند.



شناساگرها، اسیدها یا بازهای ضعیفی هستند. به این ترتیب قدرت اسیدی محلول مورد نظر در اثر افزایش شناساگر به طور قابل ملاحظه ای تغییر نمی کند.

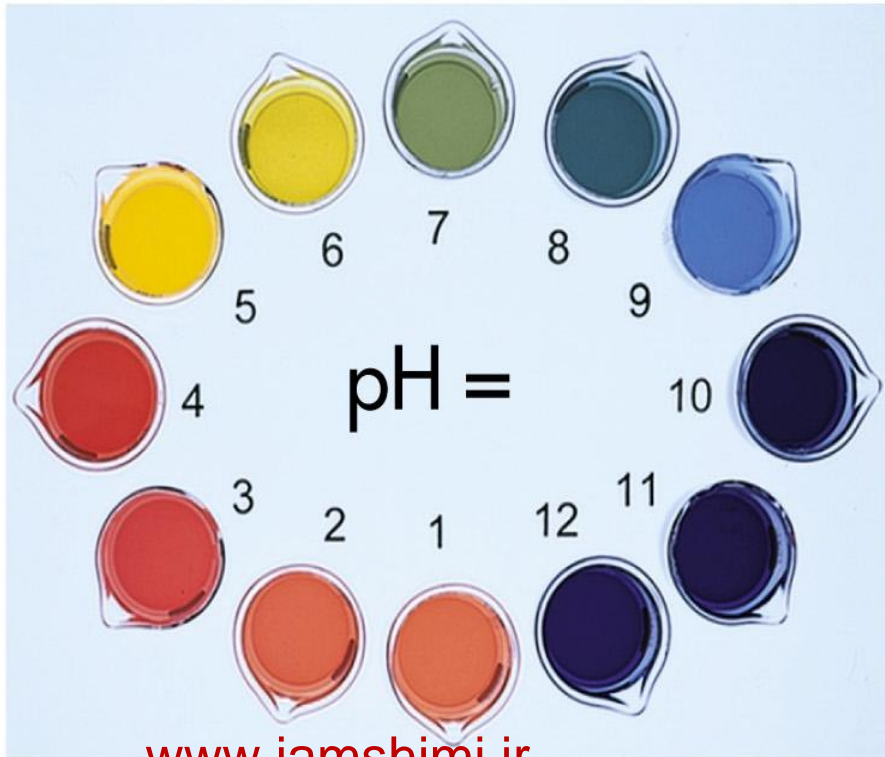


تعادل های یونی

(b)



(a)





برخی شناساگرها

شناساگر	رنگ اسیدی	دامنه pH برای تغییر رنگ	رنگ قلیایی
ابی تیمول	قرمز	۱٫۲ تا ۲٫۸	زرد
نارنجی متیل	قرمز	۳٫۱ تا ۴٫۵	زرد
سبزرم کرزول	زرد	۳٫۸ تا ۵٫۵	آبی
قرمز متیل	قرمز	۴٫۲ تا ۶٫۳	زرد
لیتموس	قرمز	۵٫۰ تا ۸٫۰	آبی
آبی برم تیمول	زرد	۶٫۰ تا ۷٫۶	آبی
آبی تیمول	زرد	۸٫۰ تا ۹٫۶	آبی
فنول فتالین	بی رنگ	۸٫۳ تا ۱۰٫۰	قرمز
زرد آلزارین	زرد	۱۰٫۰ تا ۱۲٫۱	ارغوانی کمرنگ



۸-۲ بافرها



- گاهی لازم است محلولی با یک pH تهیه و نگهداری شود .

- محلول های بافر توانایی حفظ pH در یک مقدار نسبتا ثابت حتی در صورتی که مقادیر اسید یا باز به آنها افزوده شود را داراست .

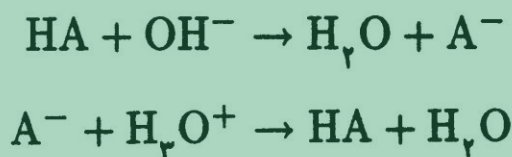
- بافر ها تاب پایداری در برابر افزایش مقادیر زیادی اسید یا قلیا را ندارند .

- محلولهای بافر از یک اسید ضعیف همراه با یکی از نمک های آن یا از یک باز ضعیف همراه با یکی از نمکهای آن تهیه می شوند .

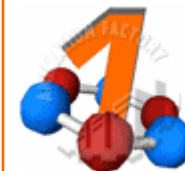
تبادل های یونی



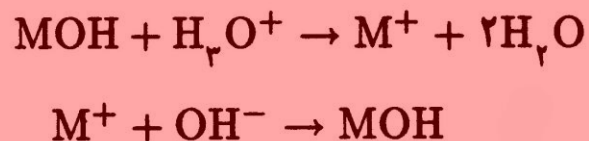
برای اسید ضعیف HA و نمک آن، NaA ، که به یونهای Na^+ و A^- تفکیک می شود، خواهیم داشت



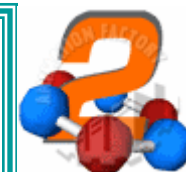
اسید ضعیف، HA ، با یونهای OH^- اضافه شده واکنش می دهد. یون منفی A^- حاصل از نمک، با یونهای H_3O^+ افزوده شده، واکنش می دهند.



برای باز ضعیف MOH و نمک آن، MA ، که به یونهای M^+ و A^- تفکیک می شود، خواهیم داشت



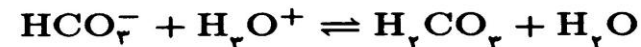
باز ضعیف، MOH ، با یونهای H_3O^+ افزوده شده، واکنش می دهد. یونهای مثبت، M^+ ، که از نمک تولید می شوند، با یونهای OH^- افزوده شده، واکنش می دهند.



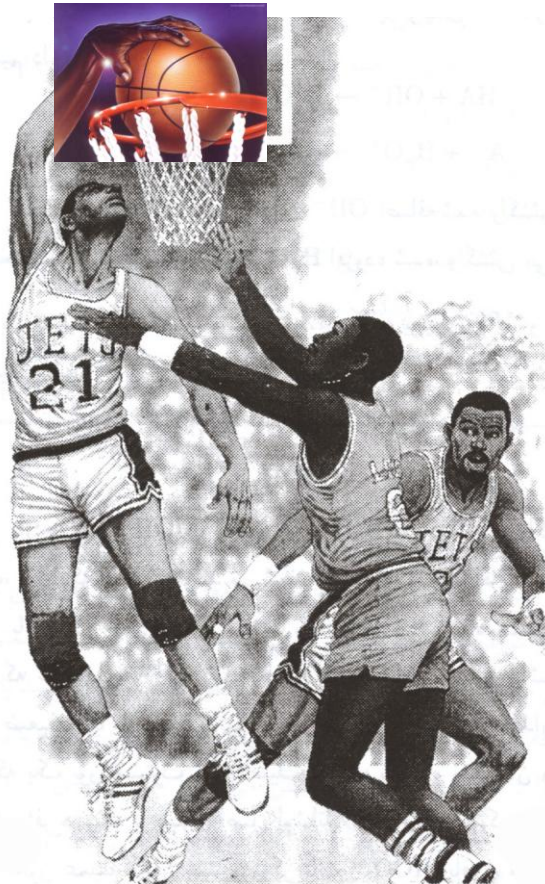


پلی به پزشکی

بافری شدن و تهویه ششی بیش از اندازه ورزشکاران گاهی به علت تهویه ششی بیش از اندازه، حالت بافری خون خود را مختل می کنند. آنان در لحظات اضطراب ناشی از مسابقه و رقابت، سریعتر و عمیق تر از مقدار مورد نیاز نفس می کشند. تهویه بیش از اندازه باعث می شود گاز CO_2 بیش از مقدار لازم دفع شود، و در نتیجه تعادل کربنیک اسید بدن مختل می شود. براساس اصل لوشاتلیه، بازدمیدن زیاد CO_2 ، موجب می شود که مطابق واکنش $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ مقدار بیشتری H_2CO_3 تفکیک شود تا CO_2 از دست رفته جایگزین گردد. با مصرف H_2CO_3 ، تعادل میان کربنیک اسید و یون هیدروژن کربنات به هم می خورد، و HCO_3^- مصرف می شود تا H_2CO_3 از دست رفته را جبران کند.



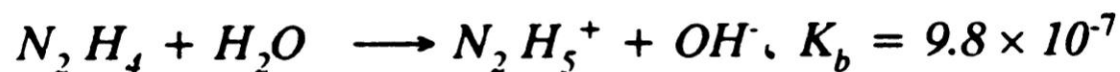
سرانجام غلظت HCO_3^- به اندازه ای کم می شود که نمی تواند میزان pH سالم و مطلوب خون را تأمین کند. چون مصرف HCO_3^- با مصرف H_2O^+ همراه است، pH خون بالا می رود (بیشتر بازی می شود). پاسخ بدن به این شرایط، انقباض رگهای خون در مغز است، چون جریان خون به مغز کم می شود ورزشکار دچار سرگیجه و گاه بیهوشی می شود. در این موقع مکانیسم انعکاسی بدن باعث می شود تنفس عادی شود و pH خون به مقدار طبیعی باز می گردد.





محلول $0.10 M$ هیدرازین، $N_2 H_4$ ، حاوی غلظت نامشخصی از هیدرازین هیدروکلرید، $N_2 H_5^+ CL^-$ است. در صورتی که PH این محلول 7.15 باشد غلظت هیدرازین هیدروکلرید را در محلول معین کنید.

$$POH = 14 - 7.15 = 6.85, [OH^-] = 1.41 \times 10^{-7}$$



$$0.1 \qquad \qquad \qquad ? \qquad \qquad 1.41 \times 10^{-7}$$

$$K_b = \frac{[N_2 H_5^+] [OH^-]}{[N_2 H_4]} \Rightarrow 9.8 \times 10^{-7} = \frac{[1.41 \times 10^{-7} [N_2 H_5^+]]}{[0.1]}$$

$$\Rightarrow [N_2 H_5^+] = 0.695 M$$



برای تهیه بافر آمونیاک - یون آمونیوم با pH برابر 9.50 چه غلظت‌هایی باید مورد استفاده قرار گیرد؟

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14 - 9.5 = 4.5 \quad [OH^-] = 10^{-4.5} = 3.1622 \times 10^{-5}$$



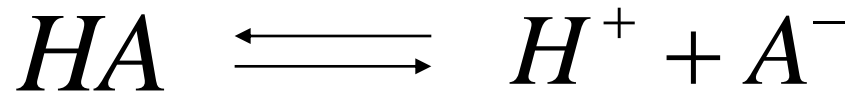
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[3.1622 \times 10^{-5}][NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow$$

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 0.56$$



بافرها در خنثی کردن اسیدها و بازهای افزوده شده هنگامی بیشترین کارایی را دارند که غلظت های HA و A^- (یا MOH و M^+) مساوی باشند.

pH یک بافر را از رابطه زیر نیز می توان بدست آورد:



$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{\text{باز}}{\text{اسید}} \right)$$

معادله بالا را معادله "هندرسان - هسل بالش" می نامند



محلولی با افزودن 0.010 مول سدیم نیتريت NaNO_2 به 100 ml محلول 0.035 M نیترو اسید HNO_2 تهیه شده است. با فرض این که حجم نهایی محلول 100 ml باشد الف) PH محلول و ب) درصد یونش HNO_2 را حساب کنید.



$$\text{غلظت } \text{HNO}_2 = 0.035 \text{ M} \quad , PK_a = -\log (4.5 \times 10^{-4}) = 3.346$$

$$\text{غلظت } \text{NO}_2^- = \frac{0.01}{0.1} = 0.1 \text{ M}$$

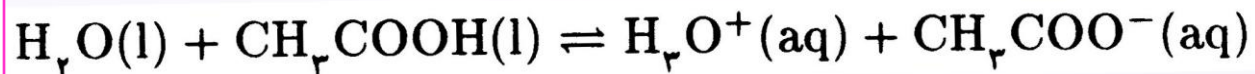
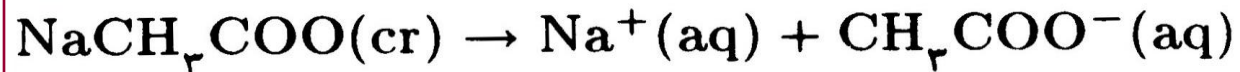
$$PH = PK_a + \log \frac{\text{NO}_2^-}{\text{HNO}_2} \Rightarrow PH = 3.346 + \log \frac{0.1}{0.035} \Rightarrow$$

$$PH = 3.8 , [\text{H}^+] = 10^{-3.8} = 1.585 \times 10^{-4}$$

$$\text{درصد یونش} = \frac{1.585 \times 10^{-4}}{0.035} \times 100 = 0.46 \%$$



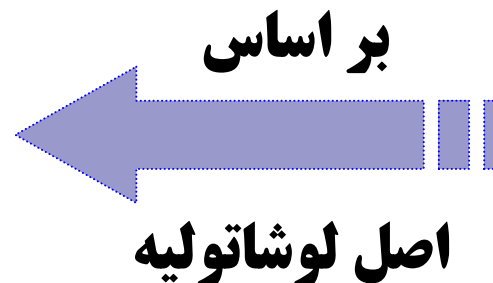
۲-۹ اثر یون مشترک



یون استات در استیک اسید و سدیم استات مشترک است .

اثر یون استات بر محلول استیک اسید را اثر یون مشترک می نامند .

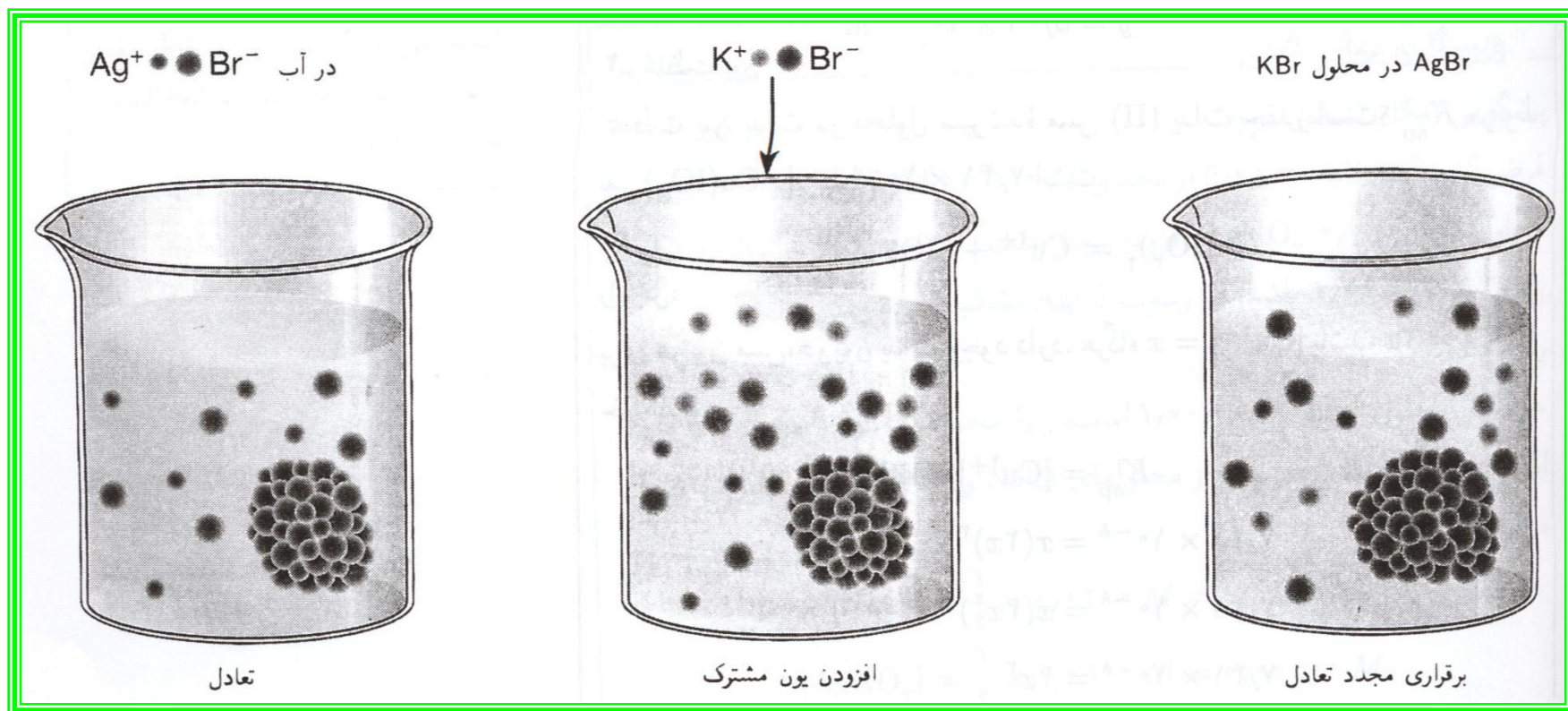
واکنش در جهت عکس
جابه جا می شود .



افزودن یک یون مشترک
موجب زیاد شدن غلظت
یکی از محصولات یونش
می شود .



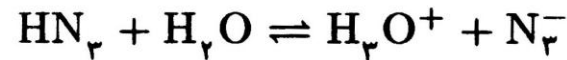
افزودن یون مشترک Br^- به سیستم تعادلی $AgBr$ موجب می شود که همزمان با رسوب مقدار بیشتر $AgBr$ ، غلظت یون Ag^+ کاسته شود.



غلظت یون هیدرونیوم در محلولی شامل $0,10\text{ M}$ هیدرازوئیک اسید، HN_3 ، و $0,050\text{ M}$ سدیم آزید، NaN_3 ، چقدر است؟ $K_a = 1,9 \times 10^{-5}$.

راه حل:

ابتدا معادله سیستم تعادلی را بنویسید



آنگاه عبارت ثابت تعادل آن را بنویسید.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{N}_3^-]}{[\text{HN}_3]}$$

$$1,9 \times 10^{-5} = \frac{[x][x + 0,050]}{[0,10 - x]}$$

چون K_a برای هیدرازوئیک اسید بسیار کوچک است، می‌توان فرض کرد که بخش اندک آن که یونیده می‌شود، نسبت به مقدار اولیه خیلی کم است. این فرض می‌رساند که مقدار یونهای آزید حاصل نسبت به مقدار به‌دست آمده از نمک، بسیار کم است. در نتیجه، می‌توان مقدار x را در $x + 0,050$ و در $0,10 - x$ حذف کرد

$$1,9 \times 10^{-5} = \frac{[0,050x]}{[0,10]}$$

$$x = 3,8 \times 10^{-5}\text{ M}$$



مثال: >>



مثال : «

غلظت H^+ در یک محلول $0.10 M$ اسید استیک که نسبت به سدیم استات ($NaC_2H_3O_2$)، $0.15 M$ است، را به دست آورید.



$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

$$= \frac{[H^+](0.15)}{(0.10)}$$

$$[H^+] = 1.2 \times 10^{-5} M$$

تعداد های یونی



غلظت یون هیدروکسید در محلول حاصل از حل کردن 0.20 mol را
 آمونیوم کلرید (NH_4Cl) در 1000 mL از آمونیاک 0.15 M را
 به دست آورید. فرض کنید که افزایش آمونیوم کلرید جامد، حجم محلول
 را تغییر نمی دهد.

حل

آمونیوم کلرید، یک الکترولیت قوی است. عده مول های NH_4^+ در یک
 لیتر از محلول NH_4Cl افزوده شده

$$? \text{ mol NH}_4^+ = 1000 \text{ mL محلول} \left(\frac{0.020 \text{ mol NH}_4^+}{100. \text{ mL محلول}} \right) = 0.20 \text{ mol NH}_4^+$$

بنابراین، غلظت NH_4^+ ، برابر 0.20 M است:



$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

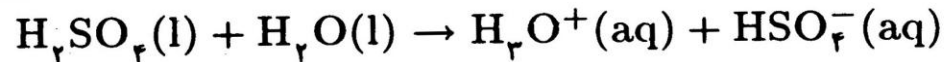
$$= \frac{(0.20)[\text{OH}^-]}{(0.15)}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

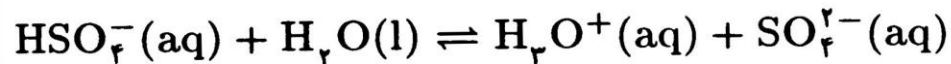


۱-۲ اسیدهای چند پروتونی

یک اسید چند پروتونی اسیدی است که بیش از یک اتم هیدروژن قابل یونش دارد.



به آسانی یونیده می شود
(اسید قوی)



اندکی یونیده می شود
(اسید ضعیف)

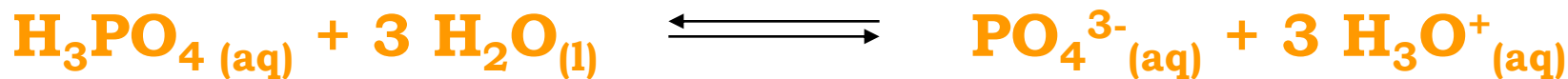
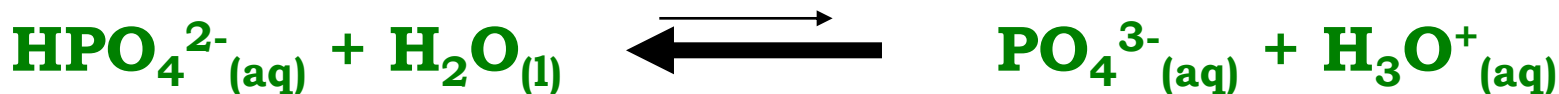
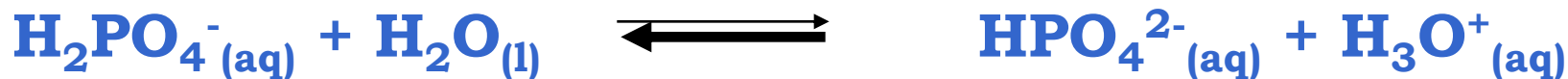
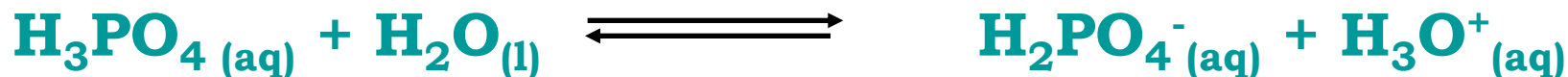


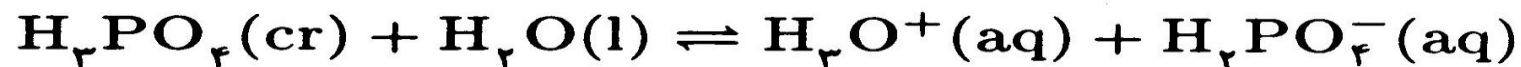
مربکبات سیتریک اسید فراوان دارند.
سیتریک اسید، یک اسید سه پروتونی است که سه اتم هیدروژن قابل یونیده شدن دارد. این ماده نوعی اسید آلی است که سه گروه کربوکسیل دارد.



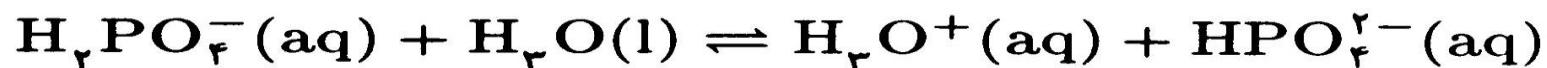
اسید فسفریک یک اسید سه پروتونی است .

این اسید به صورت زیر یونیده می شود :

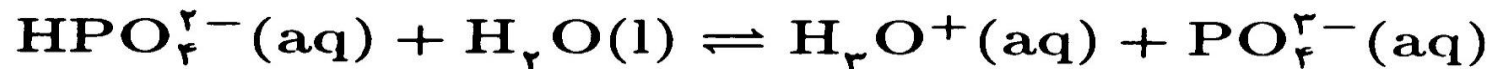




$$K_a = 7,08 \times 10^{-3}$$



$$K_a = 6,31 \times 10^{-8}$$



$$K_a = 4,17 \times 10^{-13}$$

اسید یونیده شده در هر مرحله ،
ضعیف تر از اسید یونیده شده در
مرحله قبل است .



در هر یک از مراحل متوالی ،
 K_a کوچکتر می شود



Stepwise Dissociation Constants for Several Common Polyprotic Acids

Name	Formula	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Phosphoric acid	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Arsenic acid	H_3AsO_4	5×10^{-3}	8×10^{-8}	6×10^{-10}
Carbonic acid*	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	4.8×10^{-11}	
Sulfuric acid	H_2SO_4	Large	1.2×10^{-2}	
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.5×10^{-2}	1.0×10^{-7}	
Hydrosulfuric acid†	H_2S	1.0×10^{-7}	$\approx 10^{-19}$	
Oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	6.5×10^{-2}	6.1×10^{-5}	
Ascorbic acid (vitamin C)	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	7.9×10^{-5}	1.6×10^{-12}	

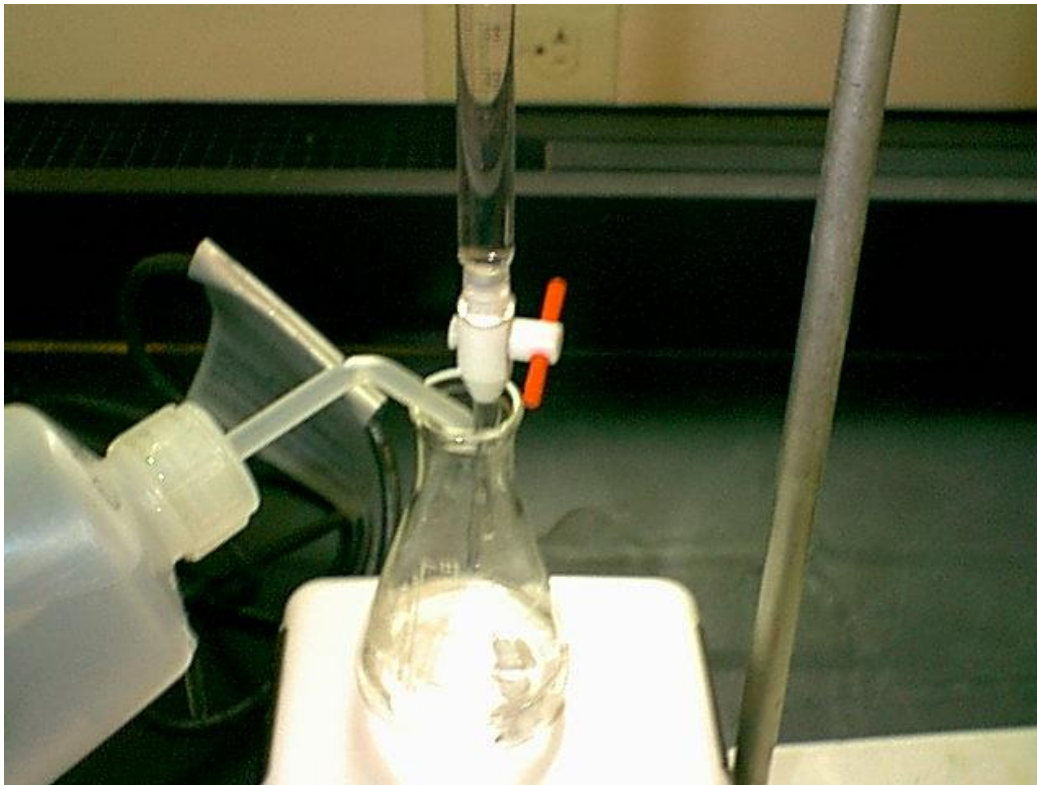
*This is really $\text{CO}_2(aq)$.

†The K_{a_2} value for H_2S is quite uncertain. Its small size makes it very difficult to measure.



۱۱-۲ تیتراسیون

اغلب ضرورت دارد که غلظت یک محلول را اندازه گیری کنیم .



تیتراسیون یک روش
آزمایشگاهی است که در آن
از یک محلول استاندارد برای
تشخیص غلظت محلول دیگر
استفاده می شود .

محلول استاندارد ، محلولی است با غلظت معلوم

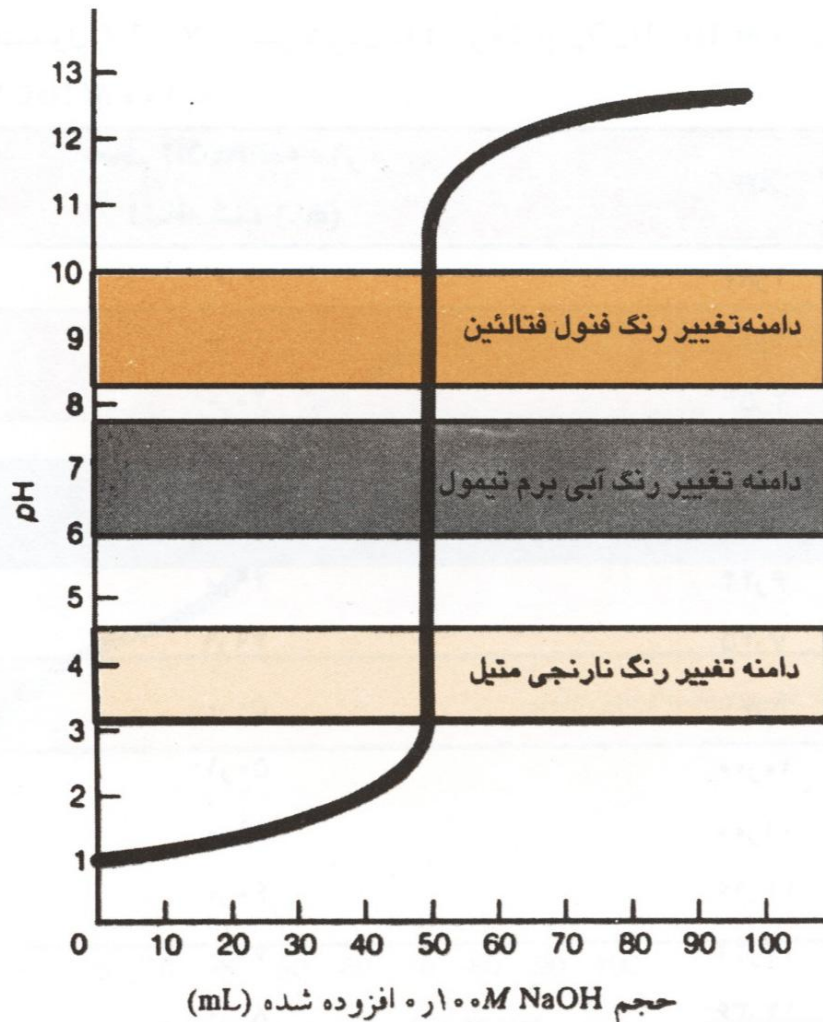
تعداد های یونی

برای انجام عمل تیتراژ، یک بورت را با محلولی استاندارد پر می‌کنیم، آنگاه اندکی شناساگر را به محلولی با حجم معلوم و غلظت مجهول می‌افزاییم. شیر بورت را باز می‌کنیم تا محلول استاندارد به آرامی در محلولی که می‌خواهیم تیتراژ شود، بریزد. در طول این مدت محلول را هم می‌زنیم. سرانجام لحظه‌ای فرا می‌رسد که با ریختن یک قطره دیگر از محلول، تغییر رنگ صورت می‌گیرد، که نشان‌دهنده نقطه پایانی واکنش است.





تعادل های یونی



در تیتراسیون ، از مواد رنگی معروف
به شناساگرها جهت تعیین نقطه پایانی
استفاده می کنیم .

در نقطه پایانی ، مقدار
مشخصی از محلول استاندارد
مصرف می شود تا به طور
کامل با محول تیترا شده
واکنش دهد .

حجم 0.1 M NaOH افزوده شده (mL)

تیترا کردن 50 mL از 0.1 M HCl با 0.1 M NaOH

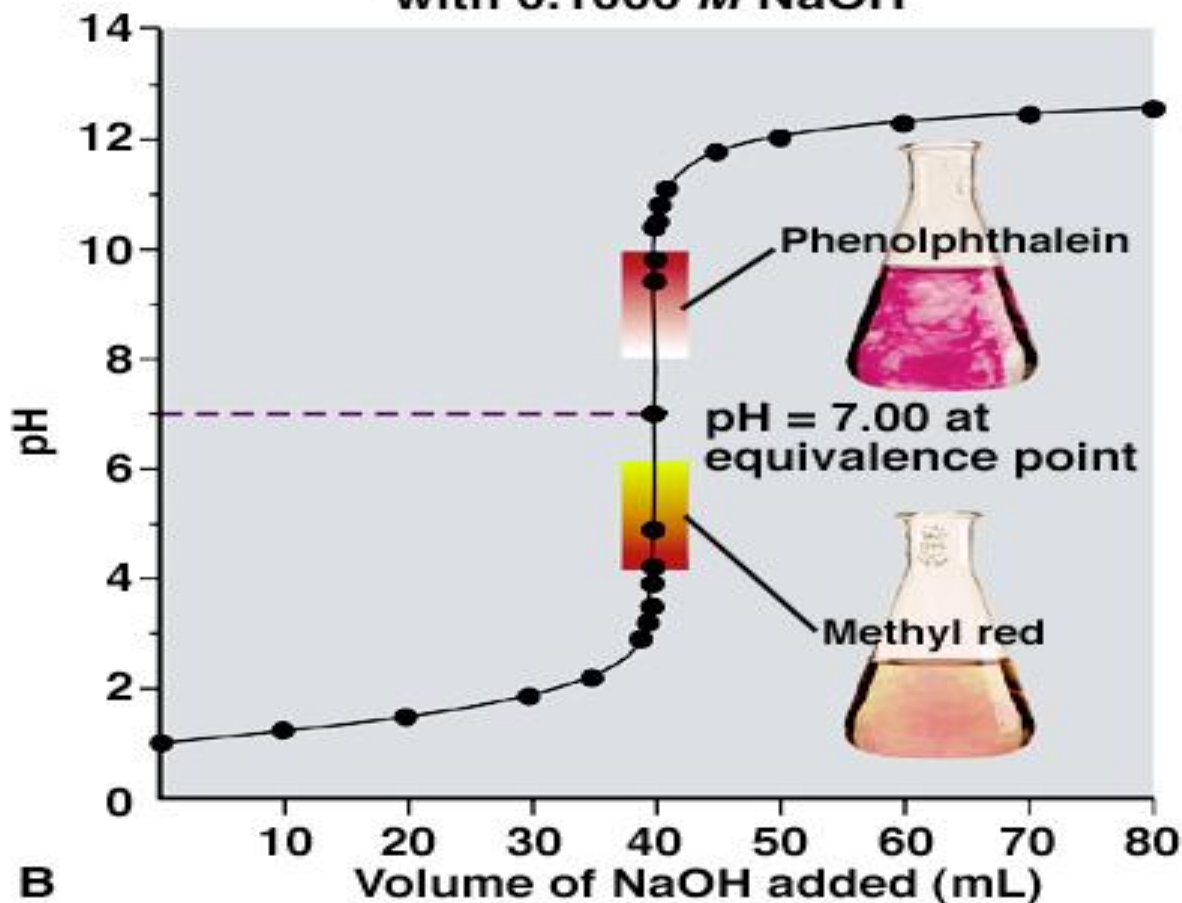


نمودار تیتراسیون اسید قوی و باز قوی

Volume of NaOH
added (mL)

pH

00.00	1.00
10.00	1.22
20.00	1.48
30.00	1.85
35.00	2.18
39.00	2.89
39.50	3.20
39.75	3.50
39.90	3.90
39.95	4.20
39.99	4.90
40.00	7.00
40.01	9.40
40.05	9.80
40.10	10.40
40.25	10.50
40.50	10.79
41.00	11.09
45.00	11.76
50.00	12.05
60.00	12.30
70.00	12.43
80.00	12.52

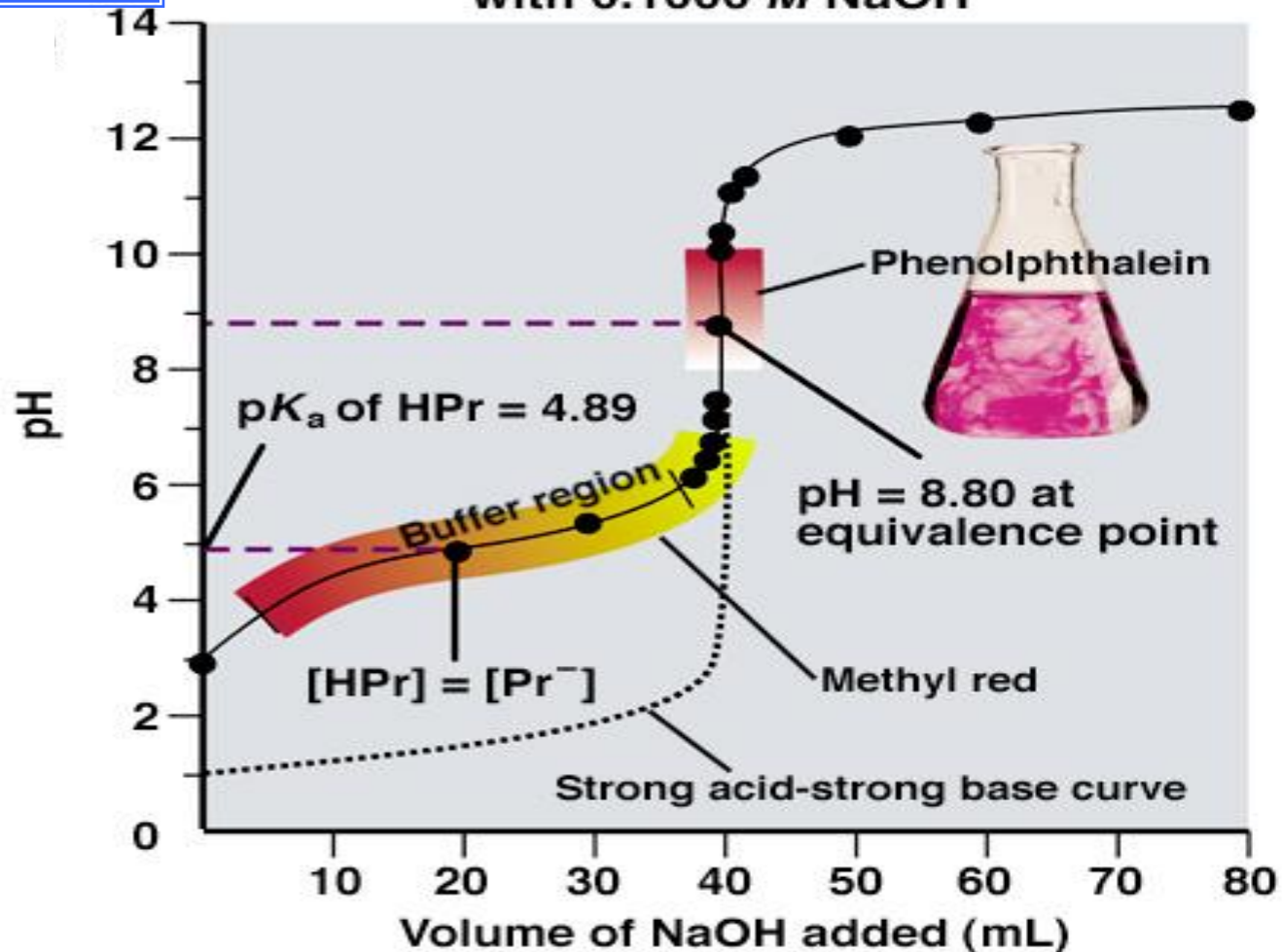
Titration of 40.00 mL of 0.1000 M HCl
with 0.1000 M NaOH



HPr = Propionic Acid

نمودار
تیتراسیون
اسید ضعیف
و باز قوی

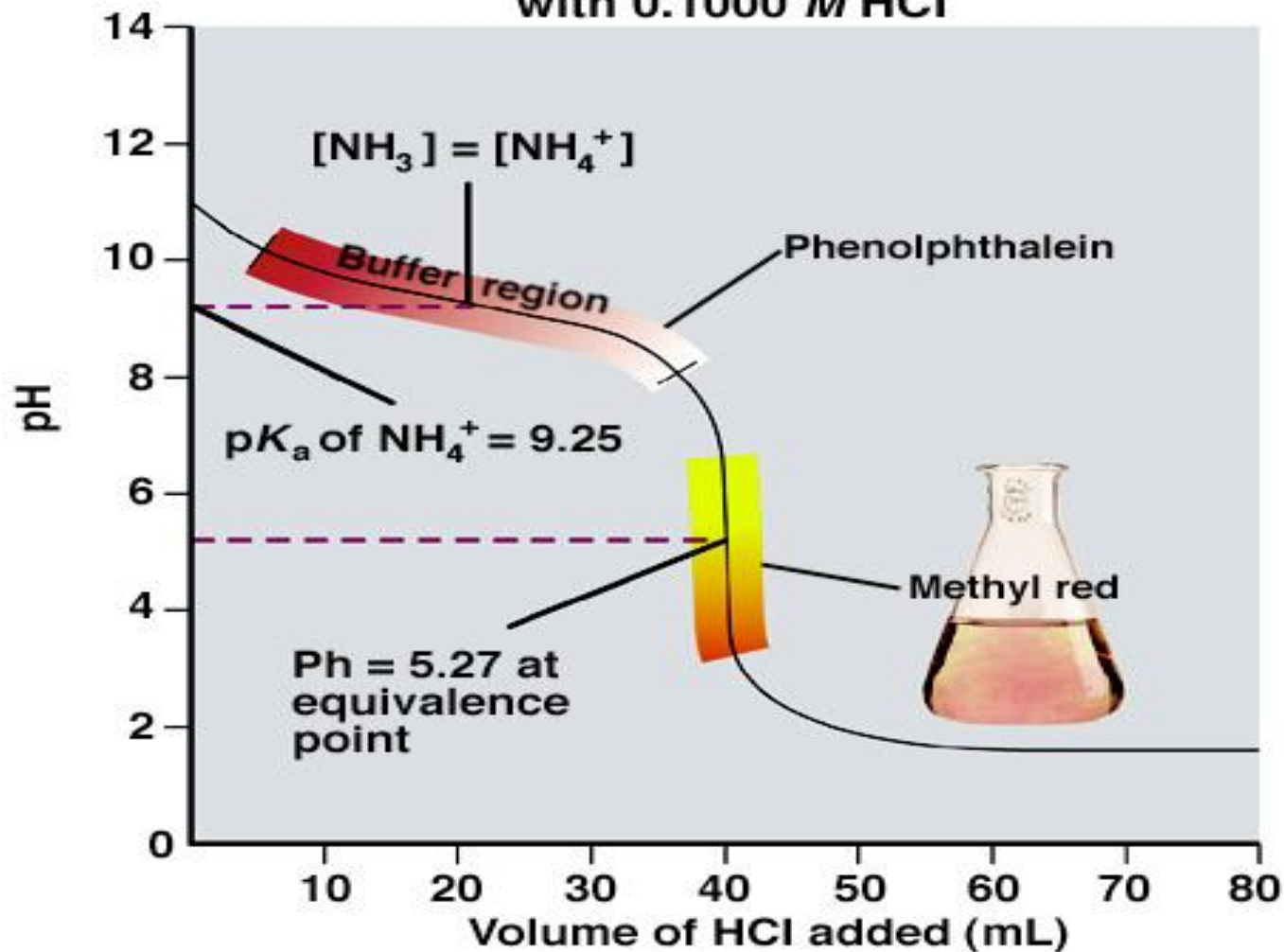
Titration of 40.00 mL of 0.1000 M HPr with 0.1000 M NaOH





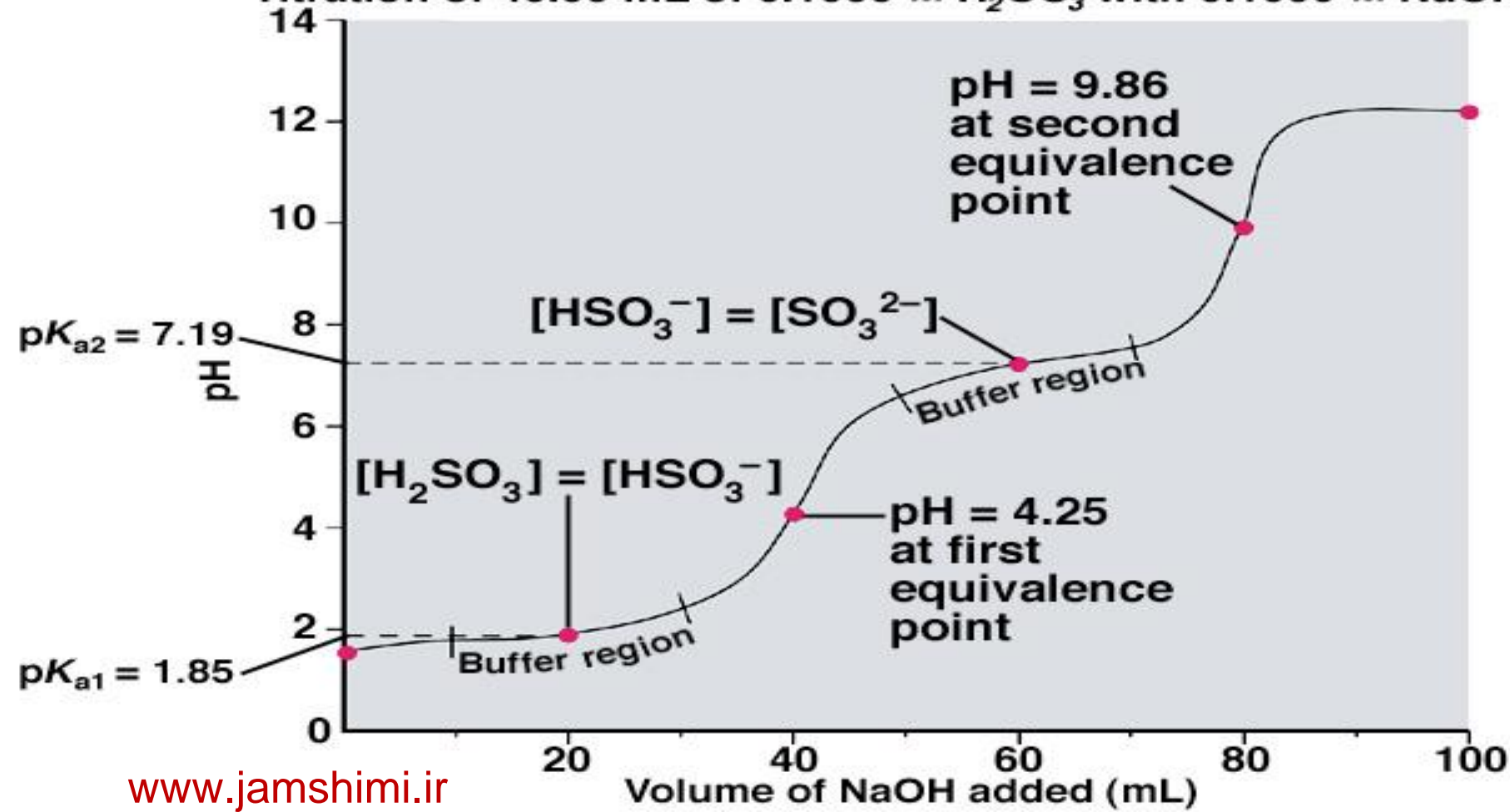
نمودار تیتراسیون اسید قوی و باز ضعیف

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M NH_3
with 0.1000 M HCl



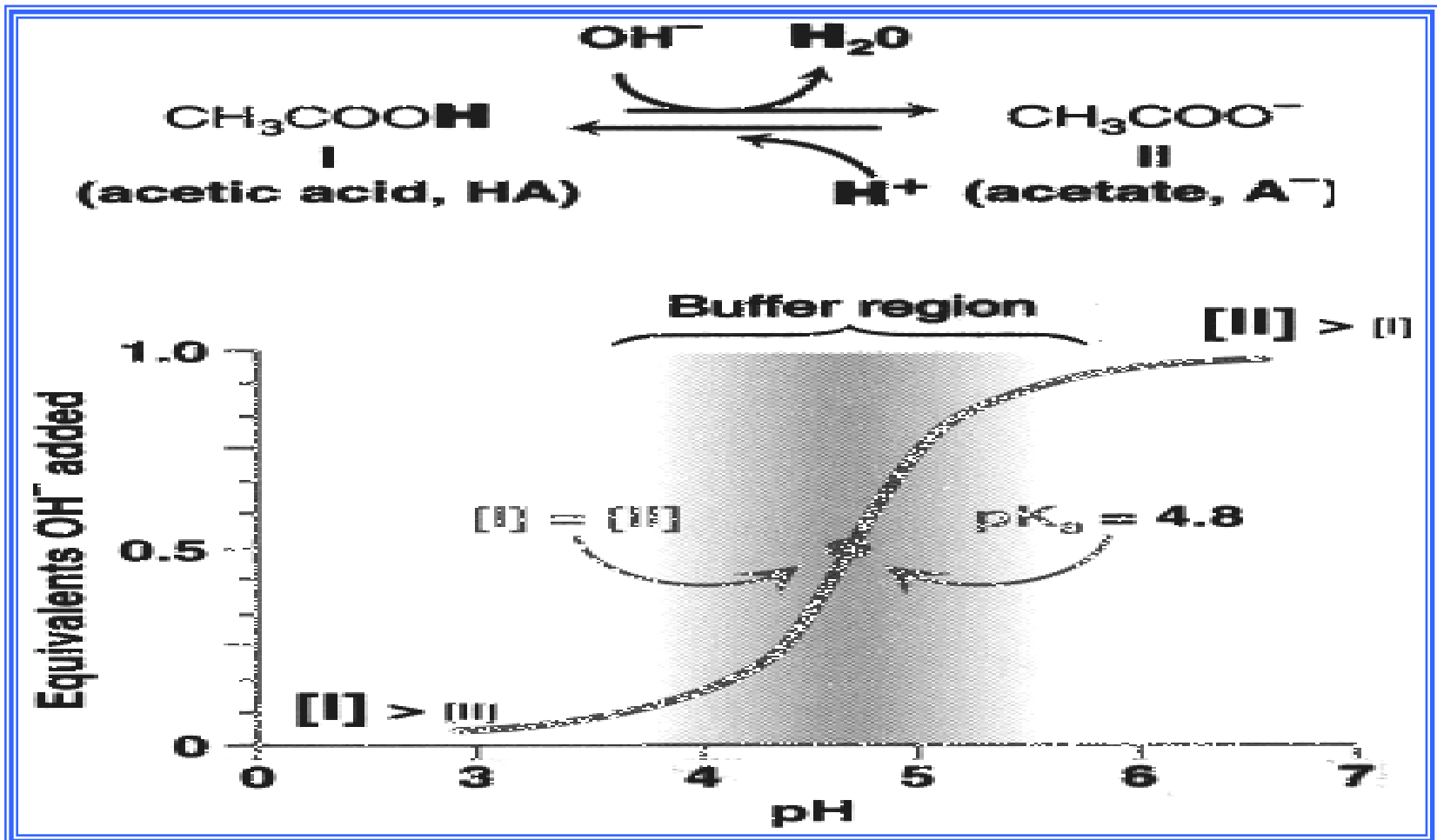


نمودار تیتراسیون یک اسید چند پروتونی

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M H_2SO_3 with 0.1000 M NaOH



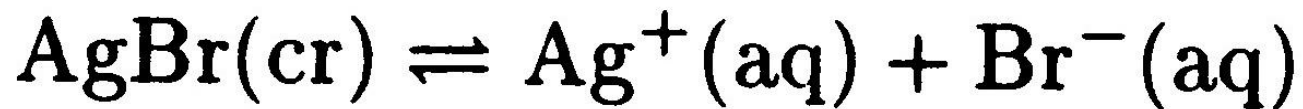
نمودار تیتراسیون اسید ضعیف



تعدادل های یونی

۲-۱۲ ثابت حاصل ضرب انحلال پذیری (K_{sp})

معادله حالت تعدادل برای محلول سیر شده نقره برمید به صورت زیر است :



ثابت تعدادل این سیستم عبارت است از :

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]}{[\text{AgBr}]}$$

تعارض های یونی

چون غلظت جسم جامد **AgBr** ثابت است داریم :

$$K_{eq}[\text{AgBr}] = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-][\text{AgBr}]}{[\text{AgBr}]}$$

$$K_{eq}[\text{AgBr}] = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

جمله $K_{eq}[\text{AgBr}]$ ثابت است . این ثابت جدید ،
ثابت حاصلضرب انحلال پذیری K_{sp} نامیده می شود .

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

تعداد های یونی

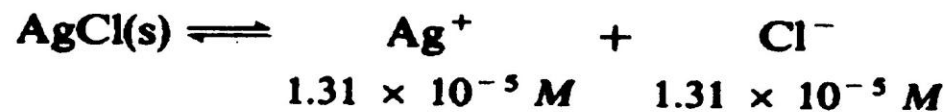
در 25°C ، مقدار 0.00188 g AgCl در یک لیتر آب حل می شود. K_{SP} AgCl را محاسبه کنید.

مثال

حل
عده مول های AgCl (وزن فرمولی، 143) حل شده در یک لیتر آب برابر است با:

$$\begin{aligned} ? \text{ mol AgCl} &= 0.00188 \text{ g AgCl} \left(\frac{1 \text{ mol AgCl}}{143 \text{ g AgCl}} \right) \\ &= 1.31 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl} \end{aligned}$$

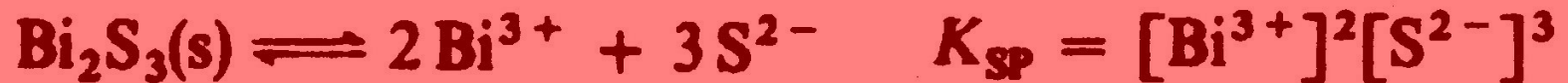
برای هر مول AgCl حل شده، 1 mol Ag^+ و 1 mol Cl^- در یک لیتر تشکیل می شود:



$$\begin{aligned} K_{\text{SP}} &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \\ &= (1.31 \times 10^{-5})^2 \\ &= 1.7 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

محاسبه K_{sp} در ترکیباتی با بیش از دو یون

برای نمک‌هایی که بیش از دو یون در فرمول داشته باشند، غلظت‌های یونی را باید به توان ضرایب معادله شیمیایی موازنه شده برسانیم:



تعارض های یونی

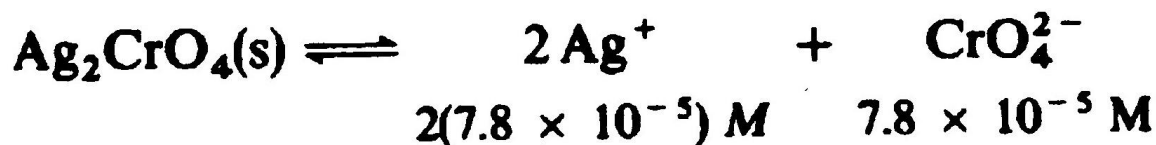


مثال

در دمای 25°C ، مقدار $7.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$ نقره کرومات در یک لیتر آب حل می شود. K_{SP} را برای Ag_2CrO_4 به دست آورید.

حل

برای هر مول از Ag_2CrO_4 حل شده، ۲ مول Ag^+ و ۱ مول CrO_4^{2-} تشکیل می شود، بنابراین



$$\begin{aligned} K_{\text{SP}} &= [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \\ &= (1.56 \times 10^{-4})^2(7.8 \times 10^{-5}) \\ &= 1.9 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

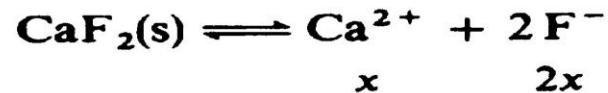
تعارض های یونی

مقدار K_{SP} برای CaF_2 در 25°C ، 3.9×10^{-11} است. غلظت Ca^{2+} و F^- در محلول سیرشده را به دست آورید. چند گرم کلسیم فلوئورید در 100 mL آب در 25°C حل می شود؟

مثال : «««

حل

در برابر با انحلال پذیری مولی CaF_2 می گیریم:



$$K_{SP} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$x(2x)^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$4x^3 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$x = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

بنابراین،

$$[\text{Ca}^{2+}] = x = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 2x = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$? \text{ g CaF}_2 = 100. \text{ mL H}_2\text{O} \left(\frac{2.1 \times 10^{-4} \text{ mol CaF}_2}{1000 \text{ mL H}_2\text{O}} \right) \left(\frac{78 \text{ g CaF}_2}{1 \text{ mol CaF}_2} \right)$$

$$= 1.6 \times 10^{-3} \text{ g CaF}_2$$



تعداد های یونی

۱۳-۲ حاصل ضرب یونی (Q)

• هنگامی که مقادیر غلظت یون های یک محلول نمک را در معادله ای شبیه به معادله K_{sp} آن نمک قرار دهیم ، نتیجه را حاصل ضرب یونی محلول می نامیم .

$Q < K_{sp}$ ← این محلول سیر نشده می باشد

$Q > K_{sp}$ ← این محلول فوق اشباع می باشد

$Q = K_{sp}$ ← این محلول سیر شده می باشد

مقایسه بین Q و K_{sp}

تعارض های یونی

مثال

مقدار K_{sp} از $BaSO_4$ برابر با 1.5×10^{-9} است. انحلال پذیری $BaSO_4$ در محلول $0.050 M Na_2SO_4$ چقدر است؟ (در $25^\circ C$ ، محلول سیر شده $BaSO_4$ ، $3.9 \times 10^{-5} M$ است.)

حل

یون SO_4^{2-} حاصل از $BaSO_4$ در مقایسه با $[SO_4^{2-}]$ موجود در محلول ($5.0 \times 10^{-2} M$)، قابل صرف نظر کردن است:

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{sp}$$

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}](5.0 \times 10^{-2}) = 1.5 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = 3.0 \times 10^{-8} M$$

انحلال پذیری $BaSO_4$ به علت اثر یون مشترک، از $3.9 \times 10^{-5} M$ به $3.0 \times 10^{-8} M$ کاهش پیدا کرده است.

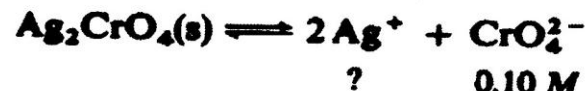
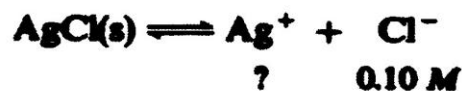
تعارض های یونی

مثال

محلولی نسبت به Cl^- ، 0.10 M و نسبت به CrO_4^{2-} ، 0.10 M است. اگر AgNO_3 جامد به تدریج به این محلول افزوده شود، کدامیک زودتر رسوب خواهد کرد، AgCl یا Ag_2CrO_4 ؟ فرض کنید که افزایش AgNO_3 ، حجم محلول را تغییر نمی‌دهد. برای AgCl ، $K_{\text{SP}} = 1.7 \times 10^{-10}$ ؛ برای Ag_2CrO_4 ، $K_{\text{SP}} = 1.9 \times 10^{-12}$ است.

حل

در ابتدای تشکیل یک رسوب، حاصل ضرب یونی مربوط به آن، اندکی از K_{SP} جامد بیشتر شده است. بنابراین، غلظت Ag^+ لازم برای رسوب دادن AgCl و Ag_2CrO_4 را به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:



$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+](0.10) = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]^2(0.10) = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.7 \times 10^{-9}\text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = 1.9 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Ag}^+] = 4.4 \times 10^{-6}\text{ M}$$

به این ترتیب، ابتدا AgCl رسوب خواهد داد.

۱۴-۲ تعادل یون های کمپلکس

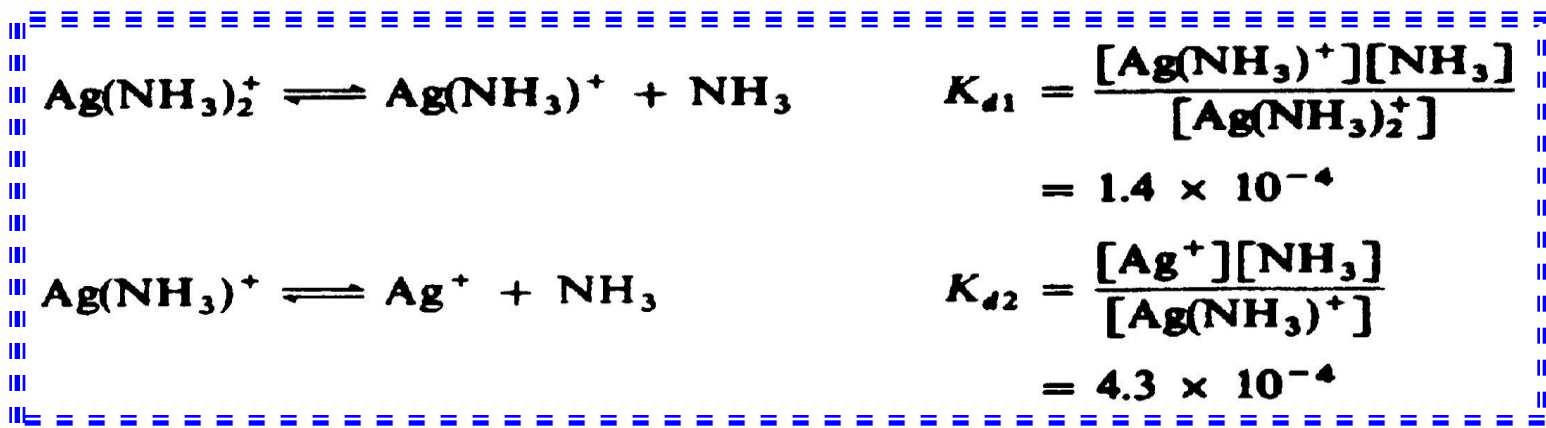
یون کمپلکس ، جمععی شامل یک کاتیون فلزی مرکزی (اغلب یک یون فلز واسطه) احاطه شده با عده ای از لیگاند هاست .

لیگاند های یک کمپلکس ممکن است آنیون ، مولکول ، یا ترکیبی از این دو باشند .

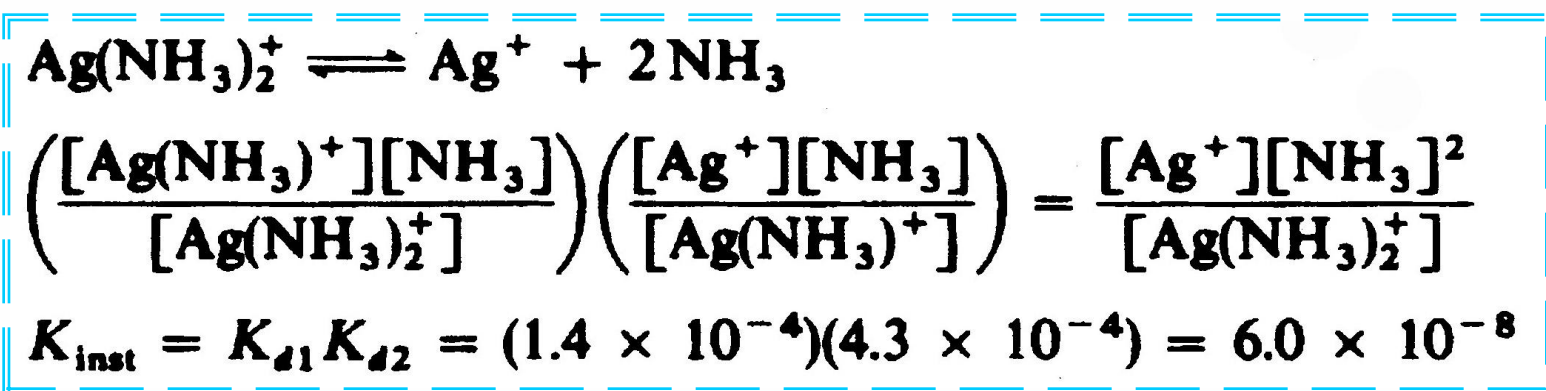
نمونه هایی از یون کمپلکس عبارتند از: $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ، $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ، $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ ، CdCl_4^{2-} ، $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ، $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ، $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ، $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ و $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$.

تعداد های یونی

تفکیک یک یون کمپلکس مرحله به مرحله صورت می گیرد .



حاصل ضرب دو ثابت تفکیک را ثابت ناپایداری می نامند .



عکس ثابت تفکیک ، ثابت تشکیل یا ثابت پایداری نام دارد .

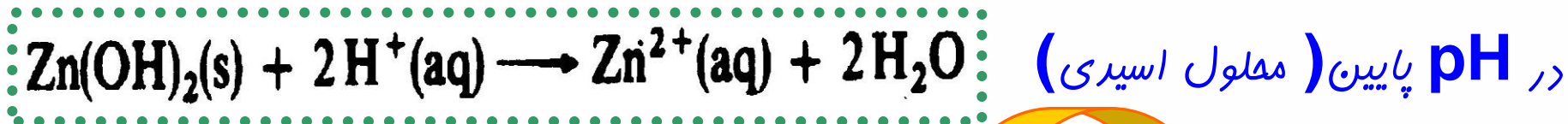


تبادل های یونی

۱۵-۲ آمفوترها

هیدروکسید فلزات معینی می توانند نقش اسید یا باز داشته باشند ، و به هیدروکسید های دو خصلتی یا آمفوتری مشهورند .

این ترکیبات در آب انحلال ناپذیرند و در محلول هایی با pH بالا یا pH پایین حل می شود .



تبادل های یونی (بخش سوم)

ماری انجل پنینگتون

Mary Engle Pennington (۱۸۷۲-۱۹۵۲)

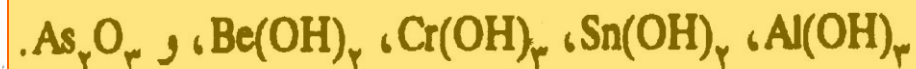
ماری انجل پنینگتون از ۱۲ سالگی به شیمی دارویی علاقه نشان داد. او در سال ۱۸۹۰ وارد دانشگاه پنسیلوانیا شد و در عرض دو سال درسهای مربوط به دوره لیسانس را گذراند. اما به علت زن بودن! درجه لیسانس به او اعطا نشد. جالب آنکه او سرسختانه درجه دکترا (Ph.D) خود را در شیمی در سال ۱۸۹۵ دریافت کرد. ماری انجل پنینگتون کار خود را با انجام دادن تجزیه و تحلیلهای باکتری شناختی برای پزشکان محلی آغاز کرد و سرانجام سرپرستی آزمایشگاه پژوهش در مواد غذایی وابسته به وزارت کشاورزی ایالات متحده را عهده دار شد و روشهایی برای جلوگیری از فساد مواد غذایی ابداع کرد.



اکسید مربوط به یک هیدروکسید دو خصلتی نیز به همین شیوه واکنش می دهد .



نمونه های دیگر از ترکیبات دو خصلتی (آمفوتری) عبارتند از



فهرست مطالب فصل سوم :

۵-۱ اکسایش و کاهش

۵-۲ عدد اکسایش

۵-۳ عوامل اکسنده و کاهشنده

۵-۴ واکنش های اکسایش و کاهش

ادامه فهرست مطالب :

۳-۵ رسانایی فلزی و اختلاف پتانسیل

۳-۶ رسانش الکتریکی

۳-۷ انواع پیل های الکترو شیمیایی

۳-۸ الکترو لیز

۳-۹ سلول ولتایی

۳-۱۰ بیان طرح پیل ها

۳-۱۱ انواع پیل های ولتایی تجاری

ادامه فهرست مطالب :

۱۲-۳ نیروی محرکه الکتریکی

۱۳-۳ پتانسیل الکتروود و پتانسیل استاندارد الکتروود

۱۴-۳ الکتروود استاندارد هیدروژن

۱۵-۳ پتانسیل پیل

۱۶-۳ تاثیر غلظت بر پتانسیل

فصل سوم :

الکترو شیمی



مقدمه :

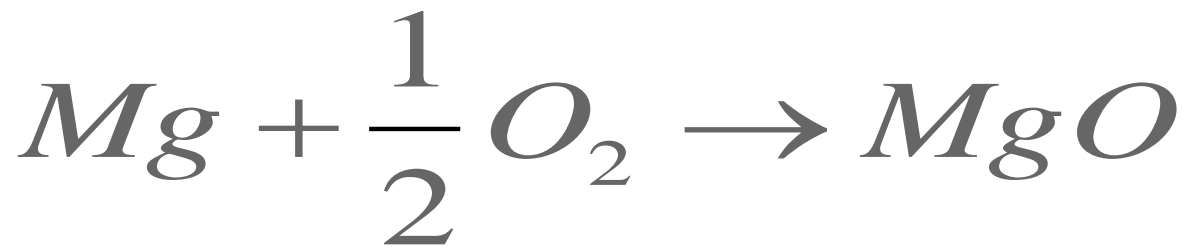
مجسمه‌های تاریخی که از مس و برنز ساخته شده و بر پایه‌های آهنی و فولادی استوارند، طی دهها و بعضاً صدها سال به تدریج زنگ می‌زنند و خورده می‌شوند. غالباً روی مجسمه‌های باستانی زنگاری به صورت پوشش سبز رنگ دیده می‌شود. بیشترین خوردگی در نقاطی آشکار می‌شود که میخها یا پرچهایی قطعات فلزی را به یکدیگر وصل می‌کنند.

فرآیندهای زنگ زدن و خوردگی فلزات شامل نوعی واکنش شیمیایی موسوم به اکسایش - کاهش است.

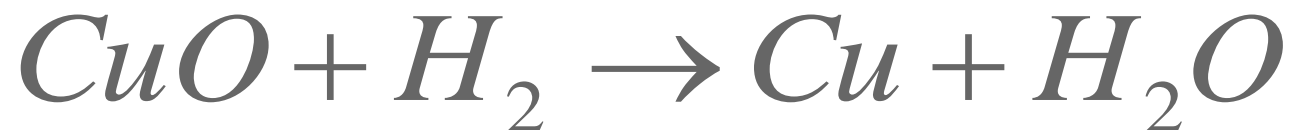
۳-۱ اکسایش و کاهش

الکتر شیمی ، شاخه ایی از علم شیمی است که در باره تبدیل انرژی های شیمیایی و الکتریکی به یکدیگر ، با توجه به اکنش های اکسایش و کاهش بحث می کند.

هرگاه عنصری با اکسیژن ترکیب شود . ← اکسایش صورت گرفته است .



هرگاه عنصری اکسیژن خود را از دست دهد . ← کاهش صورت گرفته است .



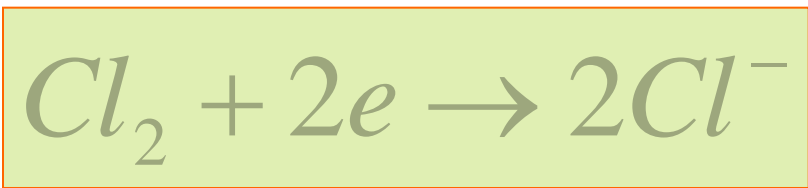
تعریف
قدیم



اکسایش ← عنصر الکترون از دست می دهد



کاهش ← عنصر الکترون را جذب می نماید



تعریف جدید

GER!

•“LEO the lion growls GER.”

Lose
Electrons =
Oxidation

Gain
Electrons =
Reduction





۲-۳ عدد اکسایش

عبارت است از تعداد بار الکتریکی مثبت یا منفی که می توان به اتم های یک عنصر در یک ترکیب نسبت داد .

قاعده ۱- عدد اکسایش هر عنصر آزاد صفر است. این عبارت درباره همه ساختارهای اتمی و مولکولی صادق است. این ساختارها ممکن است یک اتمی، دو اتمی یا چند اتمی باشند.

قاعده ۲- عدد اکسایش یک یون یک اتمی (Na^+ ، Ca^{2+} ، Al^{3+} ، Cl^-) برابر بار موجود روی آن یون است. بعضی اتمها چند عدد اکسایش ممکن دارند. برای مثال، آهن ممکن است به صورت $2+$ یا $3+$ ، و قلع به شکل $2+$ و $4+$ باشد.

قاعده ۳- عدد اکسایش هر اتم هیدروژن در اغلب ترکیبهای آن $1+$ است. در این مورد چند استثنا وجود دارد. در ترکیبهایی مانند لیتیم هیدرید (LiH)، هیدروژن به عنوان اتم الکترون گاتیوتر، عدد اکسایش $1-$ دارد.

قاعده ۴- عدد اکسایش هر اتم اکسیژن در اغلب ترکیبهای آن -2 است (مثلاً H_2O). در پروکسیدها (H_2O_2, Na_2O_2) به هر یک از اتمهای اکسیژن عدد اکسایش -1 نسبت داده می‌شود.

قاعده ۵- مجموع عددهای اکسایش همه اتمها در یک ذره باید برابر بار ظاهری آن ذره باشد. در SO_4^{2-} ، گوگرد عدد اکسایش $+6$ و هر یک از اکسیژن‌ها عدد اکسایش -2 دارند. بار نهایی این ذره برابر -2 است.

قاعده ۶- عناصر گروه (IA) $+1$ ، گروه (IIA) $+2$ و آلومینیم، در ترکیبات به ترتیب عدد اکسایش $+1$ ، $+2$ و $+3$ دارند.

عددهای اکسایش عناصر را در Na_2SO_4 مشخص کنید.

راه حل:

برحسب قاعده شماره ۶، عدد اکسایش سدیم $+1$ است.

برحسب قاعده شماره ۴، عدد اکسایش اکسیژن -2 است.

برحسب قاعده شماره ۵، مجموع عددهای اکسایش در واحد فرمولی نامبرده صفر

است. چنانچه عدد اکسایش گوگرد را x بگیریم، خواهیم داشت.

$$2(+1) + x + 4(-2) = 0$$

$$x = +6$$

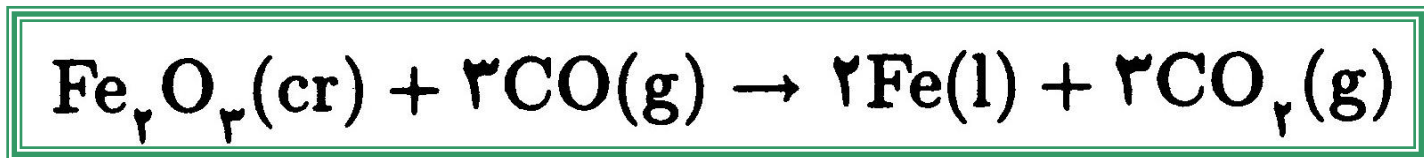
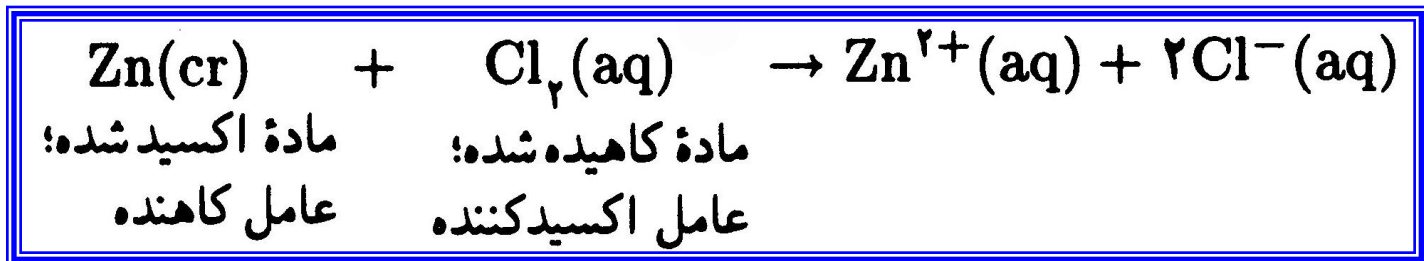




۳-۳ عوامل اکسنده و کاهشنده

ماده ای که در این واکنش اکسایش – کاهش الکترون از دست می دهد ، عامل کاهشنده نامیده می شود .

ماده ای که در واکنش اکسایش – کاهش الکترون دریافت می کند ، عامل اکسید کننده نامیده می شود .



Fe_2O_3	←	عنصر آهن ، کاهشنده شده است
CO	←	عنصر کربن ، اکسید شده است

}

اکسایش = کاهش = اکسید شونده = احیا کننده

همیشه داریم :

کاهش = اکسند = اکسید کننده = احیا شونده

آذرخش انرژی لازم برای واکنش اکسایش-کاهش را فراهم می‌کند که در آن گازهای نیتروژن و اکسیژن با یکدیگر واکنش می‌دهند و نیتروژن (II) اکسید، NO، پدید می‌آورند. مطابق یک برآورد تقریبی، سالانه در حدود ۴۰ میلیون تن N_2 به کمک آذرخش به NO اکسید می‌شود.





۳-۴ واکنش های اکسایش و کاهش

یون ها یا مولکول ها بدون تغییر ظاهری
در ساختار الکترونی ذرات با یکدیگر
ترکیب می شوند .

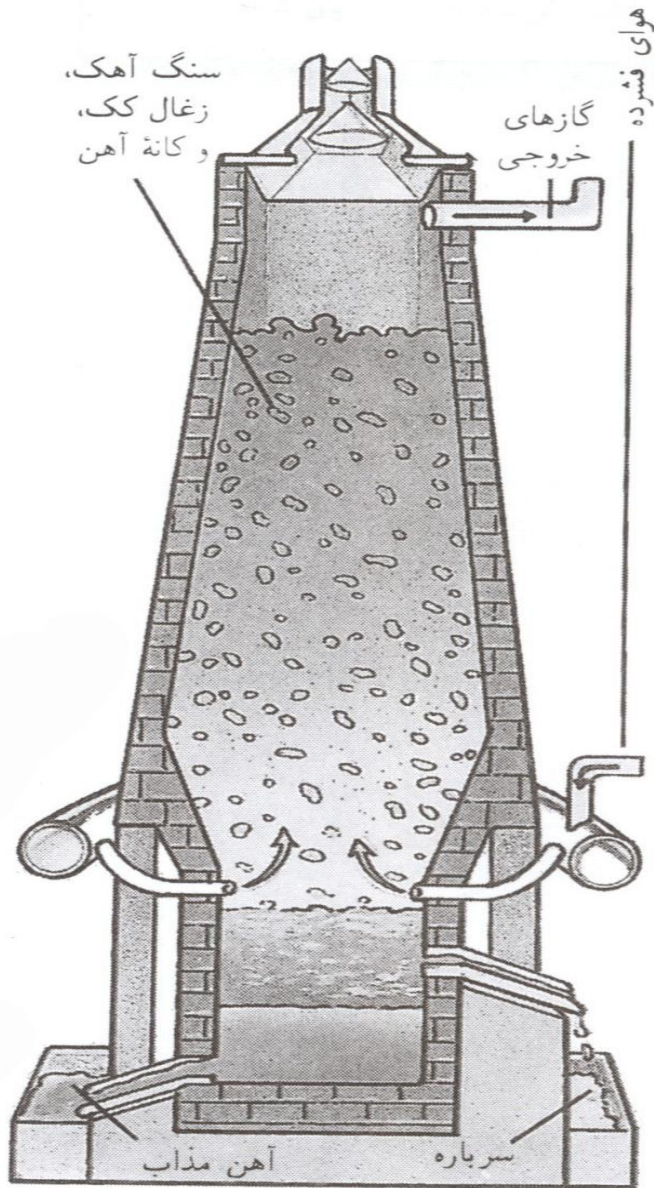
1

واکنش های شیمیایی
دو دسته اند :

2

ساختار الکترونی یون ها یا اتم ها تغییر می کنند .

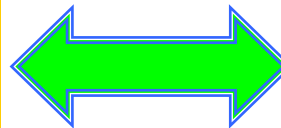
واکنش های نوع دوم ، که شامل تغییر الکترونی است واکنش های اکسایش و کاهش یا ردوکس (**Redox**) نامیده می شوند .



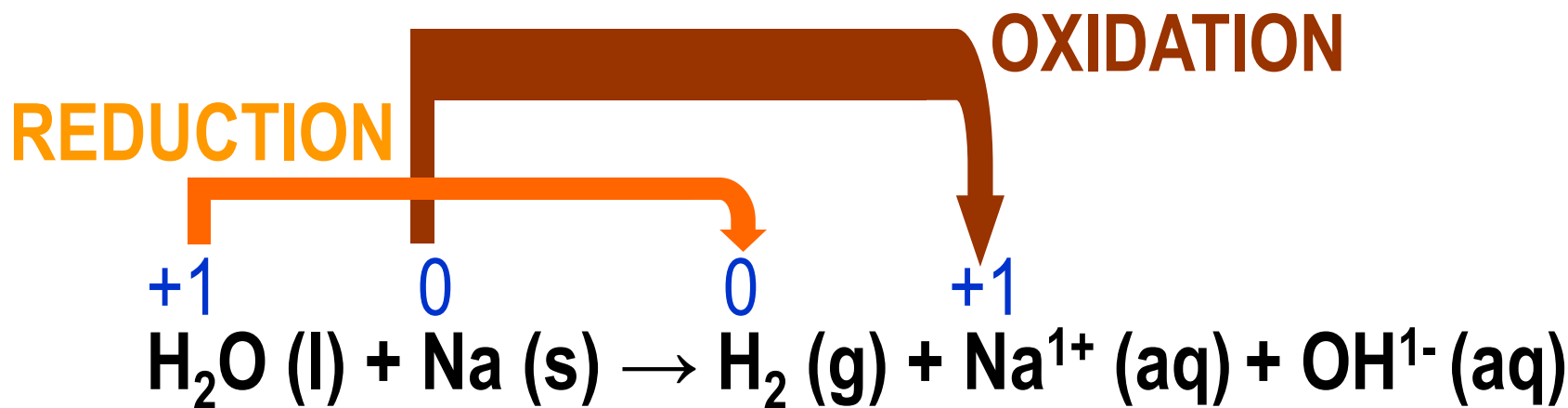
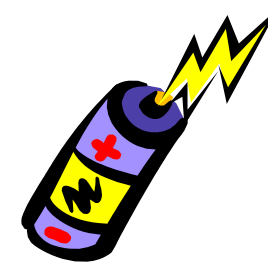
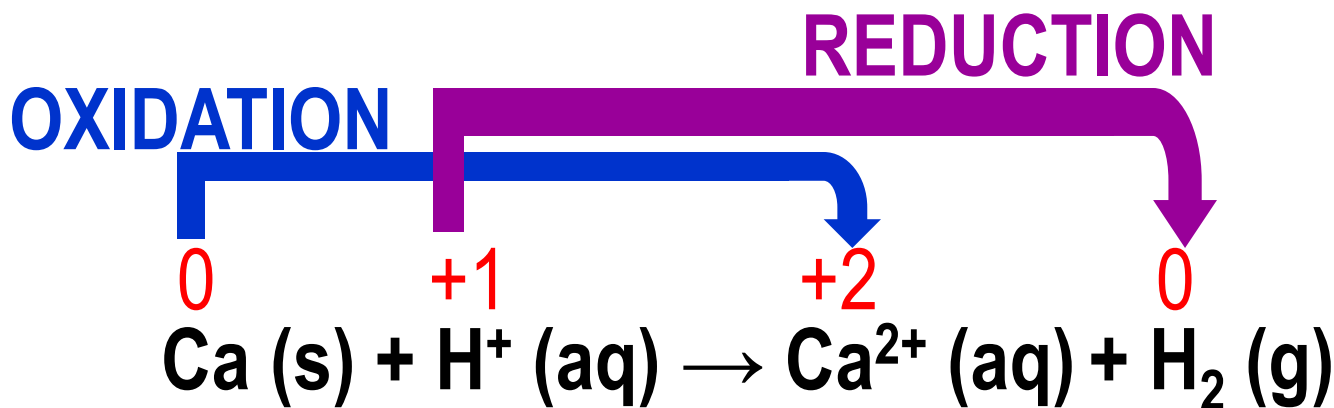
۱. در یک واکنش اکسایش - کاهش ،
الکترون ها منتقل می شوند .

۲. الکترون ها هم زمان از دست
می روند و به دست می آیند .

۳. تعداد الکترون های از دست رفته
باید برابر تعداد الکترون های
به دست آمده باشد .



کوره ی بلند ذوب آهن
برای کاهش کانه آهن به
کار می رود . آهن مذاب از
ته کوره خارج می شود .



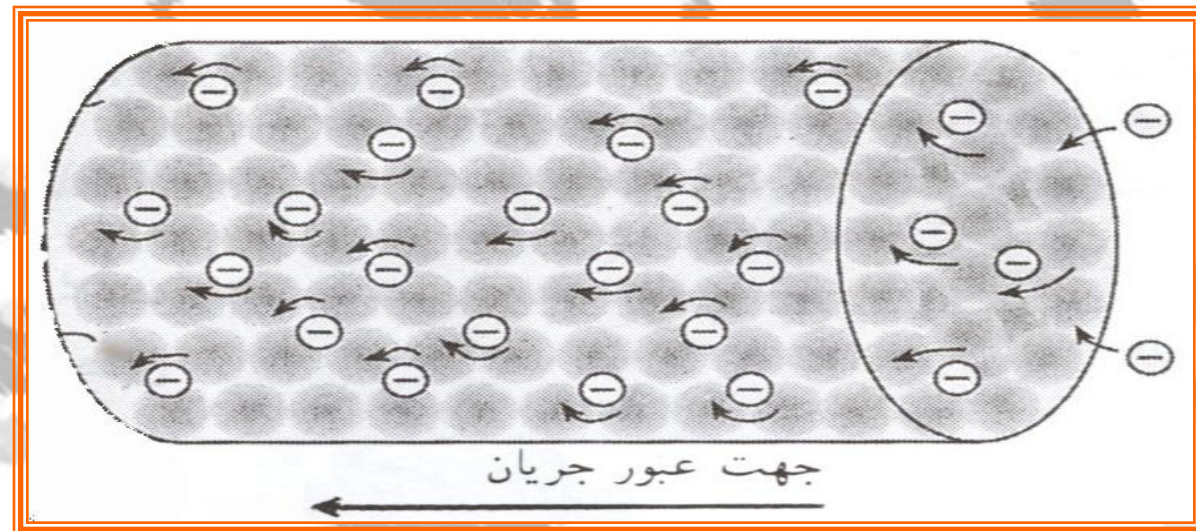


۳-۵ رسانش فلزی و اختلاف پتانسیل

چنانچه انرژی پتانسیل الکترون ها را در فلزات بالا ببریم ، آنها به سمتی که انرژی پتانسیل کمتری دارد روانه می شوند .

بنابر این ، رسانش از طریق جابه جا شدن الکترون ها در فلزات برقرار می شوند .

این گونه رسانش را رسانش فلزی یا رسانش الکترونی می نامند .



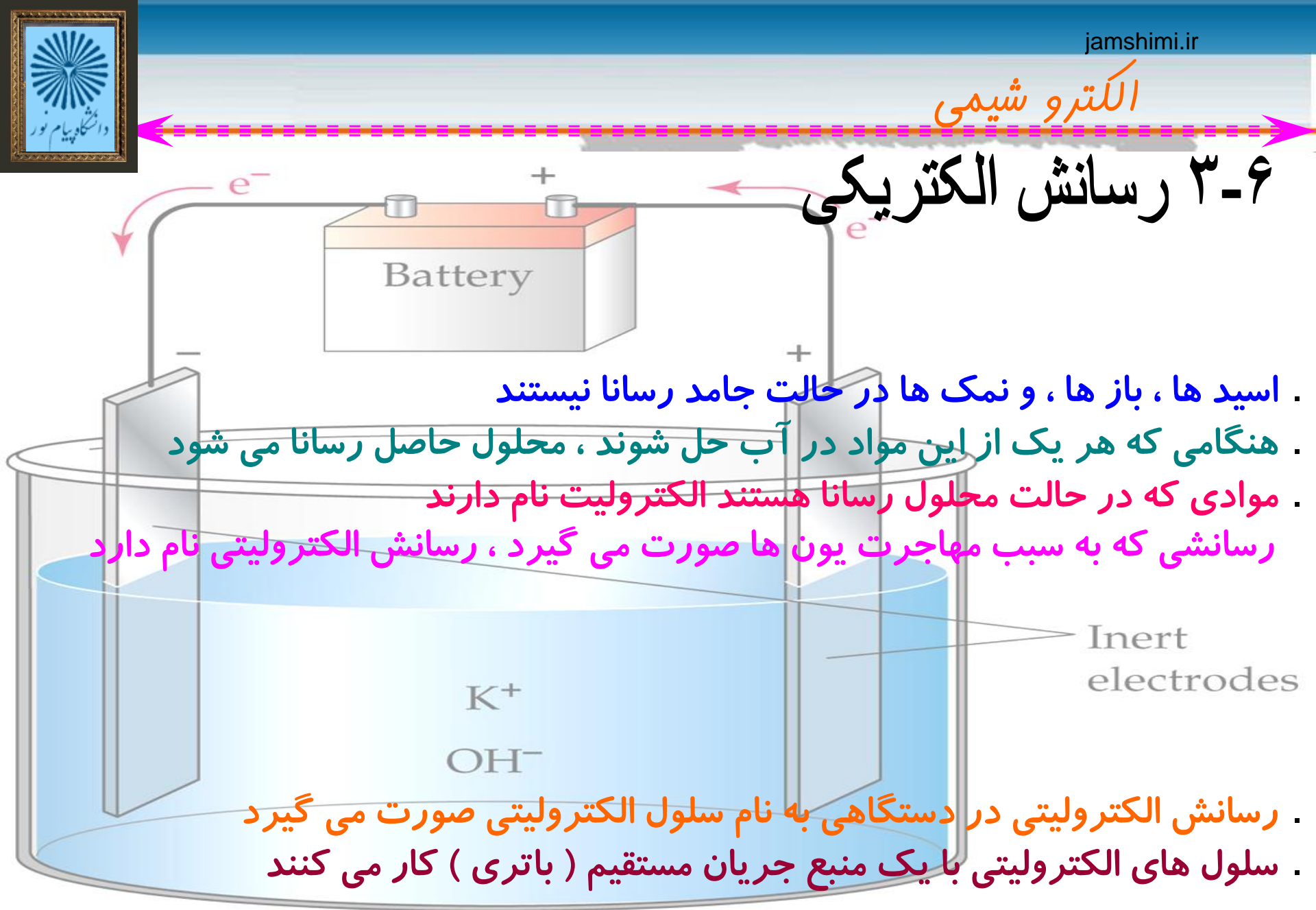


- یک روش معمول برای ایجاد اختلاف پتانسیل ، استفاده از مولد است .
- اختلاف انرژی پتانسیل در دو سر یک سیستم باعث برقراری جریان می شود .
- اختلاف پتانسیل الکتریکی با واحدی به نام ولت بیان می شود .
- جریان الکتریکی یا به عبارتی تعداد الکترون هایی که در هر ثانیه از مدار می گذرند را آمپر می نامند .



الکساندر ولتا (۱۸۲۷-۱۷۴۵) فیزیکدان ایتالیایی و مخترع اولین باتری است که اکنون پیل ولتا نامیده می شود. این پیل شامل صفحات متناوبی از مس و روی است که توسط صفحات مقوایی نازک که در محلول نمکی غوطه وورند، از هم جدا شده اند. به خاطر کمک او به علم الکتریسیته، واحد اختلاف پتانسیل الکتریکی (ولت) به نام او است.

۳-۶ رسانش الکتریکی



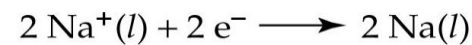
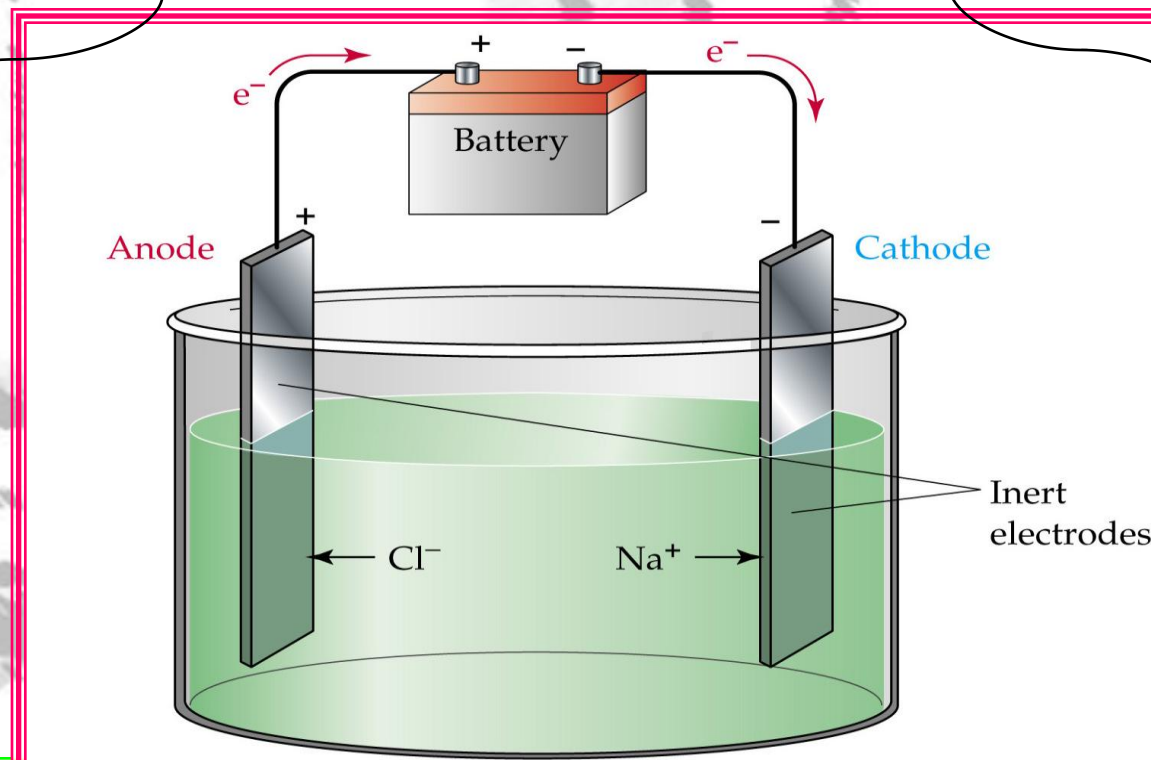
هر سلول شامل دو الکتروود می باشد :

الکتروودی که به قطب مثبت
باتری نصب می شود .

الکتروودی که به قطب منفی
باتری نصب می شود .

آند

کاتد



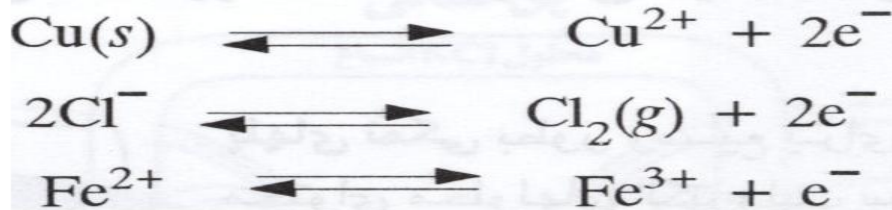
الکترو شیمی



عمل اکسایش در آند
رخ می دهد .

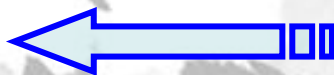


آنیون ها جذب آند
می شوند .

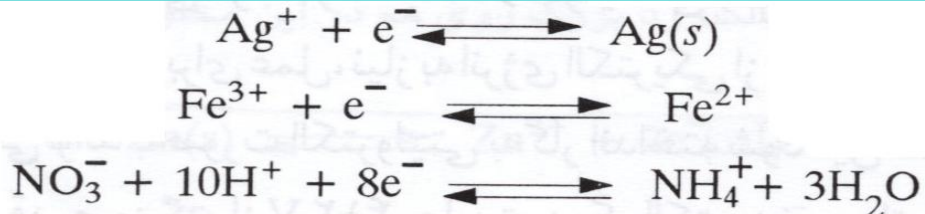


در سلول
الکتروشیمیایی

عمل کاهش در کاتد
رخ می دهد .



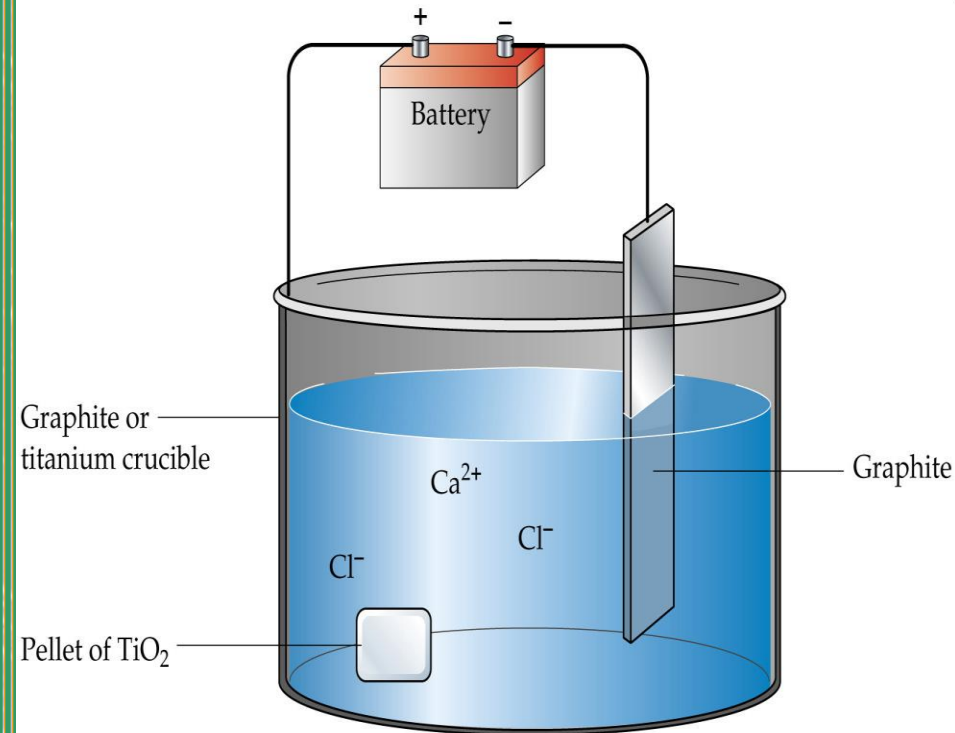
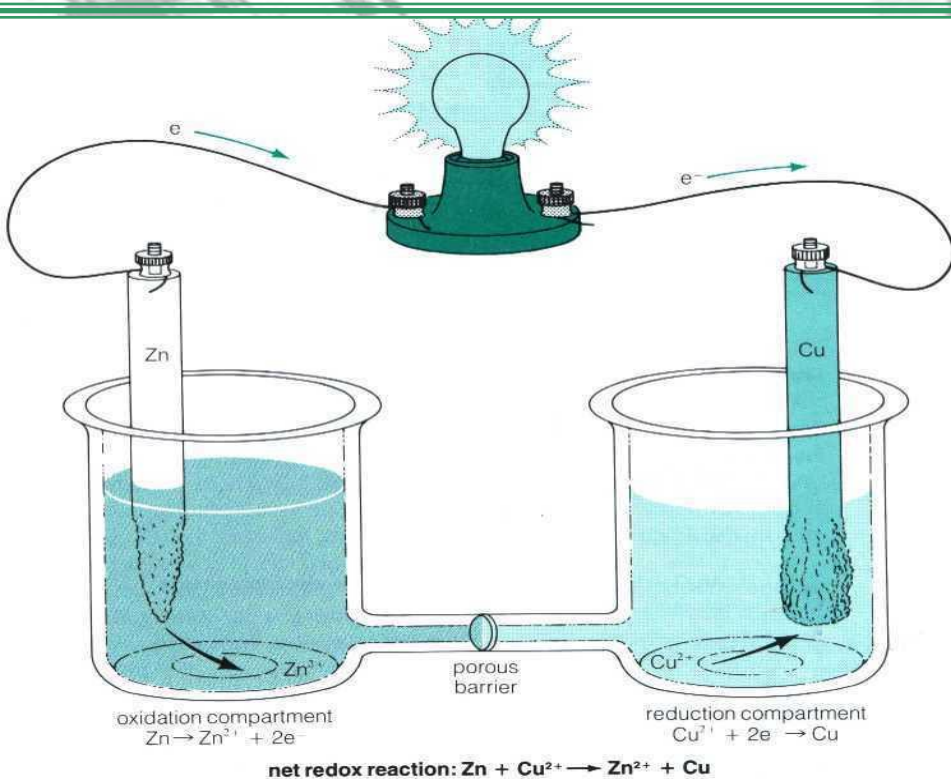
کاتیون ها جذب کاتد
می شوند .



۳-۷ انواع پیل های الکترو شیمیایی

۱ - پیل های گالوانی : انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می کند .

۲ - پیل های الکترولیتی (سلول الکترویز) انرژی الکتریکی را به انرژی شیمیایی تبدیل می کنند .





قرار دادهای مربوط به الکترودها

آند	کاتد	
آنیون	کاتیون	یونهای جذب شده
به سوی بیرون پیل	به سوی درون پیل	جهت حرکت الکترونها
اکسایش	کاهش	نیم واکنش
مثبت	منفی	علامت پیل الکترولیز
منفی	مثبت	علامت پیل گالوانی

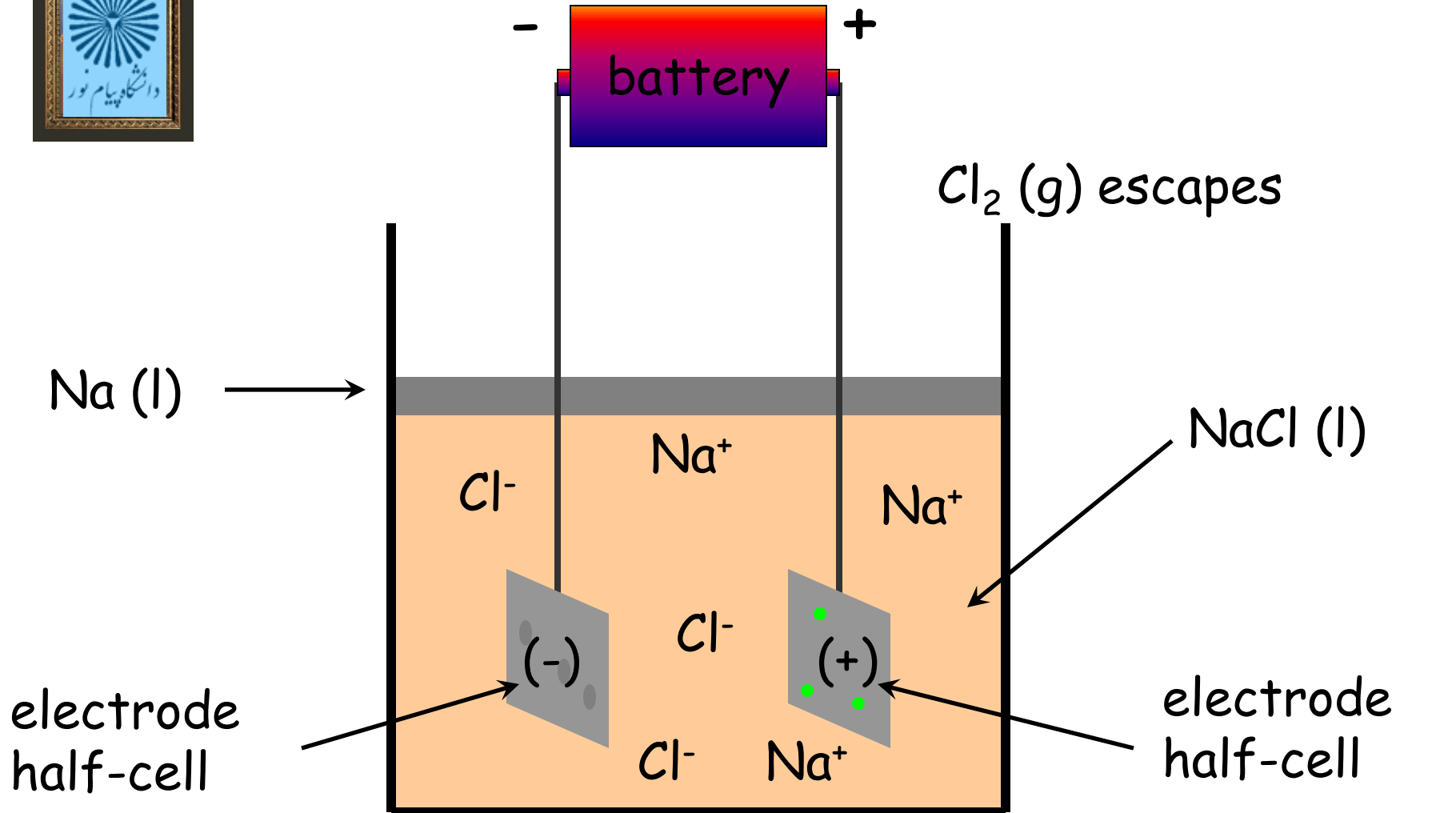
توجه کنید که هم در پیل گالوانی و هم در سلول الکترولیز ، عمل الکترون دهی (اکسایش) در آند و الکترون گیری (کاهش) در کاتد رخ می دهد .

۳-۸ الکترولیز

۱ - الکترولیز سدیم کلرید مذاب : یک روش صنعتی جهت تولید فلز سدیم و گاز کلر است .

Molten NaCl

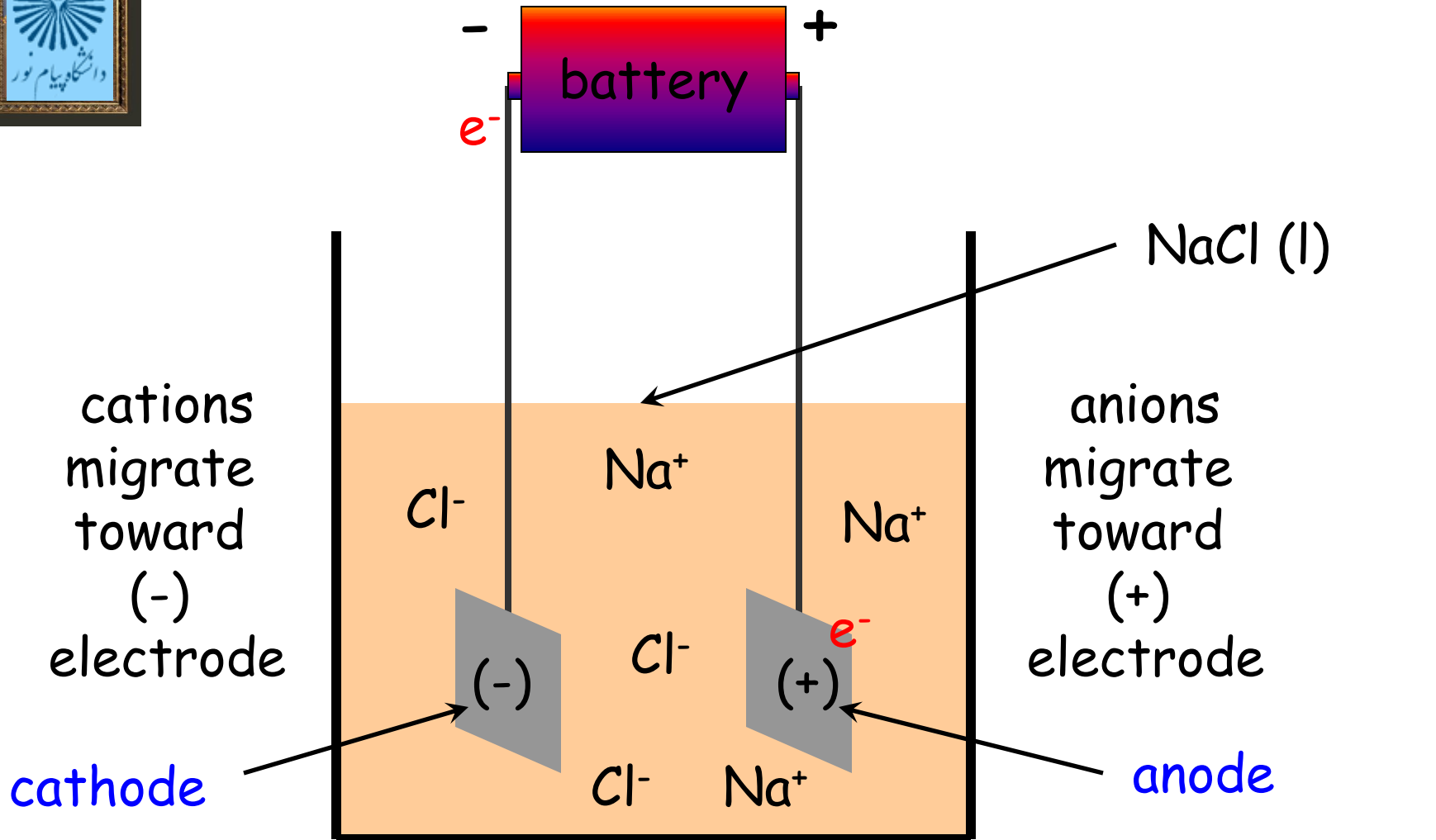
Observe the reactions at the electrodes



Molten NaCl



At the microscopic level



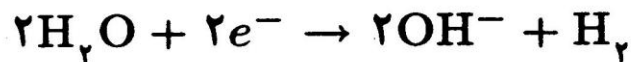
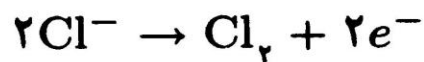
H^+ Na^+ کاتیون های موجود در محلول شامل

OH^- Cl^- آنیون های موجود در محلول شامل

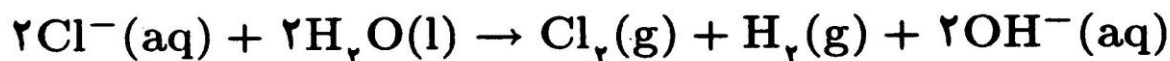
۲- الکترو لیز محلول
سدیم کلرید

در رقابت الکترون دهی بین آنیون ها ، یون های کلرید غلبه خواهند داشت .

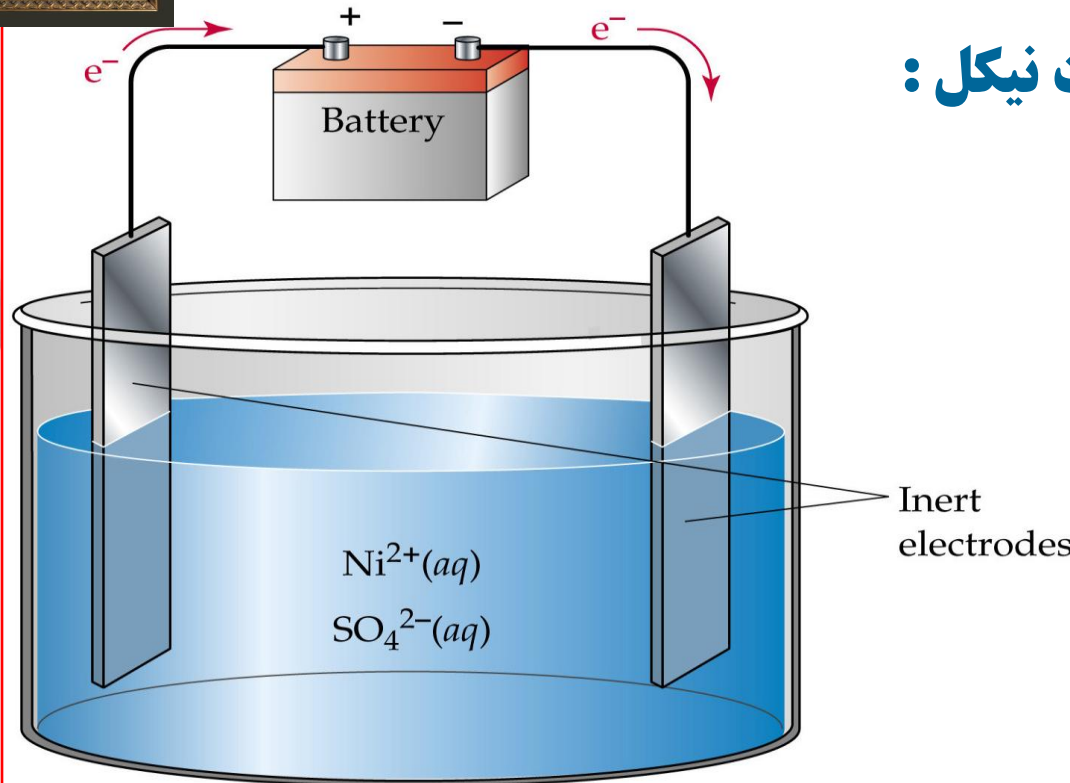
در رقابت الکترون گیری بین کاتیون ها ، یون های هیدروژن برتری خواهند داشت .



معادله کلی واکنش ممکن است به صورت زیر نوشته شود.



توجه داشته باشید که این رقابت به دلیل وجود اختلاف در پتانسیل کاهش این عناصر می باشد .



۳ - الکترولیز محلول آبی سولفات نیکل :

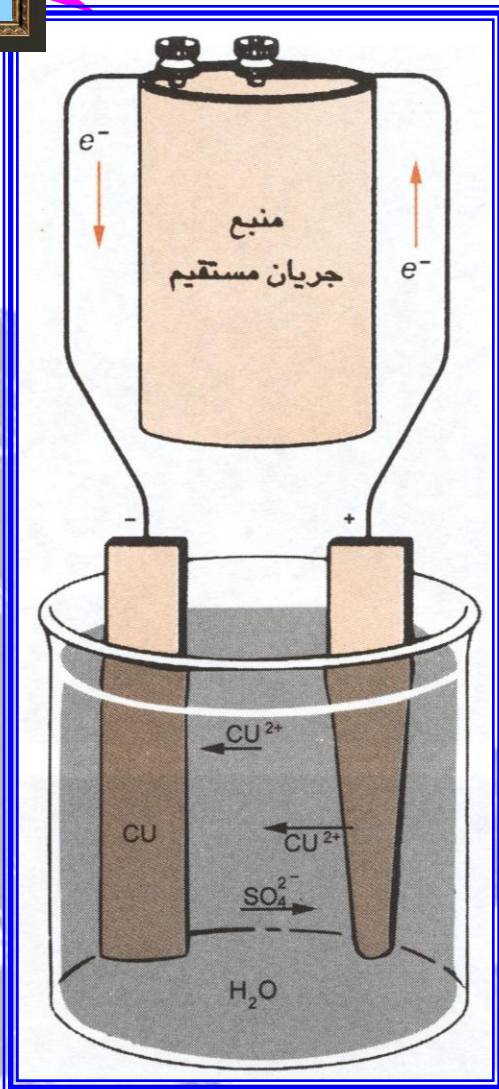
در این سلول یون های H^+ به سمت آند و یون های OH^- به سمت کاتد خواهند رفت.



واکنش در کاتد

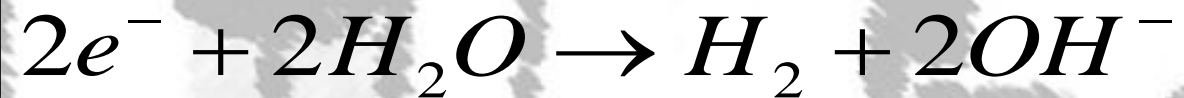


واکنش در آند



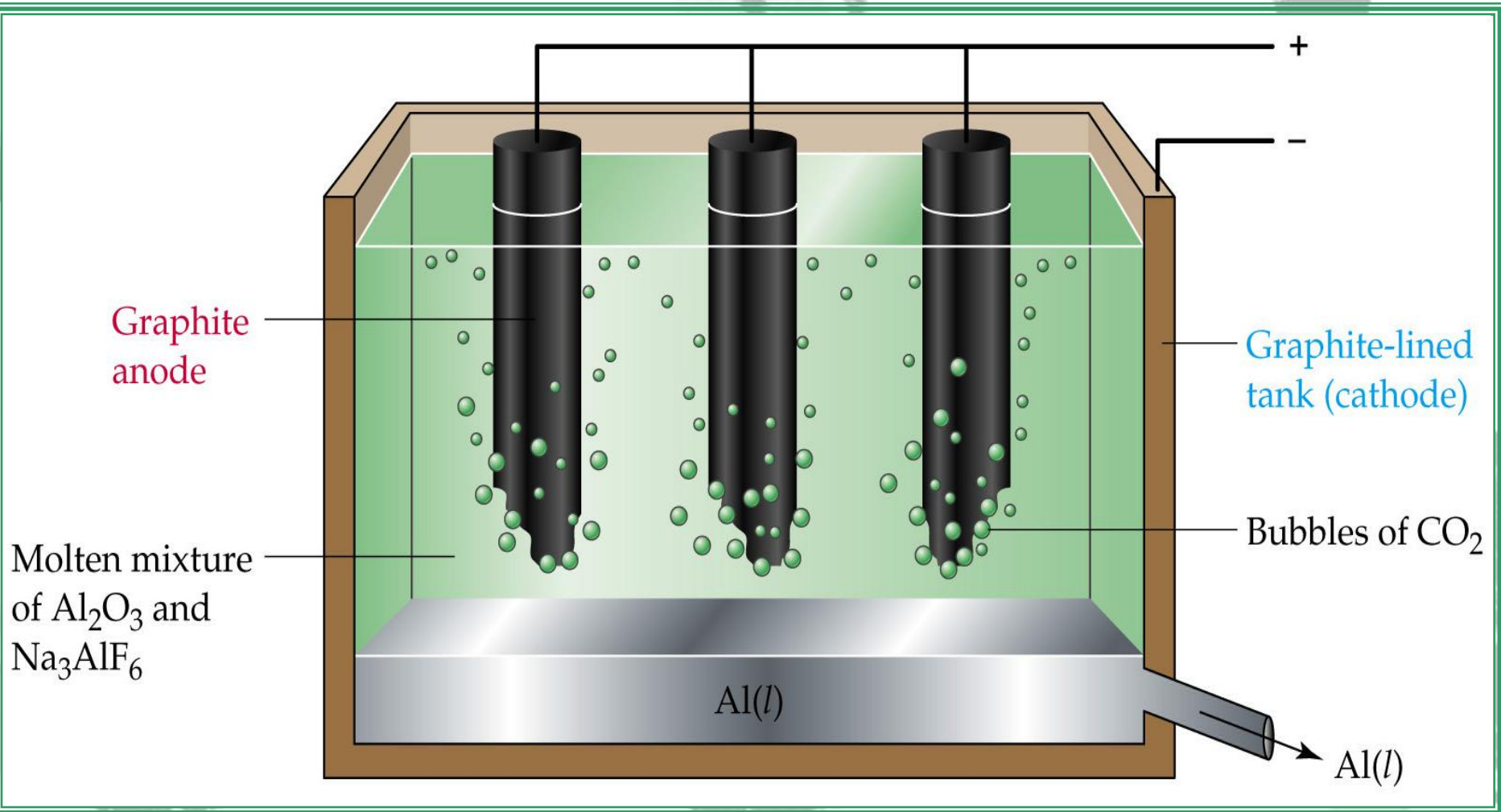
۵ - الکتولیز محلول آبی سولفات مس بین الکترودهای مسی

فرآیندهای الکتروکاتود و کاتد این سلول به صورت زیر است:

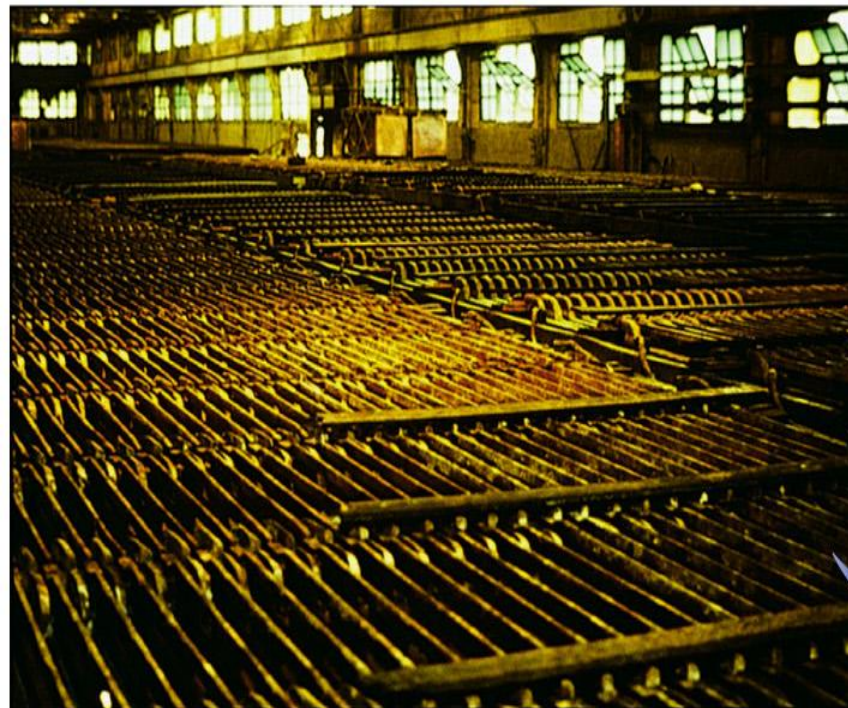


قابل ذکر است که محلول در اطراف الکتروکاتود به دلیل وجود یون های OH^{-} دارای خاصیت قلیایی می باشد.

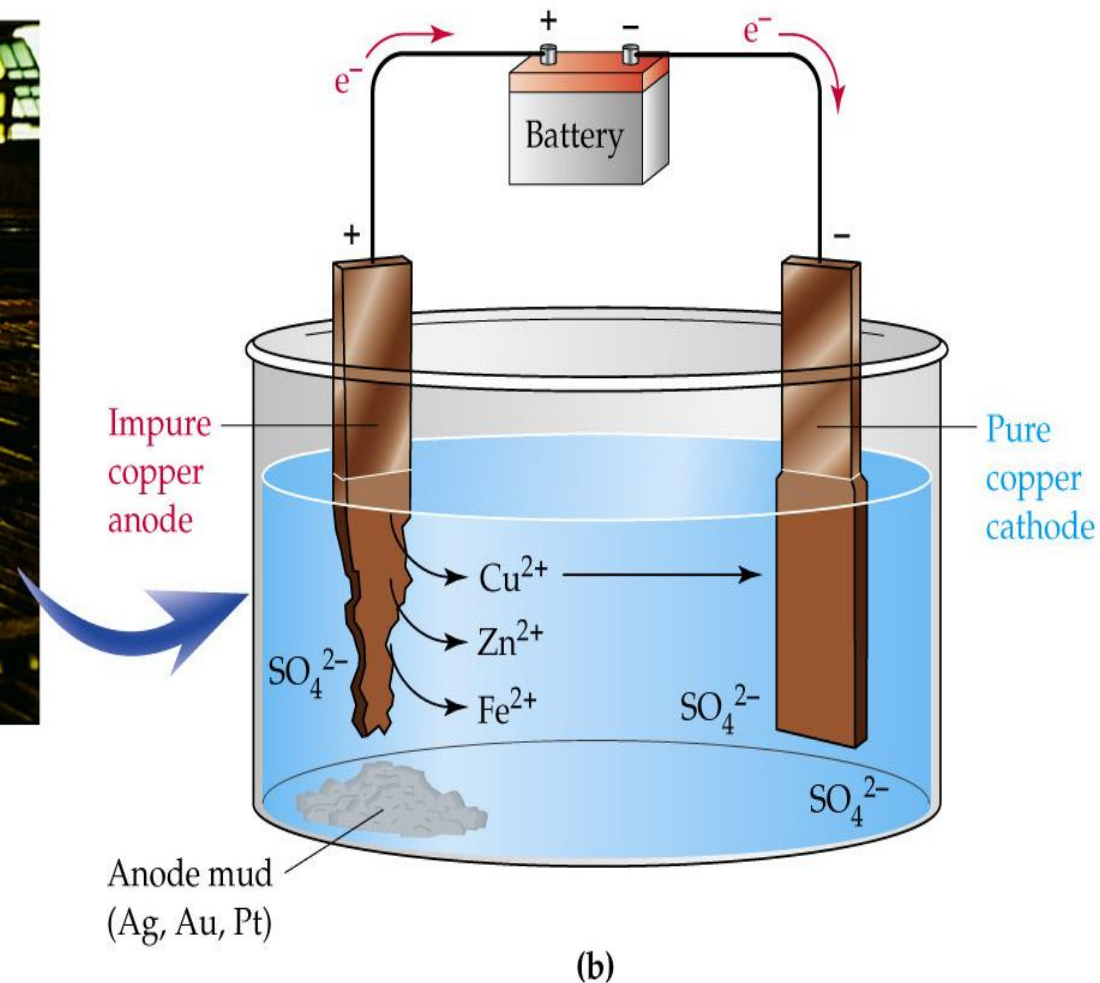
کاربرد شیمی در متالورژی : استخراج آلومینیوم به وسیله الکترو لیز



کاربرد شیمی در متالورژی: استخراج مس به وسیله الکترولیز

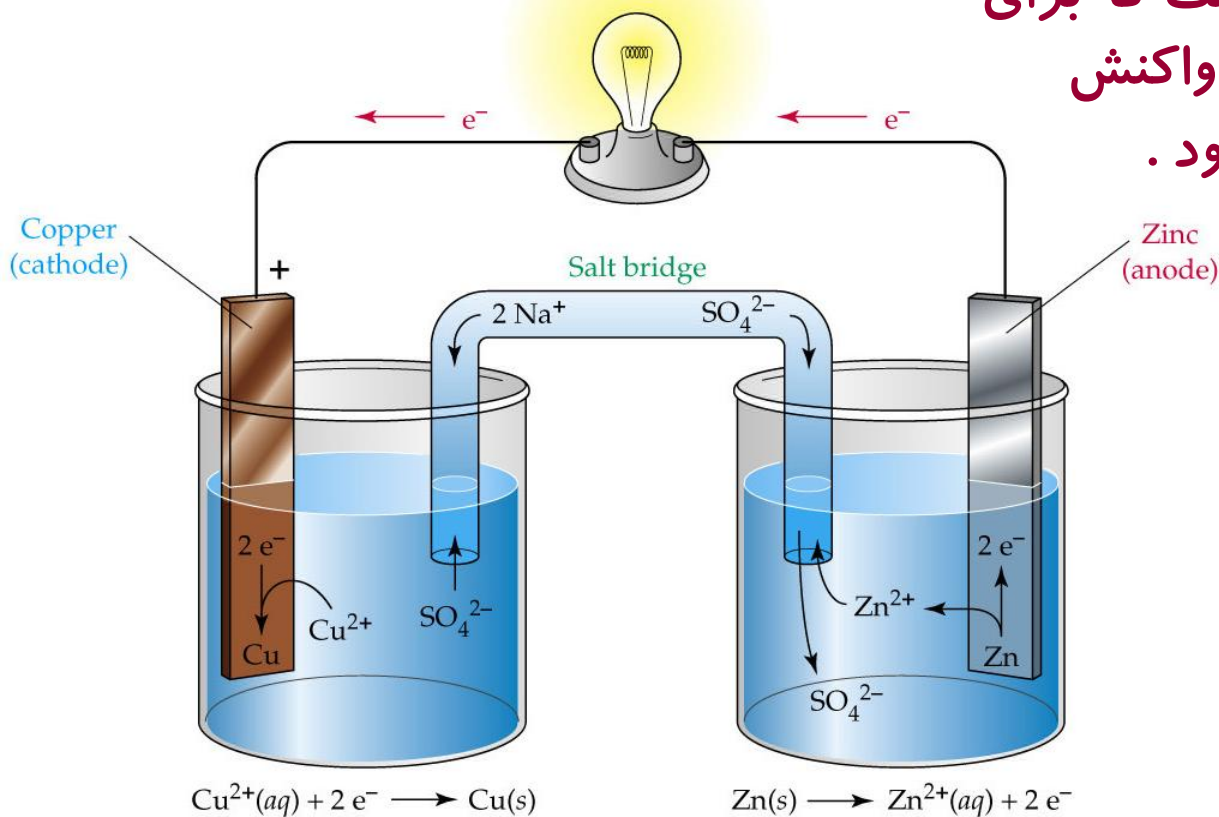


(a)

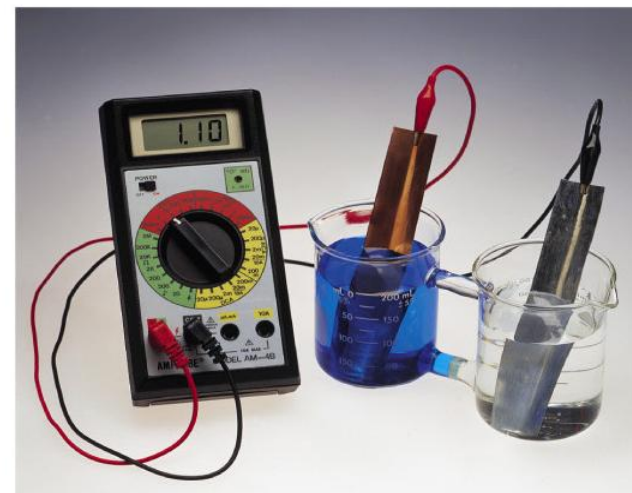


۳-۹ سلول ولتایی (پیل گالوانیک)

یک سلول ولتایی وسیله ای است که برای تولید انرژی الکتریکی از یک واکنش اکسایش و کاهش به کار می رود.



(a)



(b)

پل نمکی :

انتقال و توازن بار الکتریکی و همچنین مهاجرت آنیون ها را بر عهده خواهد داشت .
 در صورت نبود پل نمکی اختلاف پتانسیل پیل بعد از مدتی کاهش یافته و به صفر
 فواید رسید .

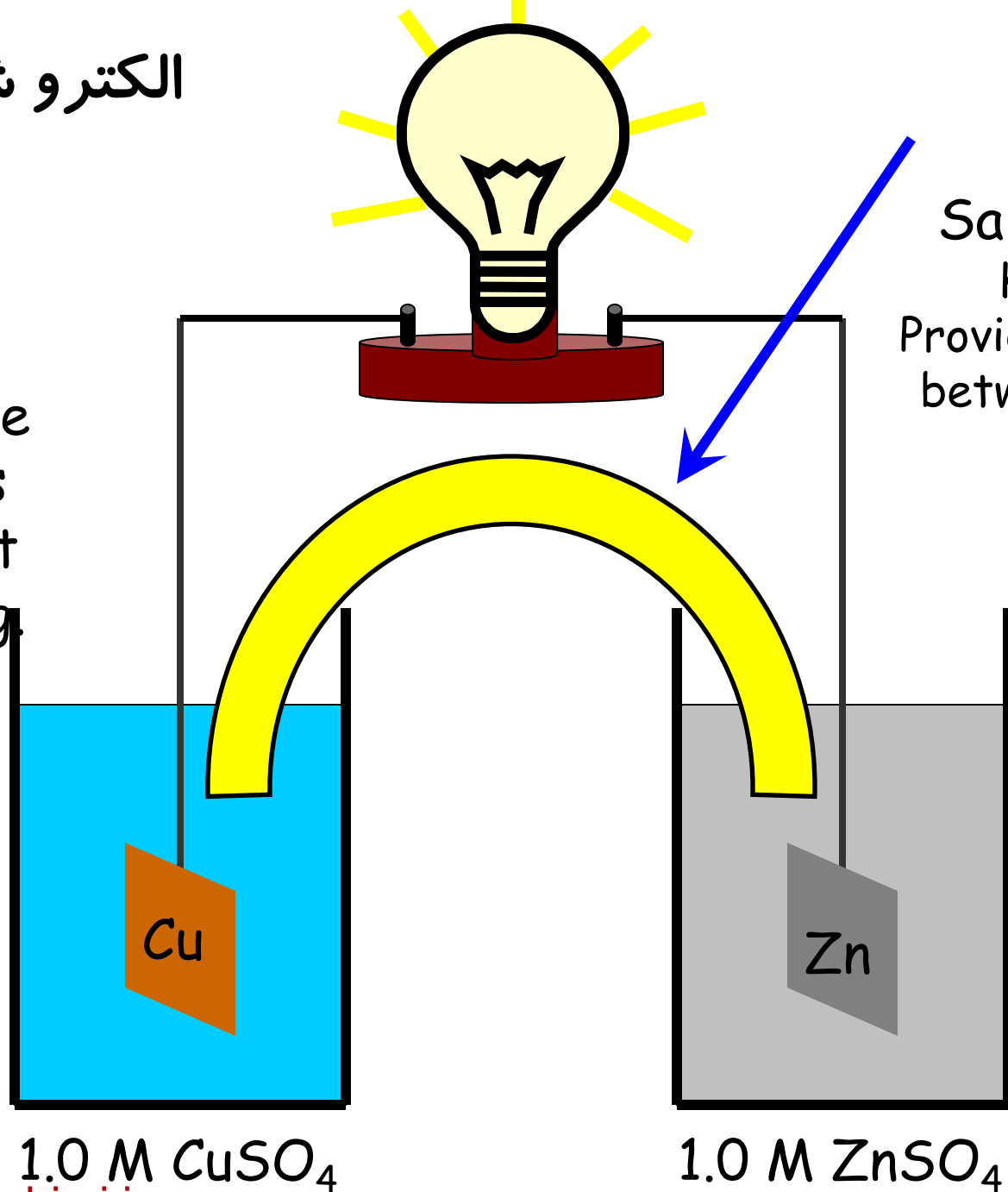


میشل فارادی (۱۸۶۷-۱۷۹۱) یکی از مشهورترین شیمیدانان و فیزیکدانان زمان خود بود. از مهمترین کشفیات او، قانون فارادی در الکترولیز است. اگرچه فارادی در زمینه ریاضیات چندان تبحر نداشت، اما در زمینه عملی بسیار ماهر و یک سخنران و معلم تحسین برانگیز بود. مقدار بار یک مول الکترون، به افتخار او فارادی نامیده می شود.

الکترو شیمی



Observe the electrodes to see what is occurring.



Salt bridge -
KCl in agar
Provides conduction
between half-cells

1.0 M CuSO_4

1.0 M ZnSO_4

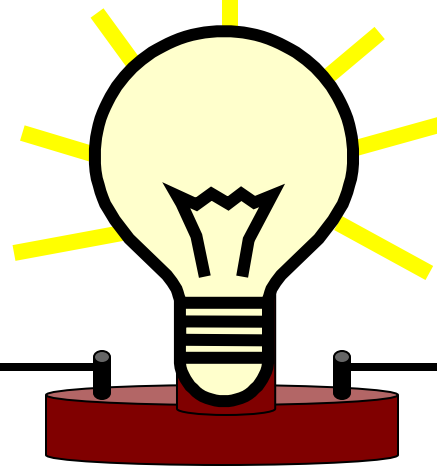
What about half-cell reactions?



الکترو شیمی jamshimi.ir

What about the sign of the electrodes?

- Why?



+

-

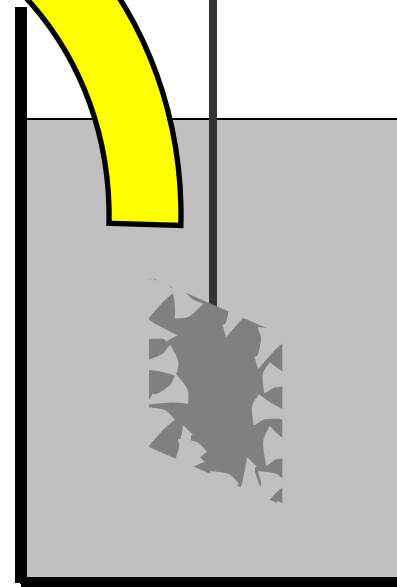
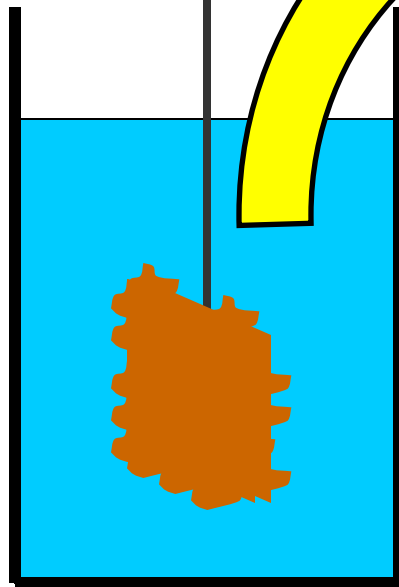
cathode half-cell
 $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$

anode half-cell
 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$

Cu plates out or deposits on electrode

Zn electrode erodes or dissolves

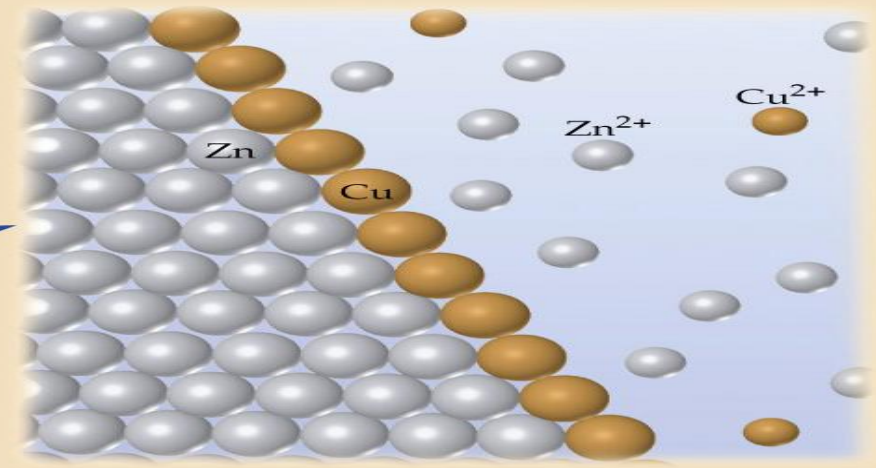
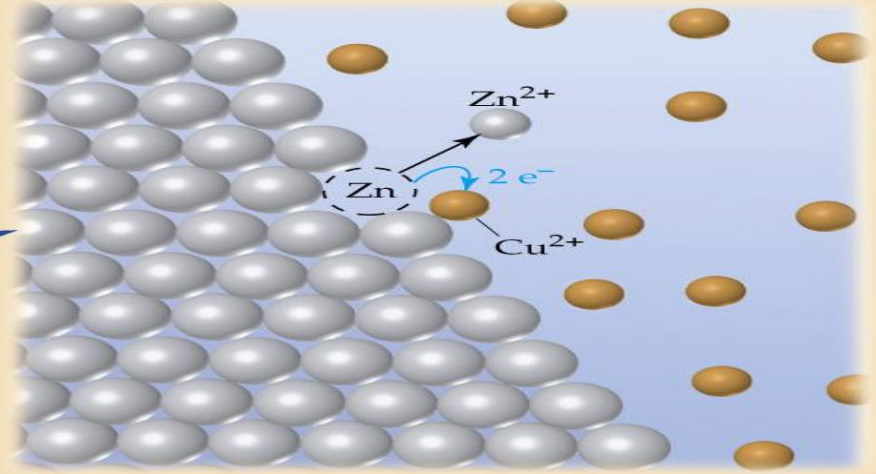
What happened at each electrode?



1.0 M $CuSO_4$

1.0 M $ZnSO_4$

الکترو شیمی

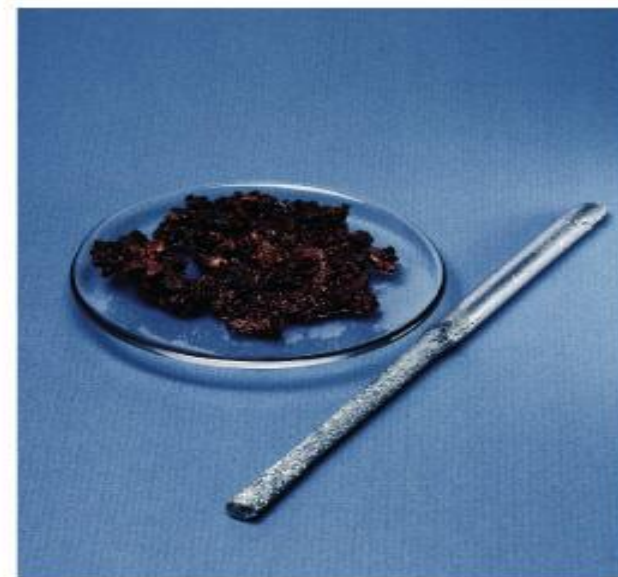




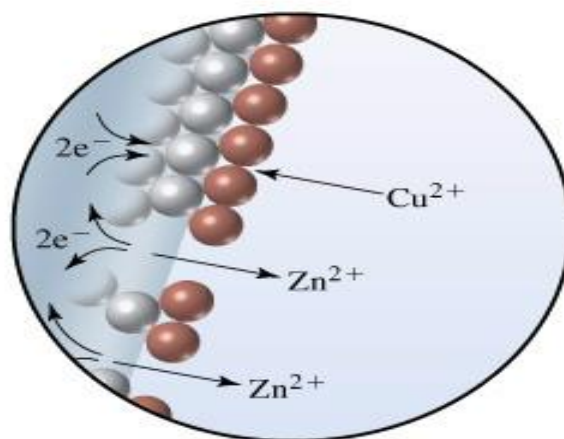
(a)



(b)



(c)

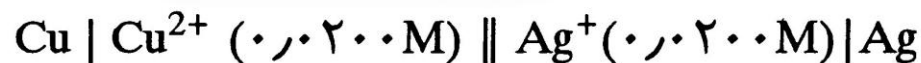




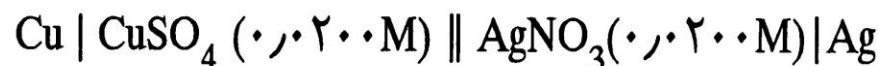
۱۰-۳ بیان طرح پیل ها

به طور قراردادی، در این نمایش، آند همیشه در سمت چپ و کاتد در سمت راست قرار میگیرد.

یک خط عمودی، تنها نشان دهنده مرز فازی یا سطح مشترک است که در عرض آن پتانسیلی برقرار می شود.



صورت دیگر نمایش این پیل به صورت زیر است.



حضور نقره در سمت چپ نشان می دهد که نقره آند است.





۱۱-۳ انواع پیل های ولتایی تجاری

۱- پیل خشک:

الف: نوع اسیدی

در نوع اسیدی آند شامل محفظه ای از روی است که با خمیر مرطوبی

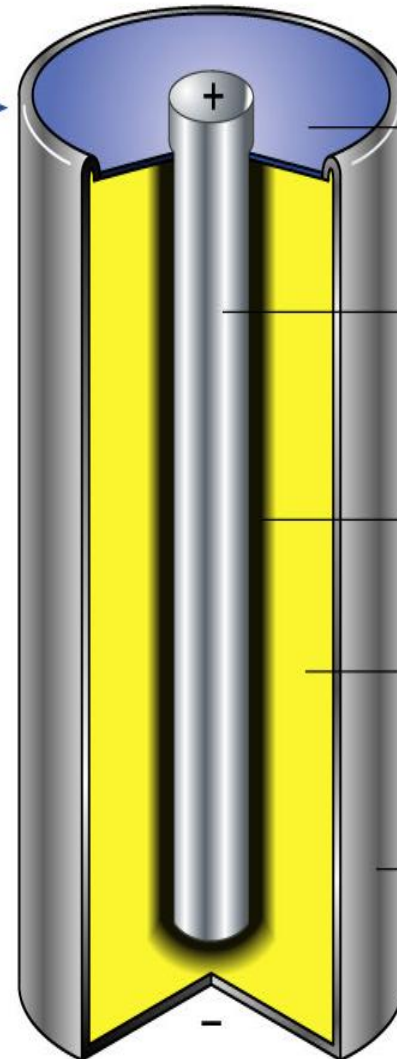
از MnO_2 و NH_4Cl و کربن در تماس است.

واکنش کاتدی



واکنش آندی





Insulator

Graphite rod
(cathode)

MnO₂ and carbon black paste

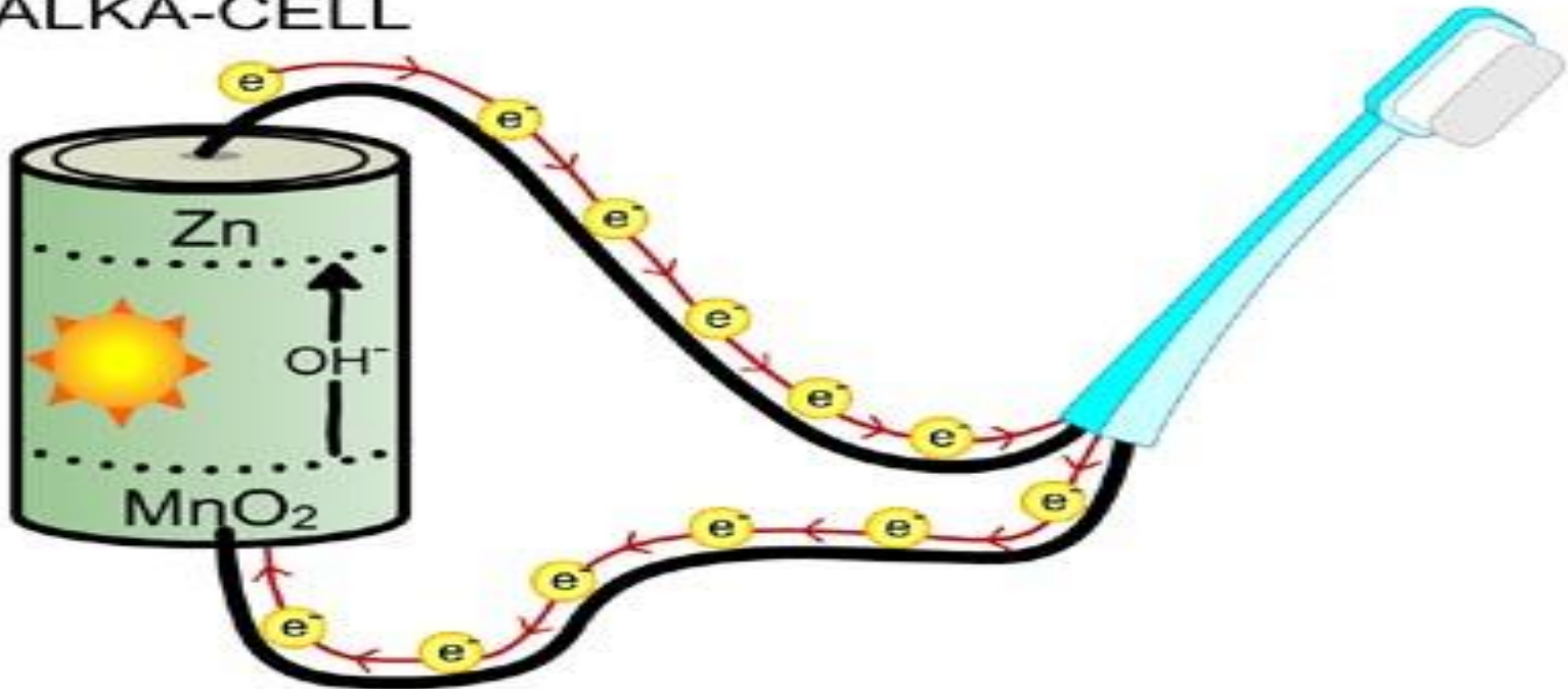
NH₄Cl and ZnCl₂ paste
(electrolyte)

Zinc metal can
(anode)

الکترو شیمی

ب: نوع بازی: (**ALKALINE**)در نوع قلیایی به جای NH_4Cl از KOH استفاده می شود.

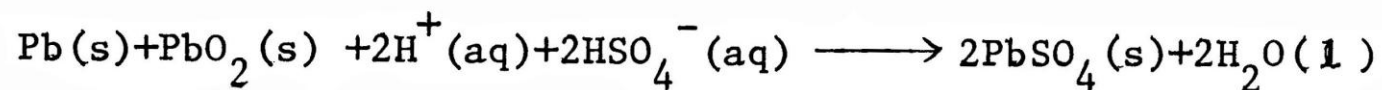
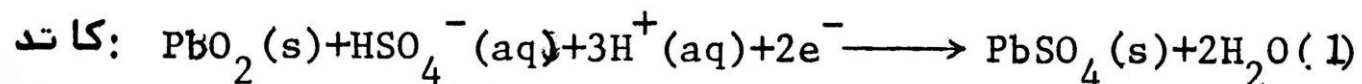
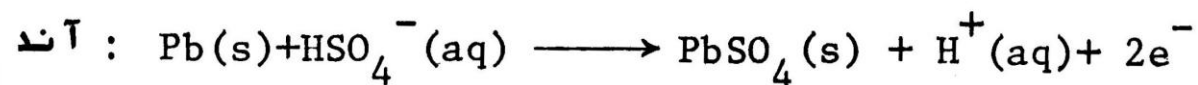
ALKA-CELL



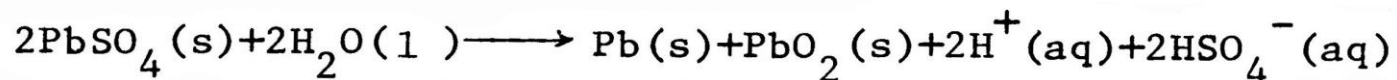


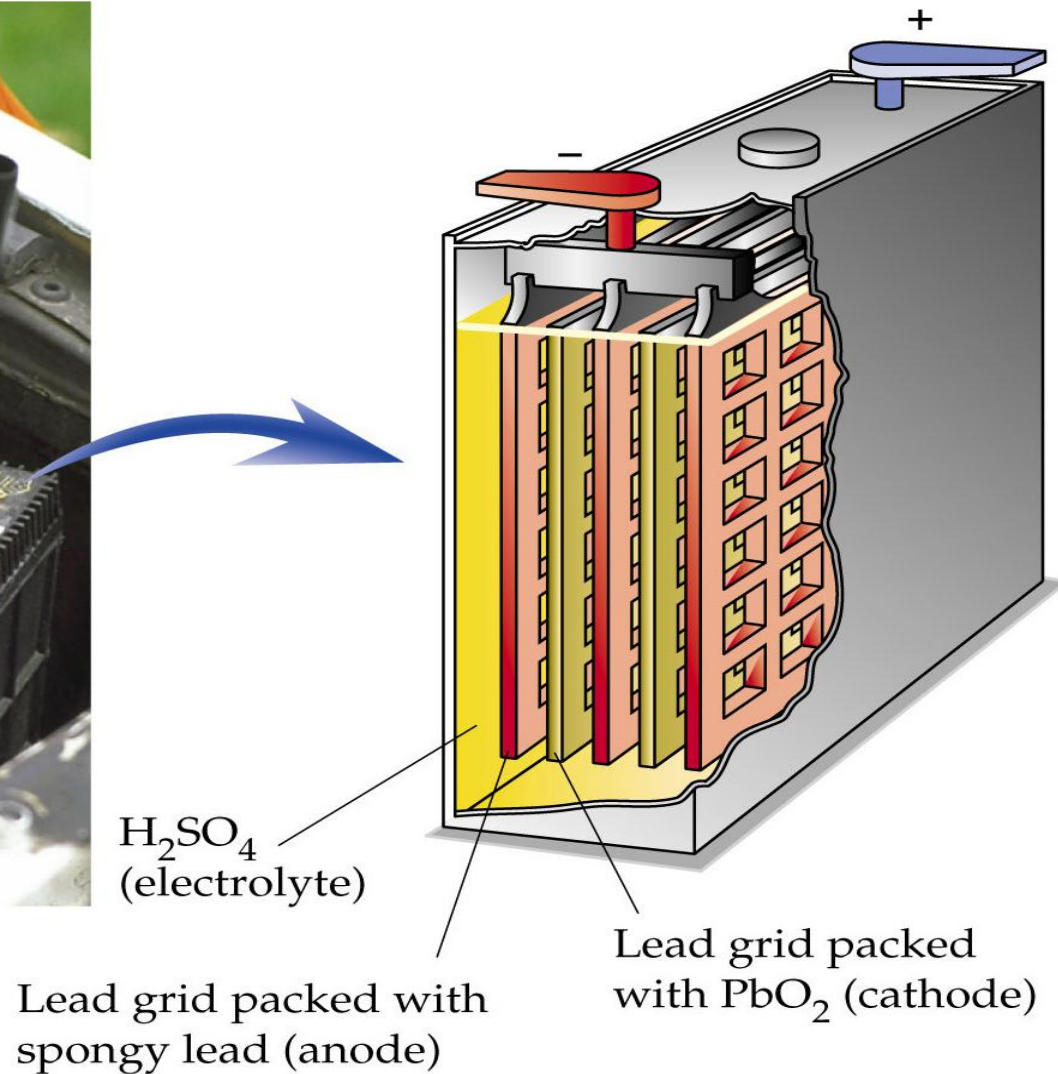
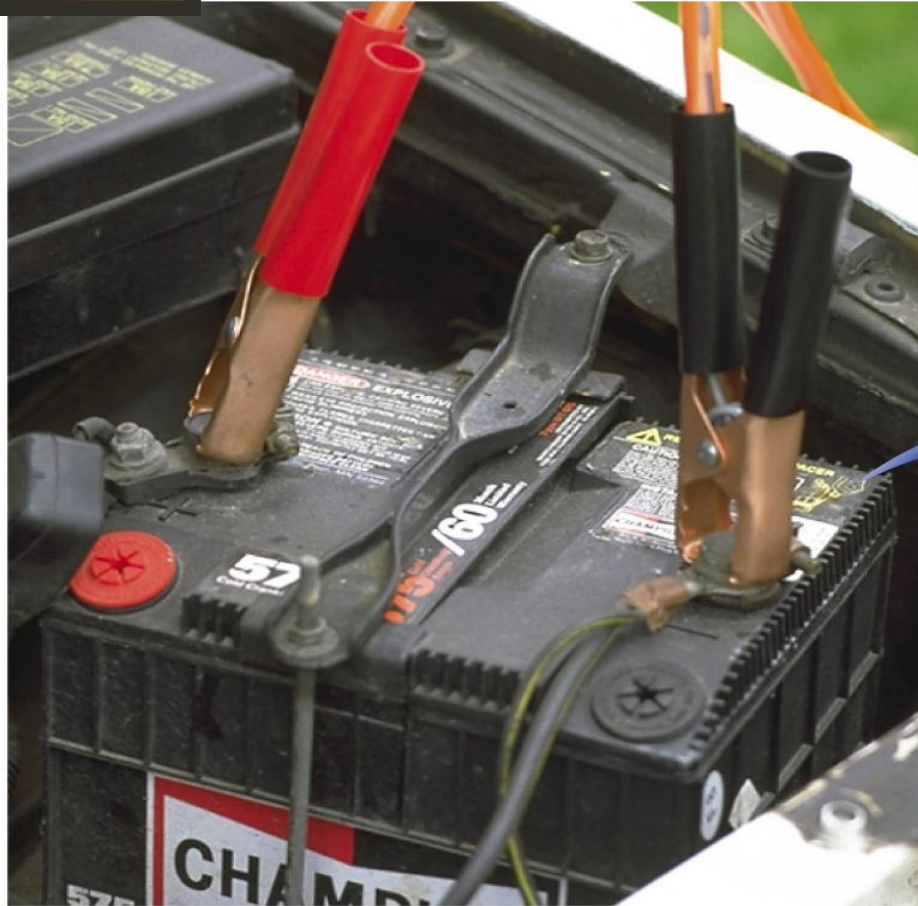
۲- پیل انباره سربی :

واکنش های آندی و کاتدی در یک انباره سربی عبارت است از :



واکنش برگشت برای شارژ باتری مطابق زیر می باشد :

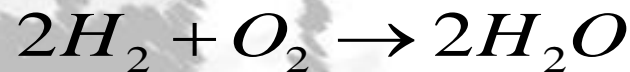
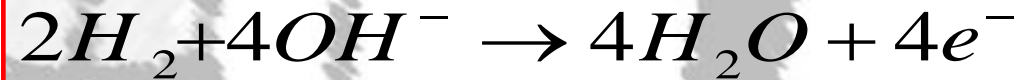
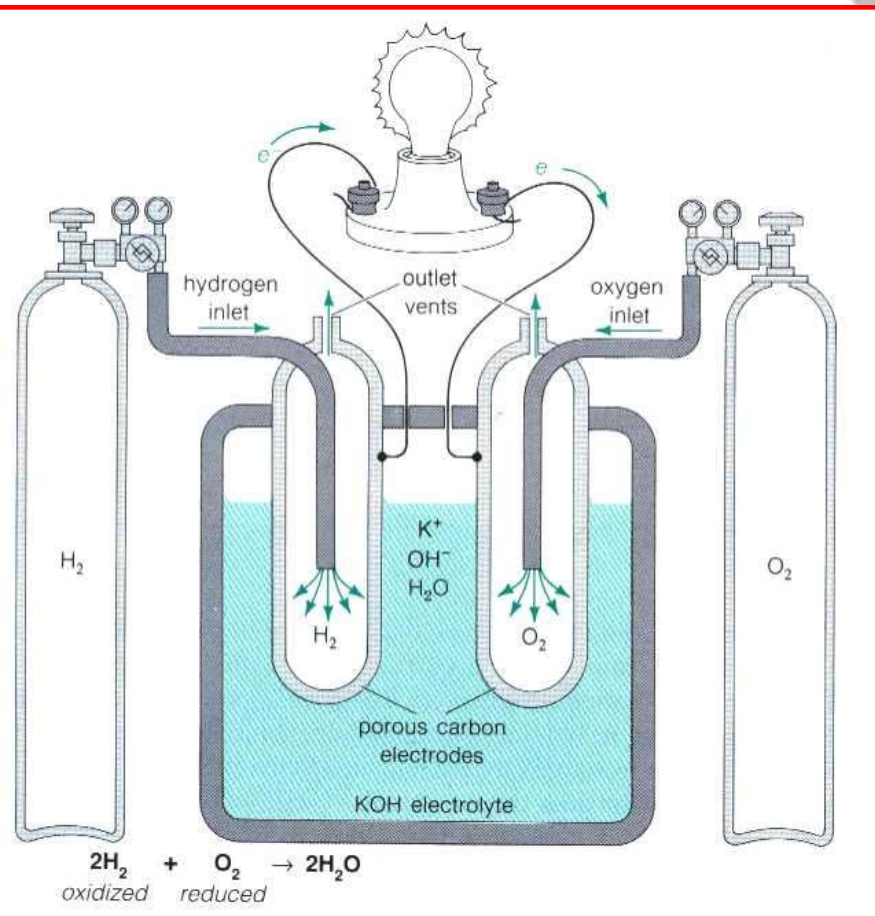




۳ - پیل سوختنی :

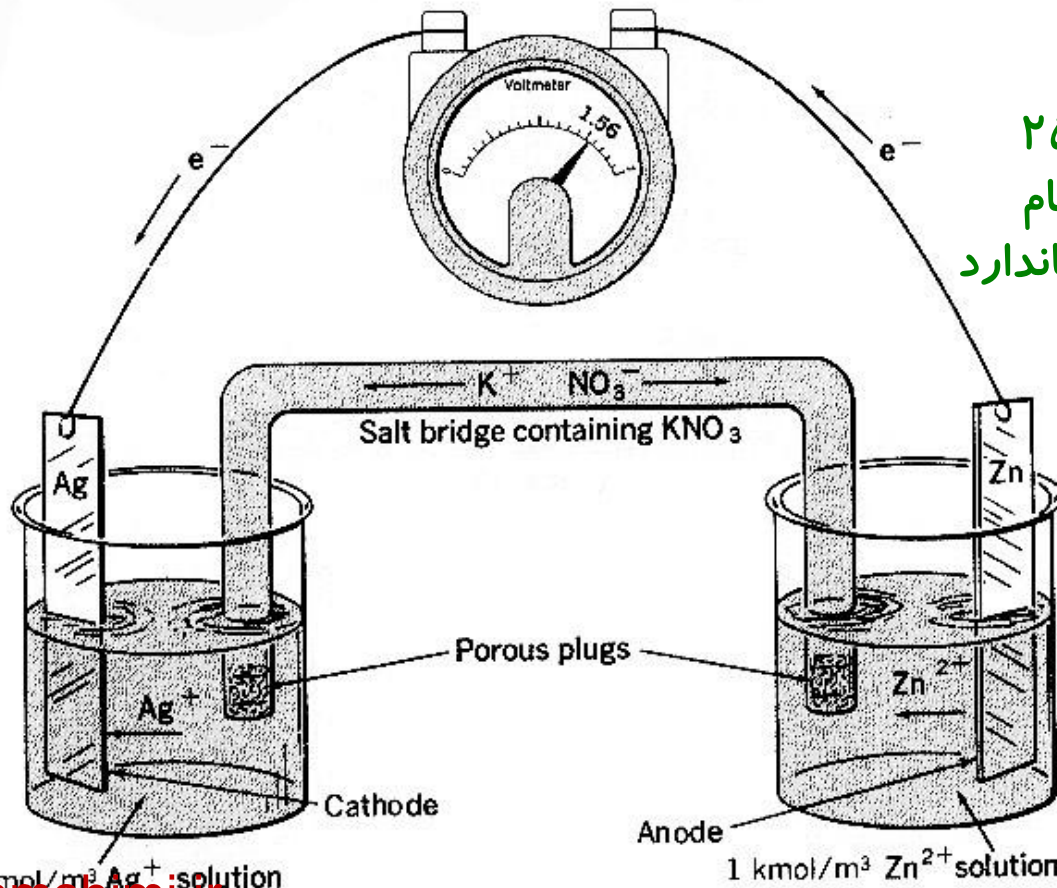
پیلها سولتایی که سوختهای معمولی در آنها به کار می روند به پیل سوختنی

معروفند مانند پیل $N_2 - O_2$



۱۲-۳ نیروی محرکه الکتریکی

جریان الکتریکی تولید شده در یک پیل ولتایی نتیجه نیروی محرکه الکتریکی (emf) پیل است که بر حسب ولت اندازه گیری میشود.



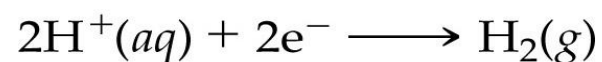
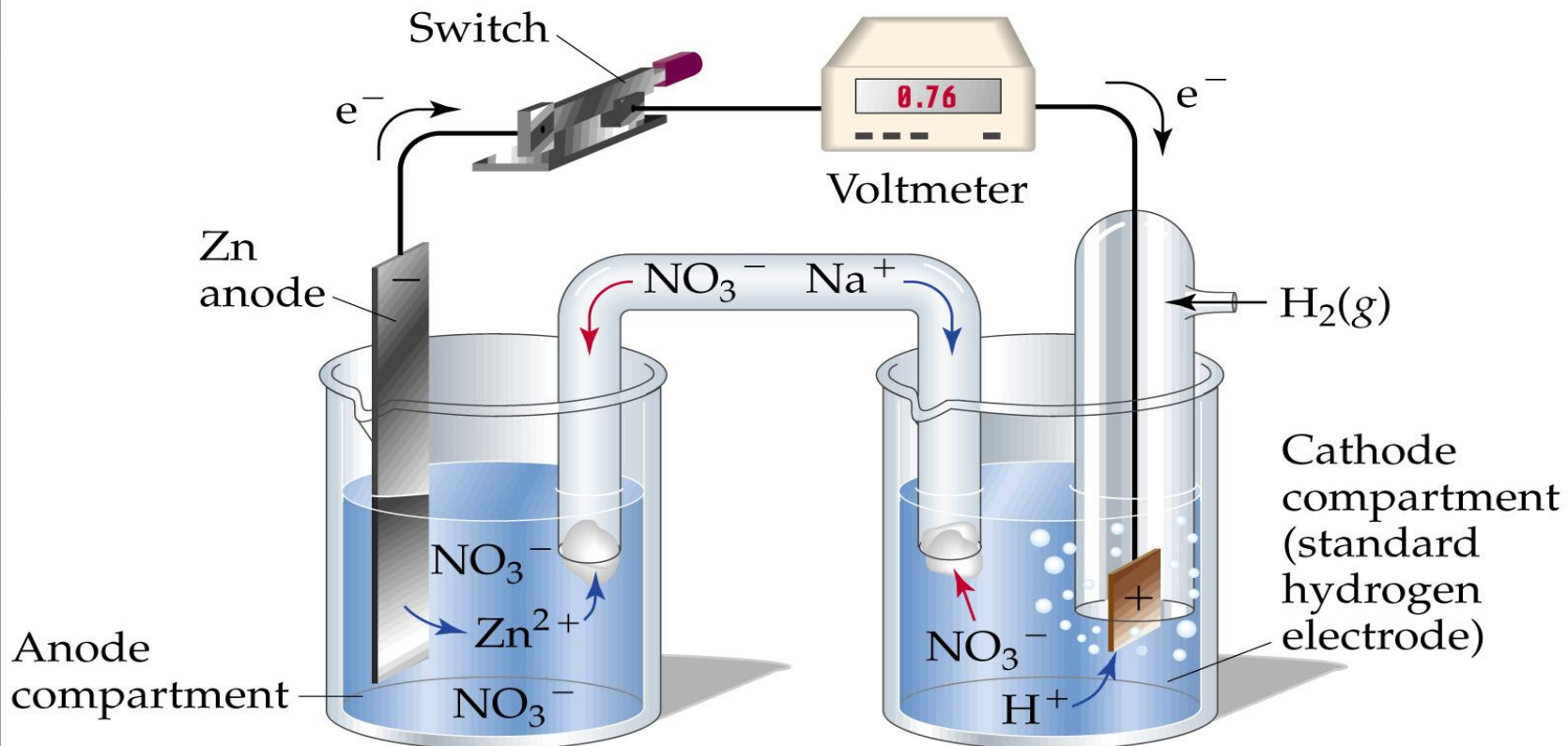
emf استاندارد:

به نیروی محرکه پیلی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد که در آن تمام واکنش دهنده ها در حالت استاندارد خود باشند اشاره دارد.

۳-۱۳ پتانسیل الکتروود و پتانسیل استاندارد الکتروود E°

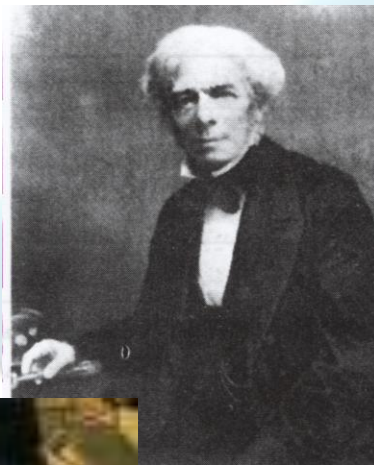
۱- پتانسیل الکتروود:

پتانسیل الکتروود، پتانسیل پبلی تعریف میشود که این پیل شامل الکتروودی با ترکیب نامعین به عنوان کاتد و الکتروود استاندارد هیدروژن به عنوان آنود است.



۲ - پتانسیل الکترو د استاندارد :

پتانسیل استاندارد الکترو د (E°) یک نیم پیل ، به پتانسیل الکترو دی اطلاق میشود که فعالیت همه محصولات و واکنشگرهای آن واحد باشد.



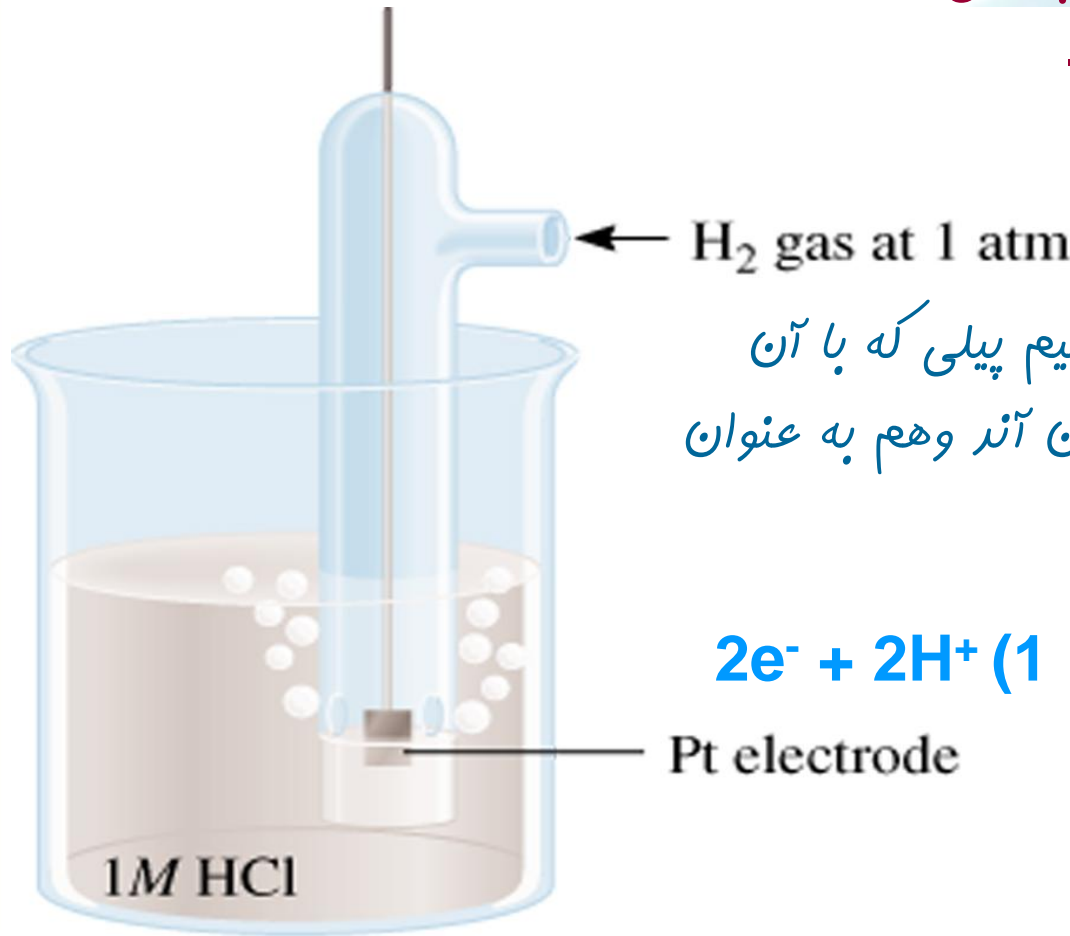
آندره ماری آمپر (۱۷۷۵-۱۸۳۶)

این ریاضی و فیزیکدان فرانسوی اولین کسی بود که ریاضیات را برای مطالعه جریان الکتریکی به کار برد. آمپر جریان مثبت را مطابق با تعریف بنجامین فرانکلین از بار مثبت و منفی، تعریف کرد که جریان مثبت در جهت حرکت بارهای مثبت است. اگرچه ما امروزه می‌دانیم که الکترونهای منفی حامل جریان الکتریکی هستند، ولی تعاریف آمپر تاکنون باقی مانده است. واحد جریان (آمپر) نیز به احترام وی به این نام خوانده شد.



۳-۱۴ الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE)

الکتروود آن از جنس پلاتین است که گاز هیدروژن با فشار یک اتمسفر از روی آن می‌گذرد.



الکتروود هیدروژن بسته به نیم پیل که با آن جفت می‌شود هم به عنوان آند و هم به عنوان کاتد عمل می‌کند.



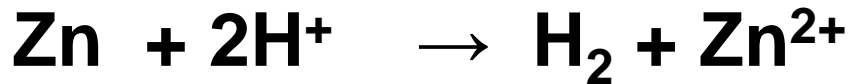
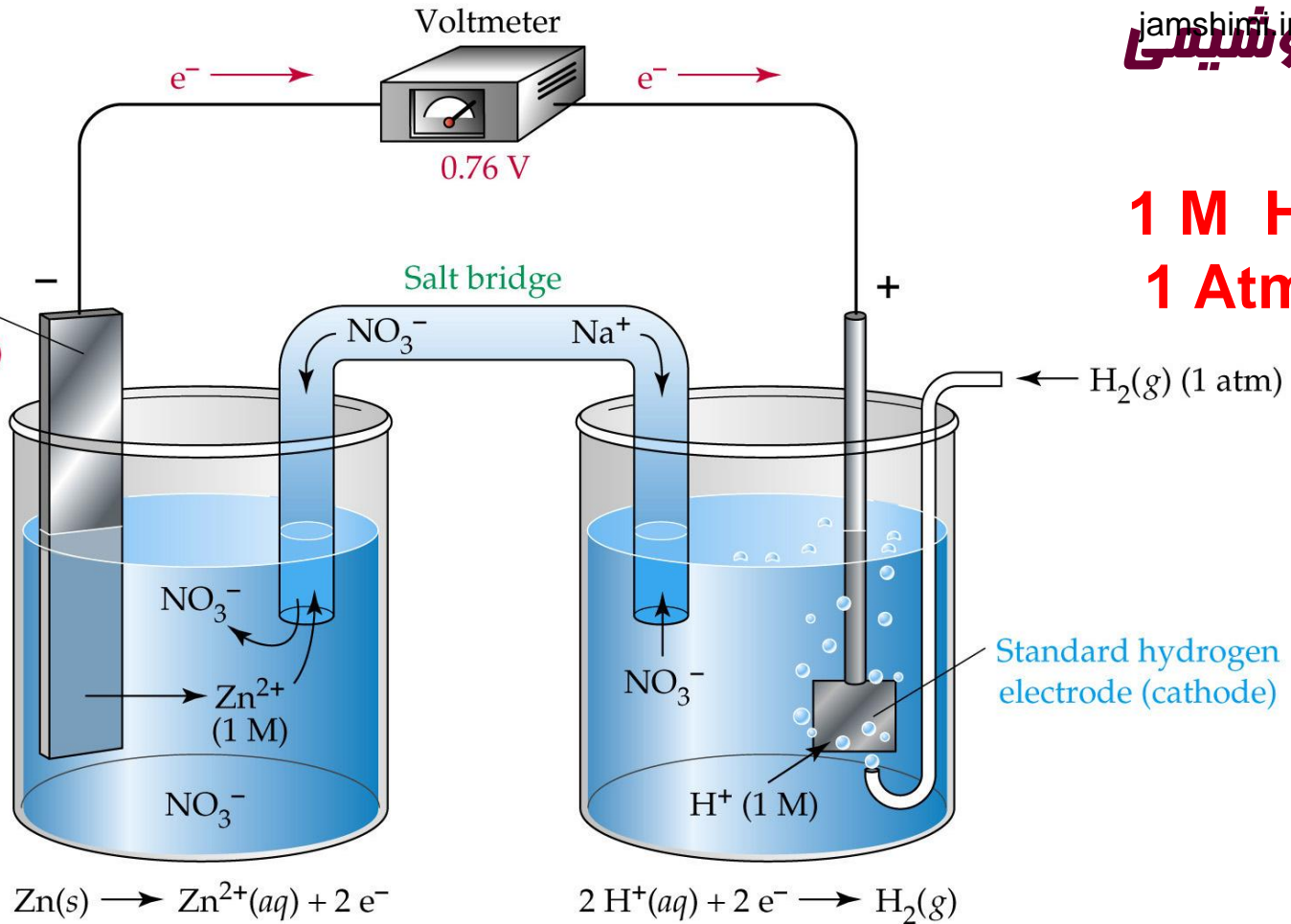
$$E^0 = 0.000 V$$

Standard hydrogen electrode (SHE)

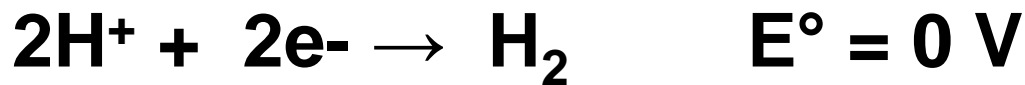
1 M Zn²⁺



Zinc
(anode)

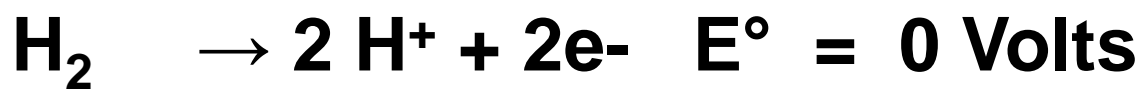
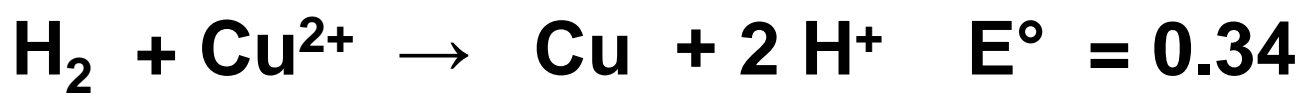
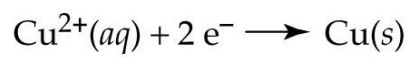
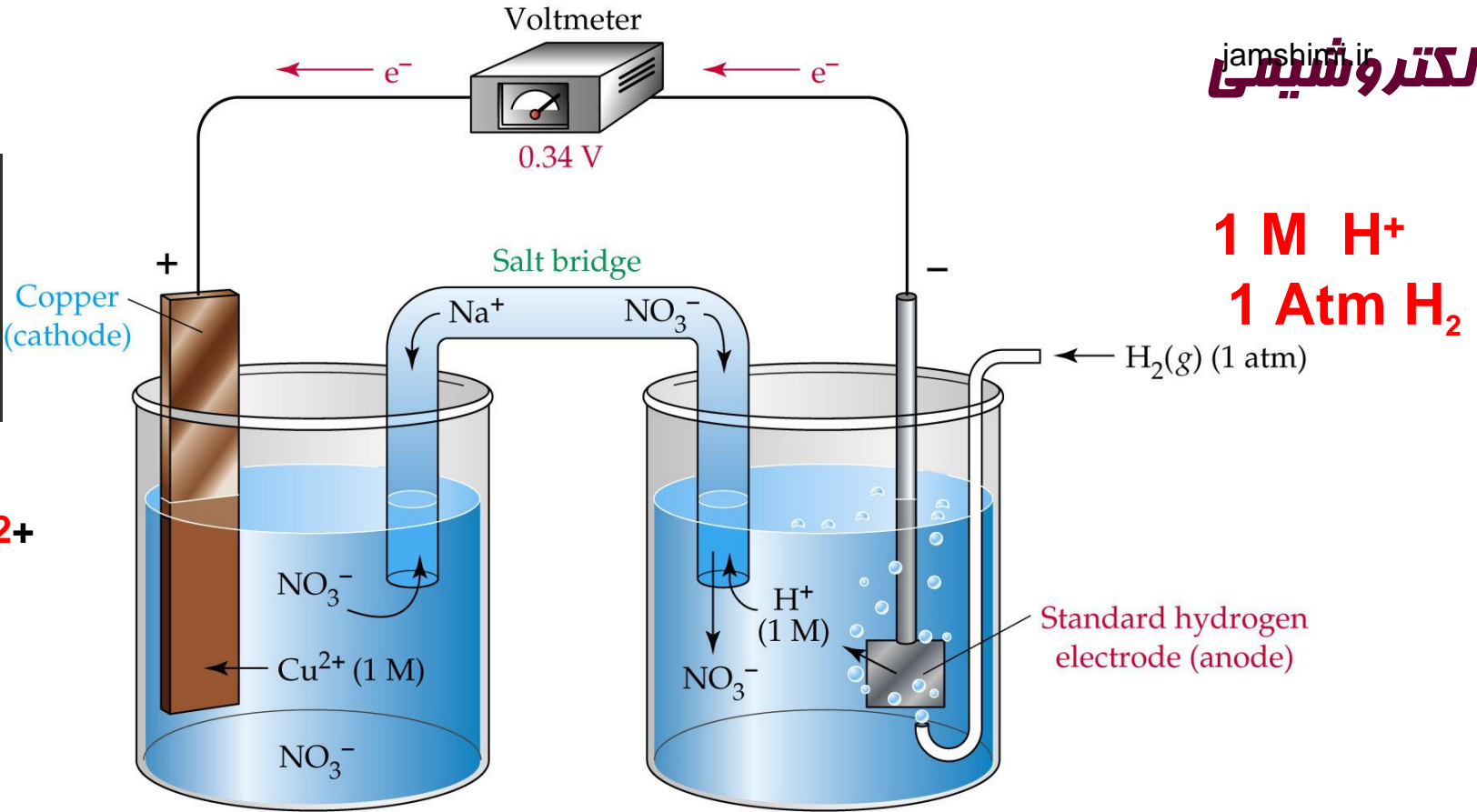


$$E^\circ_{\text{cell}} = 0.76\text{V}$$





1 M Cu²⁺



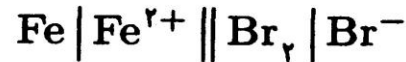
۱۵-۳ پتانسیل پیل

عبارت است از اختلاف پتانسیل بین دو نیم پیل که یکی از آنها در ارتباط با نیم واکنش کاتد و دیگری در ارتباط با نیم واکنش آنود است.

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{cathode}) - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{anode})$$

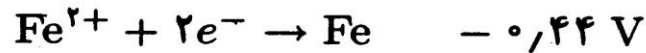
ولتاژی که باید از سلول زیر به دست آید، چقدر است؟

مثال: «»



راه حل:

ولتاژ دو نیم واکنش مطابق آنچه که در جدول پتانسیلهای کاهش استاندارد دیده می شود، به قرار زیر است:



چون آهن به یونهای آهن (II) اکسید می شود، ولتاژ نیم سلول مربوط برابر $+0,44 \text{ V}$ می شود. مجموع ولتاژ دو نیم سلول، پتانسیل سلول را مشخص می کند.

$$0,44 + 1,0652 = 1,51 \text{ V}$$

۳-۱۶ تاثیر غلظت بر پتانسیل (رابطه نرنست)



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$E = E^* - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{غلظت محصولات}}{\text{غلظت مواد واکنش دهنده}}$$

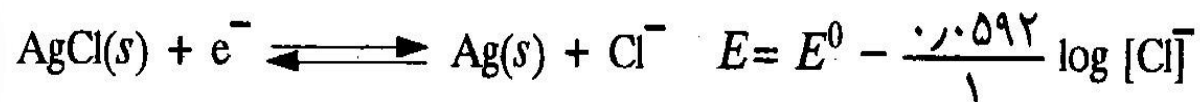
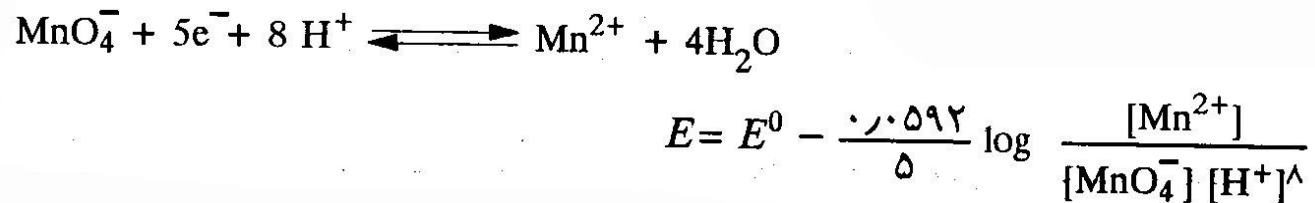
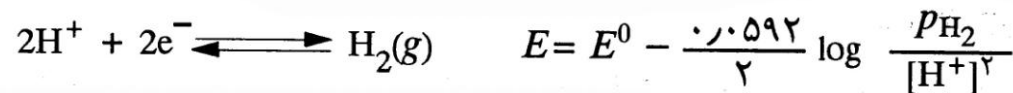
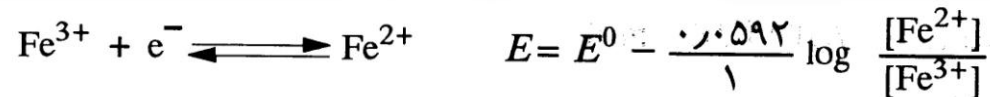
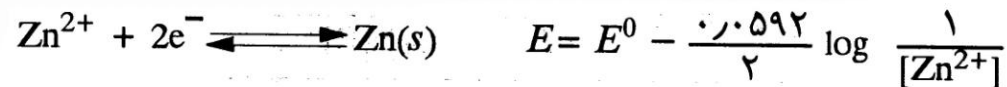
$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$E = E^* - \frac{0.05916}{n} \log \frac{\text{غلظت محصولات}}{\text{غلظت مواد واکنش دهنده}}$$

در دمای استاندارد

مثال:

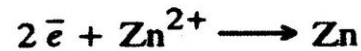
رابطه نرنست برای نیم واکنش های زیر به این صورت می باشد :



مثال:

پتانسیل الکتروود یک الکتروود Zn^{2+}/Zn را که در آن غلظت یون‌های Zn^{2+} برابر با M ۱۰ باشد محاسبه کنید.

حل
معادله جزئی زیر



نشان می‌دهد که ۲ الکترون گرفته شده است. اگر نماد $[Zn^{2+}]$ را برای مشخص کردن غلظت مولی یون‌های Zn^{2+} به کار ببریم:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{1}{[Zn^{2+}]} \right)$$

مقدار $\mathcal{E}_{red}^{\circ}$ برای الکتروود Zn^{2+}/Zn برابر با $0.76V$ - است:

$$\mathcal{E} = -0.76 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{1}{0.1} \right)$$

$$\mathcal{E} = -0.76 - 0.0296(1) = -0.79V$$





پیل "چگال دانیل" :

Daniell cell

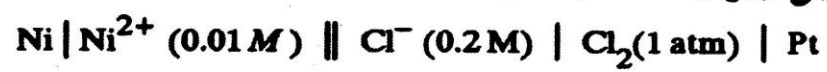
این پیل از اولین پیل های گالوانیک است .
 در اواسط قرن ۱۸ میلادی به عنوان یک باطری برای ایثار نیروی الکتریکی
 در سیستم های ارتباط تلگراف استفاده می شد .
 ولتاژ این پیل به دلیل نداشتن پل نمکی به تدریج کاهش می یابد .
 ولتاژ این پیل در حدود ۱/۱ ولت است .





مثال:

پتانسیل پیل زیر را محاسبه کنید

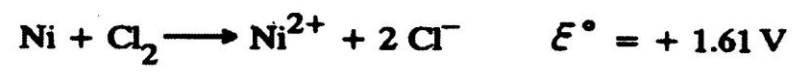


حل

اکسایش در الکتروود Ni^{2+}/Ni صورت می‌گیرد، زیرا این الکتروود آند پیل است. دو نیم واکنش پیل عبارتند از



بنابراین واکنش پیل و \mathcal{E}° برای پیل به صورت زیر است



چون $n = 2$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Ni}^{2+}]}{p_{\text{Cl}_2}} \right)$$

$$\mathcal{E} = + 1.61 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{(0.2)^2 (0.01)}{(1)} \right)$$

$$\mathcal{E} = + 1.61 - 0.0296 \log (0.0004)$$

$$\mathcal{E} = + 1.61 + 0.10 = + 1.71 \text{ V}$$



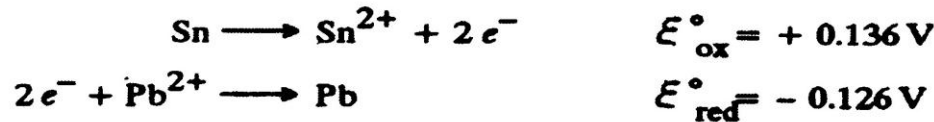
مثال:

مقدار \mathcal{E} پیل زیر را حساب کنید.



حل

داده‌های زیر را می‌توان از جدول پتانسیل الکترودهای استاندارد به دست آورد:



به این ترتیب واکنش در یک پیل استاندارد چنین است:



برای پیل، به صورتی که در مسئله نمایش داده شده است،

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right)$$

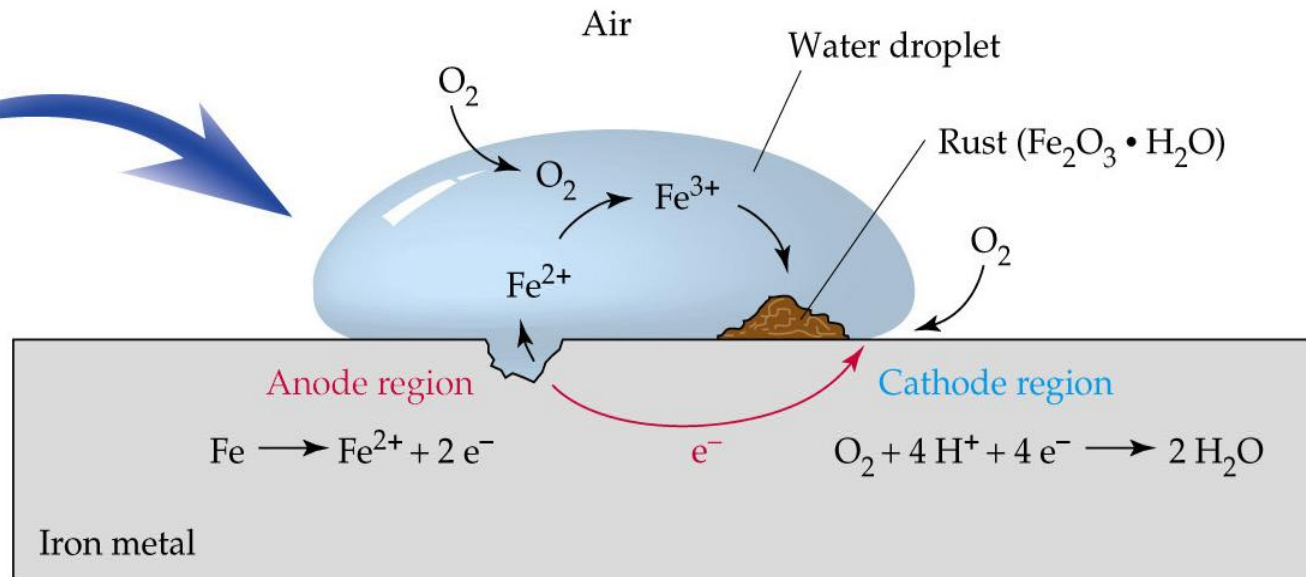
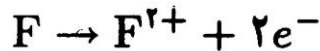
$$\mathcal{E} = + 0.010 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{1.0}{0.0010} \right)$$

$$\mathcal{E} = + 0.010 - 0.0296 (3)$$

شیمی در زندگی روز مره:

خوردگی آهن:

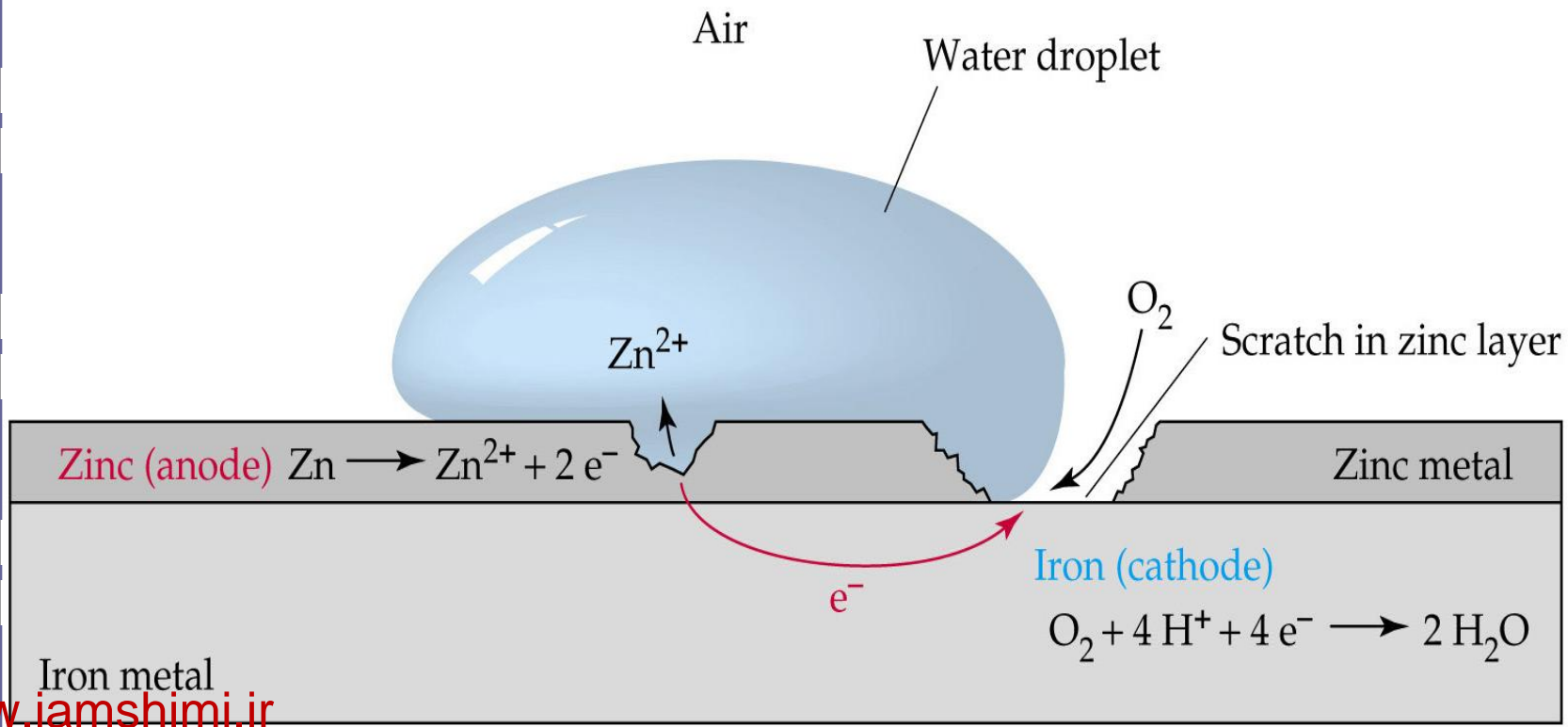
فرایندهای خوردگی از جمله زنگ زدن آهن، نوعی فرایند الکتروشیمیایی است. آب و اکسیژن برای زنگ زدن ضرورت دارند. حضور یونهای هیدروژن نیز واکنش را شتاب می دهند. آهن اکسید می شود و بدینسان نقش آند را ایفا می کند.



شیمی در زندگی روز مره:

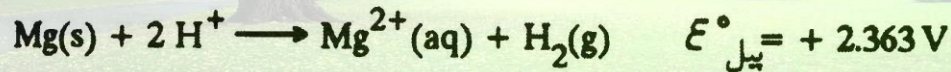
حفاظت کاتدی:

مماظت از یک فلز به وسیله یک فلز الکترون دهنده تر را حفاظت کاتدی نامند.
فلز آهن، به وسیله فلز روی در برابر خوردگی مفاظت می شود.





پیلی براساس واکنش زیر در نظر بگیرید



غلظت $\text{H}^+(\text{aq})$ پیلی که در آن $[\text{Mg}^{2+}] = 1.00 \text{ M}$ و $p_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ atm}$ و emf پیل $+ 2.099 \text{ V}$ باشد، چقدر است؟

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Mg}^{2+}] (P_{\text{H}_2})}{[\text{H}^+]^2}$$

$$+ 2.099 = + 2.363 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$- 0.264 = \frac{0.0592}{2} (- 2 \log [\text{H}^+])$$

$$\log [\text{H}^+] = - 4.46$$

$$[\text{H}^+] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$



والتر هرمن نرنست (۱۸۶۴-۱۹۴۱) شیمی فیزیکدان آلمانی که شهرت زیاد وی شاید به خاطر کشف معادله‌ای باشد که به نام خودش ثبت شده است. او در درک و فهم ما از الکتروشیمی سهم بسیار زیادی دارد.



چه مقدار مس به وسیله جریان ۷٫۸۹ آمپر که برای مدت ۱۲۰۰ ثانیه عبور می‌کند، ته‌نشین می‌شود؟

مثال: «»»

راه حل:

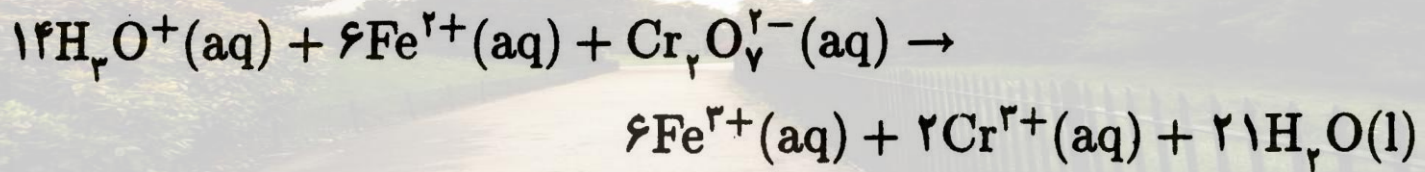
واکنش کاتدی عبارت است از



بنابراین ۲ مول الکترون، ۶۳٫۵ گرم Cu(cr) را ته‌نشین می‌کند. با تلفیق رابطه‌ها، خواهیم داشت

۷٫۸۹ A	۱۲۰۰ s	۱ C	۱ mole e ⁻	۱ mol Cu	۶۳٫۵ g Cu
		A · s	۹۶۴۸۵ C	۲ mole e ⁻	۱ mol Cu
= ۳٫۱ g Cu					

چه مقدار یون Cr^{3+} به وسیله جریان $0,713$ آمپر که برای 12800 ثانیه عبور می‌کند، حاصل می‌شود؟ معادله به صورت زیر است.



فلزات

فصل چهارم :





I_A عناصر گروه اول

II_A عناصر گروه دوم

عناصر گروه سوم (به استثنای بور)

عناصر گروه چهارم (ژرمانیم، قلع و سرب)

عناصر واسطه

فلزات جدول تناوبی شامل :-

۱-۴ عناصر گروه I_A

۱ - خواص فلزات قلیایی

✓ این گروه شامل عناصر لیتیم - سدیم - پتاسیم - روییدیم - سزیم و فرانسیم بوده که به فلزات قلیایی معروفند .

✓ آرایش الکترونی هر یک از آنها به ns^1 ختم می شود .

➤ عدد اکسایش (+۱) تنها حالت اکسایش برای این فلزات می باشد .

➤ هیچ یک از این عناصر به حالت آزاد در طبیعت یافت نمی شوند . بنابراین به وسیله الکترولیز نمک های مذاب آنها ، این فلزات را تهیه می نمایم .

➤ به طور کلی قدرت واکنش دهنده گی این عناصر با افزایش عدد اتمی افزایش می یابد . پس سزیم را فعال ترین عنصر این گروه و لیتیم دارای کمترین قدرت واکنش دهنده گی می باشد .

➤ این عناصر در هر دوره کمترین انرژی نخستین یونش را خواهند داشت و بالا ترین انرژی دومین یونش مربوط به این گروه می باشد زیرا E_2 آنها با جهش همراه می باشد .

➤ نقاط ذوب و جوش آنها از بالا به پایین کاسته می شود به طوری که سزیم در دمای $5/28$ درجه سانتیگراد به صورت مایع می باشد .



➤ عناصر این گروه فلزات نقره ای رنگ بوده و سزیم کمی به رنگ زرد طلایی می باشد .



➤ بیشترین پتانسیل الکتروودی در این گروه مربوط به عنصر لیتیم می باشد .



➤ این عناصر نسبتاً نرم بوده و به جز لیتیم مابقی آنها را می توان با چاقو برش داد . سختی عناصر این خانواده از بالا به پایین کاهش می یابد .





۲ - واکنش های فلزات قلیایی :

الف) واکنش با هالوژن ها :

➤ به راحتی و با شدت با هالوژن ها ترکیب شده و جامدات یونی را به وجود می آورند . این واکنش ها شدیداً گرما ده خواهند بود .



ب) واکنش با اکسیژن :

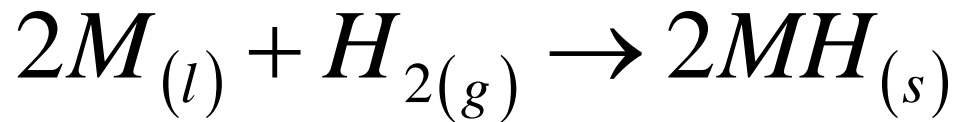
فلزات قلیایی در حضور حجم زیاد اکسیژن با نسبت های مختلفی می توانند ترکیب شوند به طوری که می توان گفت :

➤ لیتیم تنها قادر به تولید اکسید لیتیم است ، سدیم تولید اکسید و پراکسید می نماید ، پتاسیم علاوه بر اکسید و پراکسید ، سوپر اکسید را نیز تولید می کند .

ج) واکنش با هیدروژن :

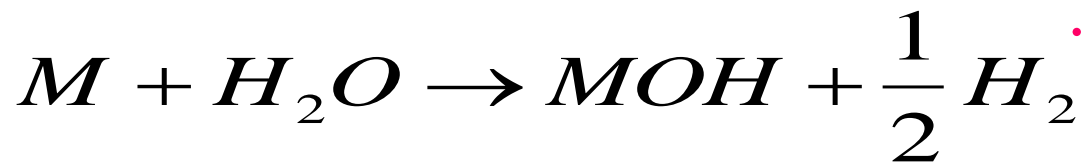
➤ فلزات قلیایی در حالت مذاب با گاز هیدروژن واکنش داده و هیدرید فلزی را به وجود می آورند .

➤ در این ترکیبات عدد اکسایش هیدروژن منفی یک (-۱) می باشد .



د) واکنش با آب :

➤ در این واکنش نیم مول گاز هیدروژن آزاد می شود و تمامی این واکنش ها گرماده می باشند .



تذکر : اکسید فلزات قلیایی در آب دارای خاصیت بازی بوده و فنول فتالتین را ارغوانی می نمایند .



1



jamshimi.ir

2



3



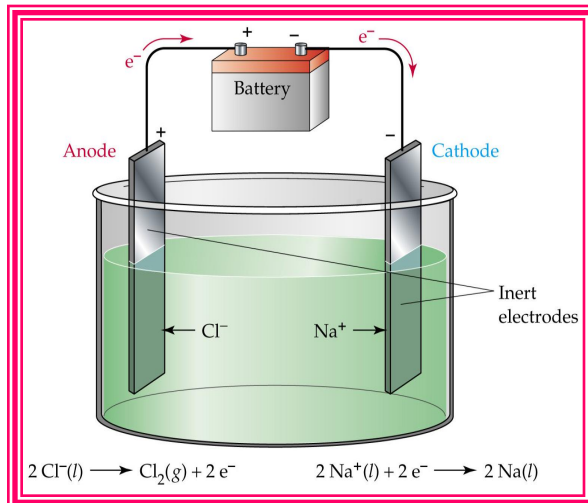
4



عنصر فرانسیم و ایزوتوپ های آن رادیو اکتیو بوده و در ” چشم الکتریکی ” کاربرد دارند .

طریقه تهیه سدیم:

- اولین بار ” دیوی ” طرز الکترولیز هیدروکسید سدیم مذاب آن را تهیه نمود .
- امروزه سدیم از طریق الکترولیز کلرید سدیم مذاب تهیه می شود .



- چون تمایل این عناصر به اکسید شدن بسیار زیاد می باشد ، آنها را در نفت یا هیدرو کربن های دیگر نگه داری می کنند .

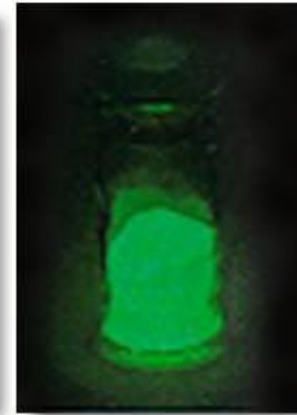


۲-۶ عناصر گروه II_A

۱ - خواص فلزات قلیایی خاکی

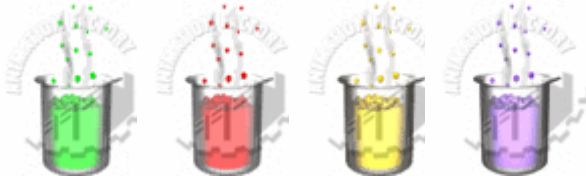
- این گروه شامل فلزات برلیم - منیزیم - کلسیم - استرانسیم - باریم و رادیم می باشد که به فلزات قلیایی خاکی معروفند .
- آرایش الکترونی همه آنها به ns^2 ختم می شود .
- کاملاً الکتروپزتیو بوده و به حالت آزاد در طبیعت یافت نمی شوند .
- فلزات قلیایی خاکی سفید رنگ با جلای نقره ای بوده که رسانای خوبی برای جریان الکتریسیته می باشند .
- این عناصر دارای نقاط ذوب و جوش و چگالی و سختی بیشتری نسبت به گروه اول می باشند .

➤ در این خانواده رادیم عنصری نسبتا نایاب بوده و کلیه ایزوتوپ های آن رادیو اکتیو می باشند. این فلز توسط " ماری کوری " کشف شد.



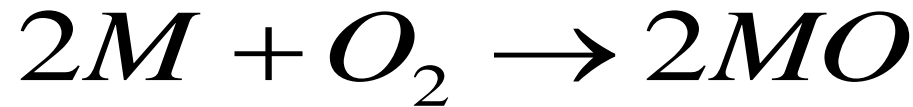
➤ حلالیت هیدروکسید فلزات این گروه با افزایش شعاع اتمی افزایش می یابد.

	OH^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	F^-	CrO_4^{2-}
Be^{2+}	1.6×10^{-26}	-	-	-	-	-
Mg^{2+}	8.9×10^{-12}	-	10^{-5}	8.6×10^{-5}	8×10^{-8}	-
Ca^{2+}	1.3×10^{-6}	2.4×10^{-5}	4.7×10^{-9}	1.3×10^{-9}	1.7×10^{-10}	7.1×10^{-4}
Sr^{2+}	3.2×10^{-4}	7.6×10^{-7}	7×10^{-10}	5.6×10^{-8}	7.9×10^{-10}	3.6×10^{-5}
Ba^{2+}	5.0×10^{-3}	1.5×10^{-9}	1.6×10^{-9}	1.5×10^{-8}	2.4×10^{-5}	8.5×10^{-11}



۲- واکنش های فلزات قلیایی خاکی : الف) ترکیب با هالوژن ها :

➤ همه آنها با هالوژن ها به صورت زیر ترکیب می شوند .



تذکر : وجود $MgCl_2$ در نمک های خوراکی سبب جذب رطوبت در نمک می شود.

ب) ترکیب با اکسیژن : $M + X_2 \rightarrow MX_2$
➤ واکنش آنها با اکسیژن تولید اکسید های فلزی را می نماید .

ج) ترکیب با کربن : $M + 2C \rightarrow MC_2$

➤ فلزات این گروه در ترکیب با کربن تولید کریید های فلزی با فرمول را می نمایند .



() ترکیب با آب :

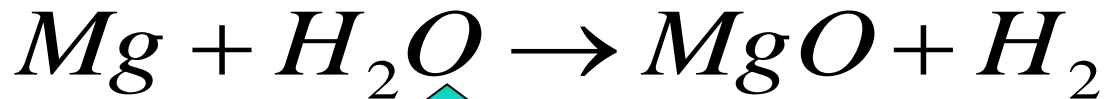
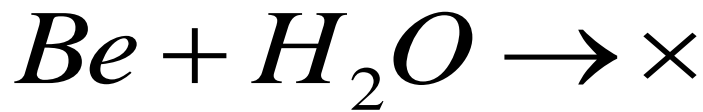
➤ عناصر این گروه در واکنش خود با آب یک مول گاز هیدروژن آزاد می نمایند.

➤ واکنش دهندگی آنها را با آب میتوان به صورت زیر دسته بندی نمود :

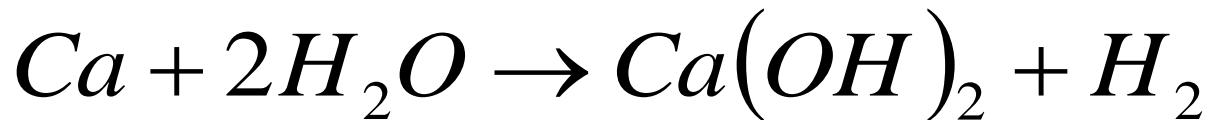
۱# - برلیم حتی در گرمای قرمز با آب واکنش نمی دهد .

۲# - منیزیم تنها با آب جوش واکنش می دهد .

۳# - مابقی عناصر این خانواده با آب سرد نیز واکنش خواهند داد .



آب جوش



تفاوت خواص بریلیم با عناصر سنگین تر این خانواده :

✓ ۱ - یک هیدروکسید بریلیم ، یک هیدروکسید آفوتتری است .
✓ ۲ - عنصر بریلیم با عناصری نظیر اکسیژن و فلوئور پیوند کووالانسی برقرار می نماید .

✓ ۳ - ترکیب کووالانسی $BeCl_2$ مانند یک اسید لويس عمل می کند .

✓ ۴ - بریلیم نسبت به هوا و رطوبت مقاوم بوده و با آنها فعالیت شیمیایی ندارد .

✓ ۵ - اکسید بریلیم (BeO) با آب ترکیب نمی شود .

✓ ۶ - اکسید بریلیم نیز خاصیت آفوتتری دارد .

✓ ۷ - بریلیم در ترکیب با کربن تولید Be_2C می نماید .





۳-۴ عناصر گروه III_A (به استثنای بور)

➤ خواص فلزات این گروه :

این گروه شامل عناصر بور - آلومینیوم - گالیوم - ایندیم و تالیوم می باشد .

➤ آرایش الکترونی این خانواده به $ns^2 np^1$ ختم شده و مهمترین حالت اکسایش آنها ($3+$) می باشد .

تذکر : در اعضای سنگین تر این خانواده با عدد اکسایش ($+1$) شناسایی شدند . زیرا الکترون np^1 نسبت به الکترون ها ns^2 آسان تر جدا می شوند .

➤ بنابراین برای عنصر تالیوم حالت اکسایش ($+1$) پایدار تر خواهد بود .

➤ عنصر آلومینیوم فراوان ترین فلز قشر زمین بوده و سومین عنصر پوسته زمین می باشد .

➤ آلومنیوم از نظر فیزیکی شبیه فلزات و از نظر خواص شیمیایی تا حدودی مشابه غیر فلزات خواهد بود .

➤ اغلب ترکیبات آلومنیوم همانند $AlCl_3$ به دلیل خصلت کووالانسی هادی جریان الکتریسیته نمی باشند .

➤ عنصر آلومنیوم به صورت ترکیب با اکسیژن و سیلیسیم ، خاک رس را بوجود می آورد .

➤ هیدروکسید های این خانواده دارای فرمول $M(OH)_3$ بوده که در آب انحلال نا پذیرند .

➤ هیدروکسید های آلومنیوم و گالیم خاصیت آمفوتری از خود نشان می دهند .

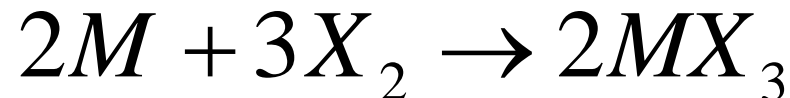
Gallium metal!
Melts at 86 degrees!



➤ نقطه ذوب گالیم به طور غیر عادی پایین می باشد (۸/۲۹ درجه سانتیگراد) ولی چون نقطه جوش آن بسیار بالا می باشد (۲۴۰۰ درجه سانتیگراد) این فلز یک دامنه معیان استثنایی خواهد داشت و به عنوان سیال در دما سنج استفاده می شود .

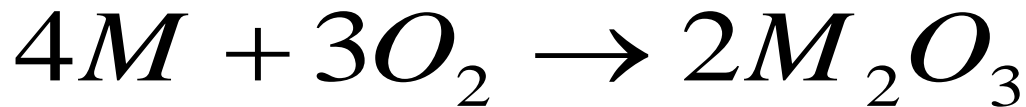
۲ - واکنش های عناصر گروه سوم (به استثنای عنصر بور) :
الف) واکنش با هالوژن ها :

❖ این عناصر قادرند با هالوژن ها واکنش داده و هالید مر بوطه را به وجود آورند . قابل ذکر است که عنصر تالیم ، تولید TlX می کند .



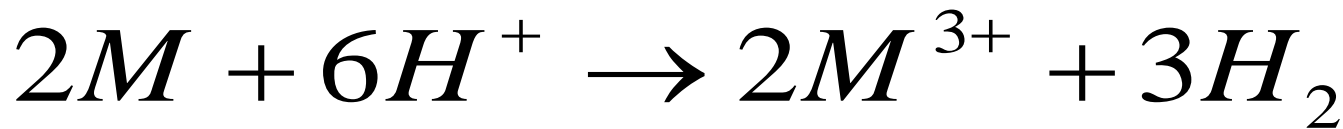
ب) واکنش با اکسیژن :

همه عناصر در دمای بالا، با اکسیژن تولید M_2O_3 می کند ولی اکسید
تالیم به صورت Tl_2O می باشد.

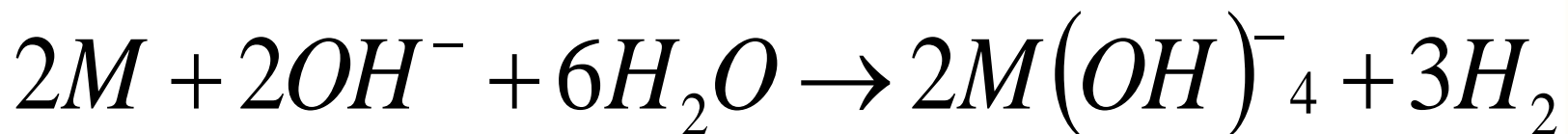


ج) واکنش با اسید ها :

عناصر این گروه با شش مول اسید واکنش داده و گاز هیدروژن آزاد می نماید.

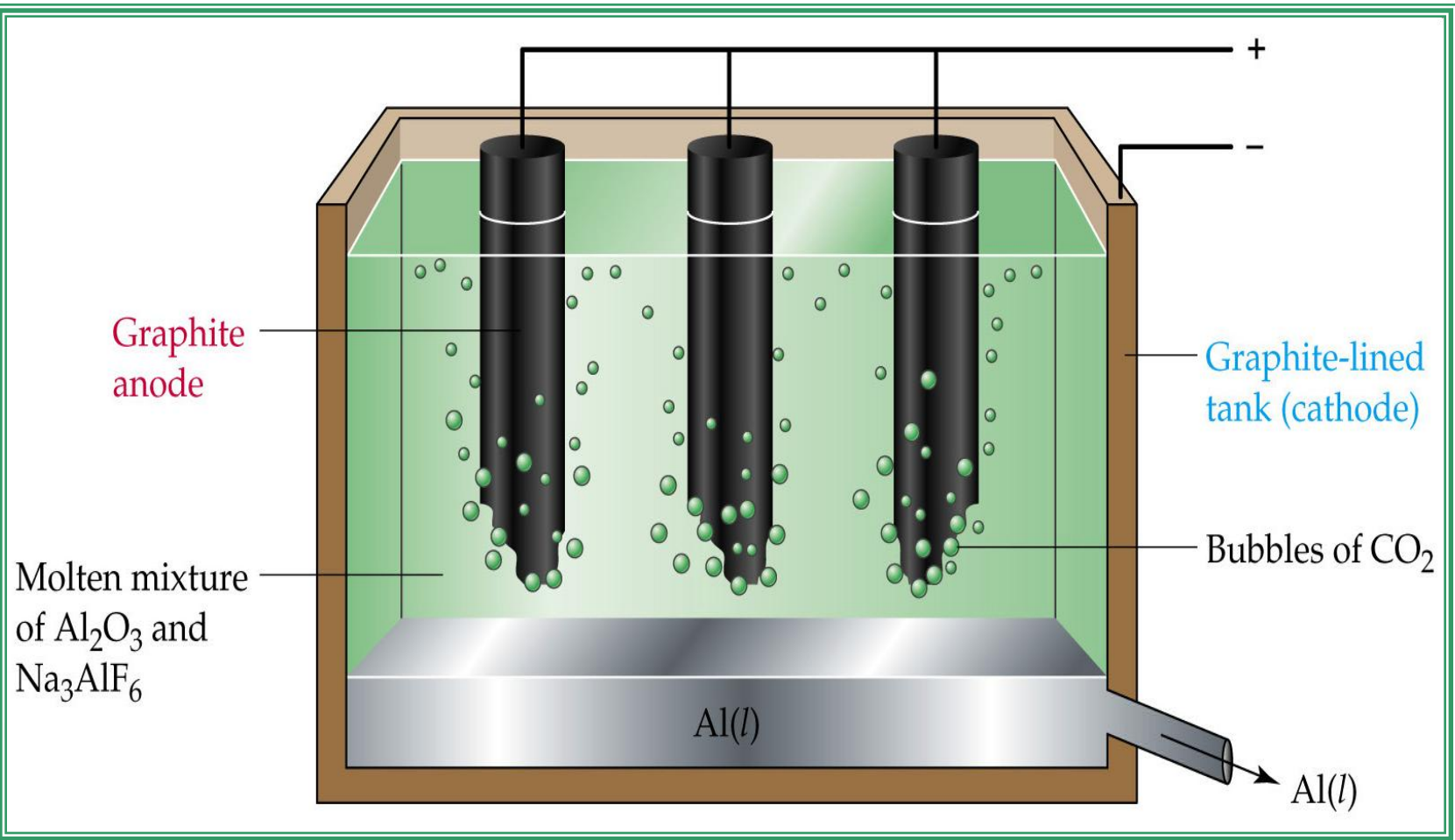


د) واکنش با بازها :



طریقه تهیه آلومینیوم :

❖ آلومینیوم از الکترولیز آلومین مذاب (Al_2O_3) بدست می آید .
❖ این روش به وسیله " چارلز مارتین هال " پیشنهاد شده است .



Properties of the Group 3A Elements

Property	Boron	Aluminum	Gallium	Indium	Thallium
Valence electron configuration	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Common oxidation states	+3	+3	+3	+3	+3, +1
Atomic radius (pm)	83	143	135	167	170
M^{3+} ionic radius (pm)		51	62	81	95
First ionization energy (kJ/mol)	801	578	579	558	589
Electronegativity	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
Redox potential, E° (V) for $M^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow M(s)$	-0.87^*	-1.66	-0.56	-0.34	-0.34^\dagger

* E° for the reaction $B(OH)_3(aq) + 3H^+(aq) + 3e^- \rightarrow B(s) + 3H_2O(l)$

† E° for the reaction $Tl^+(aq) + e^- \rightarrow Tl(s)$



۴-۴ عناصر واسطه

عناصر واسطه داخلی
عناصر واسطه خارجی

عناصر واسطه شامل :

✓ دسته از عناصر که در حالت اتمی یا در یکی از حالت های اکسایش معمول خود اوربیتال های d و f را به طور کامل پر نکرده اند ، جزو عناصر واسطه قرار می گیرند .

✓ فلزات واسطه در جدول تناوبی ، بین عناصر دسته S در سمت چپ جدول و عناصر دسته p در سمت راست جدول قرار دارد .

۱ - عناصر واسطه خارجی

این عناصر، تراز d تکمیل نشده دارند. اسکاندیم با آرایش الکترونی $3d^1 4s^2$ سبک ترین

عنصر این دسته است

خصوصیات عناصر واسطه خارجی :

(الف) کلیه عناصر فلز هستند.

(ب) این عناصر همگی عملاً فلزهای سفت، محکم، دیرذوب و دیرجوش هستند (به جز جیوه که فلزی مایع است) و گرما و برق را به خوبی هدایت می‌کنند.

(پ) این فلزها عموماً با یکدیگر و سایر عناصر فلزی تشکیل آلیاژ می‌دهند

(ت) بسیاری از آنها به اندازه کافی الکتروپوزیتو هستند که در اسیدهای معدنی حل شوند

(ث) این فلزها ظرفیت‌های مختلف نشان می‌دهند که حداقل در یکی از حالت‌های اکسایش رنگین هستند.

(ج) این فلزها به علت وجود آرایش‌های کامل نشده، اکثراً ترکیبات پارامغناطیس تشکیل می‌دهند.

(چ) بسیاری از ترکیبات این عناصر به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی به کار می‌روند

(ح) این عناصر تمایل زیادی برای تشکیل ترکیبات کوئوردیناسیون دارند. این به دلیل قابل

دسترس بودن حالت‌های اکسایش متعدد، اندازه کوچک و توانایی تشکیل پیوند π علاوه بر σ با لیگندهاست.

۲ - عناصر واسطه داخلی :

الف (لانتانید ها

عناصر سری لانتانید شباهت زیادی با یکدیگر دارند که این تشابه در آکتینیدها کمتر است در لانتان، La، آرایش الکترونی دو لایه آخر $5d^1 6s^2$ است.

✓ این عناصر از نظر فیزیکی و شیمیایی بسیار به هم نزدیک اند .

✓ عناصر سری لانتانیدی ، به خاک های کمیاب معروف اند .

ب (آکتینید ها

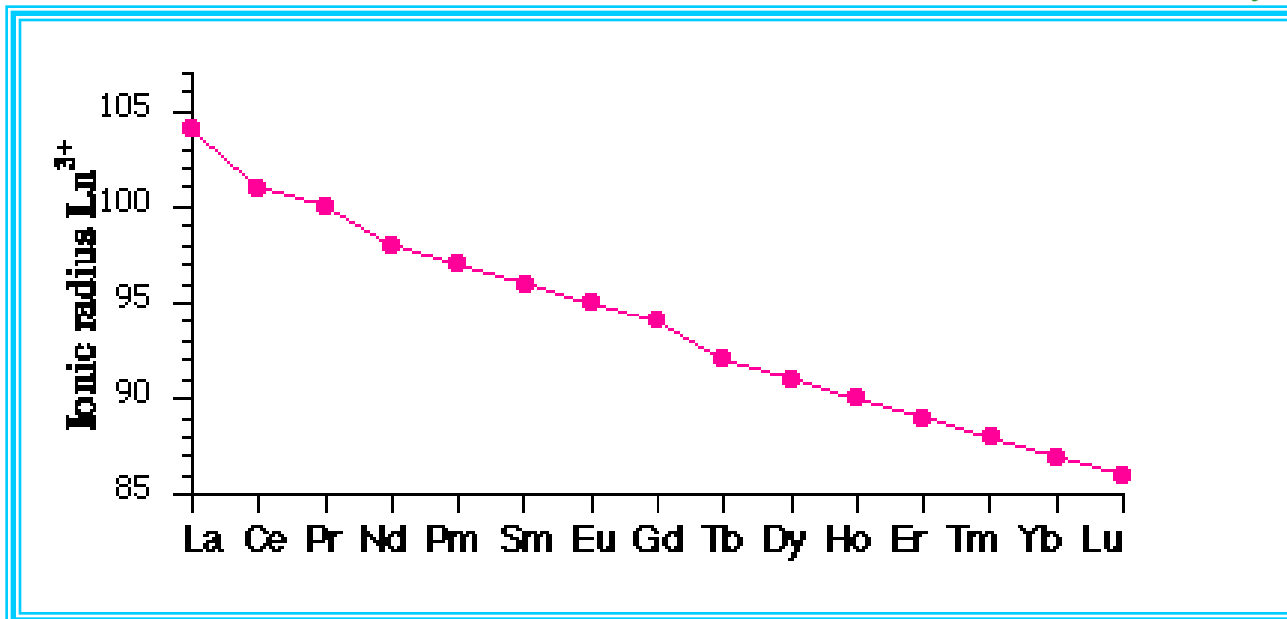
برخلاف لانتانیدها، تنها سه عنصر اول آکتینیدها (توریم، پروتاکتینیم و اورانیم) در طبیعت یافت می شوند و بقیه رادیواکتیوند و ایزوتوپ پایداری با نیمه عمر زیاد شناخته نشده است.

آنها را در مقادیر خیلی کم، از راه واکنش های هسته ای سنتز کرده اند.

انقباض لانتانیدی:

در سری لانتانید، الکترون متمایزکننده اتم‌ها در تراز $4f$ وارد می‌شود که بسیار درونی است. ولی در عناصر آکتینید، $5f$ نسبتاً بیرونی است و دخالت بیشتری در خواص شیمیایی عناصر دارد.

✓ با پر شدن تراز فرعی $4f$ ، بار هسته‌ای افزایش می‌یابد که نتیجه آن کاهش شعاع اتمی و شعاع یونی لانتانیدها است. این پدیده به انقباض لانتانیدی مشهور است.



خواص عمومی عناصر واسطه :

۱- خواص فیزیکی :

فلزهای واسطه به طور کلی جامد-انعطاف پذیر و هادی جریان الکتریسیته هستند.

➤ این فلزات دمای ذوب و جوش ، سختی و چگالی نسبتا بالا می دارند به جز گروه II_B که شامل روی ، کادمیم و جیوه است .

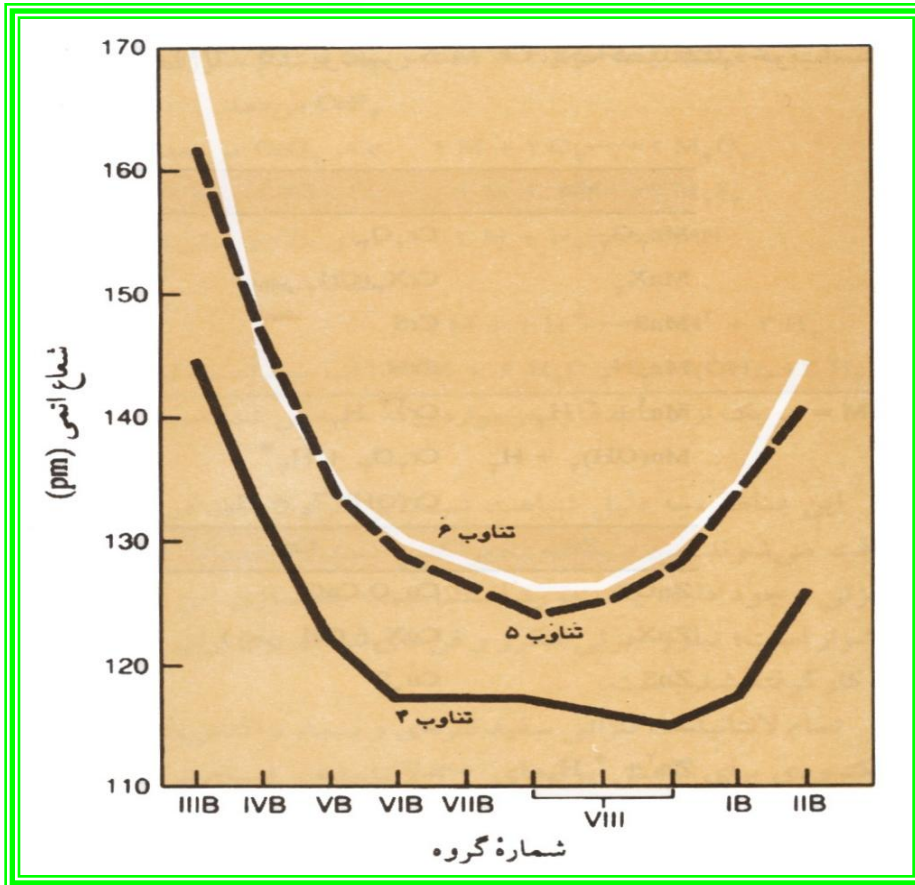
➤ البته فلزات گروه I_B شامل مس ، نقره و طلا (فلزات مسکوک) نسبتا نرم هستند و به دلیل پر بودن اوربیتال های d تراز و وجود اوربیتال های تک الکترونی ، رسانایی بیشتری از دیگر فلزات دارند .

➤ این دسته از عناصر فلزی عموما در حالت آزاد و یا یکی از حالات اکسایش خود ، پارامغناطیس هستند .

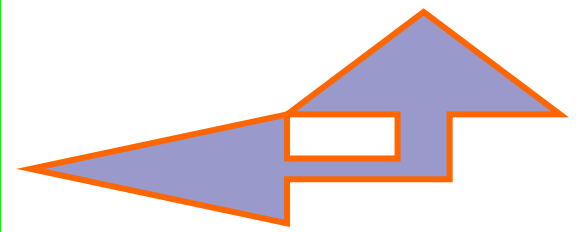


۲- شعاع اتمی و شعاع کووالانسی

اندازه و تفاوت بین شعاع‌های عناصر واسطه در مقایسه با عناصر اصلی، کوچک است افزایش عدد اتمی به دلیل افزایش بار مؤثر هسته کاهش می‌یابد سپس با افزایش تعداد الکترون‌ها و زیاد شدن دافعه بین آنها، در دو عنصر آخر افزایش می‌یابد.



❖ تغییرات شعاع اتمی عناصر واسطه





۳ - حالت اکسایش و پتانسیل الکترودی

عناصر واسطه اصلی عموماً اعداد اکسایش متفاوتی دارند و عوامل متعددی در پایداری یک حالت اکسایش دخالت دارند.

حالت‌های اکسایش پایین‌تر از II عموماً با لیگندهای π -اسیدی یا در ترکیبات آلی فلزی یافت می‌شود. به طور کلی برای عناصر واسطه، حالت‌های اکسایش متداول اغلب در محلول آبی وجود دارد.

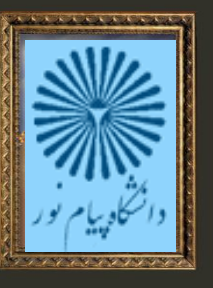
هر چه عدد اکسایش یون‌های فلزی بالاتر باشد، گونه‌ها بیشتر اسیدی (کم‌تر بازی) و اکساینده هستند. همچنین پتانسیل الکترودی آنها بیشتر است.

در میان فلزهای واسطه ردیف اول، به جز مس، مقدار E° در حالت اکسایش II منفی است.

فصل پنجم :

ناخلفزات

نافلزات



عنصر گروه IV_A (به غیر از Ge ، Sn ، Pb)

عنصر گروه V_A (به غیر از Sb ، Bi)

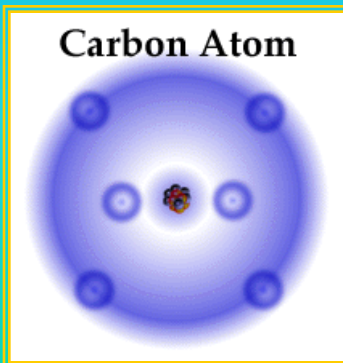
عنصر گروه VI_A (به غیر از Po)

عنصر گروه VII_A (هالوژن ها)

عنصر گروه $VIII_A$ (گاز های نجیب)

نافلزات جدول تناوبی شامل :

هیدروژن



۱-۵ نافلزات گروه IV_A (کربن و سیلیسیم)

➤ آرایش الکترونی هر دو به $s^2 p^2$ ختم می شود.

ناخلزات



بزرگ بودن شعاع اتمی سیلیسیم نسبت به کربن سبب می شود که پیوند $\text{Si} \text{---} \text{Si}$ ضعیف تر از $\text{C} \text{---} \text{C}$ باشد.

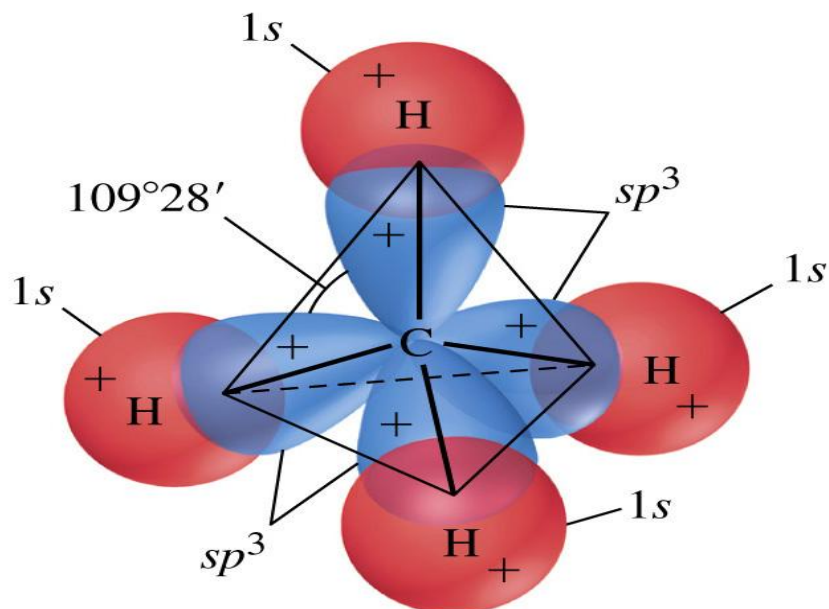
➤ کربن و سیلیسیم هر دو جامد کووالانسی و دمای ذوب بالایی خواهند داشت.

$$bp_C > bp_{Si}$$

➤ گاز SiH_4 در مقایسه با گاز CH_4

بسیار ناپایدار بوده و پیوند های $\text{Si} \text{---} \text{H}$

به آسانی می شکنند.



نافلزات



۱ - کربن :

الف (الماس

ب) گرافیت

➤ کربن در طبیعت به حالت آزاد و به صورت دو آلوتروپ وجود خواهد داشت

➤ این ماده ، سخت - بی رنگ و شفاف می باشد .

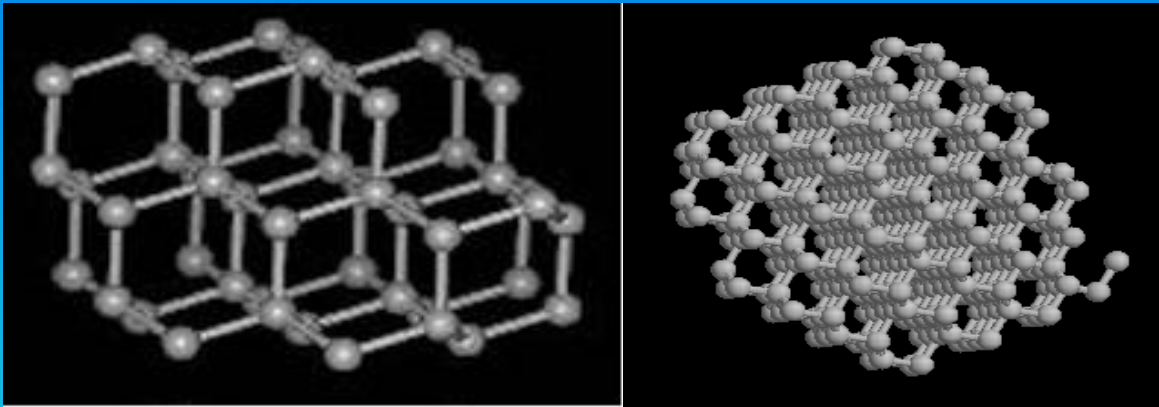
➤ هادی جریان الکتریسیته نبوده اما رسانای خوبی برای گرما می باشد .



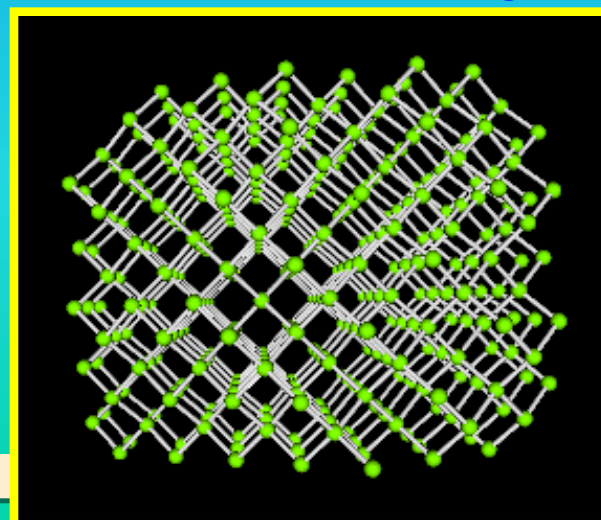
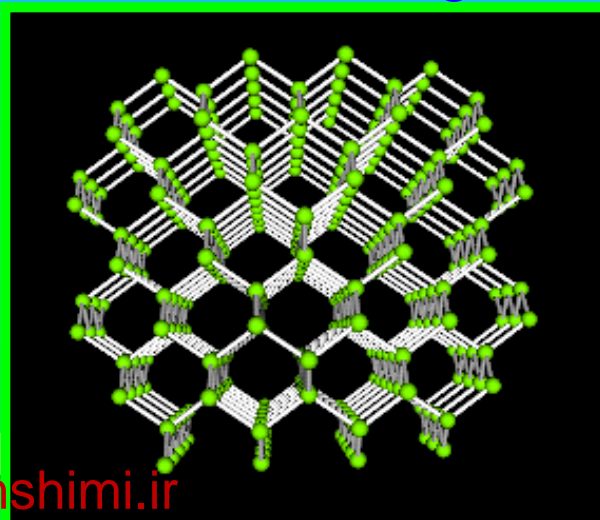
نافلزات



➤ در الماس هر اتم کربن با ۴ اتم دیگر به صورت کووالانسی پیوند خواهد داشت .



➤ ساختار الماس ، ساختاری مشبک و غول آسا می باشد .

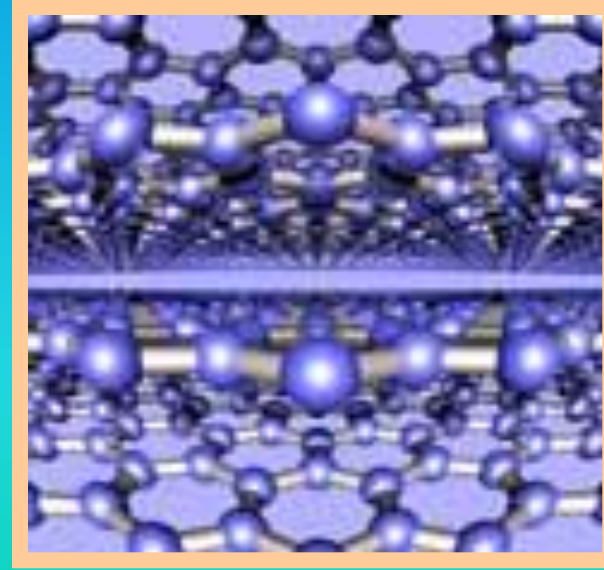
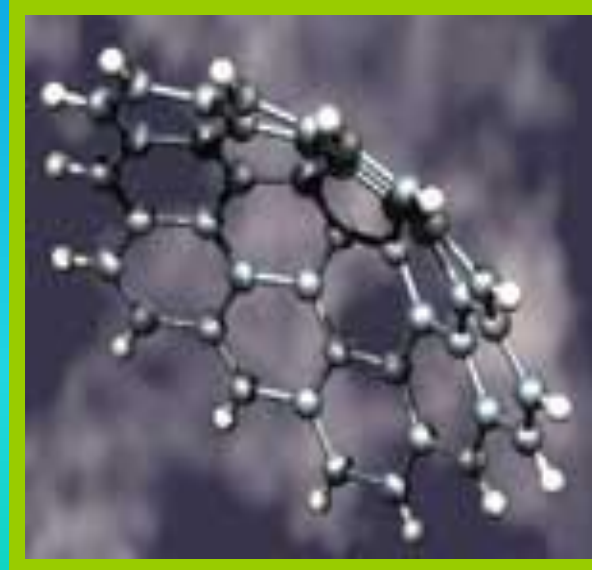
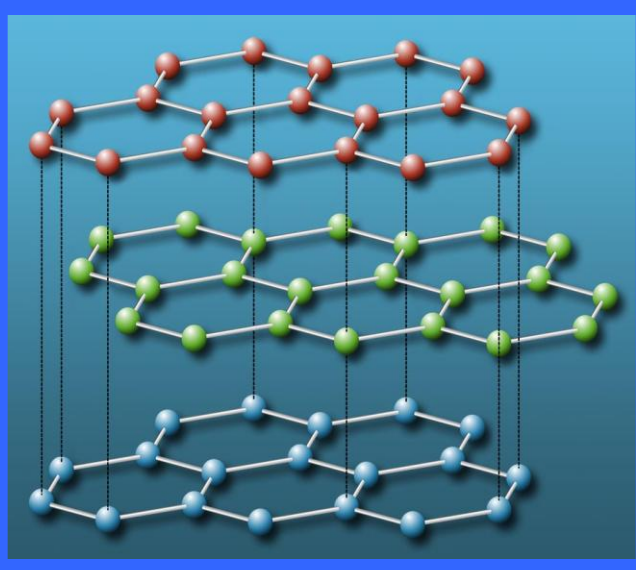


ناخلزات



ب) گرافیت :

- در گرافیت اتم های کربن به صورت لایه های مسطح و موازی با یکدیگر بنا شده اند .
- در هر لایه اوربیتال های هیبریدی sp^2 می باشد .



نافلزات



۲ - سیلیسیم:

➤ به طور کلی یک چهارم جرم پوسته زمین را این عنصر تشکیل می دهد .

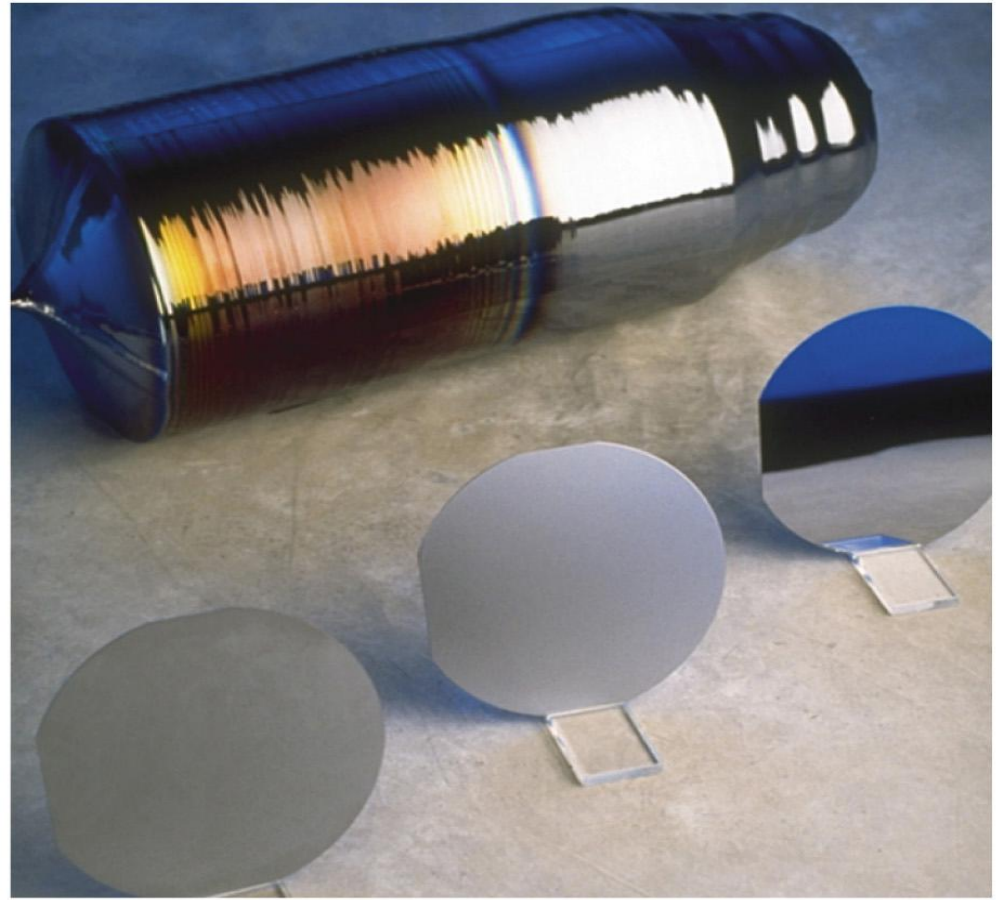
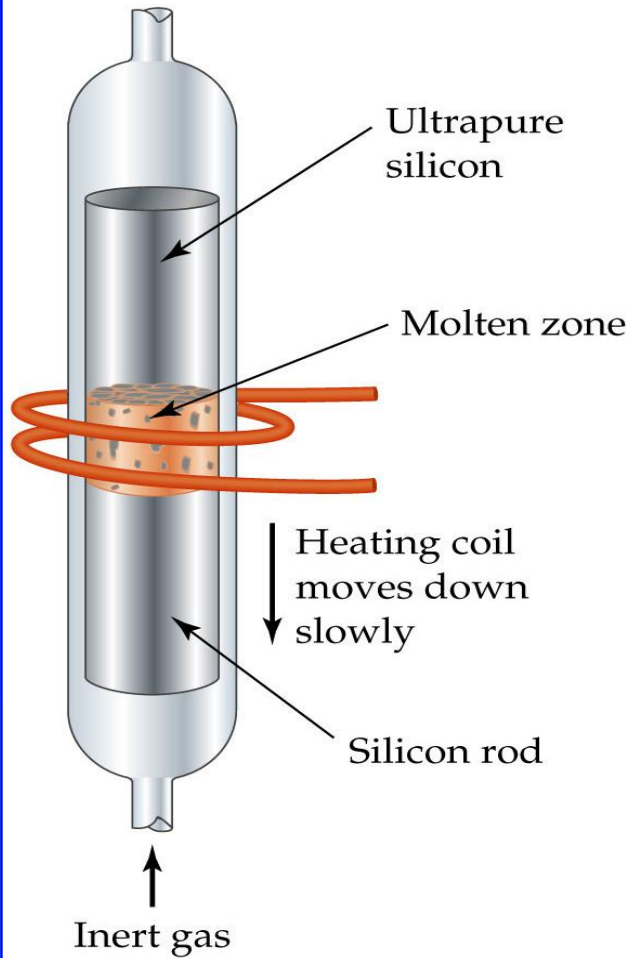
➤ سیلیسیم پس از اکسیژن فراوان ترین عنصر در پوسته زمین خواهد بود .

طریقه تهیه سیلیسیم :

➤ سیلیسیم ناخالص را ذوب و آنرا به صورت میله ای در می آورند .

➤ با قرار دادن میله سیلیسیم ناخالص در یک کوره ذوب متحرک ، ناخالصی های آنرا در یک طرف جمع می کنند .

ناخلزات



(a)

(b)

ناخلزات

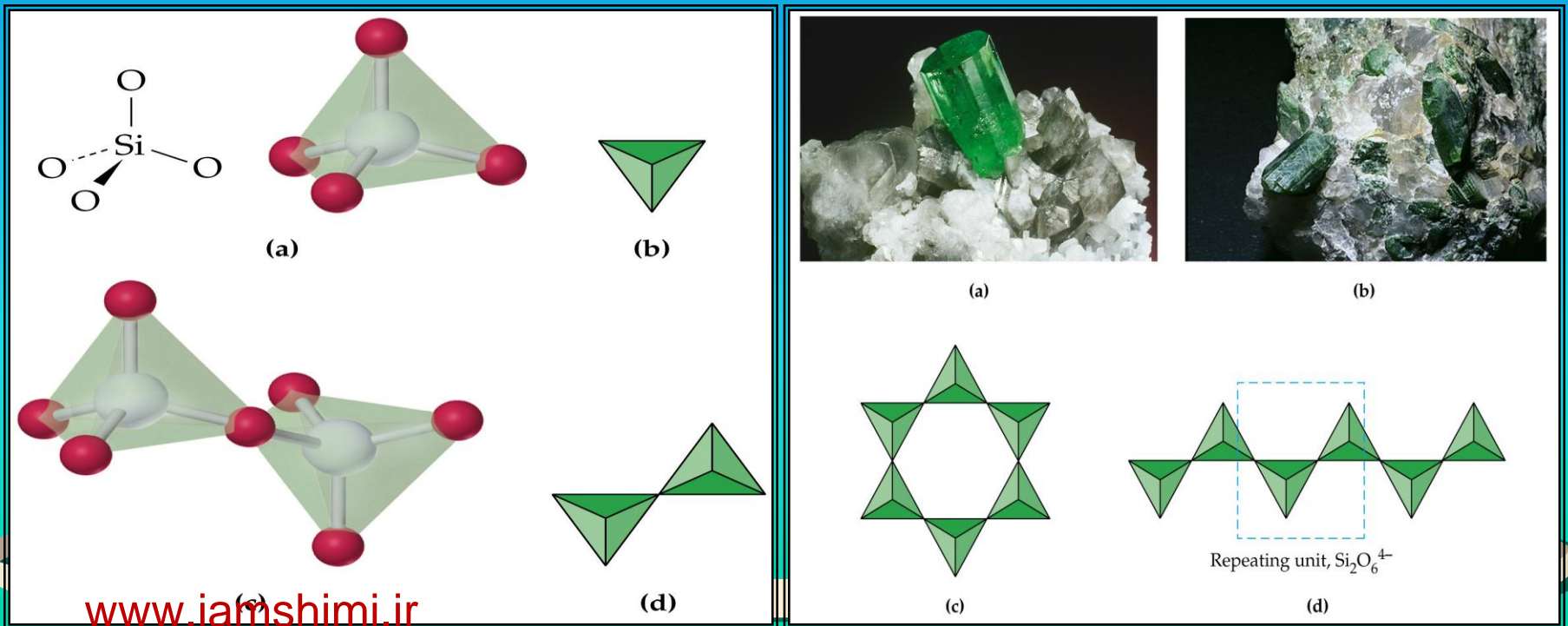


سیلیس: (SiO_2)

جامدی کووالانسی بوده و ساختاری مشابه سیلیسیم دارد.

در بین هر پیوند $Si-Si$ یک اتم اکسیژن به صورت پل قرار دارد.

بلور سیلیس، سخت و محکم بوده و در بین اسیدها تنها HF بر آن اثر دارد.





Properties of the Group 4A Elements

Property	Carbon	Silicon	Germanium	Tin	Lead
Valence electron configuration	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Melting point (°C)	>3550*	1414	938	232 [†]	327
Boiling point (°C)		3265	2833	2602	1749
Density (g/cm ³)	3.51*	2.33	5.32	7.26 [†]	11.3
Abundance in Earth's crust (mass %)	0.020	28.2	0.0005	0.0002	0.0013
Common oxidation states	+2, +4	+4	+4	+2, +4	+2, +4
Atomic radius (pm)	77	117	122	140	175
First ionization energy (kJ/mol)	1086	786	762	709	716
Electronegativity	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
Redox potential, E° (V) for $M^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow M(s)$				-0.14	-0.13

*Diamond

[†]White Sn

نافلزات



۵-۲ عناصر گروه V_A (نیتروژن- فسفر و آرسنیک)

- این گروه شامل عناصر نیتروژن – فسفر – آرسنیک – آنتیموان و بیسموت است .
- دو عنصر اول نافلز بوده ، دو عنصر بعدی شبه فلز و بیسموت فلز تلقی می شود .
- آرایش الکترونی آنها ns^2np^3 ختم شده که در آن تراز فرعی p به طور کامل نیمه پر می باشد .
- نیتروژن قادر به تشکیل یون نیترید N^{3-} می باشد اما فسفر توانایی تشکیل چنین یونی را ندارد .

ناخلزات



۱- نیتروژن:

➤ گازی است بی رنگ ، بی بو ، غیر سمی و انحلال پذیر در آب که انحلال پذیری آن از اکسیژن کمتر است .

➤ نیتروژن را گازی بی اثر می دانند .

➤ سه پیوند کووالانس سبب بالا رفتن انرژی تفکیک پیوند آن شده و از آنجا که ملکول کوچک و غیر قطبی می باشد ، واکنش پذیری آن نیز کم خواهد بود .

منابع و کاربردهای نیتروژن :

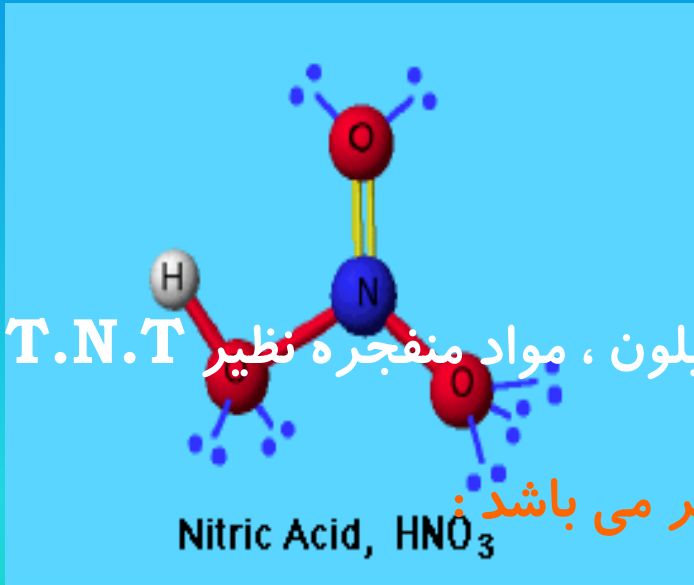
➤ مهمترین منبع تولید نیتروژن و ترکیبات آن هوا می باشد که از تقطیر جز به جز هوای مایع تهیه می گردد .

نافلزات



بخش اعظم نیتروژن تولید شده ، برای تهیه آمونیاک به روش " هابر " کاربرد دارد .

هم چنین از آن در ساخت مواد منفجره ، کودهای شیمیایی نیتروژن دار ، اسید نیتریک و نیترات ها استفاده می شود .



اسید نیتریک :

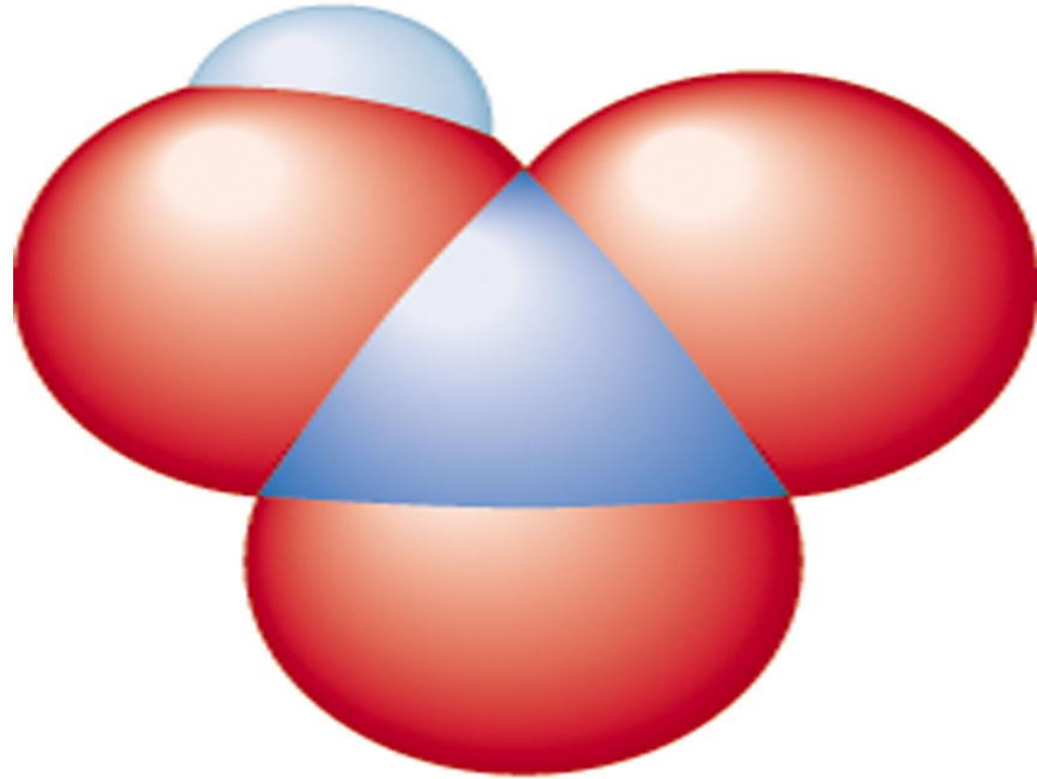
به عنوان یکی از محلول های مهم در تولید تجاری نایلون ، مواد منفجره نظیر T.N.T و مواد آلی نیتروژن دار مصرف دارد .

واکنش تهیه اسید نیتریک در صنعت به صورت زیر می باشد:



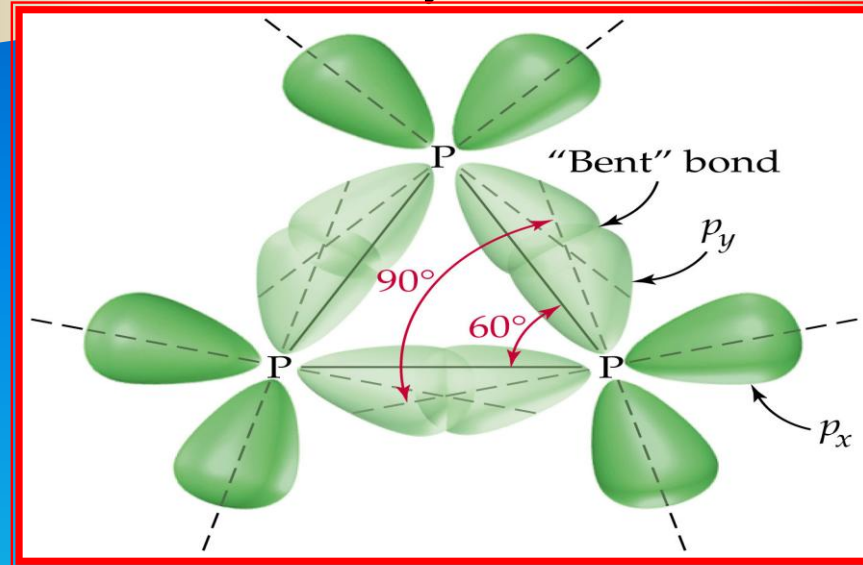


*Molecular
model:
Nitric acid*



Nitric acid
(HNO_3)

ناخلزات



۲ - فسفر :

- فسفر در پوسته زمین و سنگ های معدنی فسفات به فراوانی یافت می شود .
- ماده اولیه تهیه فسفر ، سنگ معدن فسفات کلسیم $Ca_3(PO_4)_2$ می باشد .

۱ - فسفر سفید

۲ - فسفر قرمز

۳ - فسفر سیاه

➤ فسفر به صورت سه آلوتروپ

در طبیعت وجود دارد :

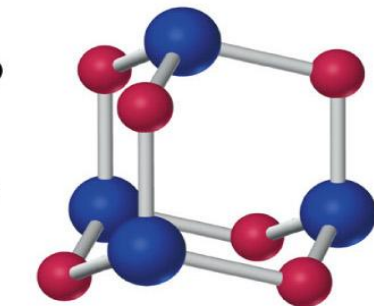
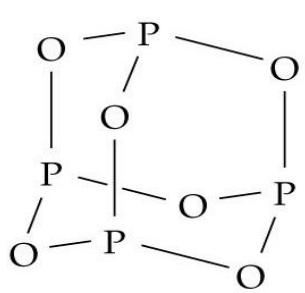
➤ که پایدارترین آلوتروپ آن فسفر سفید می باشد .

ناخلزات

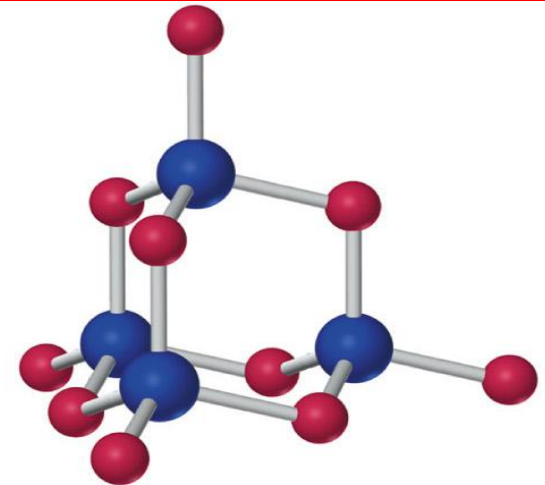
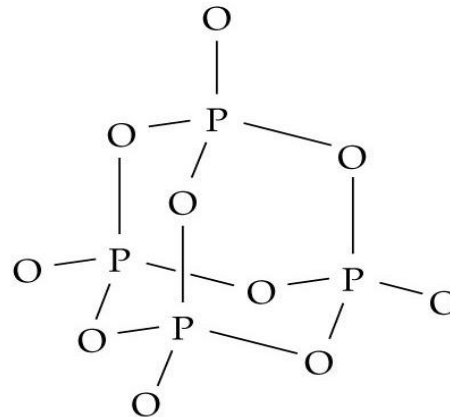


فسفر سفید :

- جامدی مومی شکل است که بر اثر سرد شدن بخار فسفر ایجاد می شود .
- فسفر سفید از ملکول های P_4 با ساختار چهار وجهی تشکیل می شود .
- فسفر سفید واکنش پذیر ترین آلوتروپ فسفر بوده و بسیار سمی می باشد .
- در مجاورت هوا ، آتش می گیرد و به P_4O_{10} (اکسید فسفر V) تبدیل می شود .

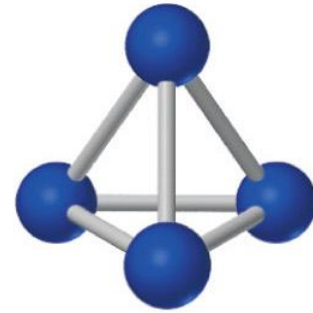
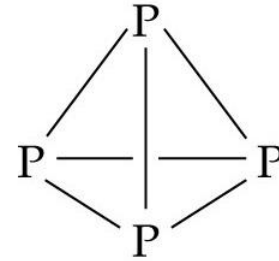
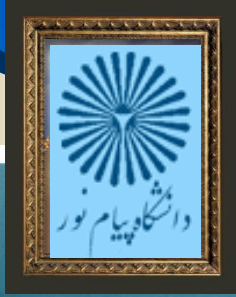


P_4O_6



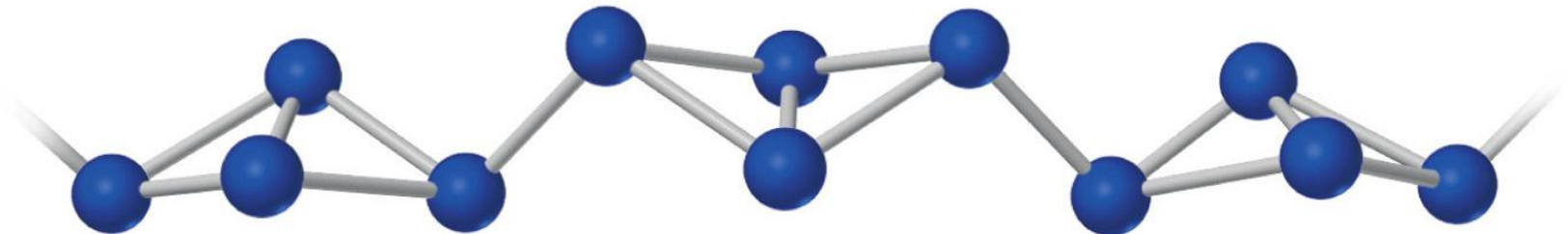
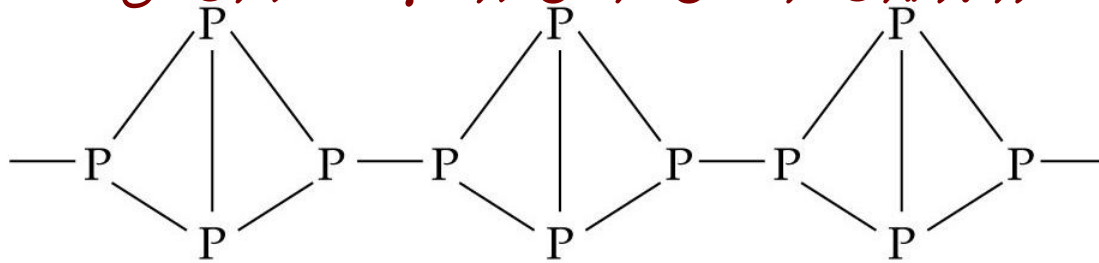
P_4O_{10}

ناخلزات



White phosphorus

فسفر سفید را به منظور جلوگیری از آتش گرفتن در آب نگه داری می کنند تا از تماس هوا مصون بماند.

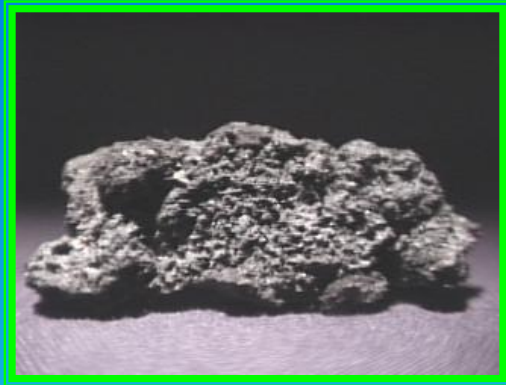


Red phosphorus

نافلزات



۳ - آرسنیک : عنصری سمی ، خطرناک و خورنده است .



ناغلزات



زیاد بودن غلظت
آرسنیک در زمین
ها و آب های
تاشکند ، سبب
ایجاد اختلال در
زندگی مردم شده
است .





Properties of the Group 5A Elements

Property	Nitrogen	Phosphorus	Arsenic	Antimony	Bismuth
Valence electron configuration	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
Melting point (°C)	-210	44*	614 [†]	631	271
Boiling point (°C)	-196	280		1587	1564
Atomic radius (pm)	75	110	120	140	150
First ionization energy (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703
Electronegativity	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9

*White phosphorus

[†]Sublimes

نافلزات



۳-۵ عناصر گروه VI_A (اکسیژن و گوگرد)

➤ این گروه از عناصر نافلز اکسیژن - گوگرد - سلنیم و شبه فلز تلوریم و فلز رادیو اکتیو پولونیم تشکیل شده است .

➤ آرایش الکترونی آنها $ns^2 np^4$ است .

➤ با دریافت دو الکترون به ارایش گاز نادر می رسند و حالت اکسایش آنها (۲-) می باشد .

➤ عموماً حالت اکسایش (+۶) نیز یافت می شود .

➤ در حالیکه اکسیژن به آسانی به حالت اکسایش (۲-) کاهش می یابد ، پتانسیل برای کاهش تلور قویاً منفی است . این مشاهدات دال بر افزایش خصوصیت فلزی عناصر این گروه با افزایش عدد اتمی است .

ناخلزات



عناصر این گروه از نظر فراوانی با یکدیگر فرق بسیار دارند :

اکسیژن در اتمسفر و در پوسته زمین یافت می شود .

گوگرد عموماً در پوسته زمین به شکل کانه های سولفیدی وجود دارد .

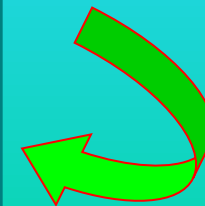
سلنیم نسبتاً کمیاب است و در کانه های حاوی گوگرد یافت می شود .

تلور از کمیاب ترین عناصر است و فراوانی آن از طلا و پلاتین نیز کمتر است .

پولو نیم در اثر تلاشی رادیو اکتیو رادیم تولید می شود .



عنصر پولونیم



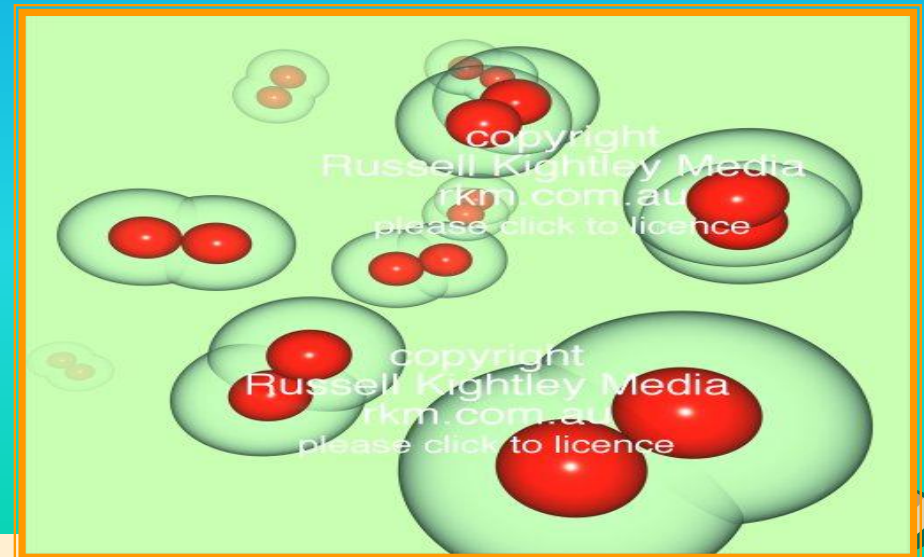
ناخلزات



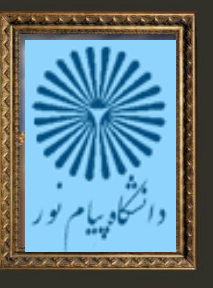
➤ اکسیژن بعد از فلوئور از الکترونگاتیوترین عناصر است . و اصولاً در حالت اکسایش منفی یافت می شود .

➤ در اتمسفر عموماً به صورت ملکول دو اتمی است .

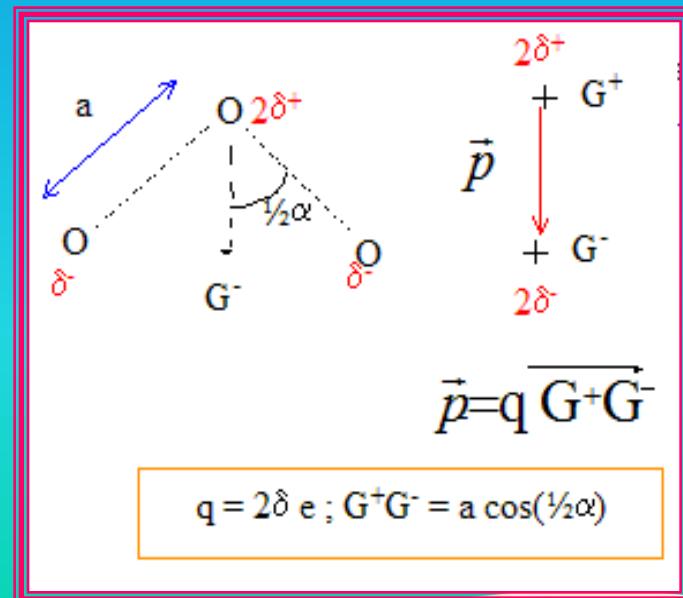
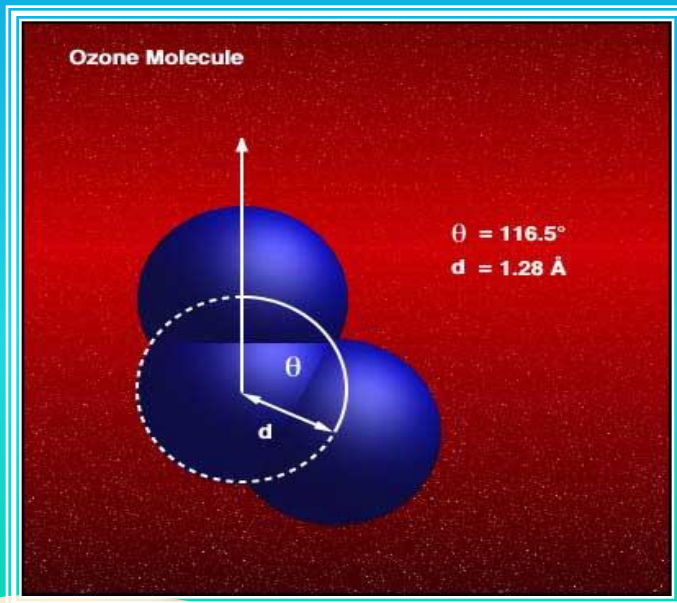
➤ در فرایندهای سوختن ، زنگ زدن و صورت های دیگر خوردگی شرکت دارد .



نافلزات



- عدد اکسایش اکسیژن در ترکیب با فلئور (۱-) است .
- اکسیژن دو شکل دارد : اکسیژن دو اتمی O_2 و اکسیژن سه اتمی O_3 (اوزون) .
- اوزون از تخلیه الکتریکی اکسیژن به وسیله لامپ های فرا بنفش تهیه می شود .
- بوی زننده ای که در اطراف لوازم برقی به مشام می رسد به دلیل اوزون است .



ناخلزات



منابع طبیعی اکسیژن :

- اکسیژن برای مصارف صنعتی از تقطیر جز به جز هوای مایع به دست می آید .
- در مواردی که درجه خلوص بالاتری مورد نیاز باشد ، می توان آنرا از الکترولیز آب تهیه کرد .
- اما هزینه الکتریسیته موجب می شود که این روش تهیه اکسیژن گران تمام شود .
- در روش آزمایشگاهی ، اکسیژن را از تجزیه گرمایی پتاسیم کلرات با اکسید منگنز به عنوان کاتالیزور تهیه می کنند :

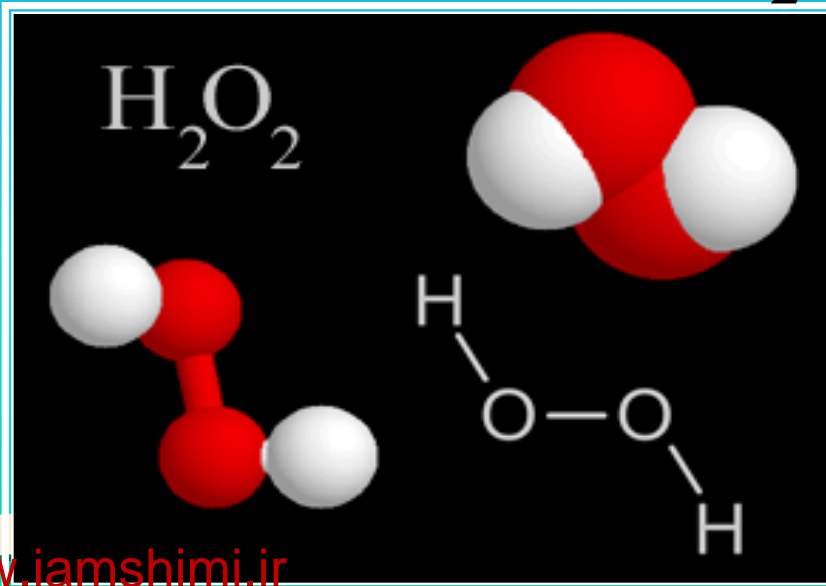


ناخلزات



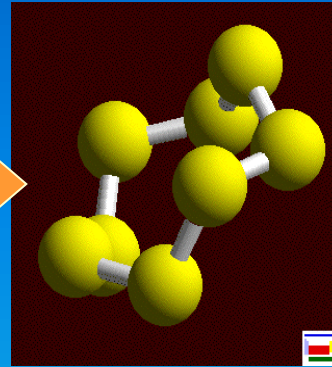
خواص و ترکیبات اکسیژن :

- اکسیژن در دمای اطاق یک گاز بی رنگ ، بی بو و بدون مزه است .
- این گاز دارای ملکول های پارامغناطیس می باشد .
- تقریبا با تمامی عناصر ترکیب می شود و اکسید و گاهی پراکسید و حتی سوپر اکسید تشکیل می دهد.
- هیدروژن پراکسید ، H_2O_2 یکی از آشنا ترین پراکسیدها است .



مملول ۳ درصد وزنی آن جهت
ضدعونی کردن ومملول های غلیظ
تر به عنوان رنگبر پارچه های
ابریشمی مورد استفاده قرار می گیرد .

ناخلزات

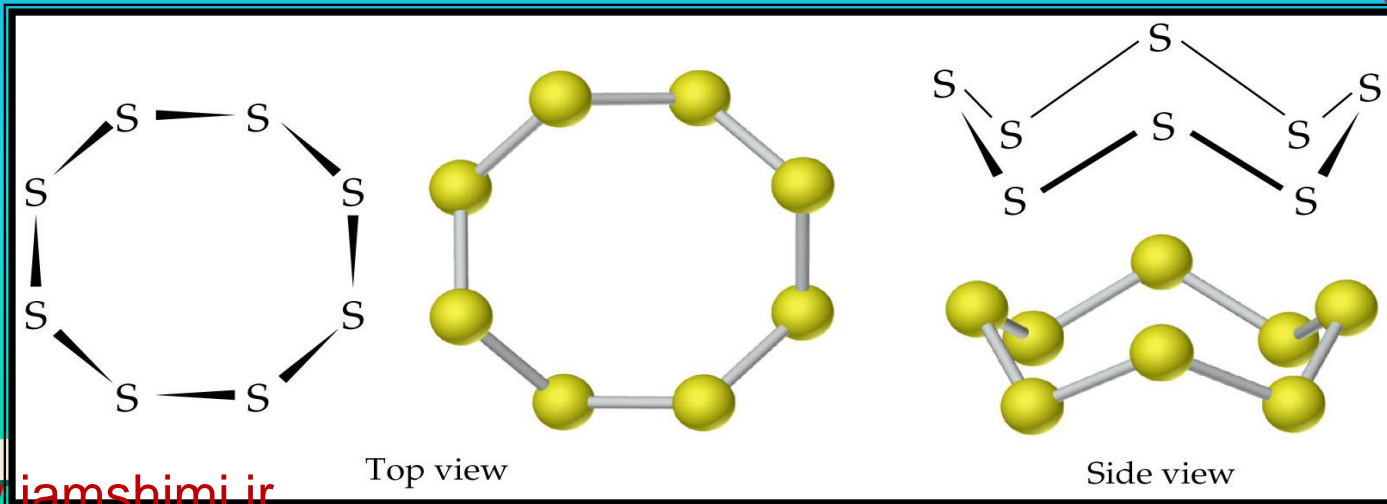


۲- گوگرد:

➤ گوگرد جامدی زرد رنگ، بدون مزه و تقریباً بی بو است.

➤ این ماده در آب نامحلول است و در چند شکلی های متعددی وجود دارد. S_8

➤ در دمای اطاق به نام گوگرد " رومییک " شناخته می شود که حاوی حلقه های چین خورده است.



ناخلزات



۱ - اورتورومبیک

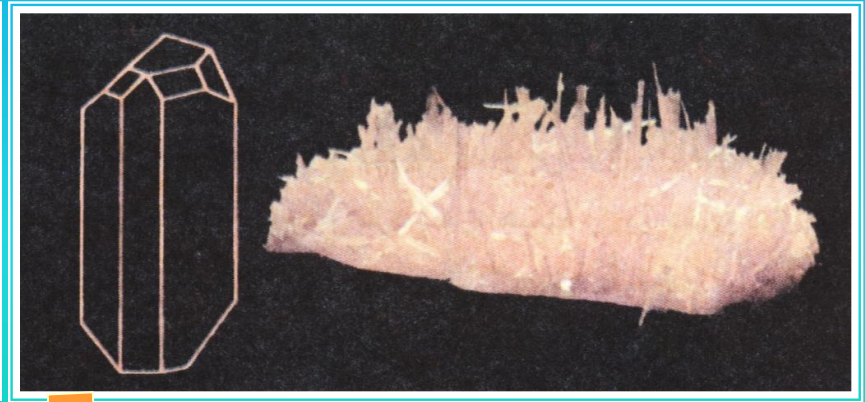
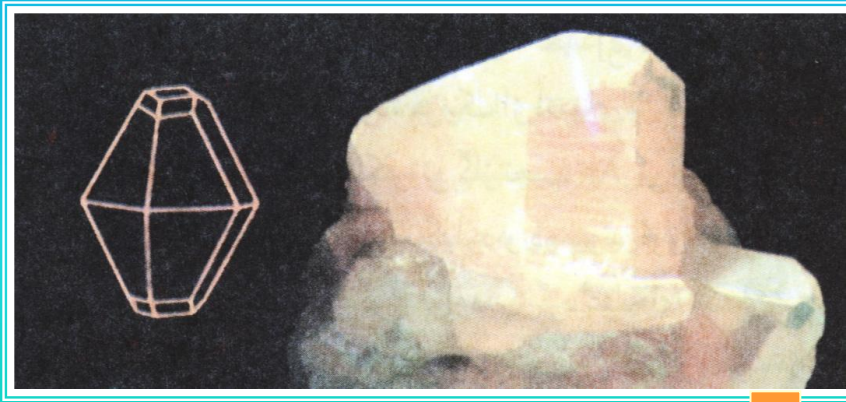
۲ - مونو کلینیک

۳ - بی شکل

✓ سه آلوتروپ معروف گوگرد عبارتند از :

➤ که دوتای اول آن متبلور و سومی غیر متبلور است .

➤ پایدارترین صورت آنها گوگرد اورتورومبیک است که در دمای اطاق موجود می باشد .



گوگرد مونو کلینیک

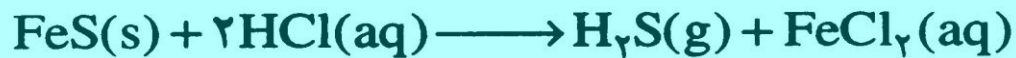
گوگرد اورتورومبیک

نافلزات



ترکیبات گوگرد :

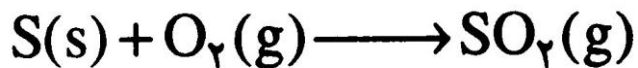
سولفید هیدروژن H_2S : گازی است بی‌رنگ و بسیار سمی. بوی آن شبیه تخم مرغ گندیده است. در آزمایشگاه از اثر اسید هیدروکلریک بر سولفید آهن (II) به دست می‌آید.



TOXIC

1

دی‌اکسید گوگرد SO_2 : گازی است بی‌رنگ، خفه‌کننده و باعث سوزش چشم و مجرای تنفسی می‌شود.



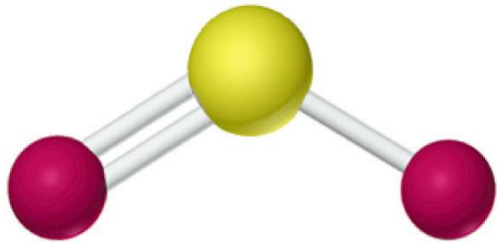
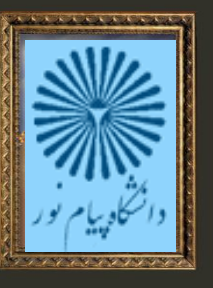
TOXIC

2

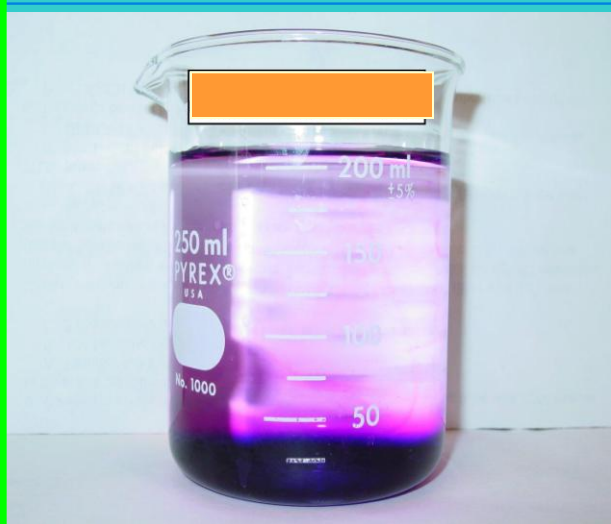
”ژوزف پریستلی“ در سال ۱۷۷۴ وقتی مشغول گرما دادن جیوه با سولفوریک اسید غلیظ بود، گوگرد دی‌اکسید را کشف کرد.



ناخلزات

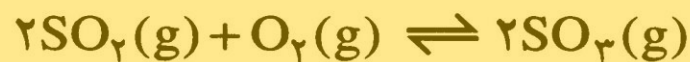


Sulfur dioxide

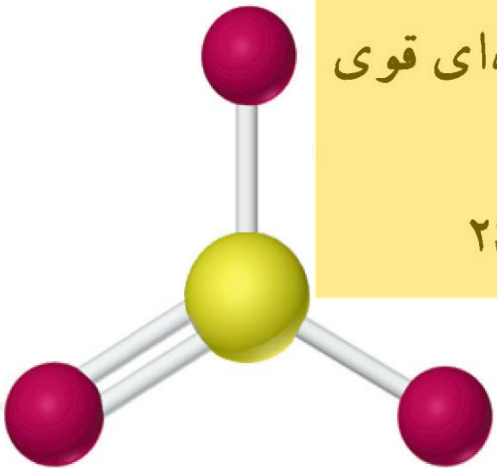


دی اکسید گوگرد یک عامل
کاهنده قوی است و محلول
بنفش رنگ پرمنگنات پتاسیم
را بی رنگ می کند.

تری اکسید گوگرد: جامدی است سفید رنگ و فرّار. بسیار فعال و اکسنده‌ای قوی
است. عدد اکسایش گوگرد در آن ۶+ است.



3



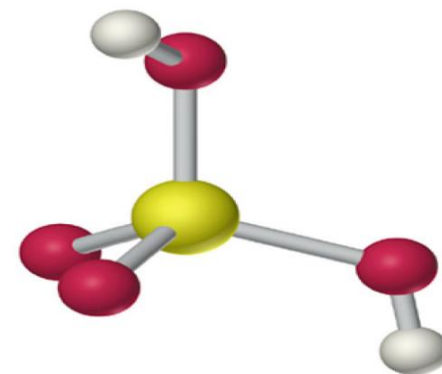
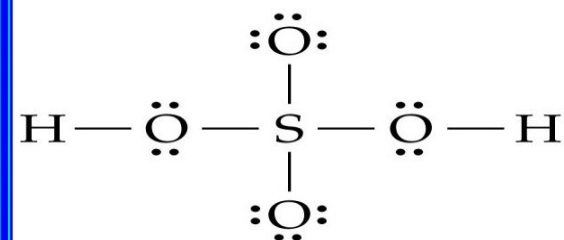
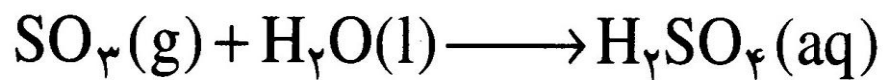
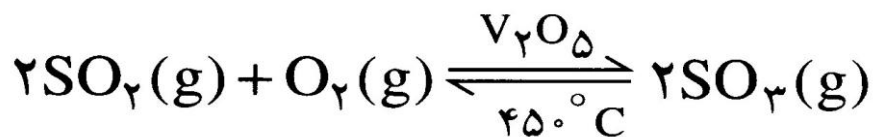
Sulfur trioxide

ناخلزات



4

اسید سولفوریک H_2SO_4 : اسید سولفوریک پر مصرف ترین ماده شیمیایی است که در انواع گوناگون صنایع شیمیایی کاربرد دارد.

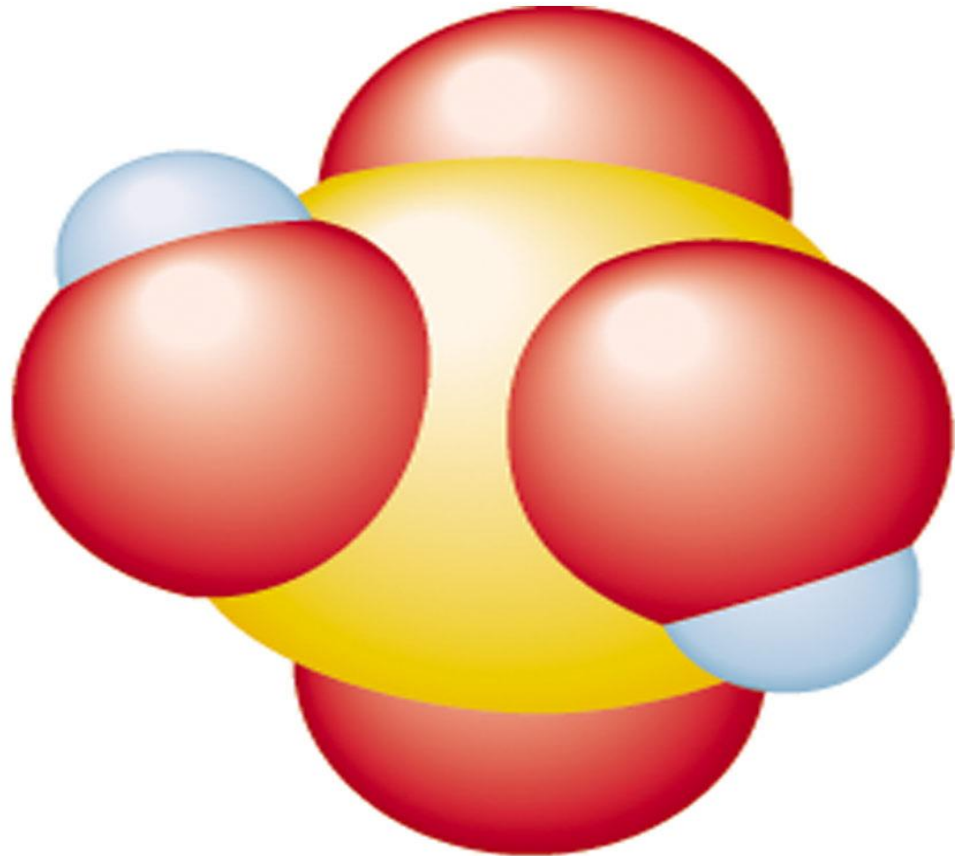


Sulfuric acid





***Molecular
model:
Sulfuric acid***



**Sulfuric acid
(H₂SO₄)**

Properties of the Group 6A Elements

Property	Oxygen	Sulfur	Selenium	Tellurium	Polonium
Valence electron configuration	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Melting point (°C)	-219	113 [*]	221 [†]	450	254
Boiling point (°C)	-183	445	685	988	962
Atomic radius (pm)	66	104	116	143	167
X ²⁻ ionic radius (pm)	132	184	191	211	
First ionization energy (kJ/mol)	1314	1000	941	869	812
Electron affinity (kJ/mol)	-141	-200	-195	-190	-183
Electronegativity	3.5	2.5	2.4	2.1	2.0
Redox potential, E° (V) for $X + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2X$	1.23	0.14	-0.40	-0.79	—

*Rhombic S

†Gray Se

نافلزات



۴-۵ عناصر گروه VII_A (هالوژن ها)

➤ این گروه شامل عناصر فلوئور - کلر - برم - ید و استاتین می باشد که به هالوژن یا نمک ساز معروفند .

➤ آرایش الکترونی آنها به ns^2np^5 ختم می شود . عناصر این خانواده به استثنای استاتین ، به صورت هالید به طور فراوان در طبیعت وجود دارند . (هالید = X^-)

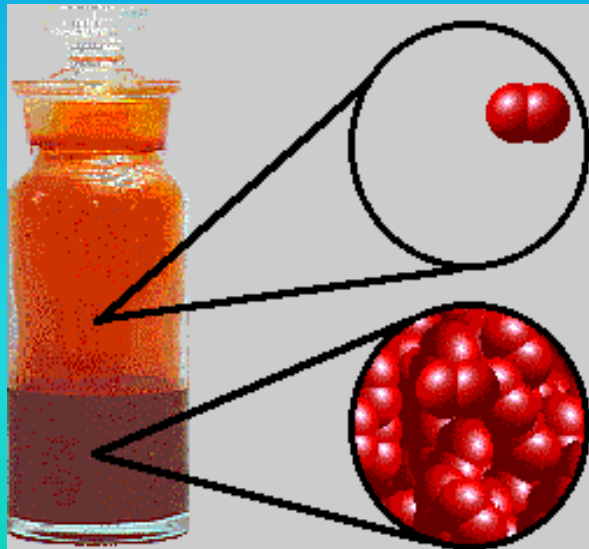
➤ استاتین در طبیعت به مقدار فوق العاده کمی وجود داشته که از فرایندهای تجزیه مواد رادیو اکتیو طبیعی به وجود می آید و خود نیز هسته ای ناپایدار دارد .



ناخلزات



الکترو نگاتیوی فلئور بالاتر از بقیه عناصر و قوی ترین اکسنده می باشد .
 همه هالوژن ها در حالت آزاد (X_2) سمی و خطرناک هستند .
 در دما و فشار معمولی : فلئور گازی زرد رنگ ، کلر گاز زرد مایل به سبز ،
 برم مایعی قرمز قهوه ای و ید جامدی بنفش رنگ می باشد .



نافلزات



کاربرد هالوژن ها

الف) کاربرد فلوئور : از فلوئور برای تهیه ظروف تفلون ، در خمیر دندان به صورت فلوراید و هم چنین در ترکیباتی به نام ” کلرو فلوئورو کربن ها ” (**CFC**) با نام کلی ” فریون ها ” استفاده می شود .

➤ ب) کاربرد کلر : در تولید علف کش ها ، مواد دارویی ف رنگبری و سفید کردن پارچه ، صنایع کاغذ سازی ، تصفیه آب و فاضلاب و تهیه ظروف P.V.C (پلی وینیل کلرید) کاربرد خواهد داشت .

➤ پ) کاربرد برم : از برم بیشتر برای تهیه داروهای آرام بخش و همچنین مواد حساس فیلم عکاسی استفاده می شود .

➤ ج) کاربرد ید : ید ماده اساسی هرمون تیروئید بوده که کمبود آن موجب بیماری گواتر می شود . محلول ید در الکل (تئورتورید) جهت ضد عفونی کاربرد دارد .

ناخلزات



منابع طبیعی هالوژن ها :

وجود طبیعی	عنصر درصد در پوسته زمین
CaF_2 (فلوئوروسپار)، Na_3AlF_6 (کریولیت)، $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (فلوئور آپاتیت)	فلوئور 65×10^{-2}
Cl^- (آب دریا و شورآب های زیرزمینی)، NaCl (سنگ نمک)	کلر 55×10^{-2}
Br^- (آب دریا، شورآب های زیرزمینی، بسترهای جامد نمک)	برم 16×10^{-4}
I^- (شورآب های چاه نفت، آب دریا)، NaIO_3 ، NaIO_4 (ناخالصی های شوره شیلیایی، NaNO_3)	ید 30×10^{-5}

نافلزات



❖ **طریقه تهیه هالوژن ها به روش آزمایشگاهی :**

➤ در این روش از اثر یک اسید همراه با اکسید کننده های مناسب می توان هالوژن ها را تهیه نمود .



➤ **تذکر :** تنها هالوژنی که به روش فوق تهیه نخواهد شد ، فلوئور می باشد .
زیرا خود قوی ترین اکسنده است .

طرز تهیه فلوئور :

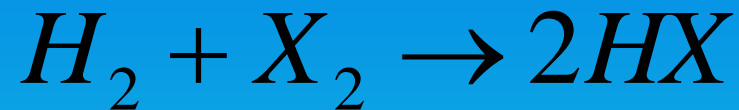
➤ فلوئور تنها از طریق الکترو شیمیایی تهیه می شود . زیرا هیچ عامل مناسبی قدرت کافی برای اکسید کردن یون فلوئورید به فلوئور را نخواهد داشت .

ناخلزات



❖ واکنش هالوژن ها با هیدروژن ها :

هالوژن ها با هیدروژن واکنش داده و تولید HX (هالید هیدروژن) می نمایند .



هالید های هیدروژن بی رنگ بوده و گاز هایی با بوی تند و محرک غشای مخاطی می باشند .

۱ - فلوئور با گاز هیدروژن حتی در تاریکی واکنش بسیار شدید داده که با انفجار همراه است .

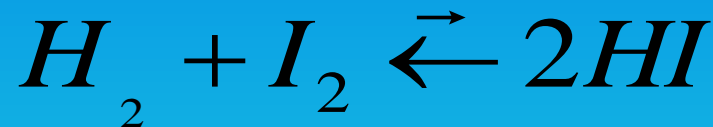
۲ - واکنش کلر با هیدروژن در معرض نور همراه با انفجار و در تاریکی نیز امکان پذیر می باشد .

۳ - واکنش برم با هیدروژن با استفاده از کاتالیزگر و گرما امکان پذیر است .

نافلزات



۴ - واکنش ید با هیدروژن گرمای تشکیل زیادی نداشته و در دمای بالا به صورت ناقص و تعادلی خواهد بود .



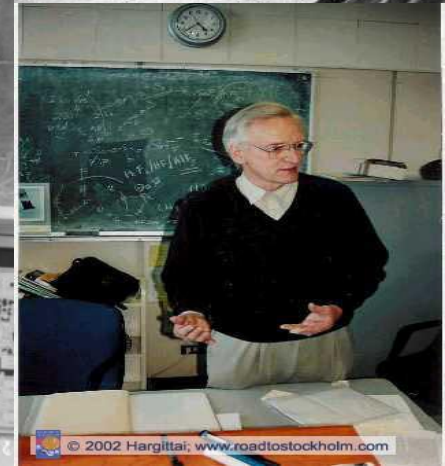
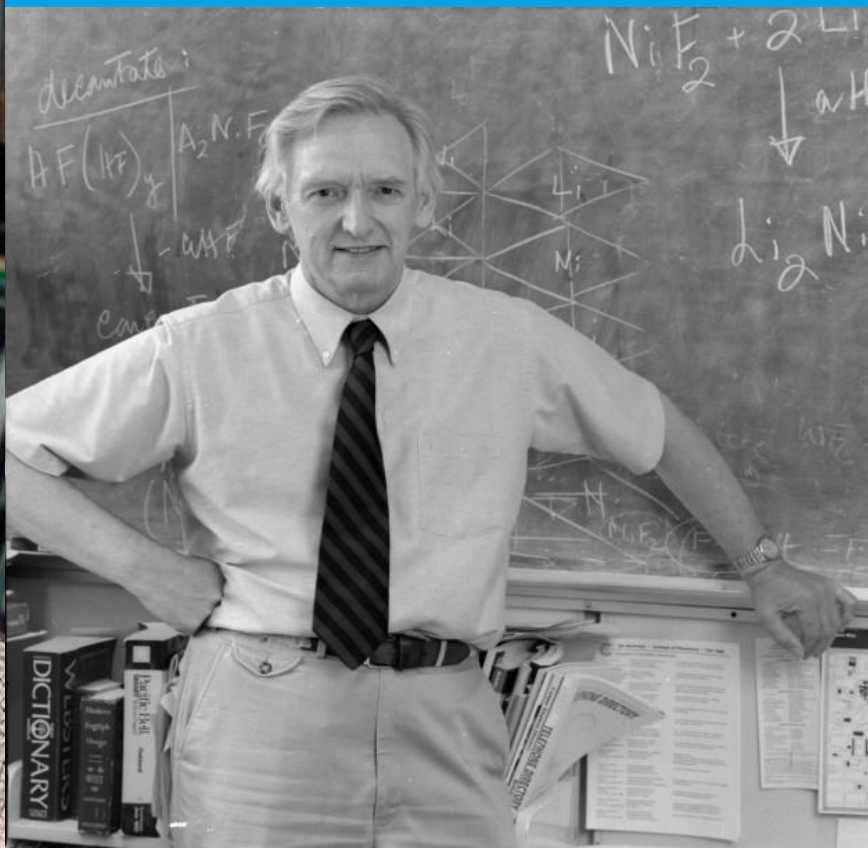
❖ واکنش فلئور با گازهای نجیب :

فلئور قادر است با گازهای نجیب سنگین تر مانند کریپتون و زنون واکنش دهد. به طوری که در ترکیب مستقیم با زنون تولید XeF_2 و در شرایط مناسبی از دما و فشار و کاتالیزور XeF_4 و XeF_6 را به وجود آورد .

نافلزات



تذکر : اولین دانشمندی که شرکت گازهای نجیب در واکنش ها را اثبات نمود بارتلت کانادایی بوده که ترکیبی با فرمول $XePtF_6$ را تعیین نمود. (۱۹۶۲ میلادی)



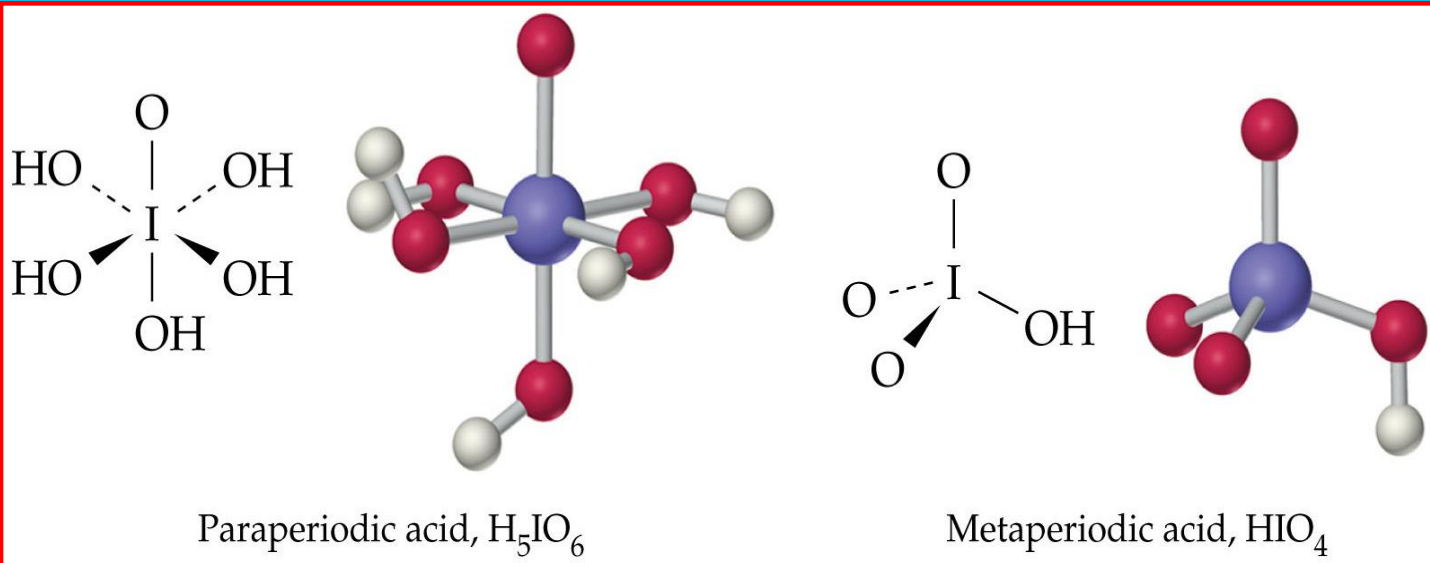
نافلزات



اوکسی اسید های هالوژن ها :

اوکسی اسید ها ترکیباتی بوده که در ساختار آنها یک نافلز و یک یا چند اتم اکسیژن و هیدروژن به چشم می خورد .

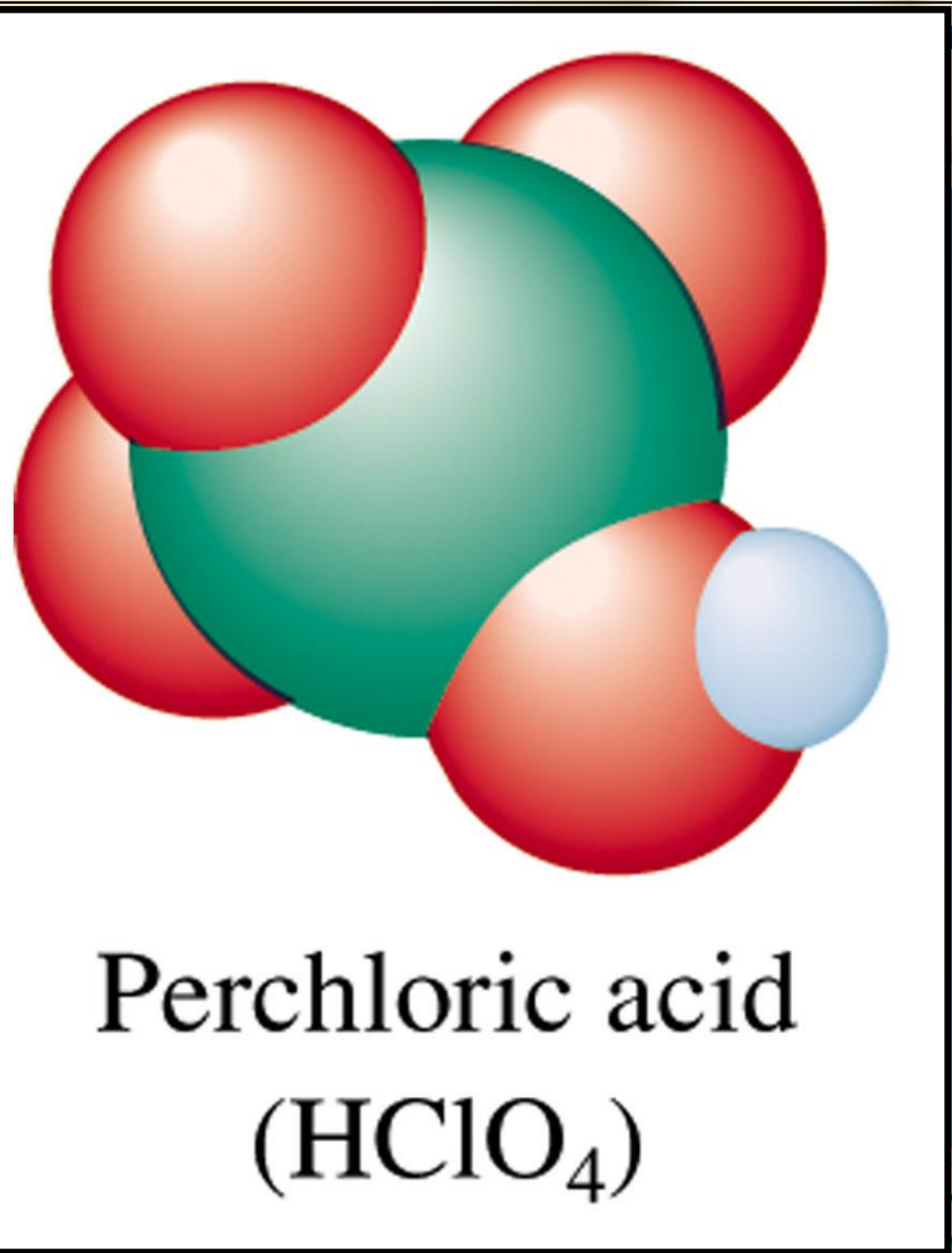
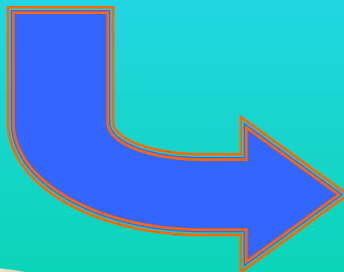
در این ترکیبات اکسیژن داتیو موجود ، اثر القایی بر اتم مرکزی داشته و سبب می شود که عامل **OH** قطبیت بیشتری پیدا نماید .





*Molecular
model:
Perchloric acid*

نمونه ای از
اوکسی اسید های
هالوژن ها





Oxoacids of the Halogens

Oxidation State	Generic Name (formula)	Chlorine	Bromine	Iodine
+1	Hypohalous acid (HXO)	HClO	HBrO	HIO
+3	Halous acid (HXO ₂)	HClO ₂	—	—
+5	Halic acid (HXO ₃)	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
+7	Perhalic acid (HXO ₄)	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ , H ₅ IO ₆

نافلزات



۵-۵ عناصر گروه $VIII_A$ (گاز های نجیب)

این گروه شامل شش گاز هلیم ، نئون ، آرگون ، کریپتون ، زنون و رادون می باشد که همگی آنها در اتمسفر موجود می باشند .

به دلیل پایداری گازهای نادر آنها را " گاز بی اثر " هم نامیدند تا اینکه در سال ۱۹۶۲ تعدادی از ترکیبات کریپتون وزنون تهیه شد و بدین لحاظ واژه " بی اثر " را به واژه " نادر " تغییر دادند .

گازهای نادر به طور استثنایی نسبت به واکنشهای شیمیایی غیرفعال هستند. این امر مربوط به ساختار الکترونی آنهاست. هلیم با آرایش $1s^2$ در اولین تراز انرژی پر شده قرار دارد. نئون $2p^6$ و $1s^2$ در دومین تراز انرژی پر شده قرار دارد. سایر گازهای نادر نیز دارای آرایش الکترونی $ns^2 np^6$ می باشند که آرایشی پایدار است.

نافلزات



با وجود تلاش های زیاد هنوز نتوانسته اند از عناصر سبکتر هلیوم، نئون و آرگون، ترکیبی تهیه نمایند.



۱- هلیوم:

هلیوم در بقایای گازهای طبیعی وجود دارد.
همچنین هلیوم در پر کردن بالن ها کاربرد دارد.

قدرت بالا برنده آن ۹۰٪ بیش از هیدروژن است. هلیوم سبکترین گازهاست و اشتعال ناپذیر است. هلیوم به عنوان هوای بدون اکسیژن در جوشکار فلزها به منظور جلوگیری از اثر اکسیژن هوا بر فلز نیز کاربرد دارد. هلیوم به صورت مایع سرمای زیادی ایجاد می کند و در دمای ۴٫۲ K می جوشد.

نافلزات



۲ - نئون :

نئون در چراغها و برای لامپهای تجارتي به کار می رود. لوله هایی را که دارای الکتروود هستند با نئون فشار کم پر می کنند و به صورت حروف و شکل های گوناگون در می آورند و به عنوان تابلوهای تجارتي و تبلیغاتی مورد استفاده قرار می دهند. برابر عبور جریان برق از لوله، اتمهای نئون رنگ نارنجی از خود منتشر می کنند.



نافلزات



۳ - آرگون :

آرگون فراوانترین گازها نادر است. برای پر کردن لامپهای روشنایی با نور سفید از آن استفاده می شود. بر خلاف اکسیژن و نیتروژن با رشته تنگستن درون لامپ ترکیب نمی شود. هم چنین تبخیرپذیری تنگستن را کاهش می دهد، از این رو، عمر رشته درون لامپ، را افزایش می دهد، لامپهای فلوروسنت را با مخلوطی از آرگون و بخار جیوه پر می کنند.

۴ - کریپتون - زنون و رادون :

➤ کریپتون و زنون خیلی گران هستند.
 ➤ این دو گاز فقط به صورت
 ۹۱ قسمت در بیلیون (حجمی) در
 اتمسفر وجود دارند .

گاز آرگون در لامپ
 پرتوی کاتدی



ناخلزات



➤ رادون به مقدار بسیار اندک در هوا وجود دارد .

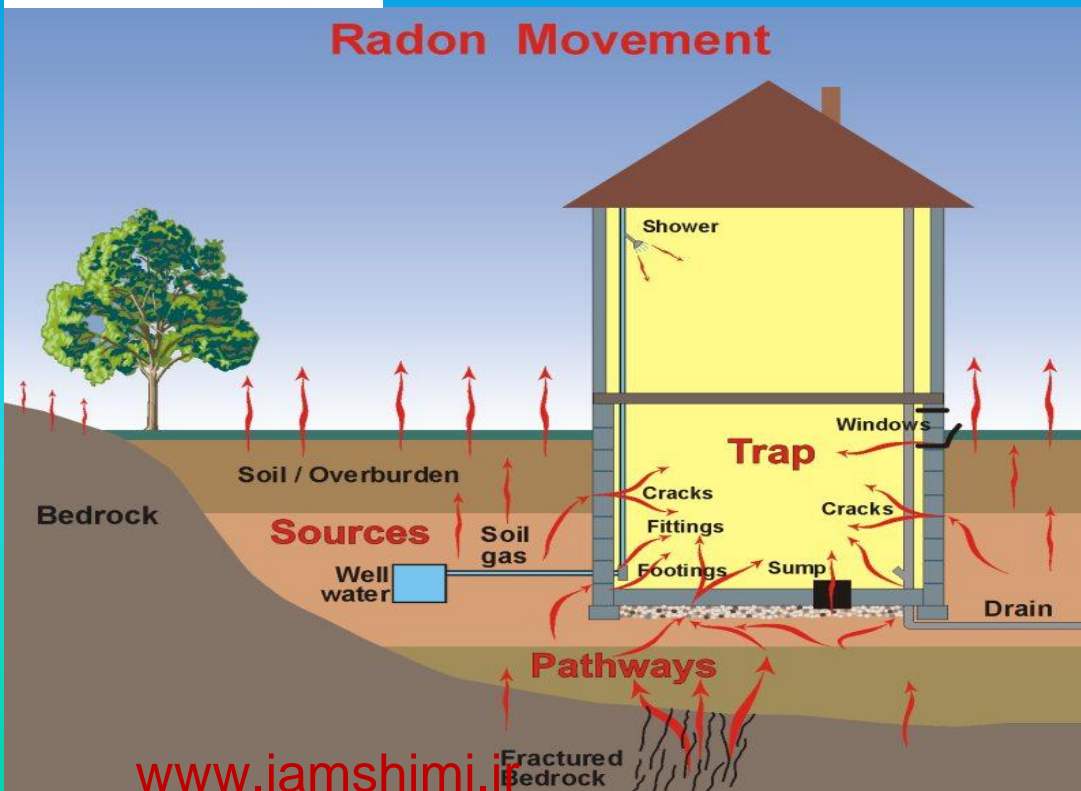
➤ می توان آنرا از فروپاشی رادیم به دست آورد .

➤ در پرتو درمانی بیماری ها مورد استفاده قرار می گیرد

➤ رادون رادیواکتیو از زمین به اتمسفر تراوش می کند .



Radon Movement



➤ در خانه هایی که خوب عایق کاری شده باشند رادون جمع می شود
 حدود ۱۵ درصد از سرطان های ریوی از این امر ناشی می شود .

ناخلزات



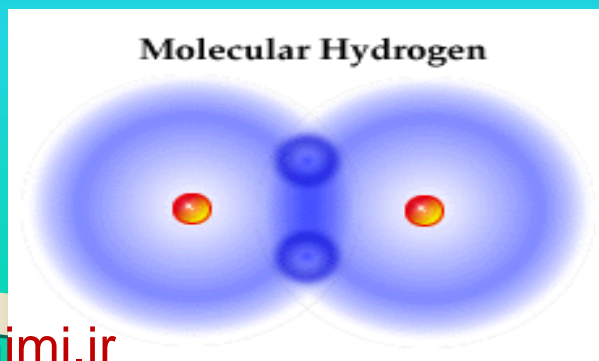
۵-۶ هیدروژن

➤ اتم های هیدروژن حدود ۱۵ درصد کل اتم های موجود در پوسته زمین ، آب ها و جو را تشکیل می دهند .

➤ هیدروژن گازی بی رنگ ، بی بو و بدون طعم است .

➤ وزن یک لیتر هیدروژن در **STP** ، 0.0899 گرم است .

➤ دو اتم هیدروژن در ملکول H_2 به وسیله یک پیوند کووالانسی ساده به هم وصل شده اند و به این ترتیب هر یک از این اتم ها به آرایش الکترونی پایدار هلیوم می رسند .





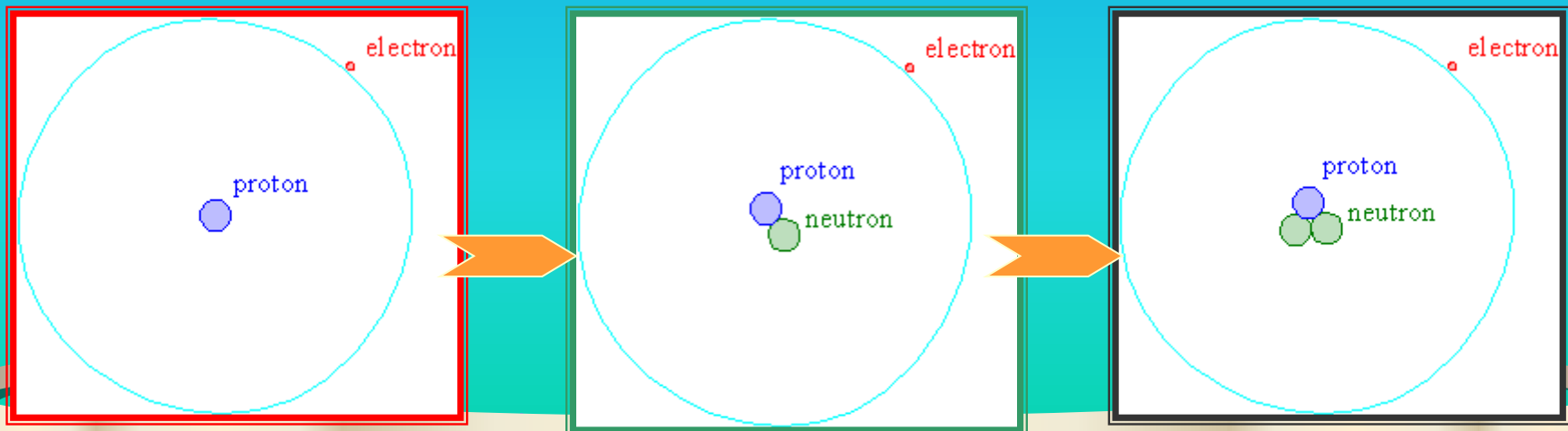
H₂ Bond Formation

ناخلزات



ایزوتوپ های هیدروژن :

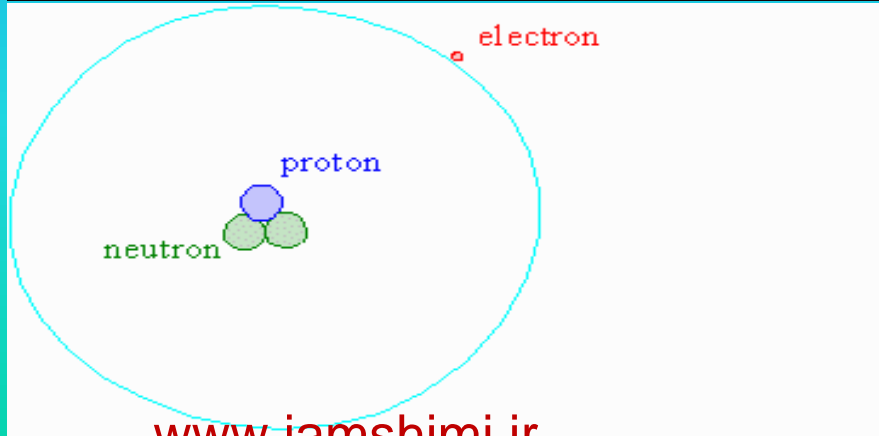
هیدروژن دارای سه ایزوتوپ است. فراوان ترین ایزوتوپ، یعنی ^1_1H ، ۹۹٫۹۸۵٪ هیدروژن طبیعی را تشکیل می دهد؛ دوتریم ^2_1H (با نماد ^2D نیز نمایش داده می شود) ۰٫۰۱۵٪ و ایزوتوپ پرتوزای (راديو اکتیو) تریتیم ^3_1H (با نماد ^3T نیز نشان داده می شود) به میزان بسیار ناچیزی در طبیعت وجود دارند.



ناغلزات



❖ نمایی از انفجار یک
بمب هیدروژنی :

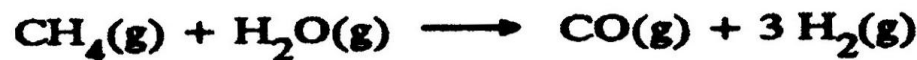
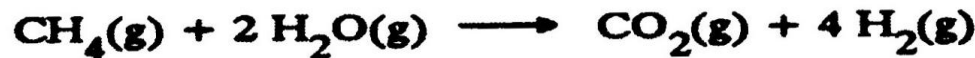


نافلزات



✓ روش های تولید صنعتی هیدروژن

فرایند رفورمینگ با بخار. این فرایند به صورت گسترده‌ای برای تولید مقادیر عظیم هیدروژن به کار می‌رود. هیدروکربنی مانند متان (CH_4) و بخار از روی یک کاتالیزور نیکل در دمای 900°C عبور داده می‌شود. واکنش‌های انجام شده عبارت‌اند از



آهن و بخار آب. آهن و بخار آب در دمای 650°C یا بالاتر با هم ترکیب می‌شوند:



نافلزات



گاز - آب.

3

گک و بخار آب در دمای بالا (10000°C) ترکیب می‌شوند و مخلوط گازی مشهور به گاز - آب تولید می‌کنند:



گک ، زغال نافالهن است که از گرم کردن زغال سنگ در غیاب هوا به منظور فارچ ساختن ترکیبات فرار از آن ، به دست می‌آید .

کراکینگ.

از تجزیه کاتالیزوری هیدروکربن‌ها در دمای بالا، هیدروژن به دست می‌آید.

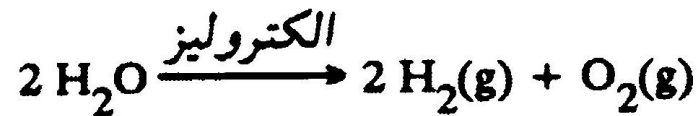
4

نافلزات



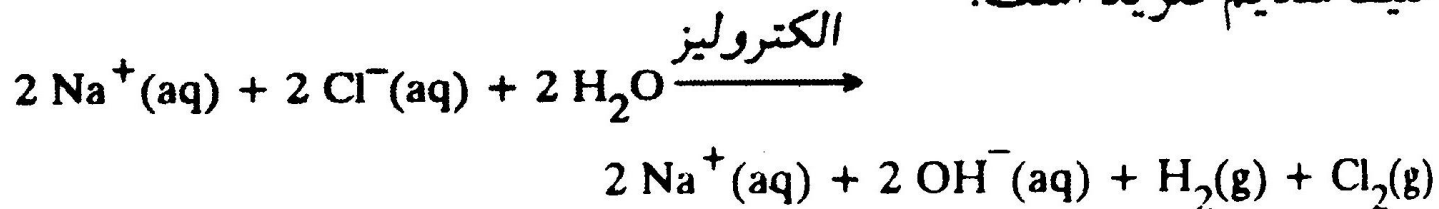
5

الکترولیز آب. هیدروژن بسیار خالص، ولی نسبتاً گران، از الکترولیز آب حاوی مقدار جزئی سولفوریک اسید یا سدیم هیدروکسید به دست می آید:



6

الکترولیز شور آب سدیم کلرید. هیدروژن (و همچنین کلر) فراورده جانبی تولید صنعتی سدیم هیدروکسید با الکترولیز محلول های غلیظ سدیم کلرید است.



فصل ششم :

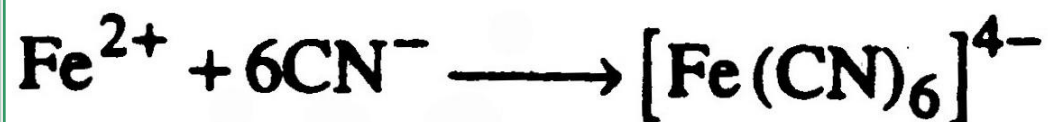
ترکیبیات کمپلکس

ترکیبات کمپلکس

۱-۶ مقدمه

هنگامی که مقدار اضافی از پتاسیم سیانید به فرو سولفات افزوده شود ، محلولی زرد رنگ تشکیل می شود ،

این واکنش با معادله زیر قابل بیان است:



محصول $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ را یون کمپلکس می نامند ،

این یون را می توان به صورت نمک پتاسیم آن $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ از محلول جدا کرد .

این محصول را ترکیب کوئوردیناسیون نیز می گویند .

ترکیبات کمپلکس



تشکیل یک ترکیب کوئوردیناسیون از یک فلز را کمپلکس می نامند .

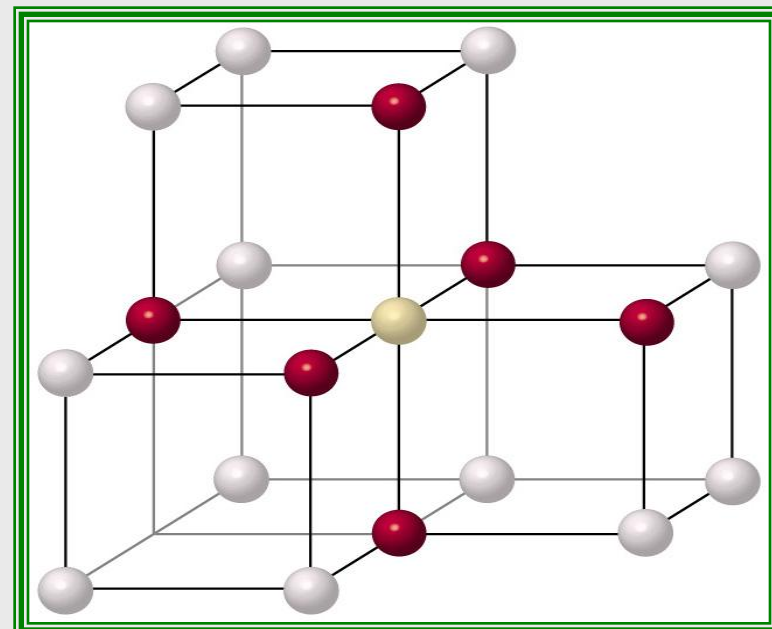
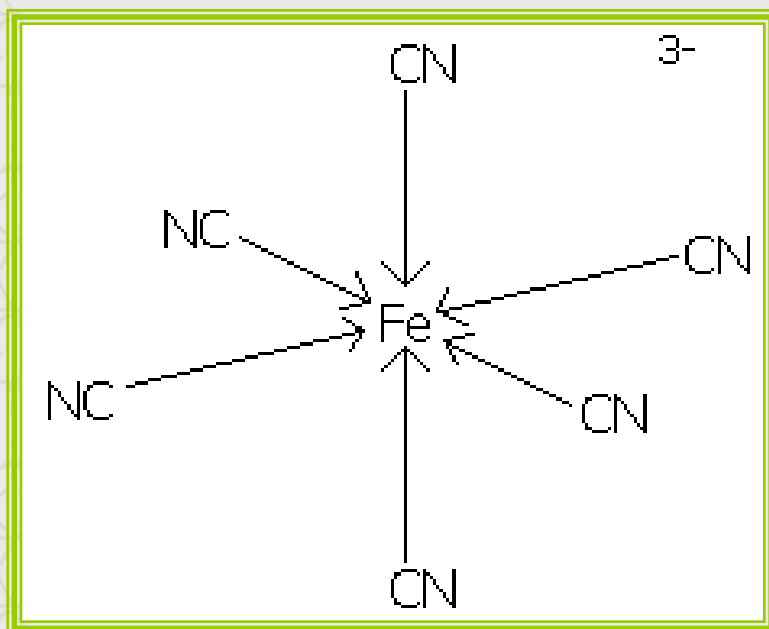
در ترکیب $[Fe(CN)_6]^{4-}$ گونه کمپلکسی است . $K_4[Fe(CN)_6]$

ترکیبات کمپلکس

۶-۲ ویژگی ترکیبات کوئوردیناسیون

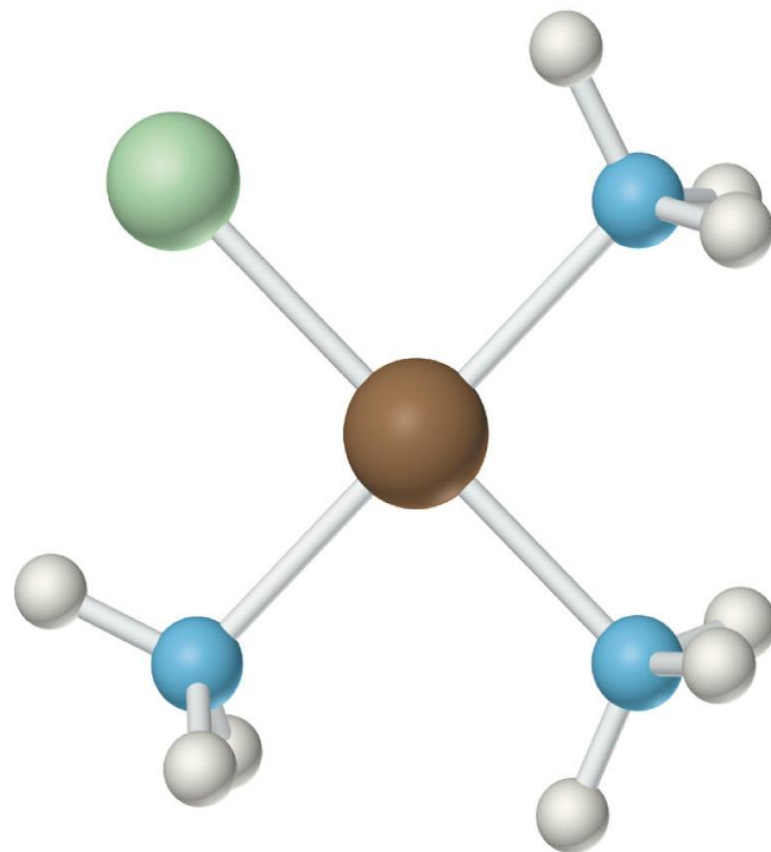
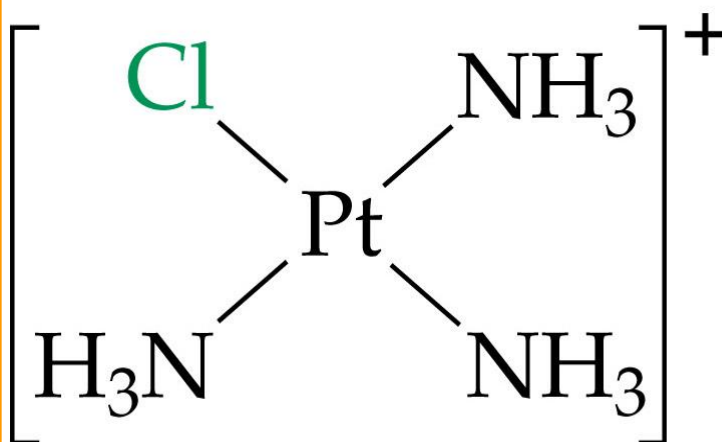
ترکیب کوئوردیناسیون ، ترکیبی از یک فلز و تعداد معینی از گونه ها به نام لیگند است که به فلز متصل می شوند .

در $[Fe(CN)_6]^{4-}$ شش گروه CN^- ، لیگند هستند .



ترکیبات کمپلکس

شرط اصلی برای تشکیل کمپلکس ، داشتن جفت الکترون روی لیگند
برای تشکیل پیوند با فلز مثبت است .



ترکیبات کمپلکس

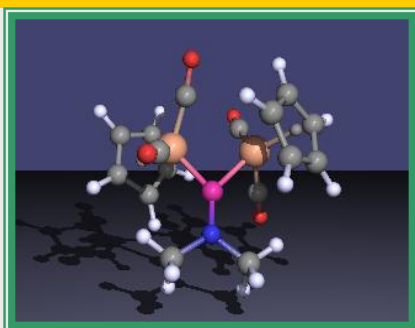
۶-۳ عدد کوئوردیناسیون

تعداد کل لیگند های تک دانه ای که در یک کمپلکس با این گونه لیگند ها به فلز مرکزی متصل هستند ، عدد کوئوردیناسیون می نامند .

برای مثال در یون کمپلکس $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ چون چهار لیگند به اتم فلز مرکزی اتصال دارند ، عدد کوئوردیناسیون ، چهار است .

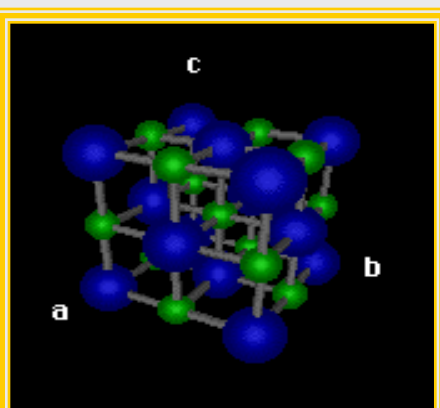
عدد کوئوردیناسیون برابر با تعداد پیوند های سیگمایی است که میان لیگند ها و اتم مرکزی وجود دارد .

ترکیبات کمپلکس

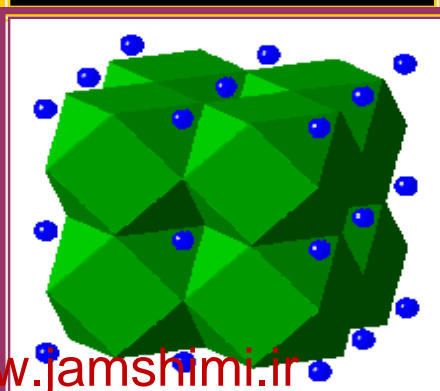
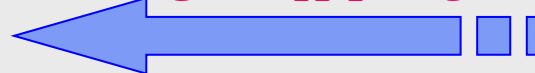


عدد کوئوردیناسیون ۳ کمیاب است. **ملکول آلی**
ساختمان سه کوئوردینه ای

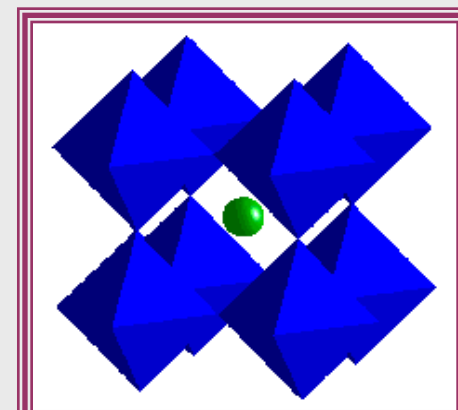
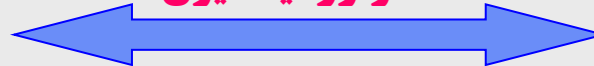
اعداد کوئوردیناسیون ۲ تا ۹ در کمپلکس شناخته شده اند .
از این میان اعداد کوئوردیناسیون ۴ و ۶ متداول ترند .



ساختمان ۶ کوئوردینه ای



عدد کوئوردیناسیون ۸



ترکیبات کمپلکس

اعداد کوئوردیناسیون برخی از یون های فلزی در کمپلکس ها



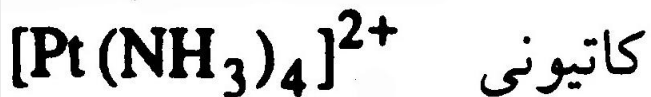
Examples of Complexes with Various Coordination Numbers

Coordination Number

Complex

2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$
3	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
7	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$
8	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

ترکیبات کمپلکس



گونه های کمپلکس انواع متفاوتی دارند :

کمپلکس شدن یون فلزی معمولا باعث افزایش پایداری حالت اکسایش گونه فلزی می شود.

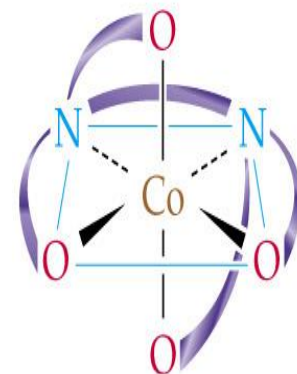
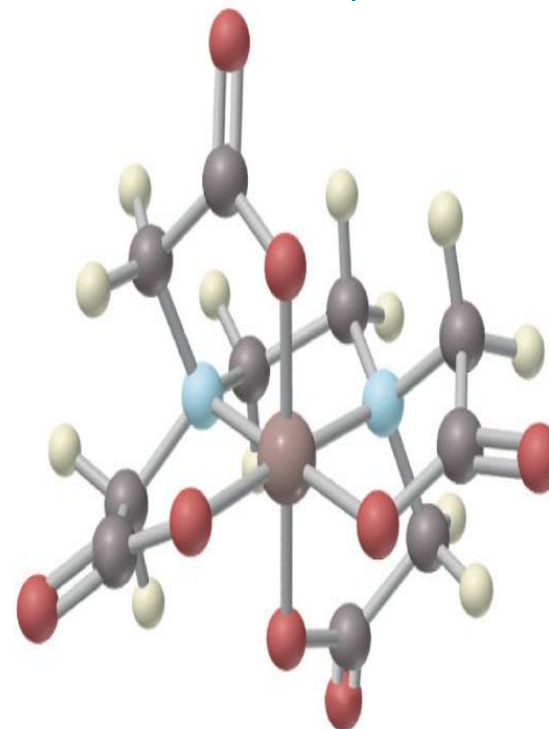
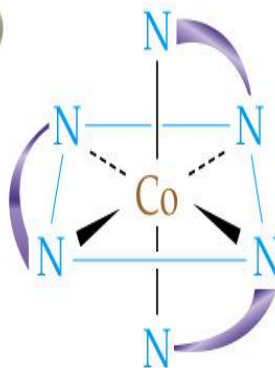
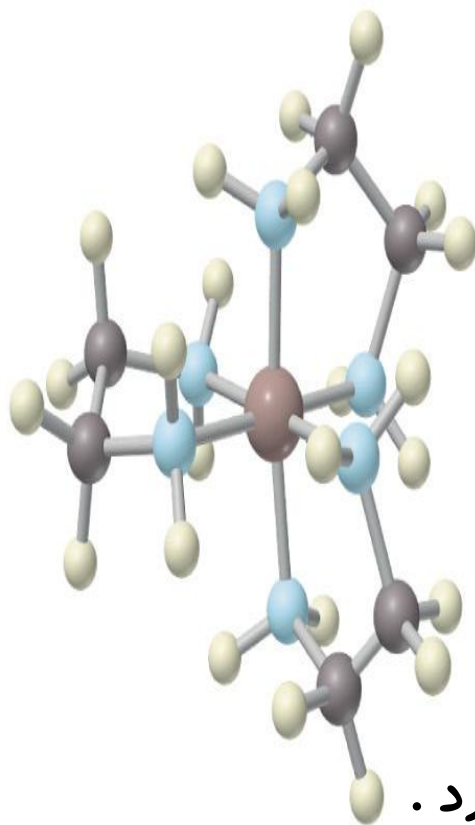
تفاوت عدد اکسایش و عدد کوئوردیناسیون

کمپلکس	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
عدد کوئوردیناسیون	6	5	4	2
عدد اکسایش	+3 (III)	0	+2 (II)	+1 (I)

ترکیبات کمپلکس

۴-۶ لیگندها

لیگند، یون یا ملکولی است که قادر است به عنوان دهنده الکترون به فلز عمل کند و در تشکیل پیوند کوئوردینه شرکت نماید.



لیگند خاصیت نوکلئوفیلی دارد.

(a)

(b)

(c)

(d)



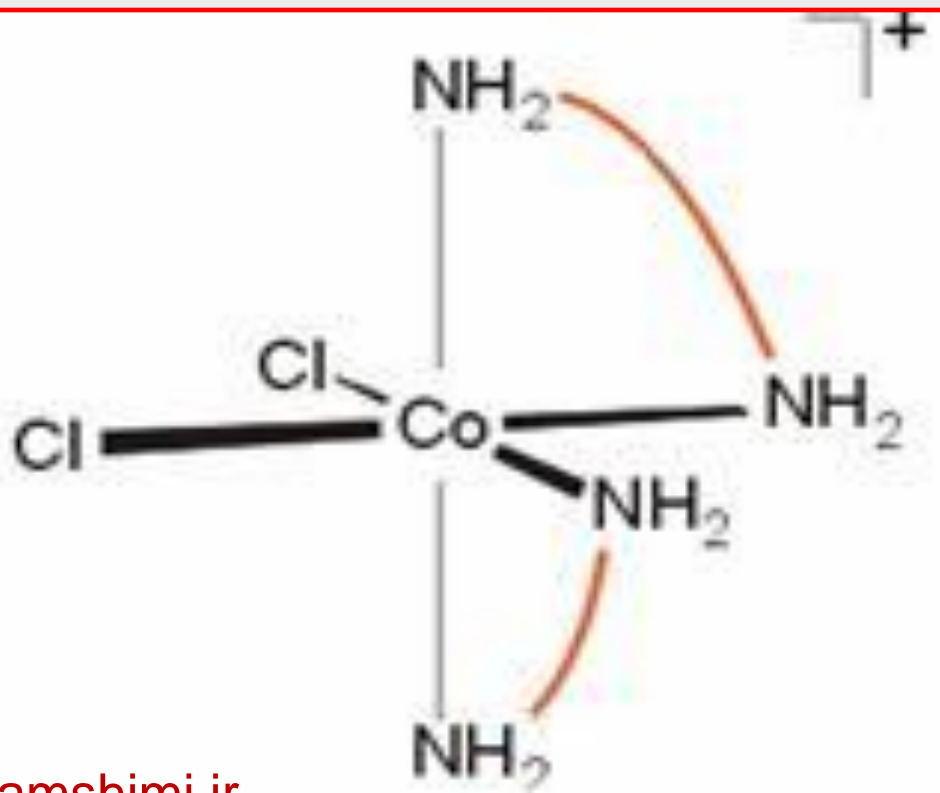
ترکیبات کمپلکس

۵-۶ انواع لیگند

لیگند ها انواع متفاوت دارند :

الف) لیگند تک دندانه:

لیگند تک دندانه لیگندی است که تنها از یک اتم به عنوان دهنده الکترون استفاده می کند ،

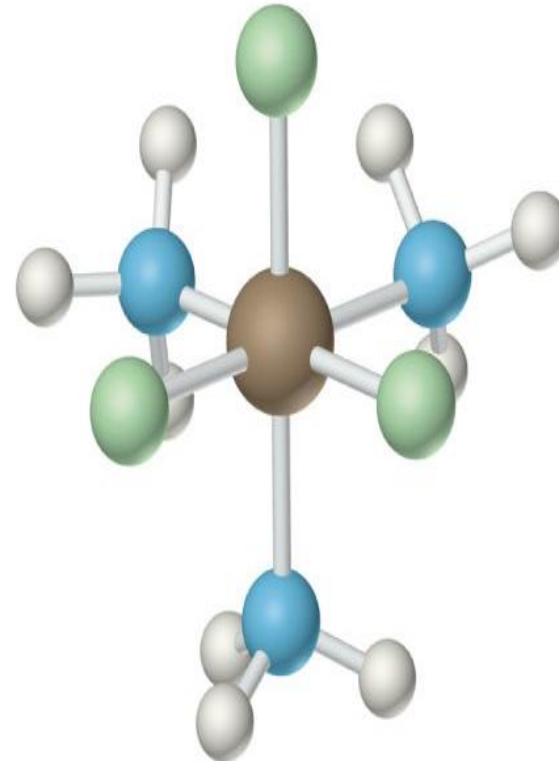
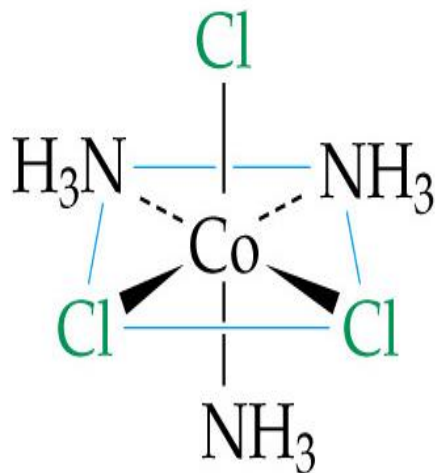


به این ترتیب تنها یک مکان کوئوردیناسیون از کاتیون مفروض پر می شود .

ترکیبات کمپلکس

لیگند هایی نظیر I^- ، Br^- ، Cl^- و غیره که حاوی تنها یک اتم هستند الزاما تک دندانه هستند .

لیگند های چند اتمی نظیر CN^- ، SCN^- ، NO_3^- ، NO_2^- نیز تک دندانه اند .



ترکیبات کمپلکس

برفی لیگند های تک دندانه همراه با نام آنها

مولکول های خنثی



آکوا



آمین



کربونیل



نیتروزیل



متیل آمین



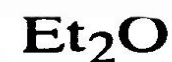
پیریدین



تری فنیل فسفین



هیدرازین



دی اتیل اتر

آنیون ها



فلوئورو



کلرو



برمو



یدو



هیدروکسو



سیانو



اکسو



سولفاتو



تیوسولفاتو



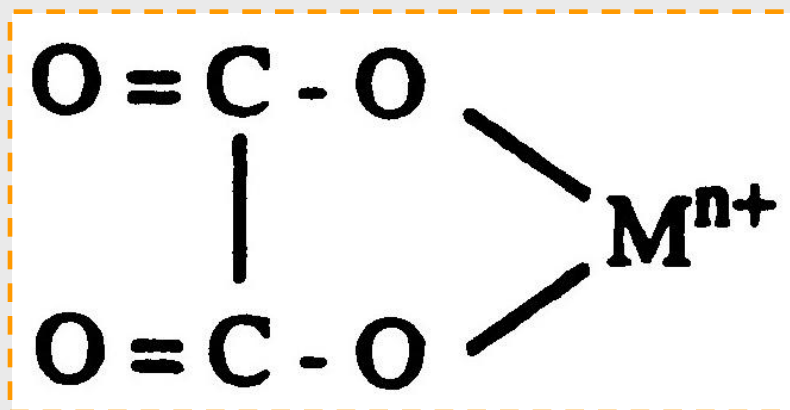
ترکیبات کمپلکس

(ب) لیگند های چند دندانه:

لیگند ها چند دندانه لیگندی است که از چند اتم به عنوان دهنده استفاده می کند ،

به این ترتیب ، همزمان بیش از یک مکان کوئوردیناسیون از کاتیون مفروض پر می شود .

برای مثال لیگند اگزالات $C_2O_4^{2-}$ ، لیگندی دودندانه است .



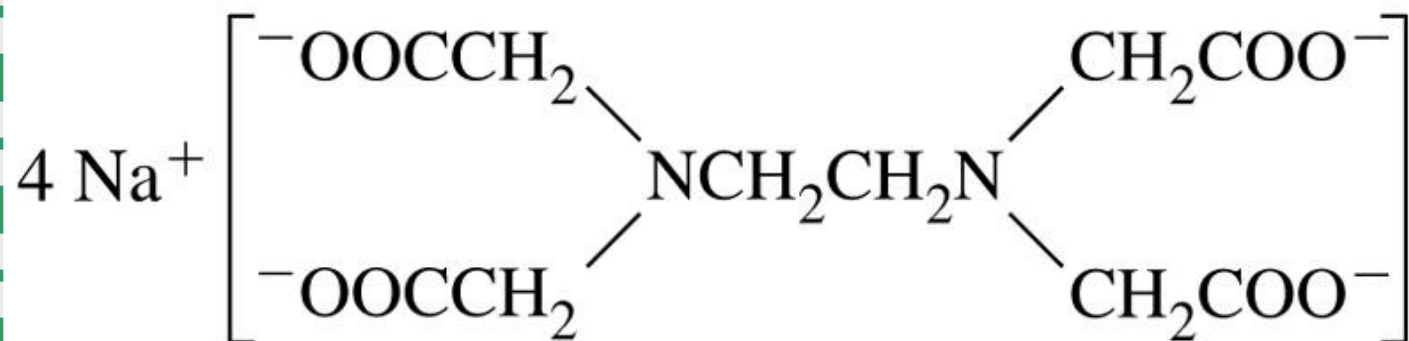
ترکیبات کمپلکس

برخی لیگند های چند دندانه همراه با نام آنها

فرمول	نام لیگاند	تعداد دندانه
CO_3^{2-}	کربناتو	2
$(\text{COO}^-)_2$	اگزالاتو	2
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$	گلايسيناتو	2
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\underset{\text{O}^-}{\text{C}}-\text{CH}_3$	استیل استوناتو	2
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}^-}{\text{C}}=\text{N}-\text{OH}$	دی متیل گلی اکسیماتو	2
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{O}-$		
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	دی پیریدیل	2
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	اتیلن دی آمین	2
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	دی اتیلن تری آمین	3

ترکیبات کمپلکس

آنیون اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) لیگندی شش دندانه است .



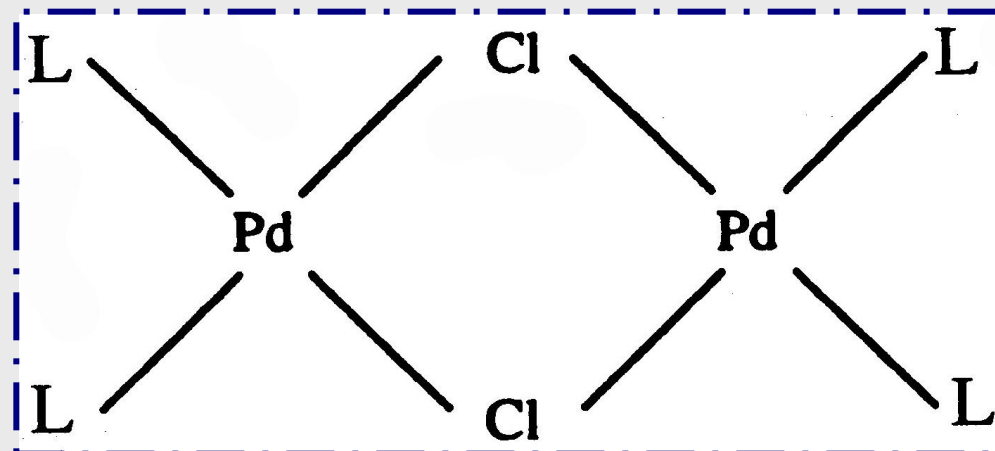
اتیلن دی آمین یک لیگند دو دندانه است .



ترکیبات کمپلکس

پ (لیگند پل ساز :

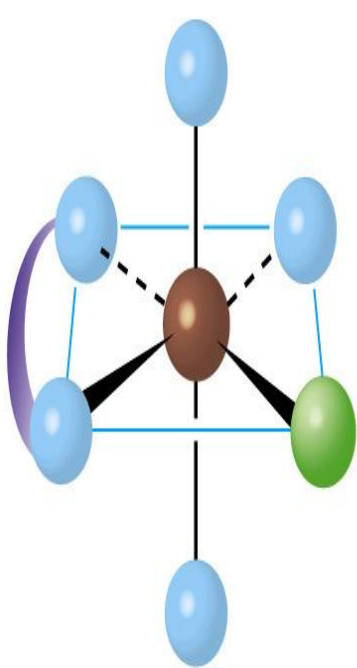
به لیگندی می گویند که همزمان با دو یا چند فلز پیوند دهد :



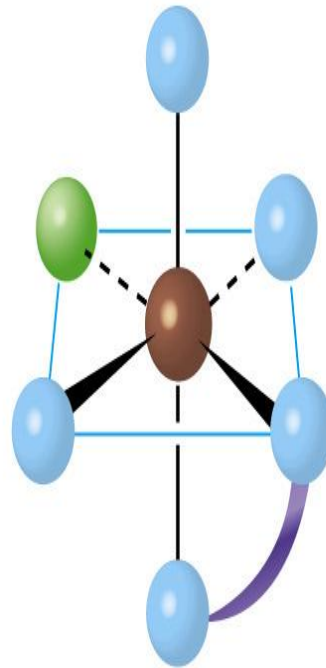
هنگامی که یک لیگند چند دانه به کاتیونی می پیوندد ، کمپلکس حاصل ، ساختاری حلقوی دارد.

چنین کمپلکسی را کی لیت می نامند .

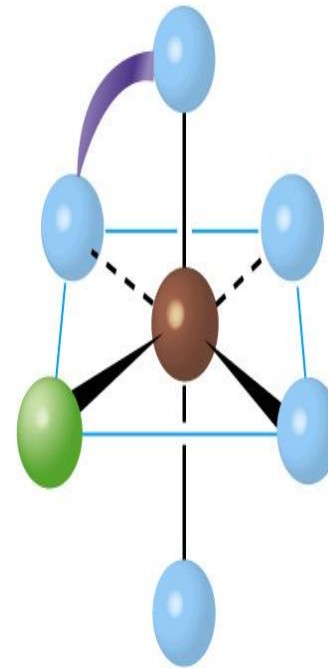
ترکیبات کمپلکس



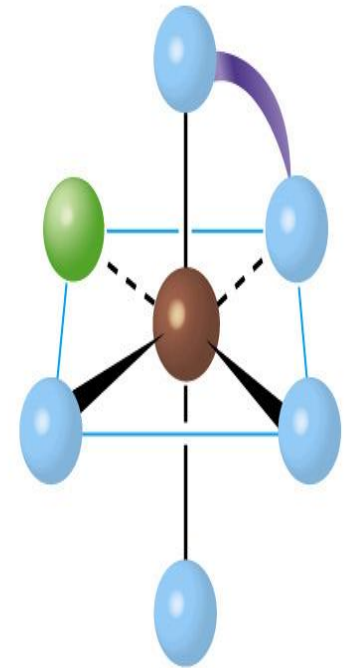
(1)



(2)

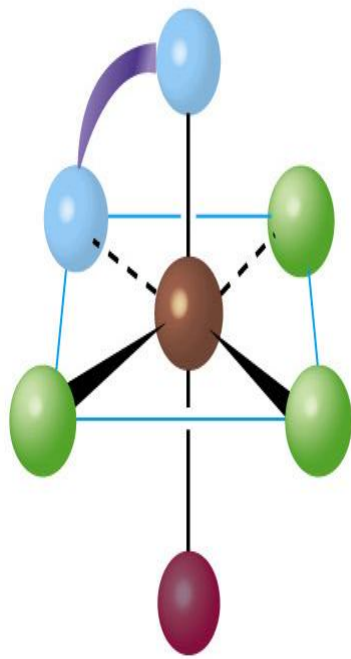


(3)

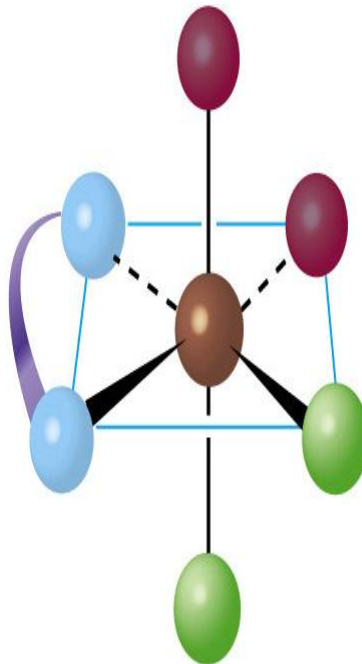


(4)

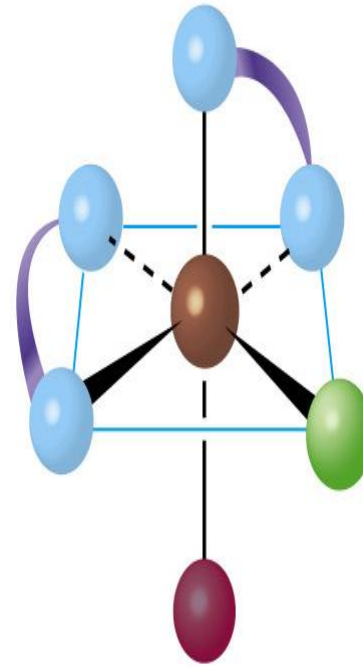
ترکیبات کمپلکس



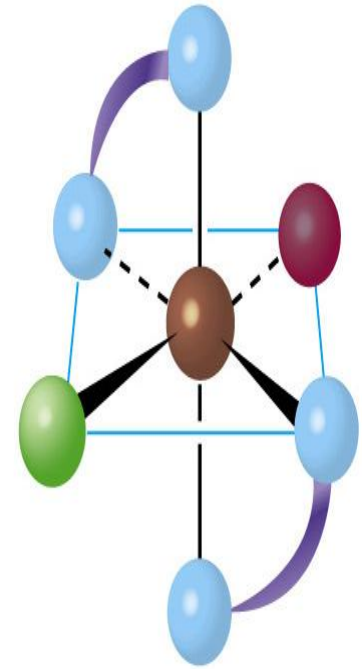
(1)



(2)



(3)

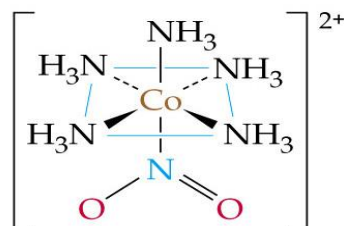
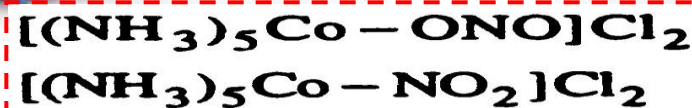


(4)

ترکیبات کمپلکس

ت (لیگند دو سر دندانہ :

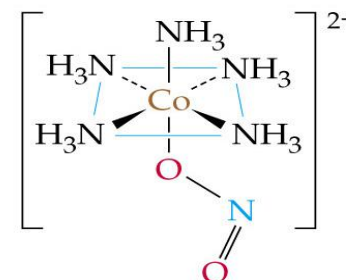
لیگندی است که در یک کمپلکس از یک اتم دهنده و در کمپلکس دیگر از اتمی دیگر به عنوان دهنده الکترون استفاده می کند .



(a)



قرمز
زرد



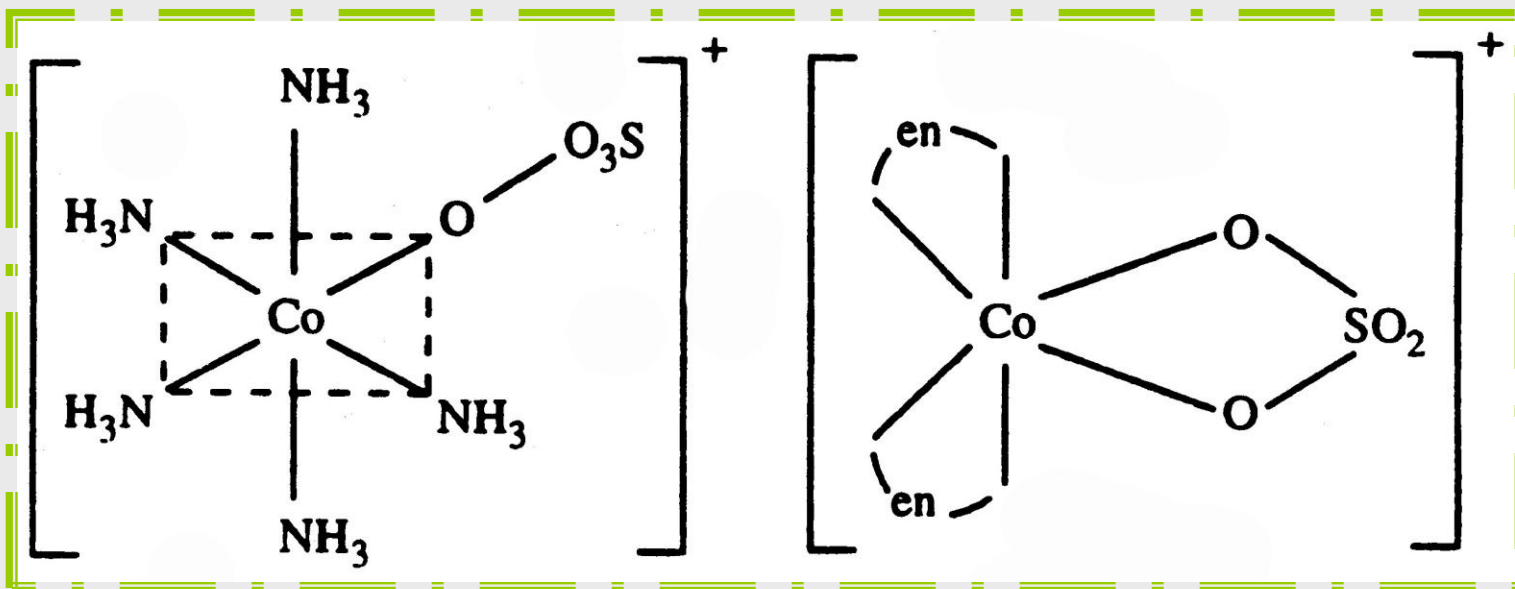
(b)

ترکیبات کمپلکس

ث (لیگند های دندانہ متغییر :

لیگند های دندانہ متغییر لیگند چند دندانہ ای است که می تواند با تعداد متفاوتی از دندانہ های خود به فلزی متصل شود .

برای مثال ، گر چه EDTA به عنوان لیگندی شش دانه عمل می کند ، گاه می تواند به صورت لیگندی پنج دندانہ یا چهار دندانہ نیز ظاهر شود .



ترکیبات کمپلکس

۶-۶ نام گذاری کمپلکس ها

۱ - کمپلکس های کاتیونی

الف. نام کمپلکس کاتیونی باید با تعداد لیگندها آغاز شود و به دنبال آن نام لیگند متصل به اتم یا یون فلز مرکزی ذکر شود.

ب. سپس نام فلز ذکر می شود.

پ. عدد اکسایش (عدد استوک) فلز با یک عدد رومی در داخل پرانتز مشخص می گردد.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ تتراآمین مس (II) سولفات

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ هگزاآکوا آهن (III) کلرید

$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$ تتراآمین سولفاتو کبالت (III) نترات

برای فلز در حالت اکسایش صفر از نماد (0) استفاده می شود.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ تتراکربونیل نیکل (0)

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ پنتاکربونیل آهن (0)

مثال: ««

ترکیبات کمپلکس

۲- کمپلکس های آنیونی

هنگامی که لیگند های متصل به یون فلزی ، یک یون کمپلکس منفی ایجاد کنند در آن صورت پسوند ” ... ات ” به نام فلز افزوده گردد :



پتاسیم هگزا سیانوفرات (II)

سدیم تتراکلروزینکات (II)

یون هگزا کلروپلاتینات (IV)

نکته : نام کمپلکس همراه با نام کاتیون آغاز می شود .

ترکیبات کمپلکس

فلزات و انتهای نام کمپلکس آنیونی آنها در زیر آمده است :

Ag

آرژنات

Au

اورات

Al

آلومینات

Cr

کرومات

Co

کبالتات

Cu

کوپرات

Fe

فرات

Pb

پلمبات

Mn

منگنات

Ni

نیکلات

Sn

استانات

Os

اسمات

W

تنگستات

Zn

زینکات

Pt

پلاتینات

Mo

مولیبدات

V

وانادات

Ti

تیتانات



ترکیبات کمپلکس

۶-۷ نام گذاری لیگند ها

۱- لیگند های منفی

نام لیگند های منفی به : ... و " ختم می شود .

نام	فرمول	نام	فرمول	نام	فرمول
فلوئورو	F^-	هیدریدو	H^-	مرکاپتو	HS^-
کلرو	Cl^-	هیدروکسو	OH^-	برومو	Br^-
اکسو	O^{2-}	سیانو	CN^-	یدو	I^-
پروکسو	O_2^{2-}	نیترو	NO_2^-	سولفاتو	SO_4^{2-}
تیوسیاناتو	SCN	تیوسولفاتو	$S_2O_3^{2-}$	استاتو	CH_3COO^-
اگزالاتو	$C_2O_4^{2-}$	آمیدو	H_2N^-	ایمیدو	HN^{2-}

ترکیبات کمپلکس

۲ - لیگند های خنثی

به پایان نام لیگند های خنثی پسوند خاصی افزوده نمی شود .

نام	فرمول	نام	فرمول	نام	فرمول
آمین	NH_3	آکوا	H_2O	کربونیل	CO
نیتروزیل	NO	دی اکسیژن	O_2	دی نیتروژن	N_2
پیریدین	C_5H_5N	اتیلن دی آمین	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	تری فلوربوروفسفین	PF_3

۳ - لیگند های مثبت

به انتهای نام لیگند های مثبت نیز پسوند خاصی افزوده نمی شود .



هیدرازینیوم

ترکیبات کمپلکس

نام چند لیگند رایج :

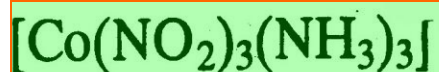
Names of Some Common Ligands

Anionic Ligand	Ligand Name	Neutral Ligand	Ligand Name
Bromide, Br ⁻	Bromo	Ammonia, NH ₃	Ammine
Carbonate, CO ₃ ²⁻	Carbonato	Water, H ₂ O	Aqua
Chloride, Cl ⁻	Chloro	Carbon monoxide, CO	Carbonyl
Cyanide, CN ⁻	Cyano	Ethylenediamine, en	Ethylenediamine
Fluoride, F ⁻	Fluoro		
Glycinate, gly ⁻	Glycinato		
Hydroxide, OH ⁻	Hydroxo		
Oxalate, C ₂ O ₄ ²⁻	Oxalato		
Thiocyanate, SCN ⁻	Thiocyanato [*]		
	Isothiocyanato [†]		

ترکیبات کمپلکس

۶-۸ ترتیب لیگند ها

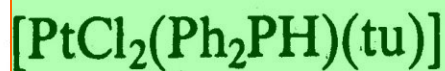
هنگامی که کمپلکسی حاوی بیش از یک نوع لیگاند باشد ، ترتیب ذکر نام آنها در نام کمپلکس بر مبنای ترتیب حروف انگلیسی می باشد .



تری آمین تری نیترو کبالت (III)



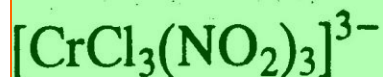
یون آکوادی کلرو هیدرازین پلاتین (II)



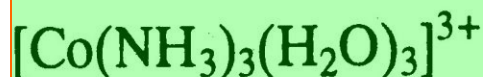
دی کلرودی فنیل فسفین تیو اوره پلاتین (II)



سدیم آمین برمواکلرو نیترو پلاتینات (II)



یون تری کلرو تری نیترو کرومات (III)



یون تری آمین تری آکوا کروم (III)

ترکیبات کمپلکس

۶-۹ نام های خاص

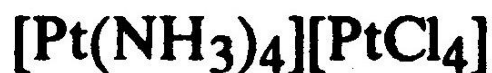
برخی کمپلکس های فلزی به افتخار شیمی دانانی که آنها را برای نخستین بار تهیه نمودند نام گذاری شده اند .

فرمول

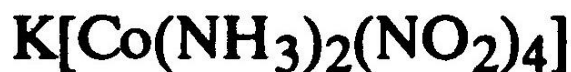
نام



نمک زایس



نمک سبز ماگنوس



نمک ادمان



نمک راینکه



کمپلکس واسکا



کاتالیزور ویلکینسون

ترکیبات کمپلکس

علائم اختصاری بعضی از لیگند ها

نام	فرمول	اختصار
اتیلن دی آمین	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	en
پرپیلن دی آمین	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2 - \text{NH}_2$	pn
تری متیلن دی آمین	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	tn
دی اتیلن تری آمین	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	dien
گلیسیناتو	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	gly
آلانیناتو	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COO}^-$ CH_3	ala
پیریدین	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	py
اتیلن دی آمین تتراستاتو	$\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ $\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$	EDTA
دی متیل گلی اکسیماتو	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{N} - \text{OH}$ $\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{N} - \text{O}^-$	DMG





۱-۶ نظریه کوئوردیناسیون ورنر



این نظریه شامل فرض ها یا پذیره های زیر می باشد :

فلز ها عموماً دو نوع ظرفیت از خود نشان می دهند : ظرفیت اولیه ظرفیت ثانویه

آنیون ها می توانند ظرفیت اولیه را اشغال کنند .

ظرفیت اولیه = ظرفیت یونش پذیر = عدد اکسایش

ظرفیت ثانویه = ظرفیت یونش نا پذیر = عدد کوئوردیناسیون



آنیون ها می توانند ظرفیت اولیه را اشغال کنند.

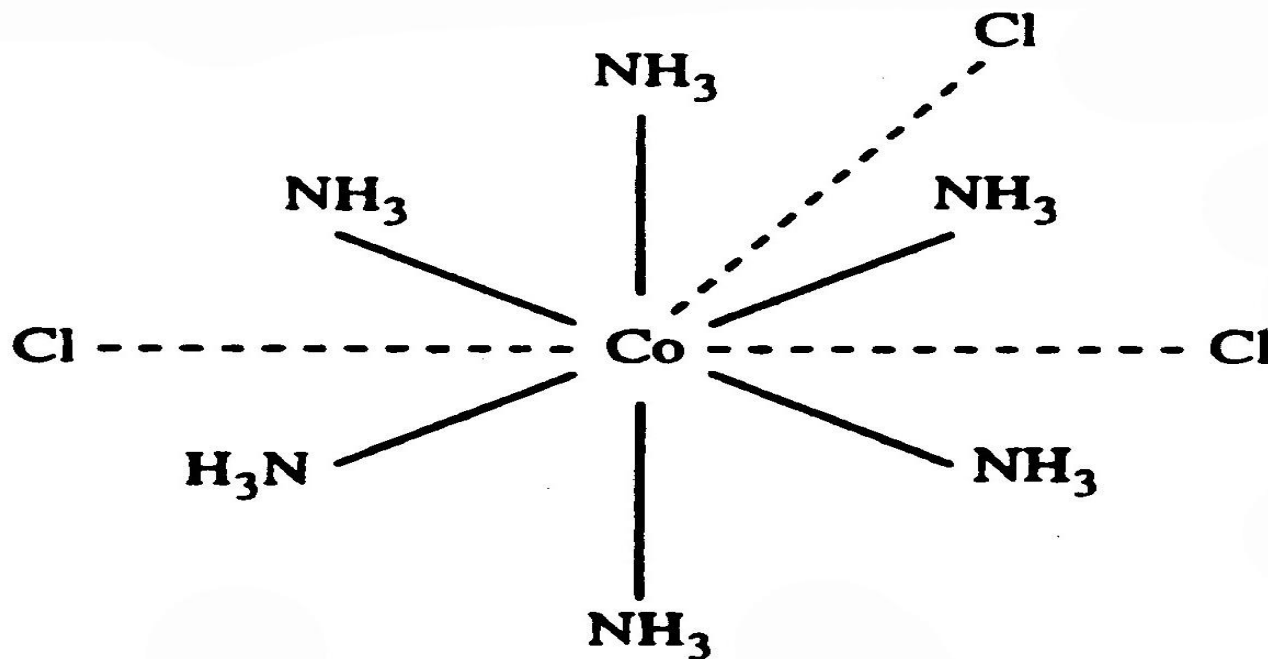
ظرفیت ثانویه در راستای نقاط ثابتی در فضا جهت گیری دارند.

ترکیبات کمپلکس

{springtime}

jamshimi.ir

دانشگاه پیام نور



در این کمپلکس ، ظرفیت های اولیه (فطوط بلند تر و منقطع) را سه یون کلرید اشغال می کنند .

شش ظرفیت ثانویه (فطوط کوتاه تر) را مولکول های آمونیاک اشغال می کند .
پیوند میان فلز و لیگند را پیوند کووالانس - کوئوردینه می نامند .

نقایص نظریه ورنر

۱. نظریه ورنر ساختار بسیاری از ترکیبات کوئوردیناسیون را توصیف می کند ولی ماهیت تشکیل پیوند در داخل قشر کوئوردیناسیون را توضیح نمی دهد.
۲. بیش از ۹۰٪ کمپلکس های شناخته شده در زمان ورنر، ۴ یا ۶ کوئوردینه هستند. نظریه ورنر قادر به توضیح رجحان کوئوردیناسیون ۴ و ۶ در میان کمپلکس هان نیست.
۳. نظریه ورنر نمی تواند این واقعیت را توضیح دهد که چرا برخی کمپلکس های چهار کوئوردینه، مسطح مربعی و برخی دیگر چهاروجهی اند.

۱ - نظریه پیوند ظرفیتی (VBT)

۲ - نظریه میدان بلور (CFT)

۳ - نظریه اوربیتال مولکولی (MOT)

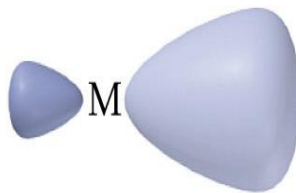
نظریه های
پیوندی جدید :

۱-۶ نظریه پیوند ظرفیتی (VBT)

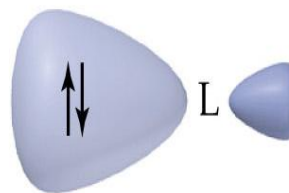
این نظریه که توسط پاولینگ ارائه شده شامل فرض ها یا پذیره های زیر می باشد :

۱ - فلز مرکزی چند اوربیتال خالی به تعداد عدد کوئوردیناسیون خود برای تشکیل پیوندهای کووالانسی با اوربیتال های لیگند در دسترس قرار می دهد .

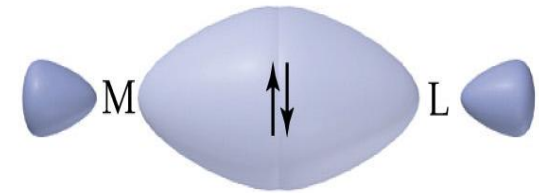
۲ - پیوند کووالانسی از همپوشانی سر به سر اوربیتال خالی فلز و اوربیتال پر لیگند تشکیل می شود .



Vacant metal hybrid atomic orbital

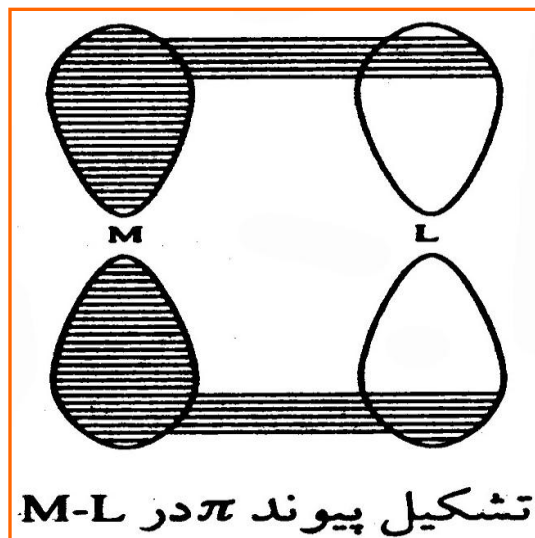


Occupied ligand atomic orbital



Coordinate covalent bond

۳ - علاوه بر پیوند σ ، امکان تشکیل پیوند π نیز وجود دارد که از همپوشانی پهلو به پهلو یک اوربیتال فلزی پر شده با یک اوربیتال لیگندی خالی مناسب ناشی می شود .



۴ - هنگامی یک پیوند کووالانسی قوی تشکیل می شود که اوربیتال ها تا حد امکان هم پوشانی کنند .

این حداکثر هم پوشانی فقط هنگامی امکان پذیر است که اوربیتال های خالی فلز دستخوش فرایندی موسوم به هیبرید شدن گردند .

Hybrid Orbitals for Common Coordination Geometries

Coordination Number

Geometry

Hybrid Orbitals

Example

2	خطی فقطی	Linear	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	چهار وجهی	Tetrahedral	sp^3	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
4	مسطح مربعی	Square planar	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	هشت وجهی	Octahedral	d^2sp^3 or sp^3d^2	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

اکنون نظریه پیوند ظرفیت را در موارد زیر می توان به کار برد :

الف : کمپلکس های چهار وجهی

ب : کمپلکس های مسطح مربعی

پ : کمپلکس های هشت وجهی

ترکیبات کمپلکس

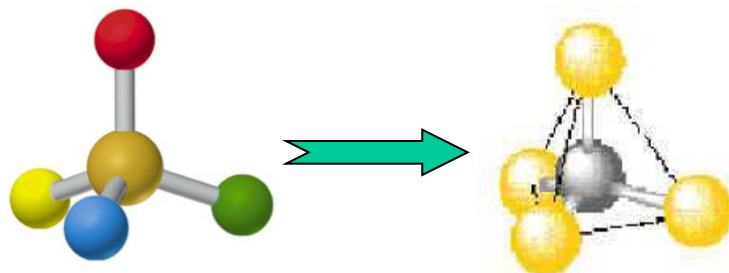
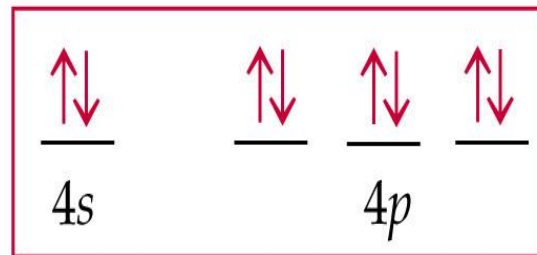
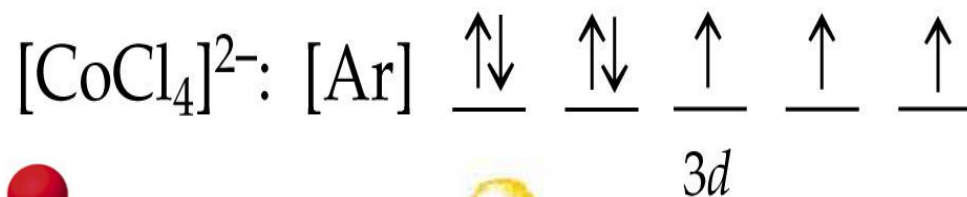
{springtime}

jamshimi.ir

دانشگاه پیام نور

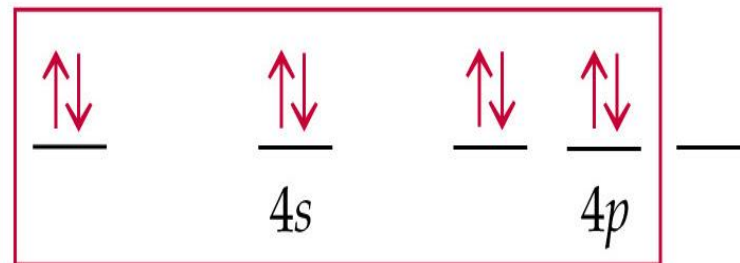
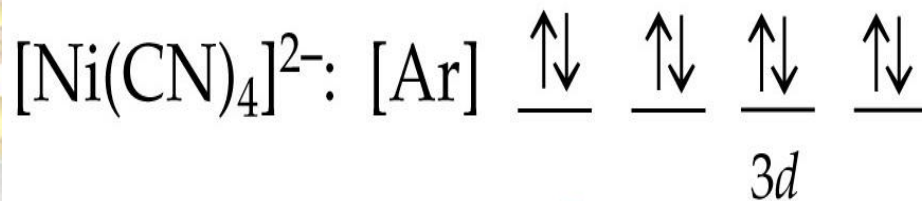
Hybridization

الف : کمپلکس های چهار وجهی

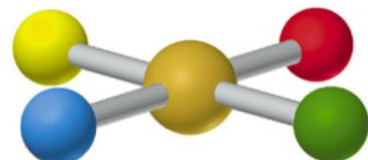


Four sp^3 bonds to the ligands

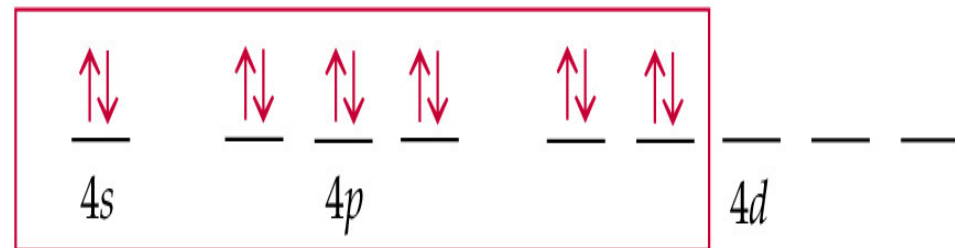
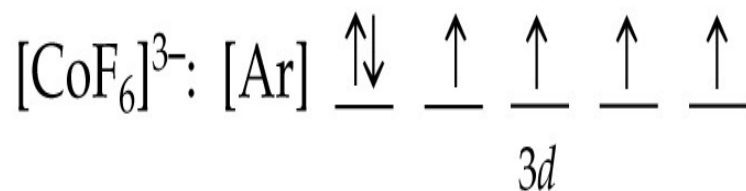
ب : کمپلکس های مسطح مربعی



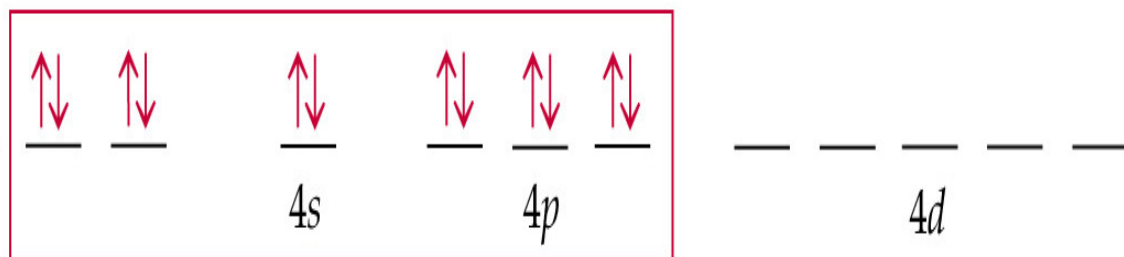
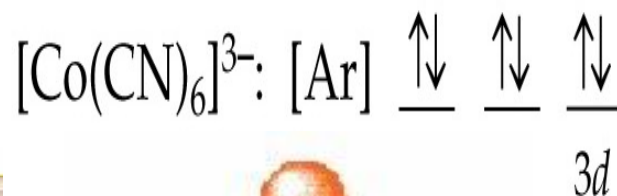
Four dsp^2 bonds to the ligands



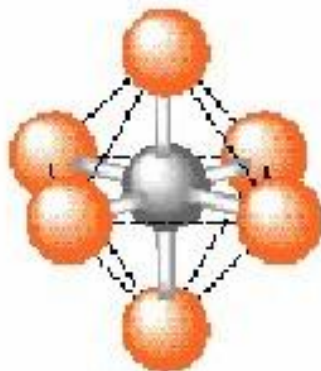
پ : کمپلکس های هشت وجهی



Six sp^3d^2 bonds to the ligands



Six d^2sp^3 bonds to the ligands



۱. در نظریه پیوند ظرفیتی، برای شکافتگی ترازهای انرژی d توضیحی وجود ندارد.
۲. این نظریه قادر به توضیح یا پیش‌بینی انرژی نسبی ساختارهای متفاوت برای یک کمپلکس نیست.
۳. در تفسیر طیف‌های کمپلکس‌ها مفید نیست.
۴. در توضیح سرعت واکنش‌ها و مکانیسم واکنش‌های کمپلکس‌ها ناموفق می‌ماند.

نقایص نظریه
پیوند ظرفیتی:

۶-۱۲ نظریه میدان بلور ((CFT)

در این نظریه فرض می‌شود که در یون فلزی در میدان الکترو استاتیکی قرار گرفته است که مولکول‌ها یا یون‌های محیط آن را ایجاد کرده‌اند.

این میدان الکتریکی، انرژی الکترون‌های d را در یون‌های فلزهای واسطه تغییر می‌دهد.

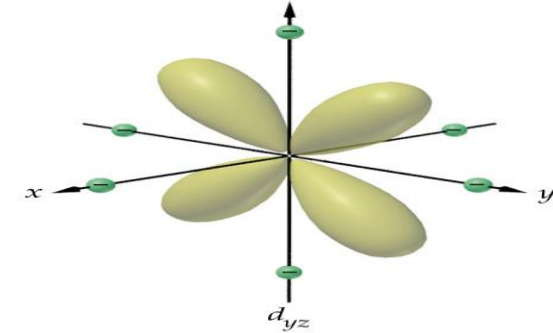
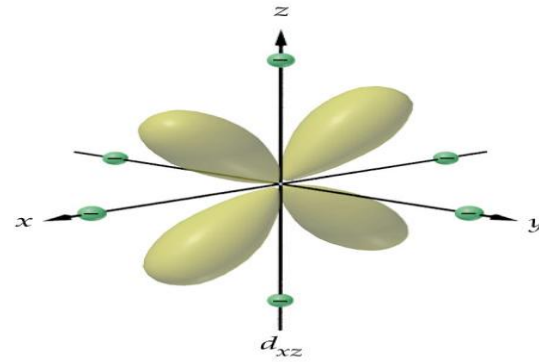
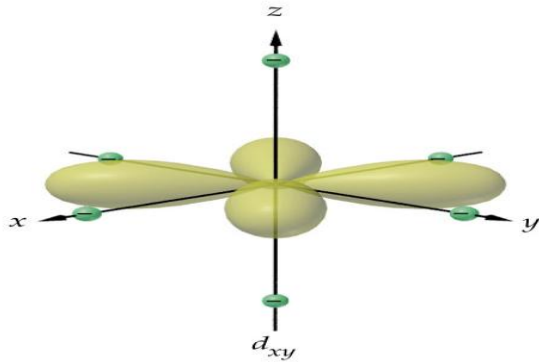
در این نظریه پیوند‌های تشکیل شده در کمپلکس، کاملاً الکتروستاتیک در نظر گرفته می‌شوند.

ترکیبات کمپلکس

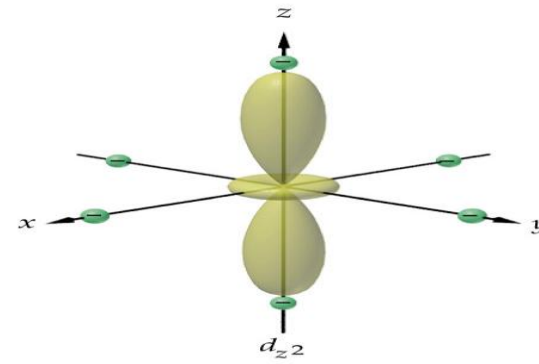
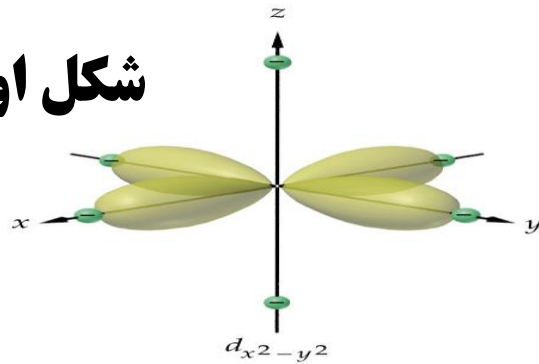
{springtime}

jamshimi.ir

دانشگاه پیام نور



شکل اوربیتال های d



سه اوربیتال d_{yz} ، d_{xz} ، d_{xy} مشابه هم بوده.

دو اوربیتال دیگر، یعنی $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} با این سه اوربیتال و با یکدیگر تفاوت دارند.

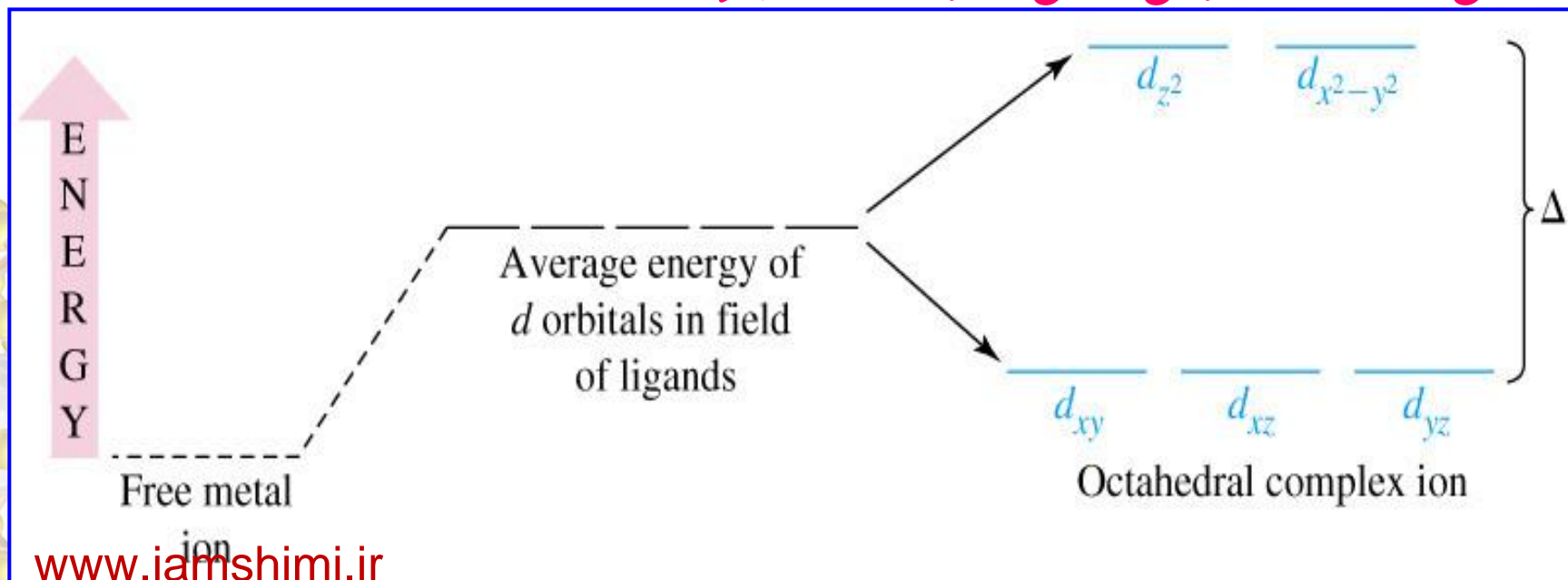
گروه سه گانه یعنی d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} را اوربیتال های d_{ϵ} یا t_{2g} و گروه دو گانه یعنی d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ را به عنوان اوربیتال های d_{γ} یا e_g می شناسیم.

شکافتگی اوربیتال های d :

پنج اوربیتال d در یک یون فلز گازی منفرد ، هم انرژی هستند .

انرژی اوربیتالهای e_g افزایش می یابد و به منظور حفظ توازن ، t_{2g} کاهش می یابد .

شکافتگی پنج اوربیتال d در اثر نزدیک شدن لیگند ها را شکافتگی میدان بلور می نامند که ویژگی اصلی نظریه میدان بلور است .

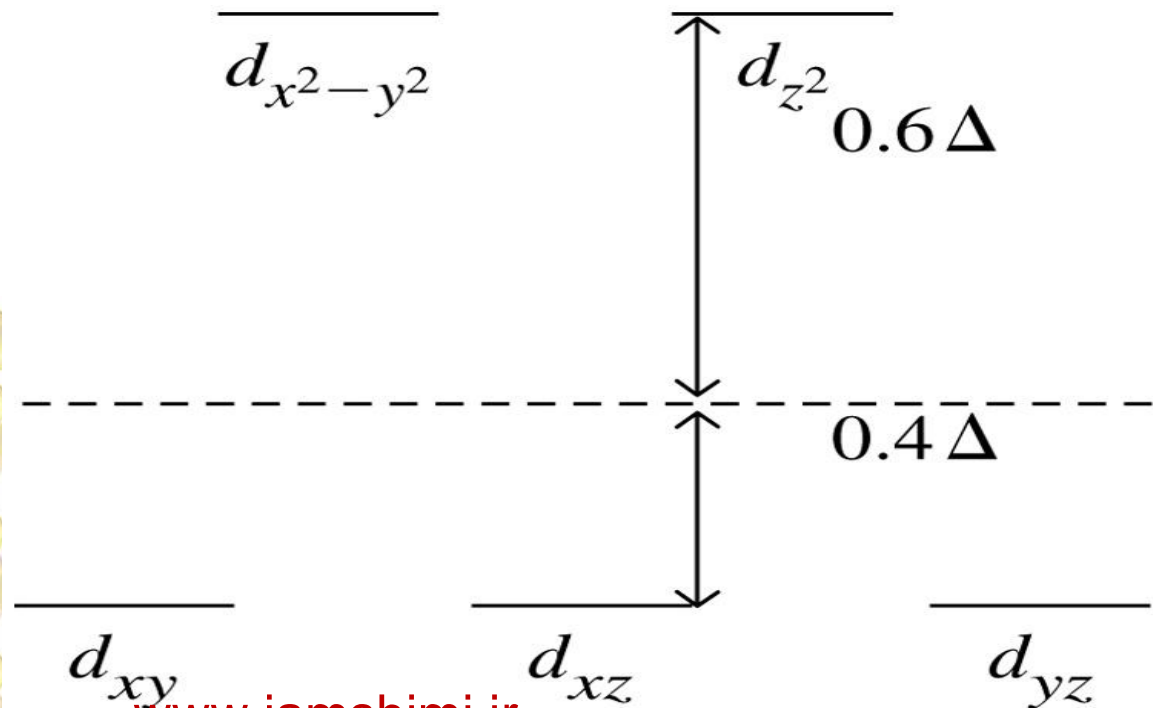




انرژی پایداری میدان بلور (CFSE)

حضور یک الکترون در تراز t_{2g} باعث پایدار شدن کمپلکس تا به اندازه $0.4\Delta_o$ می شود .

وجود یک الکترون در تراز e_g باعث کاهش پایداری کمپلکس تا به اندازه $0.6\Delta_o$ می شود .



اختلاف انرژی میان ترازهای

e_g و t_{2g} را با Δ_o یا

$10D_q$ نشان می دهند که

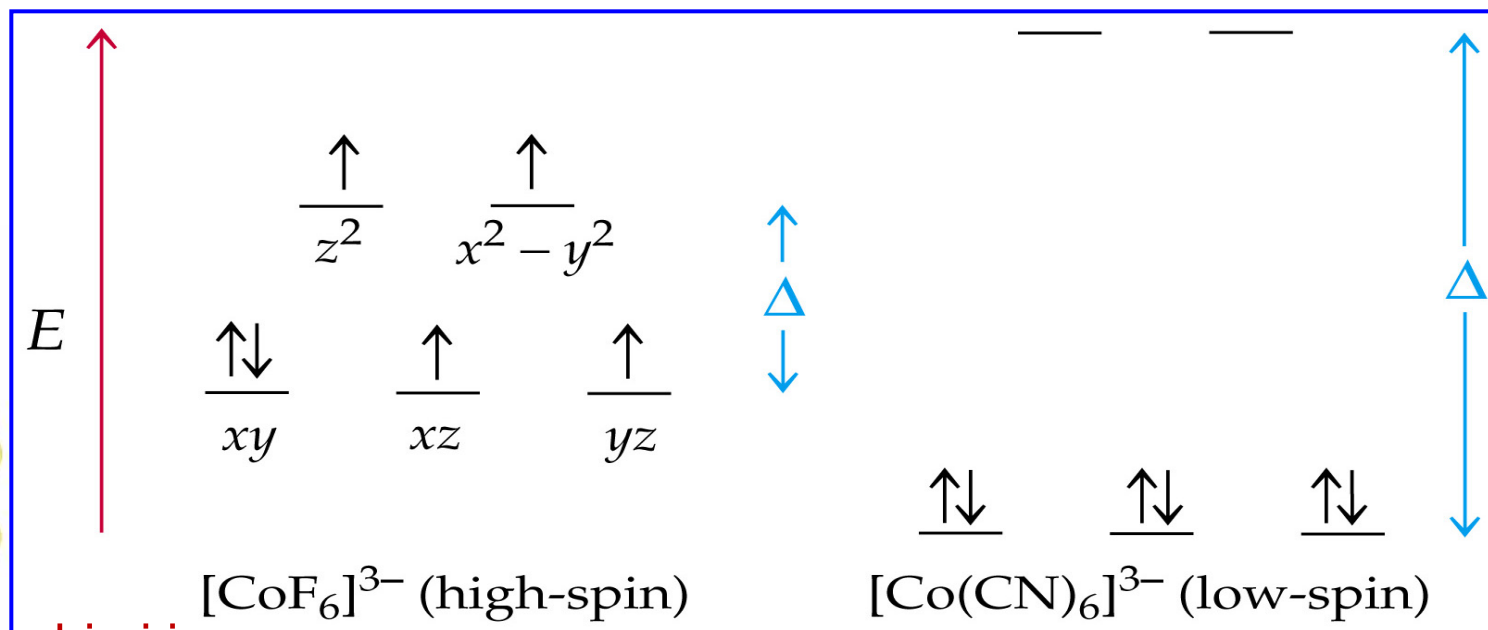
انرژی شکافتگی میدان بلور

نامیده می شود .

اشغال اوربیتال های d در اوربیتال های کم اسپین و پر اسپین :

حالت های پر اسپین بیشترین تعداد الکترون های جفت نشده ممکن را دارد در حالی که حالت کم اسپین دارای کمترین می باشد .

تفاوت انرژی میان یک حالت پر اسپین و انرژی همان آرایش الکترونی در حالت کم اسپین را انرژی جفت شدن می نامیم .



مهرودیت های نظریه میدان بلور (نظریه خان فلک) : **J. H. Van Vleck**



۱ - نادیده گرفتن ویژگی کووالانسی پیوند است .

۲ - مدل بار نقطه ای که در این نظریه به کار می گیرد
کاملاً موقعیت واقعی یک یون فلزی در میدان اطراف
لیگند نشان نمی دهد .

۳ - این نظریه قادر نیست که به طور رضایت بخش
قدرت لیگند ها را توجیه کند .

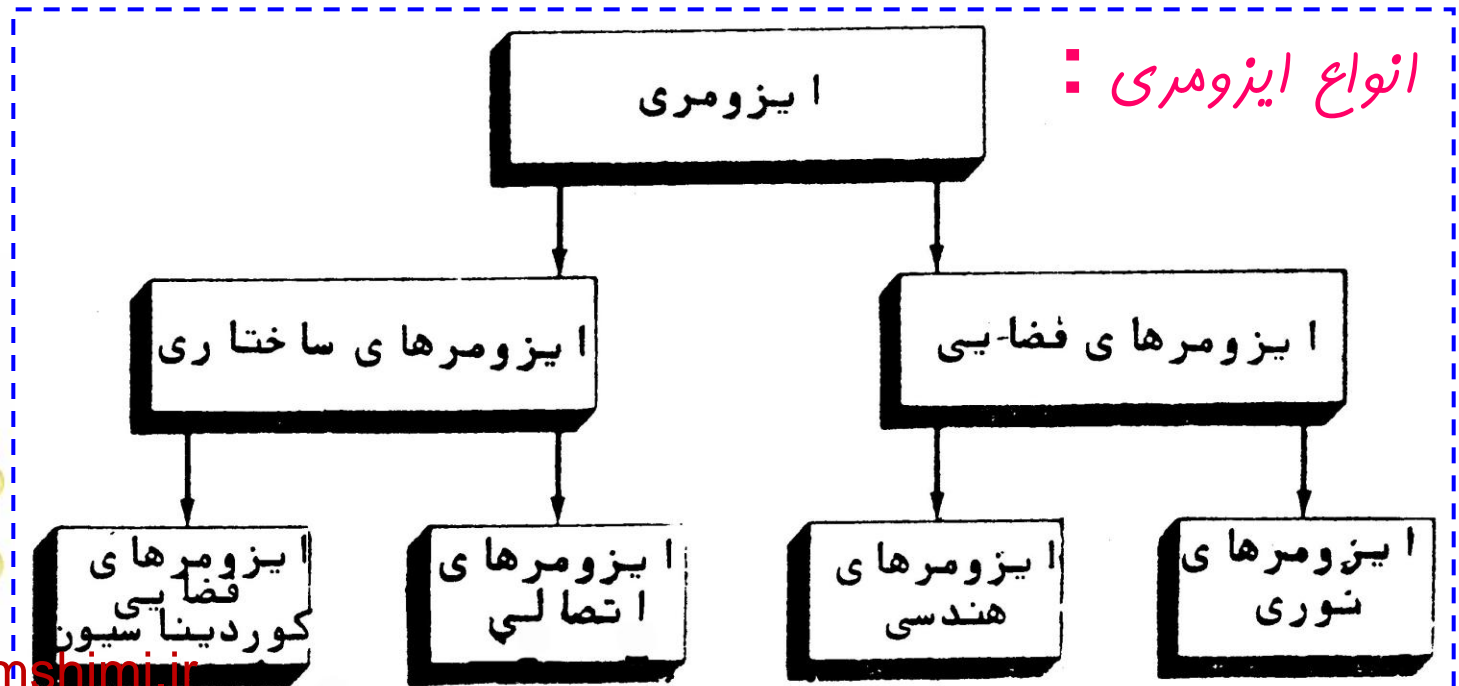
۱۳-۶ نظریه اوربیتال ملکولی ((MOT

در نظریه اوربیتال مولکولی ویژگی کووالانسی پیوند فلز با لیگند به
حساب آورده می شود .

۱۴-۶ ایزومری

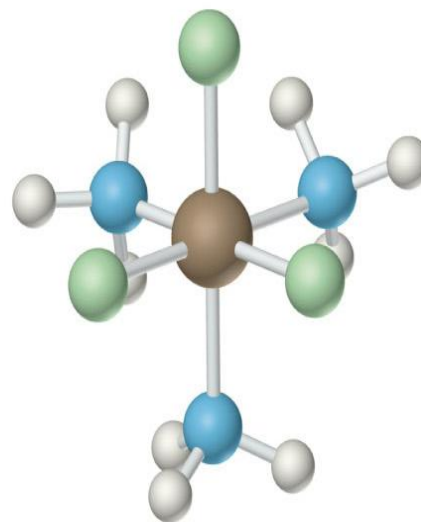
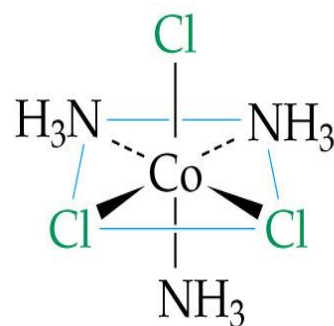
ترکیباتی که فرمول مولکولی یکسان ولی نحوه آرایش مولکول آنها با یکدیگر تفاوت دارد ایزومر نامیده می شود .

این خاصیت باعث تغییر در خاصیت شیمیایی و فیزیکی مانند رنگ ، انحلال پذیری و دمای ذوب و جوش آنها می شود .

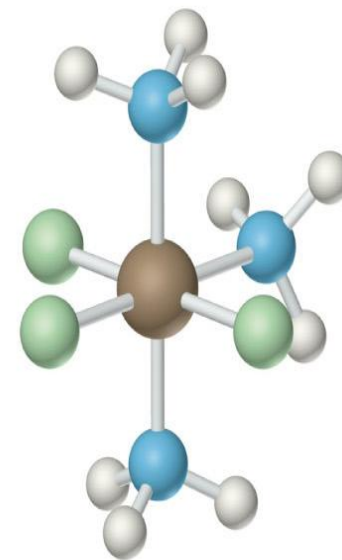
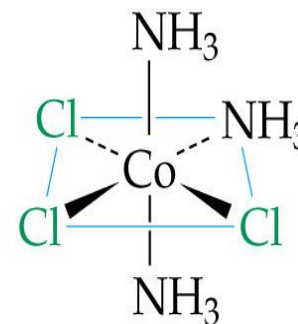


۱ - ایزومری ساختاری :

ایزومر های ساختاری از نظر آرایش پیوند اتم ها تفاوت دارند .



(a)



(b)

۱ - ایزومری هندسی

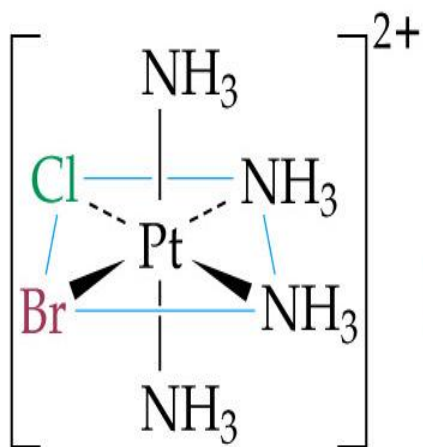
۲ - ایزومری نوری

۲ - ایزومری فضایی :

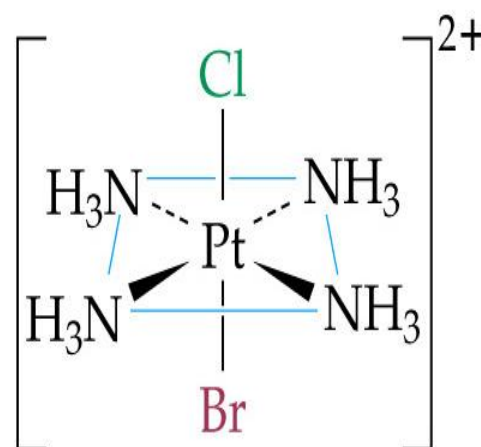
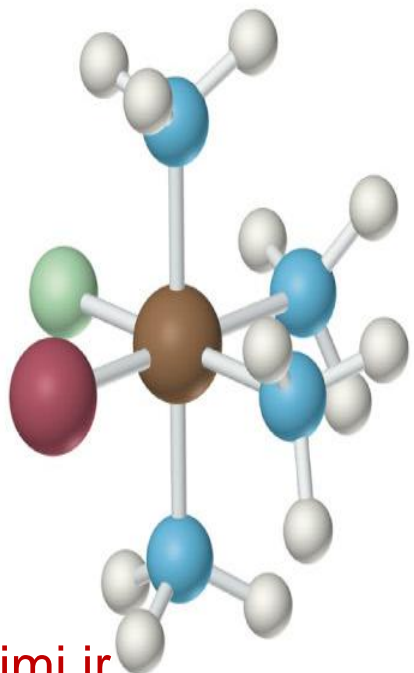
الف) ایزومری هندسی (Cis-Trans) :

هر گاه دو اتم از یک ملکول در آرایش فضایی ، در مجاورت یکدیگر قرار بگیرند ، ایزومر را ، سیس نامند .

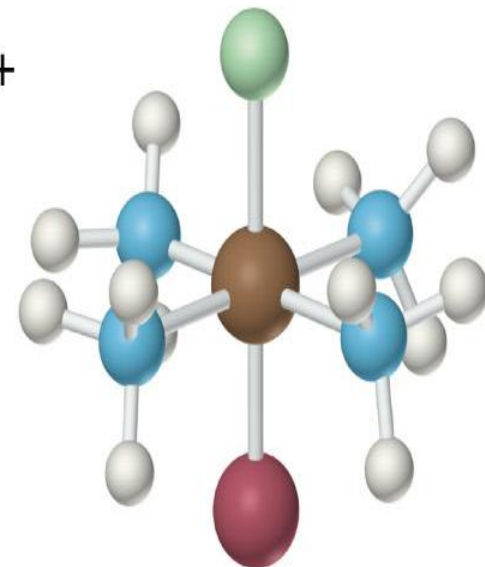
هر گاه دو اتم از یک ملکول در آرایش فضایی ، در مقابل یکدیگر قرار بگیرند ، ایزومر را ، ترانس نامند .



cis



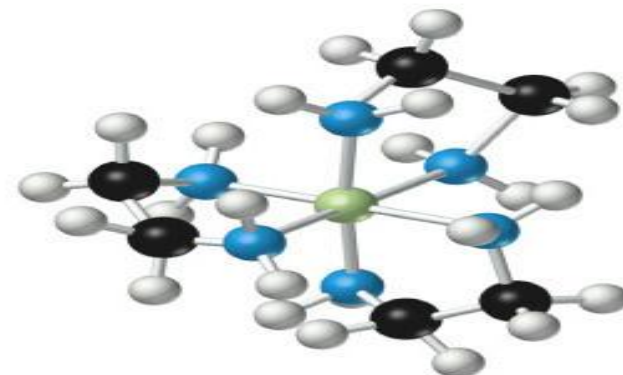
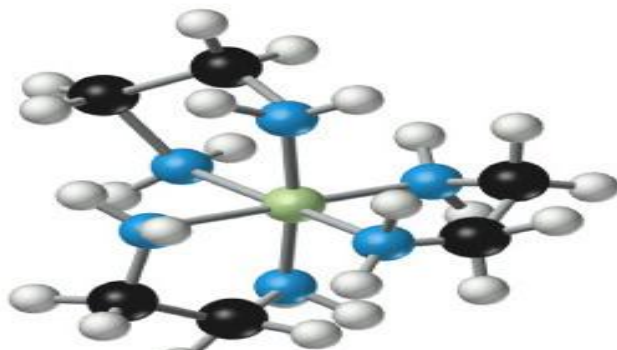
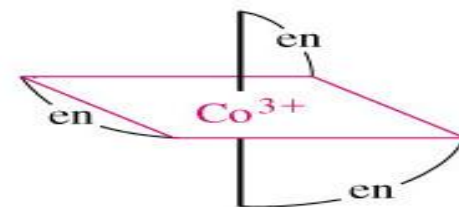
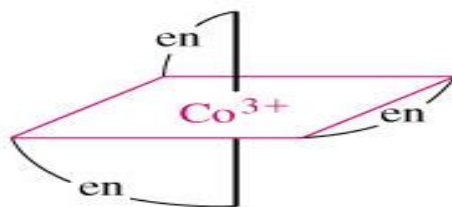
trans



ب (ایزومر های نوری :

ایزومر های نوری نسبت به یکدیگر ، تصاویر آینه ای غیر قابل انطباق هستند .
آنها همان شباهتی را به یکدیگر دارند که دست چپ با دست راست دارد .

Mirror



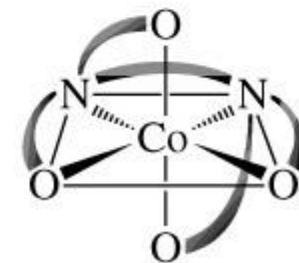
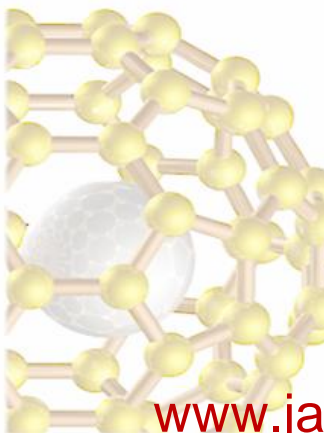
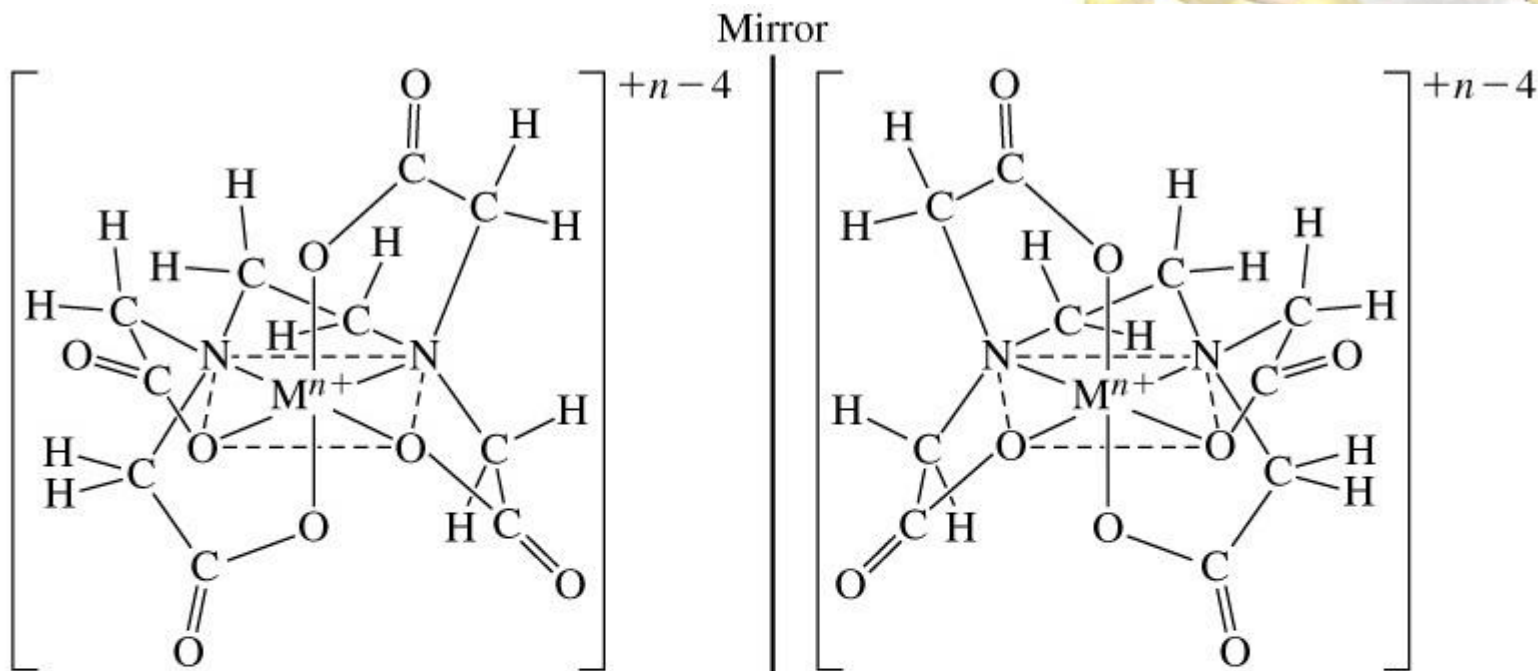
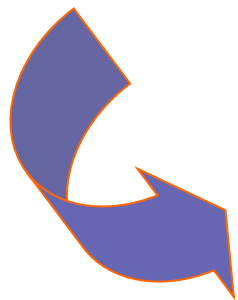
ترکیبات کمپلکس

{springtime}

jamshimi.ir

دانشگاه پیام نور

ایزومرهای
نوری را در
شکل می بینید .



ترکیبات کمپلکس

{springtime}

jamshimi.ir

دانشگاه پیام نور

Isomerism

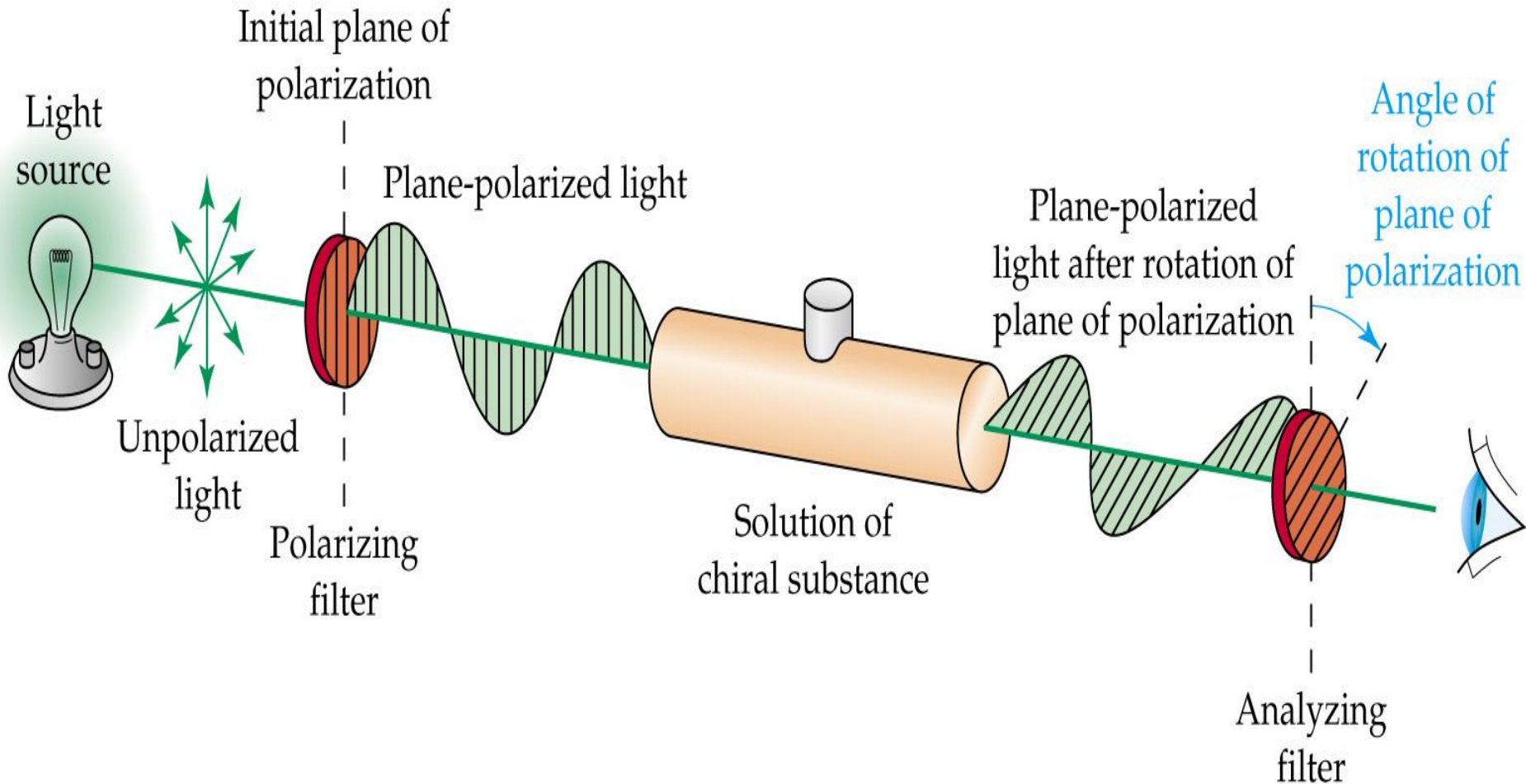
۵-۱-۶ نور قطبیده و مرکز کایرال

طریقه ایجاد نور قطبیده به صورت زیر می باشد :

هنگامی که منبع نور از خود نور را منتشر می کند ، امواج نور در تمامی جهات انتشار می یابند که به آن نور نا قطبیده می گویند .

در صورتی که این امواج از یک صافی قطبنده (صفحه ای با شیار های نازک) عبور کنند ، نور قطبیده پدید می آید .

نکته : تمامی امواج نور قطبیده در یک جهت می باشند .



ترکیبات کمپلکس

{springtime}

jamshimi.ir



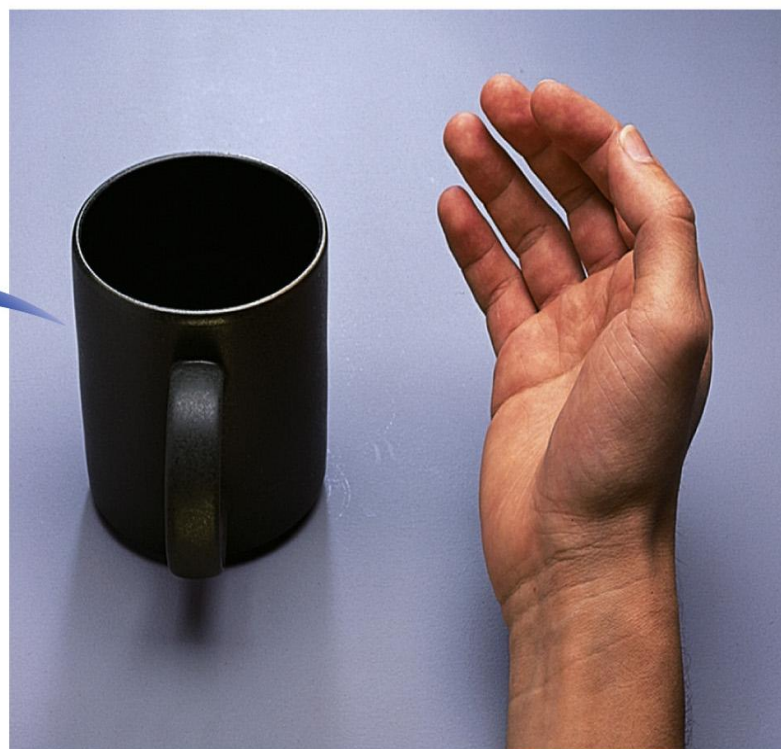
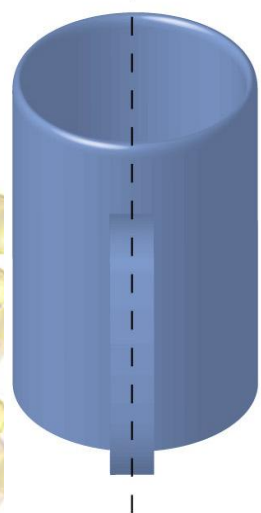
Optical Activity

مولکول های کایرال :

یک ترکیب در صورتی فعالیت نوری دارد که بر تصویر آینه ای خود قابل انطباق نباشد . به چنین ترکیباتی کایرال می گویند .

یک مولکول کایرال و تصویر آینه ای آن را نمی توان کاملاً بر هم منطبق کرد .

Symmetry
plane



اگر ترکیبی صفحه تقارن داشته باشد نمی تواند کایرال باشد .

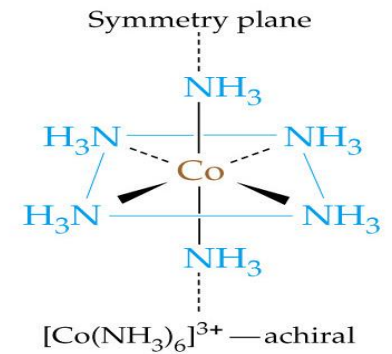
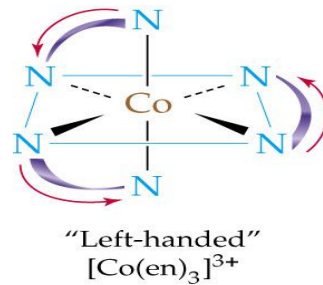
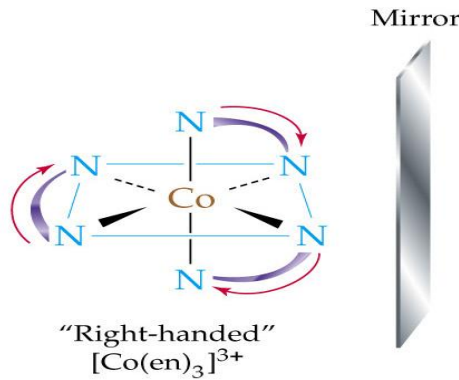
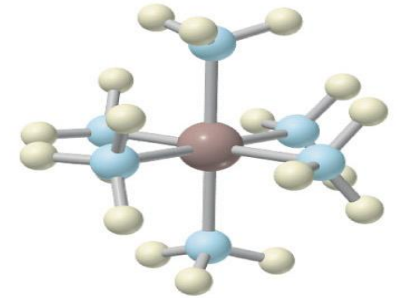
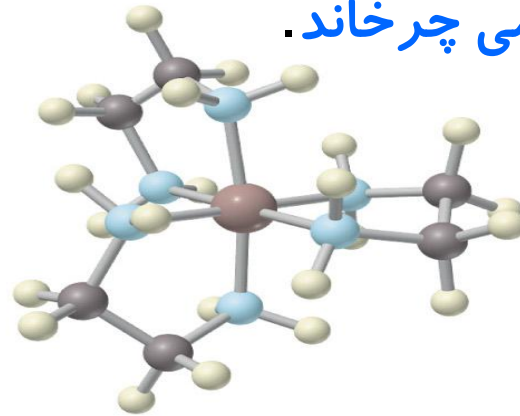
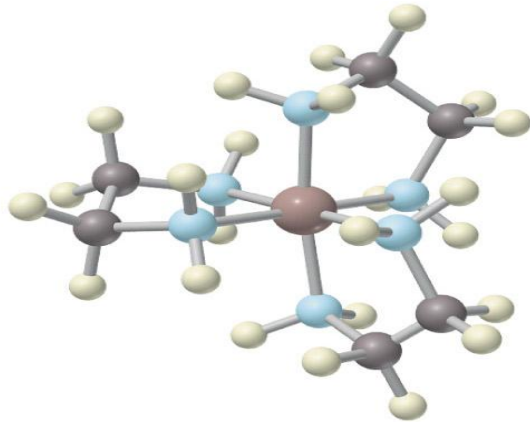
ترکیبات کمپلکس

{springtime}

jamshimi.ir

دانشگاه پیام نور

مولکول کایرال نور قطبیده را می چرخاند.



ایزومری که صفحه قطبش را به راست می چرخاند "راست بر" خوانده می شود.

ایزومری که صفحه قطبش را به چپ می چرخاند "چپ بر" خوانده می شود.

ترکیبات کمپلکس

{springtime}

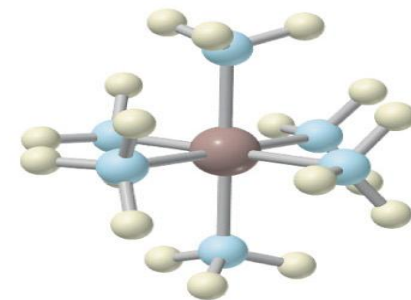
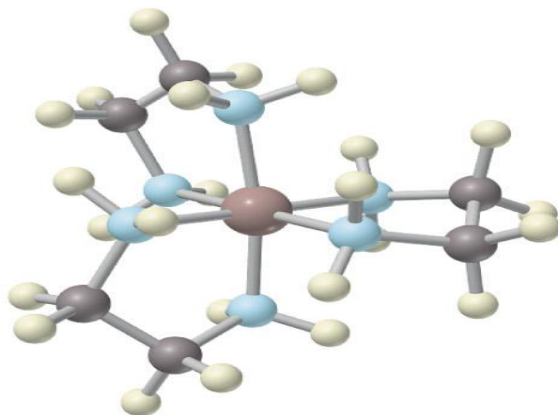
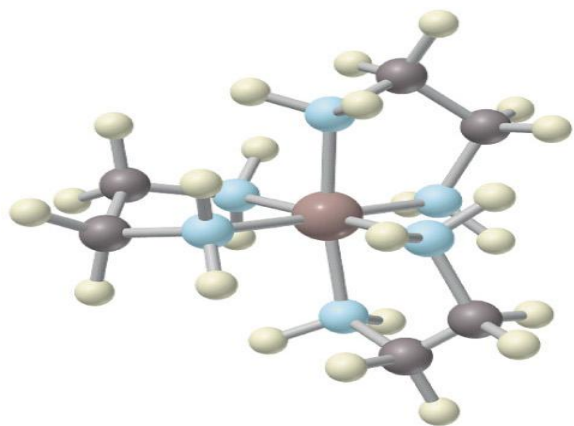
jamshimi.ir



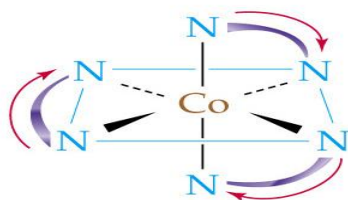
Chirality

مخلوط، راسمیک :

هنگامی که تعداد ایزومر های نوری "چپ بر" و "راست بر" در یک ماده برابر باشد ، ماده حاصل ، راسمیک نامیده می شود .
 یک مخلوط راسمیک نور قطبیده را نمی چرخاند . زیرا اثرات چرخشی دو ایزومر یکدیگر را خنثی می نمایند .

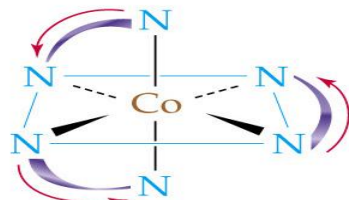


Mirror



"Right-handed"

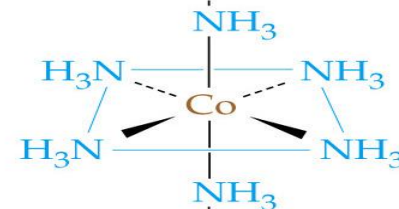
www.jamshimi.ir



"Left-handed"

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Symmetry plane



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ — achiral

باتشکر از همه عزیزانی که
ما را در این راه یاری
کردند .

پایان

