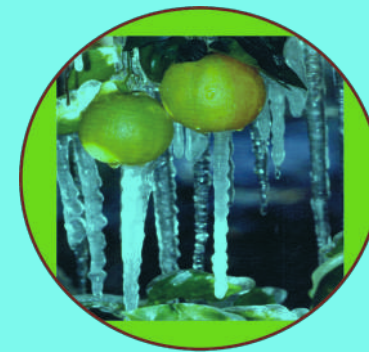
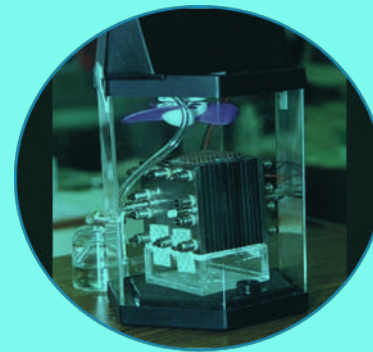
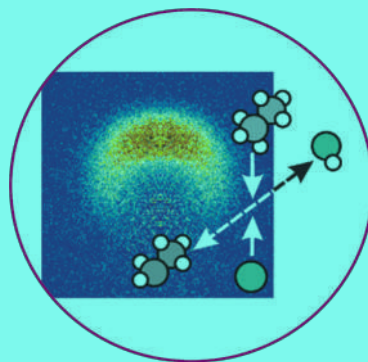
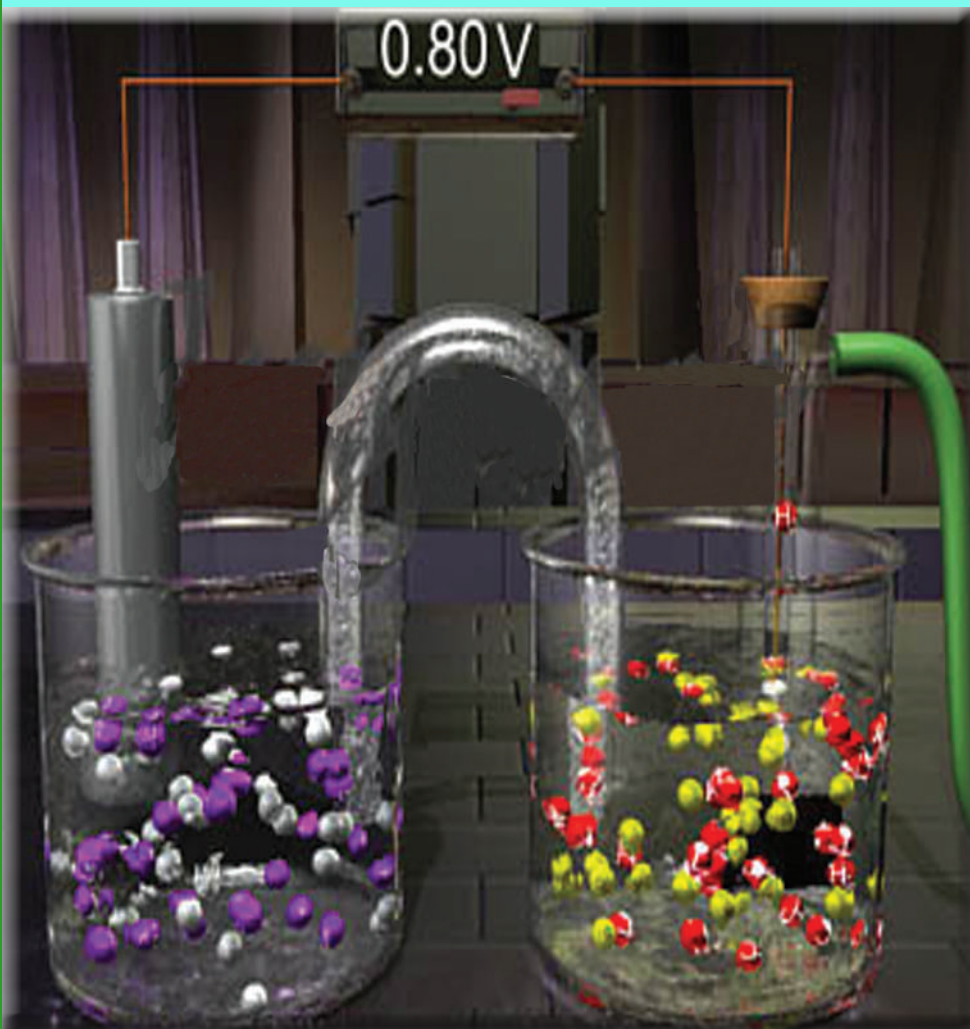
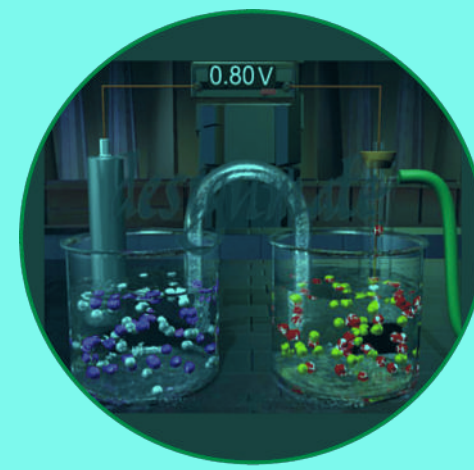
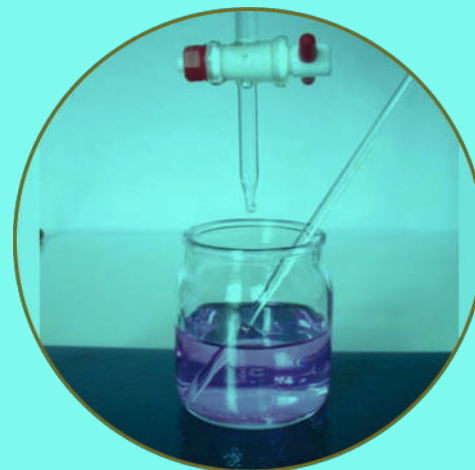


کیمیا

صنف ۱۱



کیمیا صنف ۱۱





سرود ملی

دا عزت د هرا فغان دی
هر بچی یې قهرمان دی
د بلوڅو د ازبکو
د ترکمنو د تاجکو
پامیریان، نورستانیان
هم ایماق، هم پشه بان
لکه لمر پر شنه آسمان
لکه زره وي جاویدان
وایو الله اکبر وایو الله اکبر

دا وطن افغانستان دی
کور د سولې کور د تورې
دا وطن د ټولو کور دی
د پښتون او هزاره وو
ورسره عرب، گوجر دي
براهوي دي، قزلباش دي
دا هېواد به تل ځلېږي
په سینه کې د آسیا به
نوم د حق مودی رهبر

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



کیمیا

صنف یازدهم

سال چاپ: ۱۳۹۸ هـ. ش.

مشخصات کتاب

مضمون: کیمیا

مؤلفان: گروه مؤلفان کتاب‌های درسی دیپارتمنت کیمیا نصاب تعلیمی

ویراستاران: اعضای دیپارتمنت ویراستاری و ایدیت زبان دری

صنف: یازدهم

زبان متن: دری

انکشاف دهنده: ریاست عمومی انکشاف نصاب تعلیمی و تالیف کتب درسی

ناشر: ریاست ارتباط و آگاهی عامه وزارت معارف

سال چاپ: ۱۳۹۸ هجری شمسی

مکان چاپ: کابل

چاپ‌خانه:

ایمیل آدرس: curriculum@moe.gov.af

حق طبع، توزیع و فروش کتاب‌های درسی برای وزارت معارف جمهوری اسلامی افغانستان محفوظ است. خرید و فروش آن در بازار ممنوع بوده و با متخلفان برخورد قانونی صورت می‌گیرد.



پیام وزیر معارف

اقراً باسم ربك

سپاس و حمد بیکران آفریدگار یکتایی را که بر ما هستی بخشید و ما را از نعمت بزرگ خواندن و نوشتن برخوردار ساخت، و درود بی پایان بر رسول خاتم - حضرت محمد مصطفی ﷺ که نخستین پیام الهی بر ایشان «خواندن» است.

چنانچه بر همه گان هویدا است، سال ۱۳۹۷ خورشیدی، به نام سال معارف مسمی گردید. بدین ملحوظ نظام تعلیم و تربیت در کشور عزیز ما شاهد تحولات و تغییرات بنیادینی در عرصه های مختلف خواهد بود؛ معلم، متعلم، کتاب، مکتب، اداره و شوراها و والدین، از عناصر شش گانه و اساسی نظام معارف افغانستان به شمار می روند که در توسعه و انکشاف آموزش و پرورش کشور نقش مهمی را ایفا می نمایند. در چنین برهه سرنوشت ساز، رهبری و خانواده بزرگ معارف افغانستان، متعهد به ایجاد تحول بنیادی در روند رشد و توسعه نظام معاصر تعلیم و تربیت کشور می باشد.

از همین رو، اصلاح و انکشاف نصاب تعلیمی از اولویت های مهم وزارت معارف پنداشته می شود. در همین راستا، توجه به کیفیت، محتوا و فرایند توزیع کتاب های درسی در مکاتب، مدارس و سایر نهادهای تعلیمی دولتی و خصوصی در صدر برنامه های وزارت معارف قرار دارد. ما باور داریم، بدون داشتن کتاب درسی با کیفیت، به اهداف پایدار تعلیمی در کشور دست نخواهیم یافت.

برای دستیابی به اهداف ذکر شده و نیل به یک نظام آموزشی کارآمد، از آموزگاران و مدرسان دلسوز و مدیران فرهیخته به عنوان تربیت کننده گان نسل آینده، در سراسر کشور احترامانه تقاضا می گردد تا در روند آموزش این کتاب درسی و انتقال محتوای آن به فرزندان عزیز ما، از هر نوع تلاشی دریغ نورزیده و در تربیت و پرورش نسل فعال و آگاه با ارزش های دینی، ملی و تفکر انتقادی بکوشند. هر روز علاوه بر تجدید تعهد و حس مسؤولیت پذیری، با این نیت تدریس را آغاز کنند، که در آینده نزدیک شاگردان عزیز، شهروندان مؤثر، متمدن و معماران افغانستان توسعه یافته و شکوفا خواهند شد.

همچنین از دانش آموزان خوب و دوست داشتنی به مثابه ارزشمندترین سرمایه های فردای کشور می خواهیم تا از فرصت ها غافل نبوده و در کمال ادب، احترام و البته کنجکاوی علمی از درس معلمان گرامی استفاده بهتر کنند و خوشه چین دانش و علم استادان گرامی خود باشند.

در پایان، از تمام کارشناسان آموزشی، دانشمندان تعلیم و تربیت و همکاران فنی بخش نصاب تعلیمی کشور که در تهیه و تدوین این کتاب درسی مجدانه شبانه روز تلاش نمودند، ابراز قدردانی کرده و از بارگاه الهی برای آن ها در این راه مقدس و انسان ساز موفقیت استدعا دارم. با آرزوی دستیابی به یک نظام معارف معیاری و توسعه یافته، و نیل به یک افغانستان آباد و مترقی دارای شهروندان آزاد، آگاه و مرفه.

دکتور محمد میرویس بلخی

وزیر معارف



صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۲	فصل اول: غلظت محلول ها
۳	۱- ۱: تعریف مخلوط
۵	۱- ۲: اجزای محلول
۵	۱- ۳: تشکیل محلول ها
۶	۱- ۴: انواع محلول ها
۷	۱- ۵: محلول های مشبوع و غیر مشبوع
۸	۱- ۶: محلول مافوق مشبوع
۹	۱- ۷: عمل متقابل ماده منحل و محلل
۹	۱- ۸: محلول های آیونی
۱۱	۱- ۹: غلظت محلول ها (Concentration)
۱۷	خلاصه فصل اول
۱۷	تمرین فصل اول
۱۹	فصل دوم: خواص محلول ها
۲۰	۲- ۱: خواص کالگاتیف
۳۱	۲- ۲: محلول های الکترولیت و غیر الکترولیت
۳۲	۲- ۲: محلول های الکترولیت ضعیف و قوی
۳۶	خلاصه فصل دوم
۳۷	تمرین فصل دوم
۳۹	فصل سوم: سرعت تعاملات کیمیای
۴۰	۳- ۱: سرعت تعاملات کیمیای
۴۲	۳- ۲: اندازه گیری سرعت تعاملات
۴۳	۳- ۳: معادله سرعت تعاملات
۴۴	۳- ۴: درجه تعامل
۴۵	۳- ۵: عوامل مؤثر در سرعت تعاملات کیمیای
۴۸	۳- ۶: تأثیر حرارت بالای تعاملات کیمیای
۴۹	۳- ۷: معادله ارهینوس
۵۲	۳- ۸: نظریه (Collision) یا تصادم ذرات در مواد تعامل کننده
۵۵	۳- ۹: کتلست ها
۵۶	۳- ۹- ۱: انواع کتلست ها
۵۸	خلاصه فصل سوم
۵۹	تمرین فصل سوم
۶۱	فصل چهارم: تعادل کیمیای Chemical Equilibrium
۶۲	۴- ۱: تعاملات رجعی و حالت تعادل

۶۵	۲-۴: قانون عمل کتله و تعادل
۶۷	۳-۴: عوامل موثر در تعادل (اصل لی شاتلیه Lechtelier's Principle)
۷۳	۴-۴: تعادل آیونی (Ionic Equilibria)
۷۸	۴-۵: تأثیر آيون مشترك (The Common Ion Effect)
۷۹	۴-۶: محاسبات در تعادل کیمیاوی
۸۰	۴-۷: اهمیت رعایت تعادل کیمیاوی در تولید صنعتی امونیا
۸۳	خلاصه فصل چهارم
۸۴	تمرین فصل چهارم
۸۶	فصل پنجم: محلول‌های آبی تیزاب‌ها و القلی‌ها
۸۷	۵-۱: تعریف تیزاب‌ها و القلی‌ها
۹۳	۵-۲: خواص تیزابی و القلی آب
۹۵	۵-۳: pH - معیار تیزابیت
۹۷	۵-۴: قوت تیزاب‌ها و القلی‌ها
۱۰۱	۵-۵: تفکیک تیزاب‌های ضعیف
۱۰۸	۵-۶: ثابت‌های تفکیک و آیونیزیشن القلی‌ها
۱۱۰	خلاصه فصل پنجم
۱۱۱	تمرین فصل پنجم
۱۱۴	فصل ششم: تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها
۱۱۵	۶-۱: تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها و تشکیل نمک‌ها
۱۱۷	۶-۲: تعامل خنثی سازی تیزاب‌ها و القلی‌ها و تشکیل نمک‌ها
۱۲۱	۶-۳: تیتريشن یا عيار سازی (Titration)
۱۲۵	خلاصه فصل ششم
۱۲۶	تمرین فصل ششم
۱۲۸	فصل هفتم: تولید برق از تعاملات کیمیاوی
۱۲۹	۷-۱: هادی‌ها و غیر هادی‌ها
۱۳۰	۷-۲: تعاملات کیمیاوی که باعث تولید برق می‌شوند
۱۳۱	۷-۳: پیل برقی کیمیاوی
۱۳۳	۷-۴: قوه محرکه پیل (Electro motive Force)
۱۳۴	۷-۵: پتانسیل الکتروود ستاندارد
۱۳۹	۷-۶: پیل‌های تر و خشک (بتری‌های تجارتي)
۱۴۱	۷-۷: تأثیرات غلظت بالای ولتاژ پیل
۱۴۲	خلاصه فصل هفتم
۱۴۳	تمرین فصل هفتم
۱۴۶	فصل هشتم: تجزیه برقی (Electrolysis)



۱۴۷	۱-۸: پیل های الکترولیتیکی
۱۴۸	۲-۸: الکترولیز مذابۀ نمک طعام
۱۴۹	۳-۸: تعاملات الکترولیز در محیط های آبی
۱۵۱	۴-۸: الکترولیز نمک طعام
۱۵۲	۵-۸: الکترولیز محلول سلفوریک اسید
۱۵۶	۶-۸: ملامع کاری و محافظت کتودهای فلزی زیرزمینی
۱۵۷	۷-۸: قانون مقداری الکترولیز یا قانون فارادی
۱۵۷	۸-۸: تخلیص، استخراج و تولید فلزات
۱۵۹	خلاصه فصل هشتم
۱۶۰	تمرین فصل هشتم
۱۶۲	فصل نهم: فلزات
۱۶۳	۱-۹: طریقه بدست آوردن فلزات
۱۶۶	۲-۹: فلزات گروپ اول اصلی
۱۷۱	۳-۹: عناصر گروپ II اصلی (عناصر القلی زمینی)
۱۷۶	۴-۹: عناصر گروپ III اصلی
۱۸۱	۵-۹: فلزات انتقالی (Transitional metals)
۱۸۹	خلاصه فصل نهم
۱۸۹	تمرین فصل نهم
۱۹۱	فصل دهم: غیر فلزات
۱۹۲	۱-۱۰: خصوصیات خاص عناصر غیر فلزی
۱۹۲	۲-۱۰: عناصر گروپ VII اصلی
۲۰۱	۳-۱۰: عناصر گروپ VIA جدول دورهی
۲۱۱	۴-۱۰: عناصر گروپ VA جدول دورهی
۲۱۶	۵-۱۰: عناصر گروپ IVA
۲۲۰	خلاصه فصل دهم
۲۲۱	تمرین فصل دهم
۲۲۲	فصل یازدهم: عناصر شبه فلزات
۲۲۳	۱-۱۱: خواص و ساختمان عناصر شبه فلزات
۲۲۳	۲-۱۱: عنصر بورون
۲۲۴	۱-۲-۱۱: مرکبات بورون
۲۲۷	۲-۲-۱۱: عنصر سیلیکان
۲۳۲	خلاصه فصل یازدهم
۲۳۳	تمرین فصل یازدهم
۲۳۴	مآخذ



مبالغه نخواهد بود که اگر گفته شود: علم کیمیا در صنعت امروزی نقش اساسی را بازی نموده و از اهمیت خاصی برخوردار است. از همین رو در این کتاب صنف یازدهم بخش‌های مهم کیمیا را گنجانیدیم که هدف اساسی آن آماده ساختن شاگردان برای فراگیری بخش‌های مختلف کیمیا بوده و بیشتر شاگردان را در عرصهٔ فراگیری علوم طبی و صنعتی معاصر کمک می‌نماید. این کتاب مشتمل یازده فصل است که فصل اول آن در مورد محلول‌ها معلومات ارائه داشته، تعریف، انواع و اندازه‌گیری غلظت محلول‌ها را توضیح می‌دارد.

فصل دوم خواص محلول‌ها را توضیح نموده و راجع به خواص کولیکاتیف محلول، محلول‌های الکترولیت، غیر الکترولیت، الکترولیت قوی و ضعیف را توضیح می‌نماید. فصل سوم در مورد سرعت تعاملات کیمیای بحث نموده، تأثیر شرایط و غلظت مواد تعامل کننده را توضیح نموده و هم نقش کتلست‌ها را در سرعت تعاملات کیمیای بیان می‌دارد.


فصل چهارم در مورد تعامل کیمیای معلومات داده و راجع به عوامل موثر در تعادل و محاسبات در تعادل معلومات می‌دهد. فصل پنجم محلول‌های آبی تیزاب‌ها و القلی‌ها و تعریف آن‌ها را توضیح می‌کند و راجع به خواص، pH، قوت و ثابت‌های تفکیک آن‌ها معلومات می‌دهد. فصل ششم در مورد تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها معلومات ارائه داشته و عیار سازی را توضیح می‌دارد.

فصل هفتم تولید برق را در تعاملات کیمیای ارائه داشته و چگونه گی تعاملات ریدوکس را با انواع پیل‌های برقی ارائه می‌کند.

فصل هشتم الکترولیزهای الکترولیتیکی را معرفی و توضیح می‌دارد. فصل نهم فلزات، فصل دهم غیر فلزات و فصل یازدهم شبه فلزات را توضیح نموده و به ترتیب عناصر فلزی، غیر فلزی و شبه فلزی را ارایه می‌کنند.

در اخیر هر فصل خلاصه و سؤالات حل نشده تحریر گردیده تا با مطالعهٔ خلاصهٔ فصل‌ها شاگردان درس را مرور نموده و حل سؤالات آن در آموزش شاگردان مثمر واقع می‌گردد.

محلول‌ها

A photograph showing a person's hands pouring a yellow liquid from two glass beakers into a graduated cylinder. The background is a white laboratory wall.

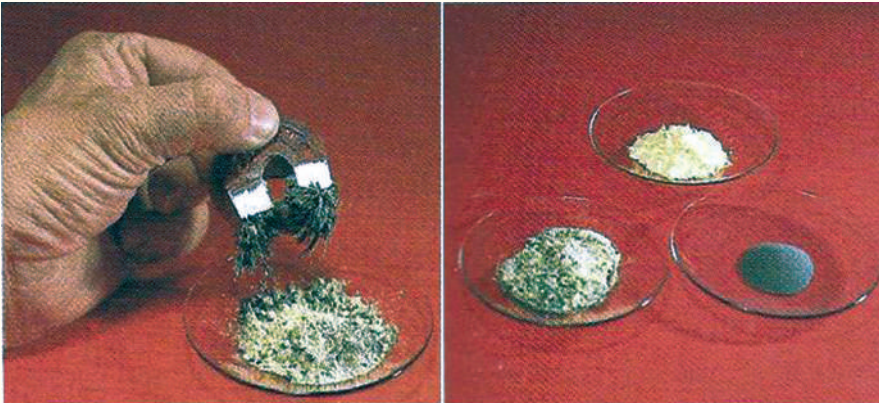
در محیط و ماحول ما انواع مختلف مواد موجود است که به حالت جامد، مایع و گاز بوده و به اشکال مختلف ملاحظه می‌گردند، بعضی از آن‌ها مواد خالص و عده دیگر مخلوط‌ها اند؛ به طور مثال: بوره یک ماده خالص است؛ مگر وقتی که بوره با ریگ یکجا شود، در آن صورت مخلوط را تشکیل می‌دهد، به همین شیوه، از یک جاساختن بوره و آب نیز یک مخلوط تشکیل می‌گردد؛ لیکن این دو مخلوط از همدیگر فرق دارند. در مخلوط ریگ و بوره اجزای مخلوط به طور مساویانه در تمام قسمت‌ها به ملاحظه نه رسیده، این نوع مخلوط‌ها به نام مخلوط‌های غیر متجانس یاد می‌گردند. از حل ساختن بوره در آب مخلوطی به وجود می‌آید که در آن مالیکول‌های بوره در بین مالیکول‌های آب قرار گرفته و یک مخلوطی را تشکیل داده است که اجزای آن در تمام قسمت‌ها یکسان و مساویانه تقسیم شده‌اند. این نوع مخلوط‌ها نوع مخلوط‌های متجانس بوده و محلول‌ها نامیده می‌شوند. مخلوط متجانس دو و یا زیاد تر از دو ماده محلول بوده که یک فاز را تشکیل می‌دهند. چطور فرق بین محلول‌های غلیظ و رقیق را کرده می‌توانیم؟ فرق بین محلول‌های مشبوع، غیر مشبوع و مابالا مشبوع چه است؟ چه طور غلظت محلول‌ها اندازه می‌شود؟ به همچو سؤال‌ها در این فصل جواب ارائه می‌گردد.

۱ - ۱: تعریف مخلوط

یکجا شدن دو یا چند نوع ماده به یک نسبت غیر معین و کیفی طوری که عمل متقابل مطلق کیمیاوی بین آنها به مشاهده نرسد، عبارت از مخلوط (Mixture) است؛ به طور مثال: مخلوط کشمش و نخود، ماش و برنج، الکل و آب، بوره و آب و غیره نوعی از مخلوطها اند. مخلوطها دو نوع اند که عبارت از مخلوطهای متجانس (Homogen) و مخلوطهای غیر متجانس (Hetrogen) می باشد.

مخلوطهای غیر متجانس (Hetrogen)

مخلوط غیر متجانس نوعی از مخلوطهای اند که نسبت اجزای آن در تمام قسمت‌های سیستم شان یکسان و مساویانه موجود نبوده، هر قسمت آنها دارای خواص فیزیکی و کیمیاوی مختلف می باشد.



شکل (1 - 1): مخلوط سلفر و براده آهن

مخلوط متجانس (Homogen)

نوعی از مخلوطهایی اند که اجزای تشکیل دهنده آنها در تمام قسمت‌های سیستم مخلوطی مساویانه و یکسان تقسیم گردیده و در یک فاز قرار داشته باشند؛ به طور مثال: مخلوط نمک و آب، الکل و آب و غیره. مخلوطهای متجانس را به نام محلولها (Solutions) یاد می کنند:

فاز (Phase)

عبارت از آن قسمت سیستم است که از قسمت‌های دیگر سیستم توسط یک سطح قابل دید مجزا گردیده و تمام قسمت‌های آن دارای عین خواص کیمیاوی و فیزیکی بوده باشد.

کامپننت (Component): اجزای تشکیل دهنده سیستم را به نام کامپننت یاد می نمایند.

محلول سیستم متجانس دو یا چند ماده بوده که نسبت اجزای تشکیل دهنده آن تا سرحد معین تغییر پذیر باشد. به صورت عموم محلولها از دو قسمت « ماده منحل Solutes و محلل Solvent » تشکیل گردیده اند:

$$\text{Solution} = \text{Solute} + \text{Solvent}$$

حل کننده + حل شونده = محلول

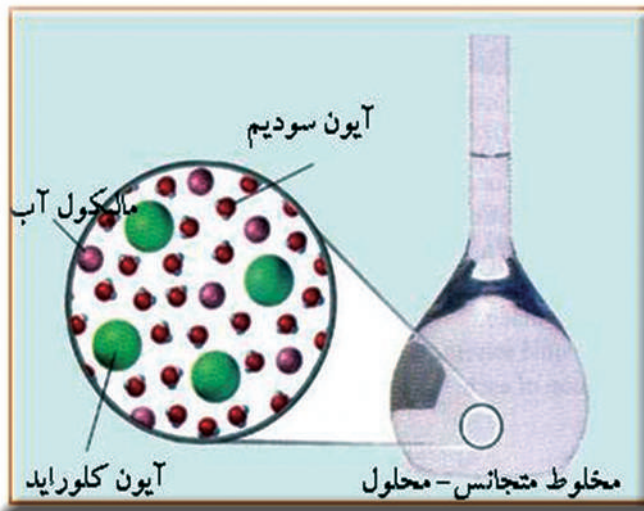
برای مشاهده فرق این دو نوع مخلوط متجانس و غیر متجانس فعالیت زیر را انجام می دهیم:



سامان و مواد: بیکر 150 میلی لیتره چهار عدد، گل رس، محلول نوشابه‌رنگه، روغن و میله شیشه‌یی.
طرز العمل:

- 1 - چهار مخلوط مختلف را در چهار بیکر جداگانه تهیه کنید. هر کدام باید در حدود 100mL آب و یکی از مواد زیر را دارا باشد:
 - الف - 1g NaCl
 - ب - 2.5g گل رس
 - ج - 10mL نوشابه‌رنگه
 - د - 10mL روغن
- 2 - هر مخلوط را با میله شیشه‌یی شور داده و مشخصات آن‌ها را مشاهده کنید.
- 3 - کدام یکی از مخلوط‌های بالا متجانس اند؟

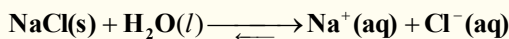
از فعالیت بالا واضح است که محلول NaCl در آب مخلوط متجانس را تشکیل می‌دهد؛ بنابراین محلول‌ها عبارت از مخلوط‌های متجانس اند.



شکل 1-2: محلول نمک طعام و انتشار آیون‌ها و مالیکول‌های آب در تمام قسمت‌های محلول

چطور از حل شدن NaCl در آب مخلوط متجانس تشکیل می‌شود؟ اگر کرس‌تل‌های سدیم کلوراید (NaCl) در یک گیل‌اس آب علاوه شود، نمک طعام حل خواهد گردید، در این صورت NaCl در آب حل شده محلول حاصل می‌گردد. انحلالیت بدین معنا است که NaCl قابلیت حل شدن را دارد. وقتی که NaCl در آب حل گردد، چه حاصل خواهد شد؟

کرس‌تل‌های NaCl به تدریج غایب شده و آیون‌های Na^+ و Cl^- از سطح کرس‌تل‌ها تجرید و با مالیکول‌های آب متحد شده و اطراف آن‌ها را مالیکول‌های آب احاطه می‌نماید:



در این صورت تمام آیون‌های سدیم و کلوراید به صورت مساویانه در بین مالیکول‌های آب قرار می‌گیرد (شکل 1-2) که ذایقه محلول حاصله در تمام قسمت آن یکسان است. تمام کرس‌تل‌های NaCl از بین می‌روند، همچو مخلوط‌های متجانس دو و زیاده از دو ماده را که در یک فاز واقع

باشند، به نام محلول یاد می‌کنند. در یک محلول، اتم‌ها، مالیکول‌ها و آیون‌ها کاملاً از یک دیگر تجرید می‌گردند.

۱- ۲: اجزای محلول

محلول‌ها برخلاف مرکبات خالص کیمیاوی می‌توانند به غلظت‌های مختلف ساخته شوند؛ پس باید مقادیر نسبی مواد در محلول تعیین گردد. در یک محلول ساده آب و بوره، ذرات یک ماده در ذرات ماده دیگر به صورت متجانس مخلوط می‌گردند. محیط حل کننده در یک محلول به نام محلل و ماده حل شونده در محلول به نام ماده منحل یاد می‌شود. به صورت عموم مقدار ماده حل شونده نظر به ماده حل کننده (محلل) کمتر می‌باشد.

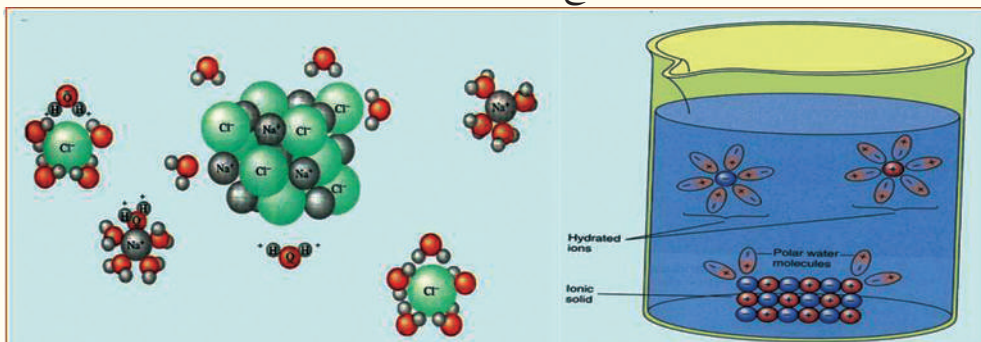
در یک محلول ایتایل الکل و آب که متشکل از 20g ایتایل الکل و 80g آب باشد، ایتایل الکل در محلول مذکور ماده منحل و آب محلل است. بعضی اوقات تعیین محلل و ماده منحل در یک محلول کار آسان نیست؛ به طور مثال: در یک محلول 50% آب و الکل، بسیار مشکل است که بگوییم کدام آن محلل و کدام آن ماده منحل است. در یک محلول، اجزای آن به صورت مخلوط برای مدت نامعین تا زمانی که شرایط آن تغییر داده نشود، باقی خواهد ماند.

ماده منحل (solute): آن جز محلول است که در محلل حل گردیده و به ذرات کوچک (مالیکول‌ها، اتم‌ها و یا آیون‌ها) پارچه می‌گردد.

ماده محلل solvent: آن جز محلول است که قابلیت حل نمودن ماده منحل را در خود دارا بوده و آن را به اجزای کوچک شان تفکیک می‌نماید.

۱- ۳: تشکیل محلول‌ها

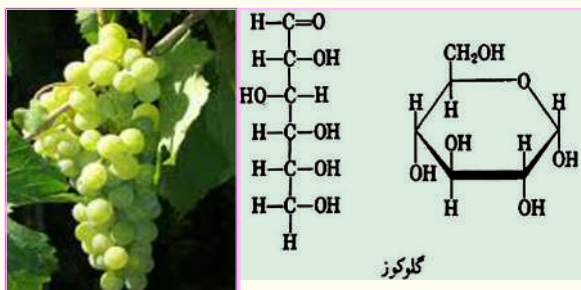
طوری که در دروس گذشته گفته شد، اتم‌ها در مالیکول‌ها توسط رابطه‌های کیمیاوی با همدیگر متحد می‌شوند. در بعضی مالیکول‌ها این رابطه‌ها آیونی اند که مثال آن را میتوان $NaCl$ و KCl ارائه کرد. در بعضی از مالیکول‌ها عناصر و مرکبات رابطه‌های اشتراکی اند که مثال آن I_2 ، NH_3 و CCl_4 و غیره می‌باشد. شما همچنان می‌دانید که در بعضی مالیکول‌ها رابطه‌ها اشتراکی قطبی اند که مثال آنرا میتوان مالیکول H_2O و NH_3 ارائه کرد؛ در حالیکه در مالیکول H_2 و CH_4 و غیره رابطه غیر قطبی است. اگر محلل در حالت مایع باشد، موجودیت قوای ضعیف بین مالیکول‌های آن موجود بوده و نوعیت این قوه بین مالیکولی تابع قطبیت (Polarity) مالیکول‌ها میباشد.



شکل 1-3: انحلالیت کرسنل‌های سدیم کلوراید $NaCl$ در آب

بعد از تشکیل محلول، ذرات مادهٔ منحل به طور متجانس در بین ذرات محلل تقسیم شده و این تقسیمات تابع قوای جذب بین ذرات (مالیکول‌ها یا آیون‌های) مادهٔ منحل و ذرات محلل می‌باشد؛ به طور مثال: در مالیکول $NaCl$ قوهٔ قوی بین آیون‌های Cl^- و Na^+ در شبکهٔ کرسستلی آن‌ها موجود است؛ اما با آن هم، وقتی که کرسستل‌های $NaCl$ در یک گیل‌اس آب انداخته شود، سودیم کلوراید در آب حل گردیده و آیون‌های Cl^- و Na^+ از همدیگر جدا می‌گردند. منبع انرژی که باعث جدا ساختن آیون‌های Cl^- و Na^+ می‌گردد، کدام است؟ طوری که در شکل (1-3) نشان داده شده است، مالیکول‌های قطبی آب بالای کرسستل $NaCl$ عمل نموده، قطب منفی مالیکول‌های آب به طرف آیون‌های Na^+ کرسستل نمک حرکت می‌نمایند. از جانب دیگر، اتوم‌های هایدروجن مالیکول‌های آب که چارج مثبت دارند، به طرف آیون‌های منفی حرکت می‌نمایند. قوای جذب بین مالیکول‌های آب و آیون‌های Cl^- و Na^+ بالای قوای جذب بین آیون‌ها در شبکهٔ کریستل غلبه حاصل نموده و در نتیجه آیون‌ها از کرسستل جدا شده و توسط مالیکول‌های آب احاطه می‌گردند. به صورت عموم مرکبات آیونی جامد در محلل‌های قطبی نسبت به محلل‌های غیر قطبی خوب حل می‌شوند؛ به طور مثال: پتاشیم آیوداید (KI) (مرکب آیونی) در آب (محلل قطبی) حل می‌شود؛ لاکن در مرکبات غیر قطبی مانند: کاربن تتراکلوراید (CCl_4) حل نمی‌شود. آیا حل شدن در آب تنها منحصر به مرکبات آیونی است؟ طوری که شما می‌دانید، گلوکوز ($C_6H_{12}O_6$) در آب به آسانی حل شده با وجودی که اتوم‌های C, H و O بین همدیگر

رابطهٔ اشتراکی دارند. انحلالیت گلوکوز در آب به خاطر موجودیت گروپ‌های هایدروکسیل (OH) در محلل (آب) و مادهٔ منحل (گلوکوز) است که منجر به تشکیل رابطهٔ هایدروجنی بین مالیکولی‌های آب و گلوکوز شده و باعث جدا شدن مالیکول‌های گلوکوز از کتلهٔ جامد آن گردیده و محلول را تشکیل می‌دهد.



شکل (۴-۱) ساختمان مالیکول گلوکوز $C_6H_{12}O_6$

۴-۱: انواع محلول‌ها

محلول‌ها به سه حالت فیزیکی گاز، مایع و جامد موجود بوده می‌توانند. تمام محلل‌ها و مادهٔ منحلۀ دارندهٔ حالت‌های مختلف (گازات، مایعات و جامدات) که باعث تشکیل محلول‌ها می‌گردند در جدول 1-1 نشان داده شده است. در هر مثال، یک جزء به حیث محلل و جزء دیگر آن بحیث مادهٔ منحل در نظر گرفته شده است. بسیاری الیاژها مانند: برنج (از مس و جست ساخته شده است) یک محلول جامد است که در آن اتوم‌های دو یا زیاد تر فلزات به صورت یکنواخت مخلوط گردیده اند. یک الیاژ (محلول جامد) بیشتر از اجزای تشکیل دهندهٔ خود خواص متفاوت را دار می‌باشند؛ به طور مثال: الیاژهای آهن نسبت به آهن خالص استحکام زیاد و مقاومت بیشتر را در مقابل زنگ خورده گی دارند. الیاژ طلا با نقره استحکام و درجهٔ سختی آن را بیشتر می‌سازد.

به منظور اهمیت محلول‌های آبی (که مادهٔ منحلۀ آن گاز، مایع یا جامد باشد) در تعاملات کیمیاوی و بیالوژیکی، این نوع مخلوط‌ها به صورت مکمل مطالعه خواهد شد. به صورت عموم محلول‌ها (9) نوع اند که عبارت اند از:
جدول (1 - 1) انواع محلول‌ها

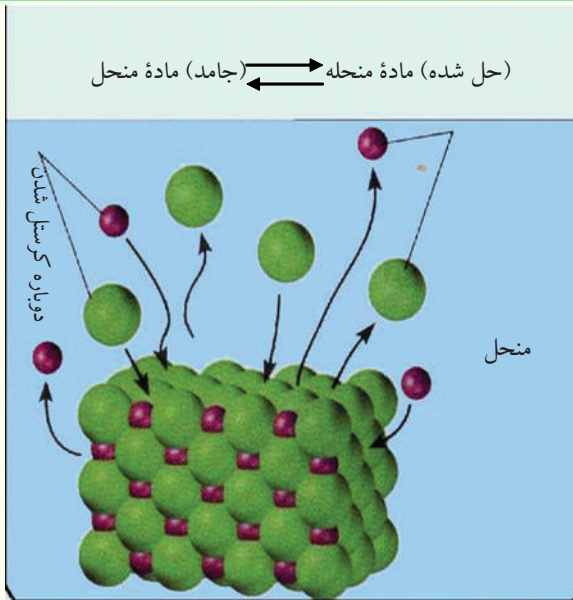
شماره	مادهٔ منحلۀ	محل	مثال محلول
۱	گاز	گاز	هوا (مخلوط گازات)
۲	گاز	مایع	کوکا کولا
۳	گاز	جامد	هایدروجن در پلاتین
۴	مایع	مایع	الکول در آب
۵	مایع	گاز	بخارات آب در هوا
۶	مایع	جامد	آب کرسالی
۷	جامد	جامد	الیاژها
۸	جامد	مایع	نمک در آب
۹	جامد	گاز	کاربن در دود

۱-۵: محلول‌های مشبوع و غیر مشبوع

شما می‌توانید یک قاشق نمک طعام را در یک گیللاس آب به آسانی حل نمایید، اگر مقدار نمک طعام را در گیللاس آب اضافه نمایید، دیده خواهد شد که نمک طعام اضافی در آب حل نمی‌گردد و در قسمت پایین گیللاس باقی مانده است. در هر ترکیب محلل و مادهٔ منحلۀ جامد به درجه حرارت معین، یک مقدار معین مادهٔ منحلۀ در محلل حل شده می‌تواند و این اندازه تابع ماهیت مادهٔ منحلۀ، محلل و درجه حرارت می‌باشد.

برای تشریح این که چه طور یک مقدار معین مادهٔ منحلۀ در محلل حل می‌گردد، ما باید عملیۀ حل شدن را به صورت دقیق مطالعه کنیم.

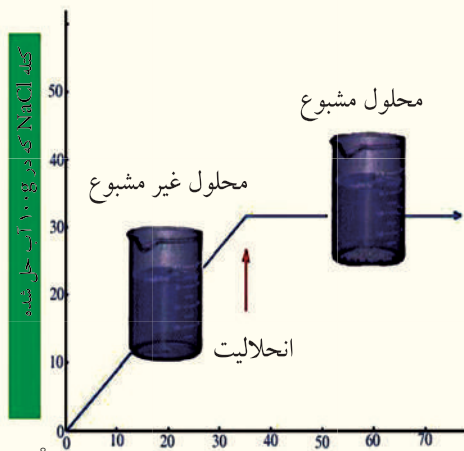
وقتی که نمک طعام جامد ($NaCl$) در آب انداخته می‌شود، آيون‌های Na^+ و Cl^- سطح کرستل‌های نمک طعام را ترک کرده و به صورت اختیاری در محلل حرکت می‌کنند. بعضی از این آيون‌های منحلۀ با سطح کرستل‌ها تصادم نموده و در آنجا باقی می‌مانند. وقتی که مواد جامد بیشتر حل گردد و غلظت آيون‌های منحلۀ افزایش یابد، تصادفات بین آيون‌ها و کرستل‌ها زیاد می‌گردد. بالاخره ما به حالتی می‌رسیم که سرعت آيون‌های که سطح کرستل‌ها را ترک نموده به محلول می‌روند، مساوی به سرعت آيون‌های می‌گردد که به سطح کرستل بازگشت می‌نمایند. در این حالت یک تعادل متحرک بین انحلالیت کرستل‌ها و تشکیل کرستل‌ها به وجود می‌آید که در (شکل 1 - 5)



نشان داده شده است. محلولی که مقدار زیاد ماده منحل را در خود حل دارد، به نام محلول مشبوع یاد می‌گردد.

در حالت تعادل سرعت حل شدن و تبلور شدن ماده منحل در محلول مساوی است. طوری که از این پیش مشاهده نمودیم، بعد از حل ساختن یک قاشق نمک طعام در یک گیلان آب، هنوز هم می‌توانیم مقدار دیگری نمک طعام را در محلول تشکیل شده حل نمود. چنین محلولی را که قدرت حل ساختن ماده منحل را هنوز در خود داشته باشد به نام محلول غیر مشبوع یاد می‌کنند.

شکل (1-5): حالت تعادل بین ماده محلول مایع و ماده منحل جامد در محلول مشبوع



شکل (1-6): انحلالیت نمک طعام در 100g آب به درجه حرارت $^{\circ}C$

مقدار معین ماده منحل که برای به دست آوردن محلول مشبوع به درجه حرارت معین به کار برده می‌شود، به نام انحلالیت یاد می‌گردد. انحلالیت یک ماده جامد به درجه حرارت معین، عبارت از مقدار زیاد آن است که در 100g آب حل می‌گردد. ارتباط بین محلول غیر مشبوع و مشبوع و انحلالیت نمک طعام در شکل (1-6) ارائه شده است.

۱-۶: محلول مابالا مشبوع

طوری‌که در جدول (1 - 2) دیده می‌شود، انحلالیت بیشتر مواد جامد با ازدیاد درجه

حرارت زیاد می‌گردد. اگر یک محلول مشبوع که انحلالیت آن با ازدیاد درجه حرارت زیاد گردیده، موجود باشد، در صورتی که محلول مذکور سرد ساخته شود، چه واقع خواهد شد؟ در اثر سرد ساختن، انحلالیت کم گردیده و مقدار اضافی ماده منحل که در اثر ازدیاد حرارت حل گردیده بود، در محلول رسوب نموده و باعث تشکیل محلول مشبوع به درجه حرارت پایین می‌گردد؛ مگر بعضی اوقات، محلول در اثر سرد ساختن به حالت خود باقیمانده و ماده منحل از آن جدا نگردیده و محلول مابالا مشبوع را تشکیل می‌دهد؛ بنابراین، محلول مابالا مشبوع عبارت از محلولی است که مقدار ماده منحل آن نسبت به محلول مشبوع تحت عین شرایط زیاد باشد.

۱ - ۷: عمل متقابل مادهٔ منحل و محلل

انحلالیت مواد در یک دیگر کاملاً متفاوت است. ممکن یک ماده به هر نسبت در یک محلل حل گردد و یا اینکه در محلل دیگر به شکل محدود حل گردد؛ به همین ترتیب ممکن یک ماده در محلل دیگر هیچ حل نگردد. به صورت عموم مواد مشابه در یک دیگر حل می‌گردند؛ به طور مثال: هایدروکاربن‌های نفتالین در بنزین به خوبی حل می‌گردند؛ اما در الکل‌ها به خوبی حل نمی‌گردند، مرکبات نفتالین در آب به کلی حل نمی‌گردند، یعنی مواد مشابه در یکدیگر منحل‌اند. موبلائیل در پترول حل می‌گردد، هر دو مادهٔ یاد شده غیر قطبی بوده که بیشتر در ترکیب آن هایدروجن و کاربن موجود است. از جانب دیگر، روغن با آب مخلوط نه می‌گردد؛ زیرا آب یک مادهٔ قطبی است، در حالیکه روغن قطبی نیست. چرا مواد مشابه در همدیگر نظر به مواد غیر مشابه زیاد حل می‌گردند؟ کدام عوامل در انحلالیت تأثیر دارد؟

انحلالیت یک ماده در مادهٔ دیگر به قوای جذب نسبی بین ذرات (مالیکول‌ها یا آیون‌ها) مربوط است. فرض کنیم که قوای جذب قوی بین ذرات محلل و قوای جذب قوی بین ذرات مادهٔ منحل موجود بوده؛ مگر قوای جذب بین ذرات مادهٔ منحل و محلل ضعیف باشد، در این حالت، قوای جذب قوی تازمانی که ذرات مادهٔ منحل و محلل مخلوط نشوند، باقیمانده و کمترین انرژی را سیستم مادهٔ منحل و محلل خواهد داشت.

فعالیت: محلول‌های مشبوع و غیر مشبوع



سامان و مواد: بیکر 250mL، ترامیتر، چراغ بنسن، پایه، حلقه گیر، جالی ناسوز و 60g سودیم استیت $(CH_3 - COONa)$.

طرز العمل

- 1 - 100mL آب را در یک بیکر 250mL انداخته و آنرا الی $80^\circ C$ حرارت دهید.
- 2 - سودیم استیت را تازمانی در آب گرم علاوه و محلول راهزمان شور دهید که محلول مشبوع آن تشکیل گردد، در این صورت یک مقدار سودیم استیت جامد ممکن در پایین بیکر دیده شود.
- 3 - محلول را فلتر نماید و قسمت جامد را از محلول جدا نموده و بعداً محلول را به حال خود بگذارید تا سرد گردد.
- 4 - وقتی که محلول دوباره به درجهٔ حرارت اتاق سرد گردید، بعد از آن یک چند کرستل سودیم استیت را به آن علاوه نموده و مشاهدات خود را بنویسید.
دلیل رسوب سریع آن چه است؟
کدام نوع محلول بعد از عملیهٔ رسوب محلول مشبوع به دست می‌آید؟

۱ - ۸: محلول‌های آیونی

انحلالیت مرکبات آیونی در آب به طور قابل ملاحظه از همدیگر فرق دارند؛ به طور مثال: انحلالیت نمک طعام به درجهٔ حرارت $25^\circ C$ در 100mL آب 36g می‌باشد، در حالی که انحلالیت کلسیم کاربونیات به عین درجهٔ حرارت 0,00070g در 100mL آب است. در حقیقت انحلالیت مرکبات آیونی در آب تابع دو عامل یعنی ماهیت مادهٔ منحل و حرارت می‌باشد. انحلالیت بعضی مرکبات در آب به درجات حرارت مختلف در جدول (1 - 2) ارائه شده است. اگر به جدول دقیق شوید،

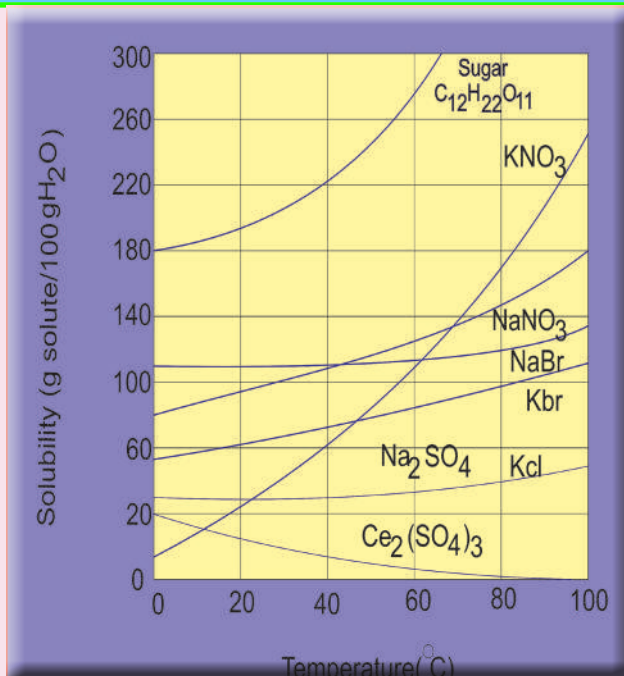
خواهید دید که انحلالیت نظر به ماهیت مادهٔ منحل و درجهٔ حرارت تغییر می‌نماید. در این جدول شما به آسانی دیده می‌توانید که انحلالیت سودیم نایتریت و نایتریت نقره زیاد می‌باشند؛ زیرا هر دو ماده مرکبات آیونی بوده و آب هم یک مادهٔ قطبی است. لیکن، تمام مرکبات آیونی در آب عین انحلالیت را از خود نشان نمی‌دهند. در حقیقت بعضی از این مرکبات مانند کلسیم هایدروکساید $Ca(OH)_2$ دارای انحلالیت کم در آب است ($0,173g$ در $100g$ آب به $20^\circ C$ حرارت است) علت انحلالیت کم $Ca(OH)_2$ در آب مربوط به قوی بودن قوای جذب بین آیون‌های Ca^{2+} نسبت به قوای جذب بین آیون‌ها و مالیکول‌های آب می‌باشد.

با در نظر داشت کمیت‌های جدول 1 - 2 انحلالیت KI را با $NaCl$ مقایسه کنید، آیا انحلالیت آن‌ها به عین نسبت با ازدیاد درجهٔ حرارت تغییر می‌کند؟ آیا انحلالیت تمام مواد در جدول (1-2) با ازدیاد درجهٔ حرارت زیاد می‌گردد. به صورت عموم گفته می‌توانیم که انحلالیت تمامی جامدات با ازدیاد درجهٔ حرارت یکسان نیست؛ به طور مثال: $128g$ KI در $100g$ آب به درجهٔ حرارت $0^\circ C$ حل گردیده و $144g$ آن در $100g$ آب به درجه حرارت $20^\circ C$ حل می‌گردد؛ در حالیکه $35.7g$ $NaCl$ به درجهٔ حرارت $0^\circ C$ و به حرارت $20^\circ C$ به $35.9g$ بالغ می‌گردد. انحلالیت یک تعداد کم جامدات با ازدیاد درجهٔ حرارت کم می‌گردد که مثال آن را میتوان Li_2CO_3 معرفی کرد.

جدول 1-2 : انحلالیت بعضی مواد به g گرام در $100g$ محلول به درجات حرارت مختلف

مقدار مواد به g گرام در $100g$ آب				مشخصات مرکب
درجهٔ حرارت به $^\circ C$				
$100^\circ C$	$60^\circ C$	$20^\circ C$	$0^\circ C$	
733	440	216	122	$AgNO_3$
-	20.94	3.89	67.1	$Ba(OH)_2$
487	287	204	179	$C_{12}H_{22}O_{11}$
0.07	0.121	0.173	0.89	$Ca(OH)_2$
56.3	45.8	34.2	28,0	KCl
206	176	144	128	KI
128	98.4	83.5	69.2	$LiCl$
0.85	1.01	1.33	1.54	Li_2CO_3
39.2	37.1	35.9	35.7	$NaCl$
180	122	87.6	73	$NaNO_3$

حل کنید



شکل (7-1): گراف انحلالیت نمک‌ها در 100 گرم آب:

کدام مقدار سودیم نایتريت را در 100 گرم آب حل مینمایید؟

با در نظر داشت گراف (1-7) به پرسش‌های زیر پاسخ ارائه کنید:

1- اگر بخواهید محلول مشبوع امونیم کلوراید را به حرارت‌های 80°C , 40°C , 0°C تهیه نمایید، در هر درجه حرارت بالا به کدام مقدار امونیم کلوراید را در 100 گرم آب حل می‌نمایید؟

2- اگر بخواهید محلول مشبوع سودیم نایتريت را به حرارت‌های 80°C , 40°C , 0°C تهیه نمایید، در هر درجه

9- غلظت محلول‌ها (Concentration)

مقدار ماده منحل در فی واحد حجم محلول‌ها و یا فی واحد کتله محلول‌ها را به نام غلظت یاد می‌نمایند:

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{or} \quad C = \frac{m}{V} \quad \text{or} \quad = \frac{n}{m'}$$

در این فرمول‌ها C غلظت، m مقدار ماده منحل، n مول ماده منحل، V حجم و m' مقدار کتله محلول را افاده می‌کند. در طب و صنعت غلظت دقیق محلول‌ها را باید مشخص و پیمایش کرد. برای دریافت غلظت‌ها و پیمایش غلظت محلول‌ها شش واحد قیاسی به کار رفته است که در زیر هر یک به صورت مختصر مطالعه می‌گردد:

1- **مول فرکشن (fraction mol):** عبارت از مقدار مول‌های یکی از اجزای محلول‌ها تقسیم بر مجموعه مول‌های اجزای متشکله محلول‌ها است، یعنی:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

مثال: سهم مولی ماده منحل و محلول محلول 10% CaCl_2 را دریافت نمایید. کتله مالیکولی CaCl_2 مساوی به 111 بوده و محلول آن آب است:

حل:

$$\left. \begin{aligned}
 W\%CaCl_2 &= 10\% \\
 m_{CaCl_2} &= 10g \\
 m_{H_2O} &= 90g \\
 M_{CaCl_2} &= 111g/mol \\
 n_{CaCl_2} &=? \\
 n_{H_2O} &=?
 \end{aligned} \right\}
 \begin{aligned}
 N_{CaCl_2} &= \frac{n_{CaCl_2}}{n_{CaCl_2} + n_{H_2O}} = \frac{\frac{m}{M_{CaCl_2}}}{\frac{m}{M_{CaCl_2}} + \frac{m}{M_{H_2O}}} \\
 N_{CaCl_2} &= \frac{\frac{10g}{111g/mol}}{\frac{10g}{111g/mol} + \frac{90g}{18g/mol}} = 0,02 \\
 N_{H_2O} &= \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{CaCl_2}} \\
 N_{H_2O} &= \frac{\frac{90g}{18g/mol}}{\frac{90g}{18g/mol} + \frac{10g}{111g/mol}} = 0,98
 \end{aligned}$$

نوت: مجموعه سهم مولی اجزای متشکله محلولها مساوی به یک است:

$$N_1 + N_2 + \dots + N_i = 1$$

۲- سهم کتلوی و فیصدی کتلوی

سهم کتلوی عبارت از نسبت کتله یکی از اجزای محلولها بر مجموعه کتله‌های اجزای متشکله محلول (کتله محلول) است:

$$W_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + \dots + m_i}$$

مثال: 100g NaOH در 500g آب حل گردیده است، سهم کتلوی NaOH و H₂O را در این محلول در یافت نمایید

$$\left. \begin{aligned}
 m_{NaOH} &= 100g \\
 m_{H_2O} &= 500g \\
 W_{NaOH} &=?
 \end{aligned} \right\}
 \begin{aligned}
 W_{NaOH} &= \frac{m_{NaOH}}{m_{NaOH} + m_{H_2O}} = \frac{100g}{100g + 500g} = \frac{1}{6} = 0.1667 \\
 W_{H_2O} &= \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{NaOH}} = \frac{500g}{500g + 100g} = \frac{500g}{600g} = 0.833
 \end{aligned}$$

حل:

$$W_1 + W_2 + \dots + W_i = 1$$

سهم فیصدی کتلوی: عبارت از نسبت کتلهٔ یکی از اجزای محلول بر مجموعهٔ کتله‌های اجزای تشکیل دهنده محلول‌ها ضرب در عدد 100 است:

$$W_1\% = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + \dots + m_i} \cdot 100$$

مثال: فیصدی کتله بی محلولی را که 15g گلوکوز ($C_6H_{12}O_6$) در 135g آب حل شده، محاسبه کنید.

حل:

$$15.0g = \text{کتلهٔ مادهٔ منحل (گلوکوز)}$$

$$135.0g + 15.0g = 150g = \text{کتلهٔ محلول}$$

$$10.0\% = \frac{15.0g}{150g} \cdot 100 = \text{فیصدی کتله بی}$$

مثال: چطور شما 500.0g محلول آبی 4.5% سدیم هیدرواکساید را تهیه می‌نمایید؟

حل:

$$22.5g = 500.0 \cdot 0.045 = \text{کتلهٔ سدیم هیدرواکساید (NaOH)}$$

$$\text{کتلهٔ سدیم هیدرواکساید} - \text{کتلهٔ محلول} = \text{کتلهٔ آب (H}_2\text{O)}$$

$$477.5g = 500.0g - 22.5g = 0.045 \cdot 100 = 1.5$$

محلول مذکور در اثر حل ساختن 22.5g سدیم هیدرواکساید در 477.5g آب تهیه می‌گردد.

۳ - غلظت مولاریتی: محلولی دارای غلظت مولاریتی را می‌توان چنین توضیح کرد.

غلظت مولاریتی عبارت از مقدار مول‌های ماده منحل در فی واحد حجم محلول است:

$$\text{واحد‌های پیمایش غلظت مولاریتی می‌تواند } \frac{mol}{L}, \frac{mol}{dm^3}, \frac{mol}{m^3} \text{ باشد.}$$

در صورتیکه مقدار مول‌های ماده منحل در فی لیتر محلول موجود باشد، این نوع غلظت را به نام مولر (moler) یاد می‌نمایند.

اگر یک مول ماده منحل در یک لیتر محلول حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت یک مولر بوده و اگر دو مول ماده منحل در یک لیتر محلول حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت دو مولر..... و اگر 0.1 مول ماده منحل در یک لیتر محلول حل گردیده باشد محلول دارای غلظت 0.1 مولر (decemoler) است.

غلظت مولاریتی را می‌توان توسط نسبت و یا فورمول زیر محاسبه کرد:

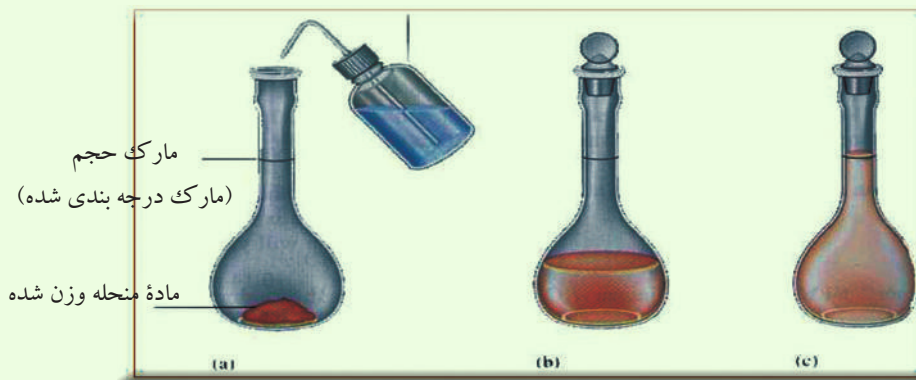
$$C_M = \frac{m \cdot 1000mL \text{ moler}}{M \text{ (کتلهٔ مالیکولی)} V}$$



فعالیت

تهیه محلول یک مولره

مواد مورد ضرورت: نمک طعام، آب مقطر، بالون ژوژه و واش بوتل
طرز العمل: محلول یک مولره نمک طعام دارای یک مول NaCl در یک لیتر محلول است و به شکل 1M NaCl نوشته می شود که M سمبول مولاریتی است. این محلول در اثر حل ساختن 58.5g نمک طعام یا یک مول NaCl در یک لیتر محلول (1.00L) به دست می آید.



شکل 1-8: مراحل تهیه یی محلول یک مولره (1M) سودیم کلوراید را نشان می دهد:
 (a) 58.5g NaCl را در یک فلاسک یک لیتره انتقال دهید.
 (b) تازمانی به محلول آب علاوه کنید که حجم محلول به نشان فلاسک برسد.

غلظت مولری توسط فورمول زیر محاسبه می گردد:

$$C_M = \frac{m \cdot 1000 \text{ mL} \cdot \text{Molar}}{M \cdot V}$$

مثال: به مقدار 196g تیزاب گوگرد در 4 لیتر محلول موجود است، غلظت مولر آن را محاسبه نمایید، کتله مالیکولی آن 98g است.

$$C_M = \frac{m \cdot 1000 \text{ mL} \cdot \text{molar}}{M \cdot V}$$

$$C_M = \frac{196 \cdot 1000 \text{ mL} \cdot \text{molar}}{98 \text{ g} \cdot 4000 \text{ mL}} = 0.5 \text{ molar}$$

$$C_M = ?$$

حل:

۴- غلظت نارملتی

غلظت نارملتی، عبارت از مقدار معادل - گرام (Eq - g) ماده منحل در فی واحد حجم محلولها است یعنی:

$$C_n = \frac{Eq - g}{V}$$

واحدهای پیمایش مقیاسی غلظت مول معادل یا نارملتی می تواند $\frac{Eq - g}{m^3}$, $\frac{Eq - g}{dem^3}$, $\frac{Eq - g}{L}$ باشد.

در صورتیکه مقدار معادل - گرام های ماده منحل در فی لیتر محلول موجود باشد، این غلظت را به نام نارمل (Normal) یاد می نمایند:

$$C_n = \frac{Eq = g}{L} = Normal$$

اگر یک معادل گرام ماده منحل در یک لیتر محلول حل گردیده باشد محلول دارای غلظت یک نارمل و اگر $0.1Eq - g$ ماده منحل در یک لیتر محلول حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت $0.1N$ یا یک دیسی نارمل ($1dcN$) می باشد:

غلظت نارمل را می توان به اساس نسبت تناسب و یا فورمول زیر محاسبه کرد:

$$C_N = \frac{m \cdot 1000 \text{ mL} \cdot Normal}{Eq \cdot g \cdot V}$$

مثال: غلظت نارمل محلول H_3PO_4 را محاسبه نمایید، در صورتیکه در 500 mL آن 196 g H_3PO_4 موجود باشد، کتله مالیکولی H_3PO_4 مساوی به 98 است.

حل :

$$V = 500 \text{ mL}$$

$$m = 196 \text{ g}$$

$$M = 98$$

$$C_N = ?$$

$$Eq - g = \frac{M_{H_3PO_4}}{\Sigma H^+} = \frac{98}{3} = 32.6$$

$$C_N = \frac{m \cdot 1000 \text{ mL} \cdot Normal}{Eq - g \cdot v}$$

$$C_N = \frac{196 \cdot 1000 \text{ mL} \cdot Normal}{32.6 \text{ g} \cdot 500 \text{ mL}} = 12N$$

۵ - غلظت مولالیتی: غلظت مولالیتی، عبارت از مقدار مول های ماده منحل در فی واحد کتله

محلل است:

$$C_m = \frac{mol}{m(Solvent)}$$

واحدهای پیمایش غلظت مولالیتی می تواند $\frac{mol}{mg}$, $\frac{mol}{g}$, $\frac{mol}{Kg}$ و غیره باشد.

در صورتیکه مقدار مول های ماده منحل در فی کیلو گرام محلل حل گردیده باشد، این غلظت را به

صورت مشخص به نام مولال (molal) یاد می‌کند:

اگر یک مول ماده منحل در فی کیلو گرام محلول حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت یک مول بوده، در صورتیکه دو مول ماده منحل در فی کیلو گرام محلول حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت دو مول..... و اگر 0.1 mol ماده منحل در فی کیلو گرام محلول حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت یک دیسی مول است.

غلظت مولالی را می‌توان به اساس نسبت، تناسب و یا فورمول زیر محاسبه کرد:

$$C_m = \frac{m \text{ mol} \cdot 1000 \text{g molal}}{M \cdot m'}$$

در این فورمول C_m غلظت مولال، m کتله ماده منحل، m' کتله محلول و M کتله مالیکولی ماده منحل را افاده می‌نمایید.

مثال: اگر 140g تیزاب سرکه در 500g آب حل گردیده باشد، کتله مالیکولی تیزاب سرکه - 60amu ($\text{CH}_3 - \text{COOH}$) باشد، غلظت مولال آن را در یافت نماید.

حل:

$$m = 196 \quad C_m = \frac{m \text{ mol} \cdot 1000 \text{g molal}}{M \cdot m'}$$

$$m' = 500 \text{g} \quad C_m = \frac{140 \cdot 1000 \text{g molal}}{60 \text{g} \cdot 500 \text{g}} = 4.6 \text{molal}$$

۶ - غلظت تیترا: غلظت تیترا (teter) عبارت از مقدار گرام‌های ماده منحل در فی ملی لیتر محلول است:

$$C_T = \frac{g}{mL}$$

مثال: محلول 2molar KOH، دارای کدام غلظت تیترا خواهد بود؟

کتله مالیکولی KOH مساوی به 54 است

حل:

$$C_T = ?$$

$$m = ?$$

$$V = 1 \text{L}$$

$$M = 56$$

$$C_M = 2 \text{molar}$$

$$m = \frac{M \cdot V \cdot C_M}{1000 \text{mL} \cdot \text{molar}}$$

$$m = \frac{56 \text{g} \cdot 1000 \text{mL} \cdot 2 \text{molar}}{1000 \text{mL}} = 112 \text{g}$$

$$C_T = \frac{112 \text{g}}{1000 \text{mL}} = 0.112 \text{g/mL}$$



خلاصه فصل اول

- محلول یک مخلوط متجانس ماده منحل در محلول می‌باشد.
- انحلالیت یک ماده در ماده دیگر تابع ماهیت کیمیاوی آن‌ها و درجه حرارت است.
- به صورت عموم مواد قطبی در قطبی و غیر قطبی در غیر قطبی حل می‌گردد.
- در محلول مشبوع ماده منحل با جامد در حالت تعادل است.
- در محلول مابالا مشبوع مقدار ماده حل شده نظر به محلول مشبوع آن زیاد تر است.
- در محلول غیر مشبوع مقدار ماده حل شده نظر به محلول مشبوع کمتر است.
- واحداث غلظت نسبت مقدار ماده منحل در محلول و یا نسبت ماده منحل در محلول را نشان می‌دهد.
- مولاریتی عبارت از تعداد مول‌های ماده منحل در فی واحد حجم محلول است.
- غلظت نارملتی عبارت از مقدار معادل - گرام ($Eq - g$) ماده منحل در فی واحد حجم محلول است.
- مولال عبارت از تعداد مول ماده منحل در $1kg$ محلول است.
- مول فرکشن ماده منحل یا محلول: عبارت از تعداد مول‌های ماده منحل یا محلول تقسیم مجموع تعداد مول‌های محلول است.

سوالات فصل اول

- 1 - یک مثال از هر کدام، محلول‌های گازی، محلول‌های مایع و محلول‌های جامد را ارائه کنید.
- 2 - محلول مشبوع چیست چه را مشاهده می‌کنید؟ و چه مشاهده قابل دید نشان می‌دهد که یک محلول مشبوع است؟
- 3 - کدام قاعده ساده برای پیشبینی انحلالیت یک ماده در ماده دیگر مفید است؟
- 4 - جدول زیر را برای انحلالیت $AgNO_3$ به درجات مختلف حرارت در نظر بگیرید:

درجه حرارت ($^{\circ}C$)	انحلالیت $gAgNO_3 / 100g H_2O$
0	122
30	216
40	311
60	440
80	585
100	733

الف - چطور انحلالیت $AgNO_3$ در آب با درجه حرارت آب تغییر می‌کند؟

- ب - اگر 300g نایتريت نقره در 100g آب به درجه حرارت $30^{\circ}C$ علاوه شود، آیا محلول تشکیل شده مشبوع است یا غیر مشبوع؟
- ج - چه واقع خواهد شد، اگر 100g نایتريت نقره در 100g آب به درجه حرارت $40^{\circ}C$ علاوه شود؟
- 5 - چطور يك محلول 6.5% سدیم سلفیت (Na_2SO_4) را که 45.0g سدیم سلفیت در آن موجود است تهیه میکنید؟
- 6 - کتله محلولی را که دارای 5.00% پتاشیم آیودید (KI) است در آن 258mg پتاشیم آیودید موجود است، محاسبه کنید.
- 7 - مولاریتی هر یک از محلولهای زیر را محاسبه کنید.
- الف - 5.623g سدیم بای کاربونات ($NaHCO_3$) را که در 250.0mL محلول حل شده است.
- ب - 184.6g نمونه پتاشیم دای کرومیت $K_2Cr_2O_7$ در 500.0mL محلول حل شده است.
- ج - 2.5mol سدیم سلفیت (Na_2SO_4) در 1.25L محلول حل شده است.
- د - 16.45g نمک طعام (NaCl) در 1.00L محلول حل شده است.
- 8 - مولاریتی محلولی که از حل ساختن 60g سدیم هایدروکساید در 2.00L محلول به وجود می آید، چند است؟
- 9 - چند گرام ماده منحل برای ساختن 500.0mL محلول 3.50M تیزاب گوگرد (H_2SO_4) ضرورت است؟
- 10 - چند مول تیزاب نمک (HCl) در 85.0mL محلول 2.20M آن موجود است؟
- 11 - فرض کنید که یک نمونه 80.0g سدیم هایدروکساید (NaOH) در 1.50Kg آب حل شده است.
- الف - ماده منحل کدام است؟
- ب - محلل کدام است؟
- ج - مولالیتی محلول چقدر است؟
- 12 - مولالیتی محلول تیزاب نمک (HCl) را که در آن 36.5g تیزاب مذکور در 250g آب موجود است، محاسبه کنید.
- 13 - مقدار ماده منحل را که برای ساختن محلول 1.00mL تیزاب شوره (HNO_3) در 3.00Kg آب ضرورت است، پیدا کنید.
- 14 - تیزاب غلیظ نمک (HCl) که 1.00mol آن در 3.31mol آب حل شده است، مول فرکشن تیزاب نمک را در محلول مذکور و همچنان غلظت مولل محلول مذکور دریافت کنید.
- 15 - یک محلول سرکه دارای 0.763 مول تیزاب سرکه (CH_3COOH) در 1.0Kg محلول است، مول فرکشن تیزاب سرکه در محلول چقدر است؟ و هم غلظت مولل تیزاب سرکه را در محلول پیدا کنید.

خواص محلول‌ها



بشتر خواص محلول‌ها مربوط به مادهٔ منحل و محلل آن‌ها است؛ به طور مثال: اگر محلول دارای طعم ترش بوده باشد، این خواص مربوط به ماهیت مادهٔ منحل و یا محلل آن می‌باشد، اما بعضی از خواص محلول‌ها نه مربوط به مادهٔ منحل و نه مربوط به محلل آن بوده و این خواص محلول‌ها مربوط به غلظت و حرکات ذرات در محلول‌ها می‌باشد. این خواص عبارت از عملیۀ آسموس و فشار اسموتیک، تنزیل فشار بخار محلول‌ها، درجۀ غلیان و درجۀ انجماد محلول‌ها است.

در این فصل دانسته خواهد شد که نفوذ و انتشار، عملیۀ آسموس و فشار اسموتیک، تنزیل فشار بخار محلول‌ها، درجۀ غلیان و درجۀ انجماد محلول‌ها چیست و مربوط به کدام پارامتر محلول‌ها است؟ محلول‌های الکترولیت و محلول‌های غیر الکترولیت کدام نوع محلول‌ها اند؟ و خواص کولیگاتیف (غلظتی) آن‌ها از هم چی فرق دارد؟

۲ - ۱: خواص کولیگاتیف (Colligative Properties) محلول‌ها

بعضی از خواص محلول‌ها مربوط به خواص ماده منحل و یا محلل آن‌ها نبوده، بلکه مربوط به غلظت و حرکت ذرات آن‌ها است که توسط واحدهای کینتیکی (حرکی) اندازه می‌گردند، این خواص را به نام کولیگاتیف یاد می‌نمایند و عبارت از عملیه آسموس و فشار آزموتیک، تنزیل فشار بخار محلل در محلول، درجه انجماد و درجه غلیان محلول است، هر یک از این خواص را مطالعه می‌نماییم؛ اما قبل از همه باید پروسه انتشار ذرات و حرکت ذرات مطالعه گردد:

انتشار (Diffusion)

پروسه تساوی خود به خودی غلظت ماده منحل و محلل را در نتیجه حرکت ذرات آن‌ها به نام انتشار یاد می‌نمایند. اگر بالای محلول غلیظ نمک طعام، آب خالص علاوه گردد، در این صورت دیده خواهد شد که مالیکول‌های آب در طبقه تحتانی محلول و ذرات نمک به طرف بالای محلول تا زمانی پخش و حرکت می‌کند که غلظت آن‌ها در تمام قسمت‌های سیستم یکسان گردد؛ به طور مثال: پوتاشیم پرمنگنات به طبقات بالای محلول تا زمانی حرکت می‌نمایند که غلظت‌ها در تمام قسمت ظرف محلول مساوی گردد. ناگفته نباید گذاشت که همیشه دیفوزن از غلظت زیاد به طرف غلظت کم آن مواد صورت می‌گیرد. شکل (1-2) عملیه



شکل (1 - 2) عملیه انتشار ماده منحل در محلل.

دیفوزن محلول‌ها را نشان می‌دهد: طوری که در شکل بالا دیده می‌شود، با علاوه نمودن پوتاشیم پرمنگنات در آب محلول آن‌ها حاصل می‌گردد که رنگ سرخ ارغوانی را دارا بوده و این رنگ در ابتدای عملیه انحلالیت، در بعضی از قسمت‌های محلول مذکور دیده می‌شود؛ اما بعد از گذشت زمان مالیکول‌های پوتاشیم پرمنگنات ($KMnO_4$) در آن منتشر گردیده و در تمام قسمت‌های سیستم محلولی پخش می‌گردند.

فعالیت



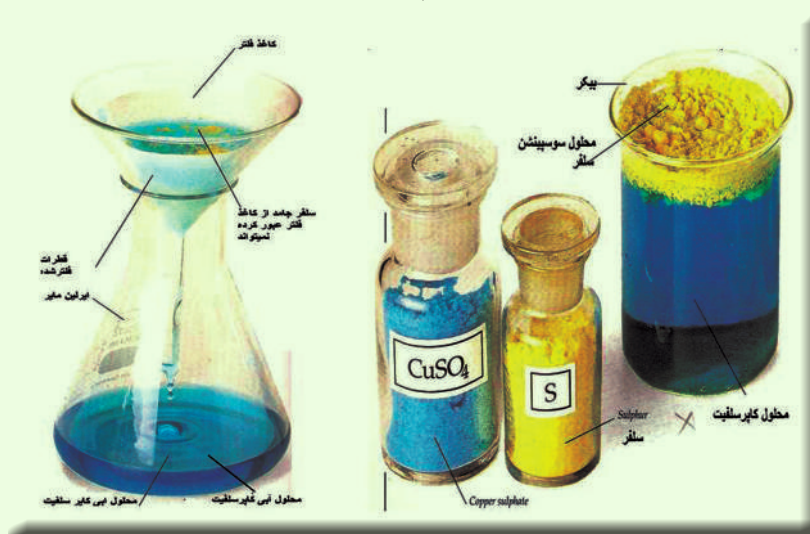
انتشار مواد منحل در محلل و سرعت انتشار آن

سامان و مواد مورد ضرورت: بیکر، میله شوره‌دهنده، قیف، کاغذ فلتر، نیل توتیا، آب مقطر و پودر سلفر

طرز العمل: یک بیکر را نیمه پر از آب نموده، بالای آن یک مقدار کم مخلوط نیل توتیا و پودر سلفر علاوه نماید، مشاهده کنید که کدام یکی از اجزای مخلوط متذکره خوب تر نفوذ خواهد کرد؟ بعد از مدتی مواد محتویات بیکر را فلتر نماید، مشاهدات خود را در کتابچه‌های خود

تحریر نموده و به پرسش زیر پاسخ بدهید:

- 1 - سرعت نفوذ کدام جز مخلوط در آب بیشتر خواهد بود؟
- 2 - به واسطه عملیه فیلتر کردن، کدام جز مخلوط مذکور از محلول جدا خواهد شد؟
- 3 - محلول حاصله بعد از عملیه فیلتر کردن شامل کدام مواد متذکره خواهد بود؟



شکل (2-2): سرعت و چگونگی انتشار مواد در یک دیگر

ناگفته نباید گذاشت که انتشار مواد از هم دیگر فرق دارد، مواد دارای ذرات بزرگ دارای سرعت انتشار کم نسبت به مواد دارای ذرات کوچک اند.

۱-۲-۱: عملیه آسموس و فشار آسموتیک

عملیه آسموس: عبور آب یا کدام محلول دیگر را از غشای نیمه قابل نفوذ از محیط رقیق به محیط غلیظ، به نام عملیه آسموس یاد می نمایند. خاصیت غشای نیمه قابل نفوذ طوری است که ذرات کوچک را اجازه عبور داده؛ اما ذرات بزرگ را متوقف می سازد. در حقیقت عملیه آسموس عبارت از انتشار یک طرفه می باشد.

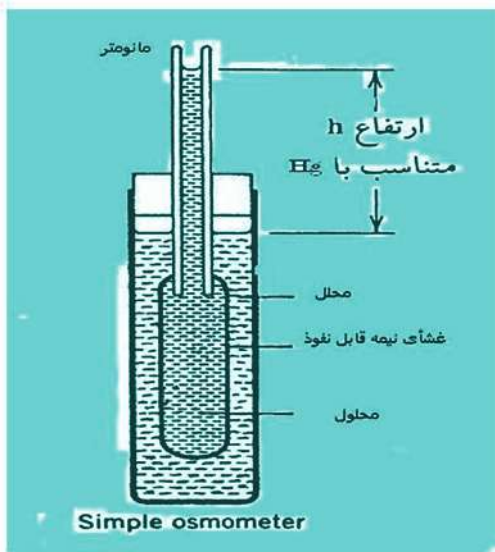
فشار آسموتیک: قوه که عبور محلول را از غشای نیمه قابل نفوذ به سمت محلول غلیظ مجبور می سازد، دارای همان خواص است که عبور گازات را از ظرف تحت فشار زیاد به ظرفی دارای فشار کم مجبور می سازد. همین قوه وارده فی واحد سطح را در محلولها به نام فشار آسموتیک یاد می نمایند.

آله مخصوصیکه که توسط آن فشار محلول را اندازه می نمایند، به نام آسمومتر (Osmometer) یاد می شود. آسمومتر متشکل از یک آله ممبران دار بوده که دارای سرپوش کارکی سوراخ دار است، از سوراخ سرپوش یک نل شیشه یی زانوخم عبور داده شده است. این نل توسط تیوب شیشه یی به مانومتر سیمابیی وصل گردیده است، در آله ممبران دار آسمومتر محلول مورد پیمایش را که فشار اسموتیک آن مطلوب باشد، علاوه می نمایند. مانومتر می تواند مستقیماً در سرپوش کارکی نصب گردد؛ مانند شکل (2-3) آسمومتر را در داخل تشت پر از آب خالص قرار داده، در این

صورت در آغاز پروسه محلول خالص از تشت به آسمو متر به مقدار بیشتر نسبت به خروج محلول از محلول نفوذ می نماید؛ بنابراین سطح مایع در تیوب آسمو متر بلند رفته و در آن فشار هایدرو ستاتیک که به تد ریج ازدیاد می یابد، به میان می آید، در نتیجه فشار ایجاد شده، هایدرو ستاتیک، سرعت دیفیوژن در داخل آسمو متر و خارج آسمو متر مساوی گردیده و تعادل دینامیکی (حرکی) برقرار می گردد، در همین وقت بلند شدن مایع به تیوب آسمو متر متوقف گردیده و فشار اسموتیک را که ما نو متر درجه دار آسمو متر نشان می دهد، عبارت از فشار محلول مورد تجربه می باشد.

فشار اسموتیک نه خواص ماده منحل بوده و نه از محلول می باشد، این پدیده در سیستم ایجاد می گردد که متشکل از محلول های با غلظت های مختلف بوده و آن ها توسط یک غشای نیمه قابل نفوذ از همدیگر جدا گردیده باشد. برای محاسبه فشار اسموتیک محلول های رقیق وانت هوف (Hoff) معادلات و قوانین گازات را در مطابقت به قانون اوو گدرو پیشنهاد و نظریه زیر را ارائه کرد: حجم های مساوی محلول ها تحت عین شرایط فشار و حرارت، تعداد مساوی ذرات را دارا اند:

$$P = \frac{n}{V}RT \quad \text{یا} \quad PV = nRT$$



چون $C = \frac{n}{V}$ است، پس $P = CRT$ شده می تواند. در این فورمول ها P فشار اسموتیک محلول ها، V حجم محلول، n تعداد مول های ماده منحل، T حرارت وارده بالای محلول ها و R ثابت محلول است که در گازات نیز به کار رفته است.

$$(R = 8.31 \text{ joule} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

شکل (2 - 3) دستگاه اسمومتر

در محلول های الکترولیت تعداد ذرات در فی واحد حجم محلول بیشتر بوده؛ ازین سبب فشار اسموتیک آن ها زیاد می باشد. فورمولی که به اساس آن فشار اسموتیک محلول های الکترولیت را می توان محاسبه کرد، قرار زیر است:

$$P_{os} = iCRT$$

درین فورمول i ضریب وانت هوف بوده و به درجهٔ انفکاک محلول‌ها رابطه دارد که این رابطه را می‌توان قرار زیر توضیح و در یافت کرد: (در حقیقت i تعداد آیونهای مادهٔ الکترولیت را افاده می‌کند)

تعداد مالیکول‌های تفکیک نشده + ذرات تفکیک شده = تعداد مجموعی ذرات

$$I = \frac{\text{تعداد مجموعی ذرات}}{\text{تعداد مولهای ماده منحل}}$$

فشار اسموتیک پلازمای خون ثابت بوده و در انتروال $700 - 800 \text{ kpa}$ قرار دارد. از فشار بلند خون بر می‌آید که در خون غلظت زیاد بوده و مرکبات آلی (عضوی) و نمک‌ها در خون موجود است، یک قسمت این فشار به نام **Angotic Pressure** (فشار بلند) یاد می‌شود که 0.5% فشار خون را نشان داده و مساوی به 3.9 Kpa 3.5 Kpa است. عملیهٔ آسموس و فشار اسموتیک در نمو و بقای نباتات نقش اساسی را دارا است، فشار اسموتیک در نباتات از ریشه الی ساقه یک الی 5 میگا پاسکال تغییر می‌نماید، طوری که در ریشه یک میگا پاسکال و در برگ و گل 5 میگا پاسکال است.

محلول‌های ایزوتانیک، هایپر تانیک و هایپوتانیک محلول‌های ایزوتانیک

محلول‌های که دارای عین غلظت و فشار اسموتیک باشند، این نوع محلول‌ها را به نام محلول‌های ایزوتانیک **Isotonic** با هم دیگر یاد می‌نمایند؛ به طور مثال: محلول 0.9% نمک طعام و 5% گلوکوز با خون ایزوتانیک اند. اگر حجرات حیوانی یا نباتی در محلول‌های ایزو تانیک قرار داده شود، کدام تغییری در آنها رو نما نمی‌گردد.

محلول‌های هایپر تانیک

در صورتی که غلظت و فشار اسموتیک کدام یکی از محلول‌ها با محلول استاندارد و قابل مقایسه به آن زیاد باشند، این محلول‌ها را به نام هایپر تانیک (Hypertonic) یاد می‌نمایند. اگر حجرات نباتی و یا حیوانی در محلول‌های هایپرتونیک به آن‌ها قرار گیرد، در این صورت حجرات پوچ شده، Palazmolyis آن‌ها صورت می‌گیرد و حجره خشک شده، چمלק، پژمرده از بین می‌رود.

محلول‌های هایپوتانیک

محلول‌های که غلظت و فشار اسموتیک شان نظر به کدام محلول استاندارد و قابل مقایسه به آن؛ به طور مثال: نسبت به خون کم باشد، به نام محلول‌های هایپوتونیک (Hypotonic) یاد می‌شوند.

قرار گرفتن حجرات حیوانی و نباتی در محلول‌های هایپوتانیک به آن‌ها باعث Hemolysis تجزیه خون آن‌ها شده، حجرات آماس نموده و بالاخره حجره کفیده، از بین می‌رود.

شکل زیر حجرات غیر نارمل هیمولایز و پلازمولایز شده را نشان می‌دهد.

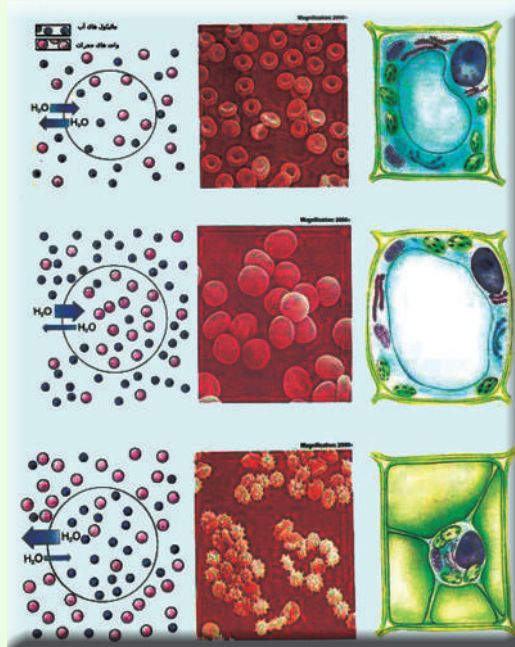
در عملیات طبی از محلول‌های فزیولوژیک چندین جزئی که ترکیب شان با ترکیب پلازمایی خون یکسان است، استفاده به عمل

شکل (2 - 4) حجرات پلازمولیز و هیمولیز:

می‌آورند، این نوع محلول‌ها دارای آیون های K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} میباشند. در طب محلول‌های هایپر تانیک را در شستن زخم‌ها مورد استفاده قرار می‌دهند. مثلاً محلول پایودین یا تینچر. دستگاه خیلی عالی اسموتیکی گرده‌ها بوده که وظیفه مهم آن‌ها عبارت از دور نمودن محصولات نهایی پروسه میتابولیزم است و این پروسه توسط عملیه آسموس صورت می‌گیرد. گرده‌ها مقدار آب را در اورگانیزم تنظیم می‌نمایند، در این پروسه قابلیت نفوذ ممبران گرده‌ها برای مالیکول‌های آب مربوط به مقدار هارمون خاص به نام Anti diuretic Hormone (هورمون باز دارنده ادرار) می‌باشد، قلت این هارمون در گرده‌ها باعث خروج زیاد آب با ادرار حتی 10 مرتبه زیاد تر از حد نورمال می‌گردد و ازدیاد آن باعث کمی خروج آب از گرده‌ها می‌شود.

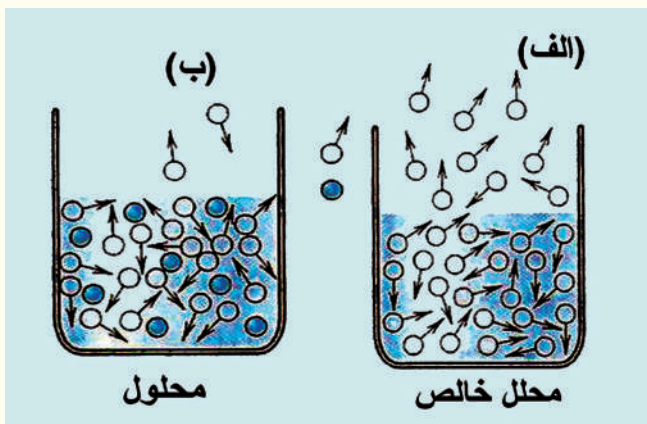


شکل‌های زیر را به دقت مشاهده نموده و توضیح نمایید که کدام یکی از این حجرات حیوانی و نباتی در داخل محلول‌های هایپر تانیک، هایپو تانیک و ایزو تانیک با آن‌ها قرار گرفته اند؟ تغییرات حجرات مذکور را نیز مشخص سازید.



شکل (2 - 5) حالت حجرات نباتی و حیوانی در محلول‌های ایزو تانیک، هایپر تانیک و هایپو تانیک به آنها

۲-۱-۲: تنزیل فشار بخار محلل در موجودیت مادهٔ منحل



شکل (2 - 6) مقایسهٔ فشار بخار محلل خالص و محلول آن با مادهٔ غیر مفر

اگر در یک ظرف یک مقدار آب انداخته شود، آب به تدریج تبخیر می‌نماید و فشار ناشی از موجودیت مالیکول‌های بخار شدهٔ قسمت بالای مایع را به نام فشار بخار یاد می‌نمایند. مایعات به هر درجهٔ حرارت بخار می‌نمایند. سرعت تبخیر مایعات به تعداد مالیکول‌های سطح بالای آن‌ها ارتباط دارد. شکل (2 - 6) (الف) مالیکول‌های مایع خالص و

ب) مالیکول‌های همان مایع را در حالت محلول با ماده غیر مفر در عین شرایط نشان می‌دهد. به نظر شما در کدام ظرف سرعت تبخیر سطحی زیاد تر است؟ آیا در این ظرف فشار بخار بیشتر است؟ چرا؟

زمانیکه مواد غیر مفر در محلول مایع حل شوند، معمولاً "در سطح مایع بعضی ذرات موقعیت ذرات محلول را اشغال می‌نمایند، این عمل باعث تنقیص تعداد مالیکول‌های محلول در سطح شده و سرعت تبخیر آن را کم می‌سازد و به این اساس فشار بخار مایع کم می‌گردد.

عالمی به نام Raoult وقتی که فشار بخار محلول را در موجودیت ماده منحل در محلول‌های رقیق غیر مفر مطالعه میکرد، در یافت نمود که فشار بخار محلول در موجودیت ماده منحل غیر مفر

مستقیماً متناسب به غلظت ماده محلول است: $P = P_0 \cdot N_1$

در رابطه بالا P فشار بخار محلول در موجودیت ماده منحل، P_0 فشار بخار محلول خالص، N_1 سهم مولی محلول است، از آنجاییکه $N_1 + N_2 = 1$ است؛ بنابراین $N_1 = 1 - N_2$ بوده، در این صورت نوشته

کرده می‌توانیم که:

$$\begin{aligned} P &= P_0(1 - N_2) \\ P &= P_0 - P_0 N_2 \\ P_0 N_2 &= P_0 - P \\ N_2 &= \frac{P_0 - P}{P_0} \\ P_0 - P &= \Delta P \\ N_2 &= \frac{\Delta P}{P_0} \end{aligned}$$

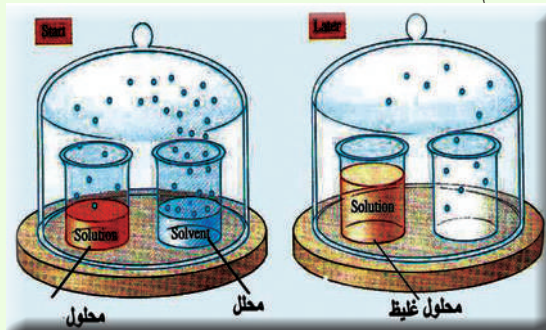
فورمول بالا توضیح‌کننده قانون راولت بوده و چنین بیان می‌گردد: تنزیل فشار بخار نسبی محلول در موجودیت ماده منحل (فشار بخار محلول‌ها) مساوی به سهم مولی ماده منحل می‌باشد.

فعالیت



الف - درسه ظرف به ترتیب در هر یک آب خالص، محلول یک مولر بوره و دو مولر بوره موجود است، سرعت تبخیر و فشار بخار هر یک از محلول‌ها را دریافت نمایید.

ب - در شکل زیر آب خالص و محلول نمکی به محیط بسته به حرارت ثابت موجود است، با گذشت زمان کدام تغییراتی را در مقدار آب ملاحظه خواهید کرد؟



شکل (2 - 7) مقایسه فشار بخار محلول خالص و محلول آن

بیاموزید

محلول دو فیصد نمک طعام دارای کدام فشار بخار بوده؟ در صورتی که محلول آن آب و کتله مالیکولی نمک طعام (NaCl) مساوی به 58.5amu باشد.

حل: در نخست سهم مولی مادهٔ محلول یا منحل را دریافت می‌نمایم:

$$\begin{aligned}
 W\% = 2\% & \left\{ \begin{aligned} N_{\text{NaCl}} &= \frac{m/M}{m/M + m_0/M_0} = \frac{2\text{g}/58.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{2\text{g}/58.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} + 98\text{g}/18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ m_{\text{NaCl}} = 2\text{g} & \left\{ \begin{aligned} N_{\text{NaCl}} &= \frac{0.0342\text{mol}}{0.034\text{mol} + 5.44\text{mol}} = \frac{0.034\text{mol}}{5.478\text{mol}} = 0.0062 \\ m_{\text{H}_2\text{O}} = 98\text{g} & \left\{ \begin{aligned} N_{\text{NaCl}} &= \frac{p}{p_0} \quad p = N_{\text{NaCl}} p_0 = 0.0062 \cdot 101.3\text{kpa} = 0.628\text{kpa} \\ P = ? & \left\{ \begin{aligned} \Delta p &= p_0 - p, p_0 = 101.3\text{kpa} - 0.628\text{kpa} = 100.672 \end{aligned} \end{aligned} \right. \end{aligned} \right. \end{aligned} \right. \end{aligned}
 \end{aligned}$$

۱-۳: صعود درجهٔ غلیان محلول‌ها

کمیت درجهٔ غلیان محلول و محلول آن نشان می‌دهد که درجهٔ غلیان محلول خالص پایان تر از محلول آن با مادهٔ غیرمفر می‌باشد، علت این تغییر درجهٔ غلیان چیست؟ برای دریافت جواب درست این سوال باید دریافت کرد که چه وقت ماده به غلیان می‌آید؟

تنزیل فشار بخار نسبی محلول را که ماده منحل سبب می‌گردد، بالای درجهٔ غلیان محلول‌های آن‌ها نیز تأثیر دارد. یک ماده وقتی غلیان می‌نماید که فشار بخار داخلی آن مساوی به فشار خارجی؛ یعنی اتموسفر گردد. آب به فشار یک اتموسفر به حرارت 100°C غلیان نموده و فشار بخار محلول بوره در آب کمتر از آب خالص است؛ از این رو برای رساندن فشار بخار به یک اتموسفر، باید مالیکول‌های آب قسمت پایانی به قسمت‌های بالایی منتقل گردد، چون این مالیکول‌ها انرژی کمتر را دارا اند، باید به آن‌ها انرژی داده شود تا به سطح بالایی آمده، تبخیر نمایند، در این صورت درجهٔ غلیان محلول خالص نظر به محلول آن پایین است. تنزیل فشار بخار محلول‌ها باعث آن می‌گردد، تا محلول به اندازه حرارت داده شود که فشار داخلی بین ذرات آن مساوی به فشار خارجی گردد.

فعالیت



دریافت نقطهٔ غلیان محلول‌ها

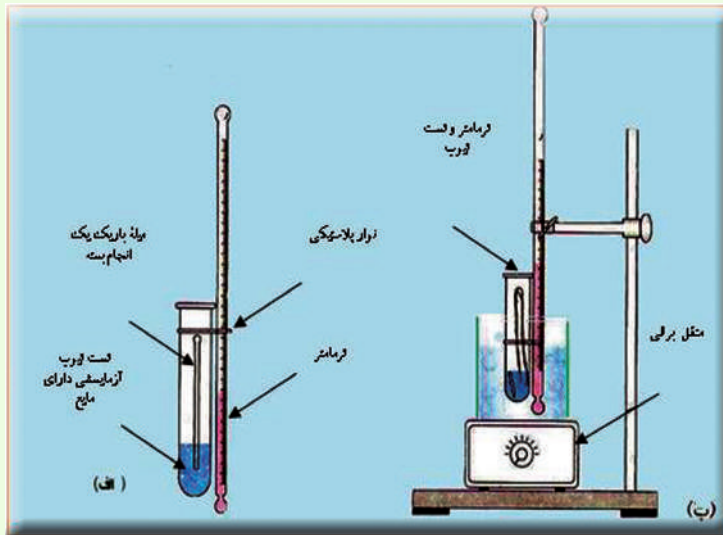
سامان و مواد مورد ضرورت: پیپت، میلهٔ شور دهنده، تست تیوب، گیرا، پایه‌های فلزی، چراغ الکولی ویا چراغ بنسن، ترمامتر، تشت پر از آب، پارافین مایع، محلول‌های یک مولر بوره، NaCl و KNO_3 , CaCl_2

طرز العمل

- 1- یک نمونهٔ مایع ویک میلهٔ شوردهنده را که یک انجام آن بسته باشد، در یک تست تیوب طوری قرار دهید که قسمت سربستهٔ آن میله به طرف بالا باشد.
- 2- به واسطهٔ یک پیپت به مقدار سه ملی لیتر مایع مورد تجربه را در تست تیوب علاوه نمایید و به کمک تار پلاستیکی ترمامتر را به تست تیوب طوری بسته نمایید که نقطهٔ نهایی سیماب

ترامتر با سطح انتهایی مایع داخل تست تیوب در یک سطح قرار گیرد، مواد یاد شده را از طریق ترامتر به یک پایه یا ستیند محکم نمایید.

3- یک بیکر را تا نیمه پر از پارافین مایع نمایید، مجموعه تست تیوب با مایع آزمایشی و ترامتر را در بیکر پارافین دار داخل نموده و آن را توسط منبع حرارت $30^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$ گرم نمایید، گرم کردن پارافین را ادامه دهید تا این که حباب‌های ثابتی از انجام باز میله خارج گردد؛ در این صورت محتویات تست تیوب را به داخل پارافین فروبرید و مواد داخل تست تیوب را دوام دار شور دهید.



شکل (2 - 8) دستگاه تعیین درجه غلیان مایعات

زمانی که برای اولین بار حباب‌های مایع را دیدید، درجه حرارت را یادداشت کنید و گرم نمودن پارافین را توقف دهید. تا تشکیل حباب‌ها نیز متوقف گردد، در این صورت بدون وقفه درجه ترامتر را خوانده و یادداشت نمایید، مشاهدات خود را در صنف ارائه بدارید.

به طریقه ترمودینامیکی ثبوت گردیده است که تغییر درجه غلیان محلول‌ها مستقیماً متناسب به غلظت مولاری و یا مولالی محلول‌ها می‌باشد:

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_b &= EC_M \\ \Delta T_b &= EC_m \end{aligned} \right\}$$

برای محلول‌های الکترولیت

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta T_b &= iEC_M \\ \Delta T_b &= iEC_m \end{aligned} \right\}$$

در این فورمول E ثابت ایلیوسکوپیک است.

مثال: محلول دومولر گلوکوز به کدام درجه حرارت غلیان خواهد کرد؟ ثابت ایلیوسکوپیک آب مساوی به $0.52 \frac{L \cdot ^\circ C}{mol}$ است. درجه غلیان آب 100 درجه است.

$$\Delta T_b = EC_M$$

$$\Delta T_b = \frac{0.52 L \cdot ^\circ C}{mol} \cdot 2 \frac{mol}{L} = 1.04^\circ C$$

$$\Delta T_b = 1.04^\circ C$$

$$\Delta T_b = T_2 - T_1$$

$$T_2 = \Delta T_b + T_1 = 1.04^\circ C + 100^\circ C = 101.04^\circ C$$

حل:

فکر کنید



نقطه جوش محلول‌ها نسبت به محلول خالص آن‌ها بلند بوده و ثابت نیست و با گذشت زمان افزایش می‌یابد، چرا؟ علت آن را دریافت نمایید.

۲-۱-۴: تنزیل درجه انجماد محلول‌ها

آب خالص در $0^\circ C$ به فشار یک اتموسفر منجمد می‌گردد، در حالیکه محلول آن به درجات تحت صفر منجمد می‌شود، از این خاصیت آن در زمستان به منظور سرعت ذوب شدن یخ‌های سرک‌ها استفاده به عمل می‌آورند و این کار با پاشیدن نمک‌ها در جاده‌ها عملی می‌گردد. به صورت عموم



شکل (۲-۹) استفاده از سودیم کلوراید در جاده‌ها غرض پایان آوردن درجه انجماد برف و یخ آنها

درجه انجماد محلول‌ها نسبت به درجه انجماد محلول خالص آن پایین تر است. تنزیل فشار بخار محلول‌ها سبب می‌شود تا بالای محلول‌ها به اندازه فشار خارجی وارد گردد که مساوی به فشار داخلی بین ذرات بوده باشد و محلول حالت جامد را اختیار نماید؛ یعنی به اندازه فشار اتموسفر یا فشار خارجی بوده باشد.

به اساس طریقه‌های ترمودینامیک در یافت گردیده است که تغییر درجه انجماد محلول مستقیماً متناسب به غلظت مولاری و یا مولالی محلول‌ها می‌باشد، یعنی:

$$\Delta T_f = KC_M$$

$$\Delta T_f = KC_m$$

$$\Delta T_f = iKC_M$$

$$\Delta T_f = iKC_m$$

در معادلات بالا K ثابت کریوسکوپیک را افاده می‌نمایند، یعنی ثابت درجه انجماد می‌باشند.

مثال: محلول دو مولر گلوکوز به کدام درجه حرارت غلیان خواهد کرد؟ ثابت ایلبوسکوپیک آب مساوی به $0.52 \frac{L \cdot ^\circ C}{mol}$ است.

فعالیت



برای تثبیت عوامل مؤثر در سطح افزایش نقطه غلیان محلول‌ها و تنزیل نقطه انجماد آن‌ها نظر به محلول خالص، شاگردان قرار جدول زیر چندین محلول را با غلظت‌های معین قرار مشخصات زیر تهیه و درجه غلیان و انجماد آن‌ها را اندازه گیری نمایند (فشار محیطی این تجربه یک اتموسفیر است):
جدول (1-2) مشخصات نمونه وی بعضی محلول‌های تحت تحقیق

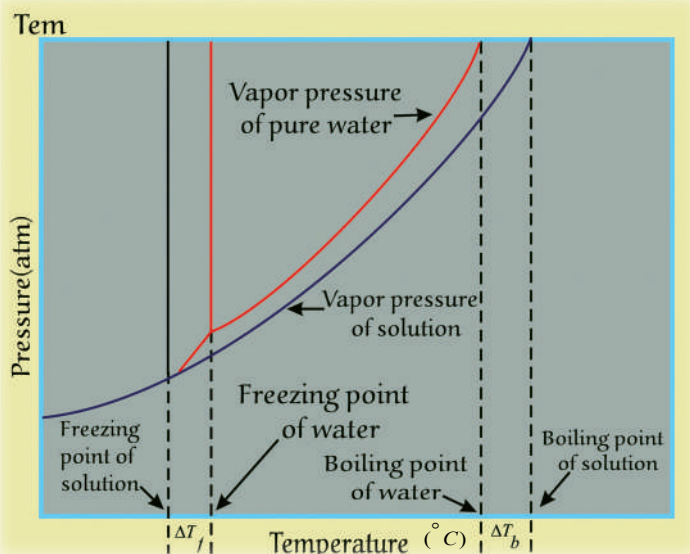
نوع ماده منحل	شکر	شکر	سودیم کلوراید	پوتاشیم نایتریت	کلسیم کلوراید
غلظت به مولل	1	2	1	1	1
آغاز درجه غلیان $^\circ C$	100.52	101.03	101.04	101.04	101.56
آغاز درجه انجماد $^\circ C$	-1.85	-3.71	-3.71	-3.71	-5.55
تعداد ذرات مول ماده منحل	$6,02 \cdot 10^{23}$				

الف- نقطه غلیان محلول‌های یک مولر سودیم کلوراید و پوتاشیم نایتریت را مقایسه کنید و نتیجه را تحریر دارید.

ب- نقطه غلیان محلول‌های یک مولر و دو مولر سودیم کلوراید و شکر را مقایسه کنید و نتیجه را تحریر دارید.

ج- نقطه غلیان محلول‌های یک مولر سودیم کلوراید و دو مولر شکر را مقایسه کنید و نتیجه را تحریر دارید.

د- سطح تنزیل نقطه انجماد محلول سودیم کلوراید و پوتاشیم نایتریت و محلول یک مولر شکر نسبت به آب خالص چگونه است؟ نتیجه را تحریر دارید.



شکل (2 - 10) گراف وابسته گی درجه انجماد و غلیان محلول‌ها به غلظت‌های محلول‌ها

هـ- نتایج به دست آمده را به صورت یک و یا چند قانون توضیح نموده و بگویید که این قانون در محلول‌ها دیگر نیز تطبیق می‌شود و یا خیر؟

جدول (2-2) ثوابت E و K بعضی از محلول‌ها

محلل	$E_b(^{\circ}C)$	$K_f(^{\circ}C)$	درجه غلیان ($^{\circ}C$)	درجه انجماد
آب	0.51	1.86	100	0
CCl_4	5.03	30	76.5	-22.99
$CHCl_3$	3.63	4.70	61.2	-63.5
C_6H_6	2.53	5.12	80.1	5.5
CS_2	2.34	3.83	46.2	-111.5
$C_4H_{10}O$	2.02	1.79	34.5	-116.2
$C_{10}H_{16}O$	5.95	40	208.0	179.8

به طریقه‌های ایلیوسکوپیک و کریوسکوپیک می‌توان کتله مالیکولی ماده منحل را دریافت کرد. طوری که: $\Delta T_f = K C_m$ بوده و $C_m = \frac{m \cdot 1000g \cdot molal}{M \cdot m}$ است؛ پس:

$$\Delta T_f = K \cdot \frac{m \cdot 1000g \cdot molal}{m \cdot M}$$

$$M = \frac{k \cdot m \cdot 1000molal}{\Delta T_f \cdot m}$$

مثال: کتله مالیکولی ماده منحل را در محلولی در یافت نمایند که 5.12 گرم ماده منحل در 100 گرم محلول حل گردیده و به حرارت $0.280^{\circ}C$ - منجمد گردیده باشد. $K = 1.86 \frac{^{\circ}Ckg}{mol}$ است.

حل:

$$m = 5.12g$$

$$m_{sol} = 100g$$

$$\Delta T_f = -0.28^{\circ}C$$

$$M = ?$$

$$M = \frac{1.8 \cdot 5.12g \cdot 100g / mol}{0.2800C \cdot 100g} = 340g / mol$$

۲-۲: محلول‌های الکترولیت و غیر الکترولیت

از صنوف گذشته به یاد دارید که محلول‌های آبی مواد آیونی هادی برق بوده و آب خالص بسیار کم هادی برق می‌باشد. هدایت برقی محلول‌های دارندهٔ مرکبات $NaCl$, HCl , NH_3 , HF نسبت به آب خالص بیشتر است، همچو مواد را که محلول آبی آن‌ها برق را هدایت می‌دهند، به نام الکترولیت

و محلول آن‌ها را به نام محلول الکترولیت یاد می‌کنند. مواد الکترولیت در محلول‌های الکترولیت یا به مقدار کم و زیاد به آیون پارچه می‌گردند.

فکر کنید



در شکل‌های الف، ب و ج قرار زیر هدایت برقی چند محلول الکترولیت و غیر الکترولیت آبی باهم مقایسه شده است، محلول‌های الکترولیت و غیر الکترولیت را از هم جدانموده و هدایت برقی آن‌ها را از هم فرق نمایید.

شکل (2 - 11) الف محلول بوره در آب ب - محلول $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ج - محلول آبی امونیا

الکول‌ها و آیودین هادی برق نبوده و به نام غیر الکترولیت یاد می‌شوند و محلول‌شان را به نام محلول‌های غیر الکترولیت یاد می‌نمایند. محلول‌های که از حل شدن مرکبات مالیکولی غیر قطبی در آب و محلل غیر قطبی حاصل شده باشد، به نام غیر الکترولیت یاد می‌شوند، زیرا در همچو مالیکول‌ها آيون‌ها تشکیل نگردیده و جریان برق به وجود نمی‌آید.

۲-۱-۲: محلول‌های الکترولیت ضعیف و قوی

عالمی به نام ارهینوس (Arrhenus) در سال 1887 فرق بین خواص کالیکاتیف محلول‌های الکترولیت و غیر الکترولیت را به اساس تیوری انفکاک الکترولیتیکی که خودش طرح نموده است، واضح ساخت، نکات عمده این تیوری قرار زیر است:

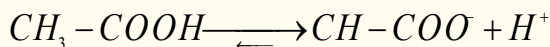
- 1 - الکترولیتها موادی اند که در اثنای حل شدن در محلل به آيون‌های چارج دار تفکیک و پارچه می‌گردند، کمیت و چارج آيون‌ها مربوط به خواص ماده تفکیک شده می‌باشد.
 - 2 - مواد الکترولیت ممکن کاملاً به آيون‌ها تفکیک نگردد، بعضی از مالیکول‌های آن‌ها تفکیک گردیده، در حالی که عده از مالیکول‌های دیگر آن‌ها تفکیک نمی‌گردند، درجه تفکیک (α) چگونه گوی کیفیت الکترولیت‌ها را توضیح می‌نمایند.
- درجه تفکیک عبارت از نسبت تعداد مالیکول‌های تفکیک شده بر تعداد مجموعی مالیکول‌های ماده الکترولیت در محلول‌ها است.

$$\alpha = \frac{N_i}{N}$$

3 - تیوری انفکاک الکترولیت‌ها درجه انفکاک (α) الکترولیت‌ها را یکی از مشخصات مقداری

محلول‌ها تصور می‌نماید. اگر ماده غیر الکترولیت باشد، $\alpha = 0$ بوده، در صورتی که $1 \Rightarrow \alpha$ تقرب نمایند الکترولیت‌ها قوی اند، اگر الکترولیت‌ها ضعیف باشد، $0 < \alpha < 1$ است.

مشخصات دیگر الکترولیت‌ها عبارت از ثابت انفکاک است، رابطه بین غلظت، درجه انفکاک و ثابت انفکاک را عالمی به نام استوالد (Ostwald) دریافت نمود، موصوف انفکاک تیزاب ضعیف $CH_3 - COOH$ را غرض این تحقیق به کار برده است، معادله تفکیک آن قرار زیر است:



قانون عمل کتله را در این معادله تطبیق می‌نمایم:

$$K = \frac{[H^+][CH_3 - COO^-]}{[CH_3 - COOH]}$$

در صورتی که غلظت اولی $CH_3 - COOH$ عبارت از C باشد و غلظت آیون‌های آن $C\alpha$ بوده باشد، در این صورت این تیزاب مکمل تفکیک نگردیده است، پس K آن قرار زیر در یافت شده می‌تواند:

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

معادله یاد شده رابطه بین ثابت انفکاک الکترولیت، درجه انفکاک و غلظت را برقرار ساخته است، طوری که دیده می‌شود، درجه تفکیک با غلظت رابطه معکوس را دارا است. درجه تفکیک الکترولیت‌های ضعیف $\alpha \ll 1$ بوده؛ بنابراین میتوان در مخرج معادله بالا از آن صرف نظر کرد، در این صورت نوشته کرده می‌توانیم که:

$$K = C\alpha^2$$

$$\alpha^2 = \frac{K}{C}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

معادله اخیر به نام معادله استوالد یاد شده و حالت خصوصی قانون عمل کتله می‌باشد؛ قانون عمل کتله ثابت تعادل تعاملات کیمیاوی را افاده می‌نماید و عبارت از حاصل ضرب غلظت‌های محصول تعامل بر حاصل ضرب غلظت‌های مواد تعامل کننده می‌باشد.

اگر درجه تفکیک الکترولیت‌ها ضرب در 100 گردد، فیصدی تفکیک به دست می‌آید، یعنی:

$$100 \cdot \text{تعداد مول‌های تفکیک شده} = \text{فیصدی تفکیک آیونی}$$

تعداد مول‌های مجموعی حل شده

تیوری انفکاک الکترولیتیکی از هینوس نقش مهم را در تیوری محلول‌ها بازی کرد؛ تیوری مذکور از دیاد فشار آسموتیک، تنزیل درجه انجماد و صعود درجه غلیان محلول‌های الکترولیت را در مقایسه با محلول‌های غیرالکترولیت مواد غیر مفر توضیح و تشریح نموده و فرق آن‌ها را آشکار

ساخت؛ علاوه بر آن موصوف ثابت گرمای هاید ریشن، گرمای خشی سازی تیزاب‌های قوی را توسط القلی‌های قوی، خواص محلول‌های بفری، انفکاک مرحلوی بعضی از الکترولیت‌ها، هایدرولیز نمک‌ها وغیره را توضیح نمود.

فعالیت



برای آموزش خود فعالیت زیر را انجام دهید:

1. معادلات تفکیک مرکبات زیر را در آب تحریر دارید:
- الف- $(NH_4)_3PO_4$ ب- Na_2CO_3 ج- $Cr(NO_3)_3$
2. کدام یکی از مرکبات زیر در محلول‌های‌های شان به شکل مالیکولی و کدام یک به شکل آیونی بوده می‌تواند؟

الف) میتانول ب) سودیم نایتريت ج) پوتاشیم کلوراید د) استون

مثال: در محلول 0.1 مولر فارمیک اسید غلظت آیون‌های هایدروجن (H^+) مساوی به $4.21 \cdot 10^{-3}$ مولر است، فیصدی تفکیک آن را دریافت نمایید.

حل: $100 \cdot \frac{\text{تعداد مول‌های تفکیک شده}}{\text{تعداد مول‌های مجموعی حل شده}} = \text{فیصدی تفکیک آیونی}$

$$\text{فیصدی تفکیک آیونی} = \frac{4.2 \cdot 10^{-3} \text{ molar}}{0.1 \text{ molar}} \cdot 100 = 4.21\%$$

فعالیت



اگر فیصدی درجه تفکیک آیونی محلول 0.2 مولر استیک اسید ($CH_3 - COOH$) مساوی به 0.935% باشد، غظت آیون‌های هایدروجن را دریافت نمایید.

جدول (2 - 3) ثابت تفکیک بعضی الکترولیت‌ها

فورمول	نلم	Ka
$HC_4H_7O_2$	Butanoic acid ($CH_3CH_2CH_2CO_2H$)	1.52×10^{-5}
HN_3	Hydrazoic acid	1.8×10^{-5}
$HC_2H_3O_2$	Acetic acid (CH_3CO_2H)	1.8×10^{-5}
$HC_3H_5O_2$	Propanoic acid ($CH_3CH_2CO_2H$)	1.34×10^{-5}
$HC_4H_3N_2O_3$	Barbituric acid	1.0×10^{-5}
$HOCl$	Hypochlorous acid	3.1×10^{-8}
$HOBr$	Hypobromous acid	2.1×10^{-9}
HCN	Hydrocyanic acid	4.9×10^{-10}
HC_6H_5O	Phenol	1.3×10^{-10}
HOI	Hypoiodous acid	2.3×10^{-11}
H_2O_2	Hydrogen peroxide	1.8×10^{-12}

H_3AsO_4	Arsenic acid	5.6×10^{-3}
$H_3C_6H_5O_7$	Citric acid	7.1×10^{-4}

القلی های ضعیف

$(CH_3)_2NH$	Dimethylamine
CH_3NH_2	Methylamine
$CH_3CH_2NH_2$	Ethylamine
$(CH_3)_3N$	Trimethylamine
NH_3	Ammonia
N_2H_4	Hydrazine
NH_2OH	Hydroxylamine
C_5H_5N	Pyridine
$C_6H_5NH_2$	Aniline
PH_3	Phosphine

نام قلی	فرمول	کاتیون
Ammonia	NH_3	NH_4^+
Methylamine	CH_3NH_2	$CH_3NH_3^+$
Ethylamine	$C_2H_5NH_2$	$C_2H_5NH_3^+$
Diethylamine	$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_2NH_2^+$
Triethylamine	$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_5)_3NH^+$
Hydroxylamine	$HONH_2$	$HONH_3^+$
Hydrazine	H_2NNH_2	$H_2NNH_3^+$
Aniline	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_3^+$
Pyridine	C_5H_5N	$C_5H_5NH^+$



خلاصه فصل دوم

- بعضی از خواص محلول‌ها مربوط به خواص ماده منحل و یا محلل آن‌ها نبوده، بلکه مربوط به غلظت و حرکت ذرات آن‌ها است، این خواص را به نام کولیگاتیف یاد می‌نمایند و عبارت از عملیه آسموس و فشار اسموتیک، تنزیل فشار بخار محلل در محلول، درجه انجماد و درجه غلیان محلول است.
- پروسه تساوی خود به خودی غلظت ماده منحل و محلل را در نتیجه حرکت ذرات آن‌ها به نام دیفیوژن یاد می‌نمایند.
- عبور آب یا کدام محلل دیگر را از غشای نیمه قابل نفوذ به نام عملیه آسموس یاد می‌نمایند.
- قوه که عبور محلل را از غشای نیمه قابل نفوذ به سمت محلول غلیظ مجبور می‌سازد، دارای همان خواص است که عبور گازات را از ظرف تحت فشار زیاد به ظرف دارای فشار کم مجبور می‌سازد. همین قوه وارده فی واحد سطح را در محلول‌ها به نام فشار اسموتیک یاد می‌نمایند.
- آله مسلکی که توسط آن فشار محلول را اندازه می‌نمایند، به نام آسمومتر (Osmometer) یاد می‌کند.
- محلول‌های که دارای عین غلظت و فشار اسموتیک باشند، این محلول‌ها را به نام محلول‌های ایزوتانیک (Isotonic) یاد می‌نمایند.
- محلول‌های هایپرتونیک: در صورتی که غلظت و فشار اسموتیک کدام یکی از محلول‌ها با محلول ستندرد و قابل مقایسه به آن زیاد باشند، این محلول را به نام هایپرتونیک (Hypertonic) یاد می‌نمایند.
- محلول‌های هایپوتونیک: در صورتی که غلظت و فشار اسموتیک کدام یکی از محلول‌ها با محلول ستندرد و قابل مقایسه به آن کم باشند، این محلول بنام هایپوتونیک (Hypotonic) یاد می‌نمایند.
- تنزیل فشار بخار نسبی محلل در موجودیت ماده منحل (فشار بخار محلول‌ها) مساوی به سهم محلول ماده منحل می‌باشد.
- یک ماده وقتی غلیان می‌نماید که فشار بخار داخلی آن مساوی به فشار خارجی یعنی اتموسفر گردد.
- تنزیل فشار بخار محلول‌ها سبب می‌شود تا بالای محلول‌ها به اندازه فشار خارجی وارد گردد که مساوی به فشار داخلی بین ذرات بوده باشد و محلول حالت جامد را اختیار نماید، یعنی به اندازه فشار اتموسفر یا فشار خارجی بوده باشد.
- الکترولیت‌ها موادی اند که در اثنای حل شدن در محلل به آیون‌های چارج دار تفکیک و پارچه می‌گردند، کمیت و چارج آیون‌ها مربوط به خواص ماده تفکیک شده می‌باشد.
- یک ماده الکترولیت در محلول الکترولیت یا به مقدار کم به آیون تفکیک می‌شود و یا این که به مقدار زیاد به آیون‌ها تفکیک می‌گردد.

تمرین:

سؤالات چهار جوابه

1 - پروسه تساوی خود به خودی غلظت ماده منحل و محلول را در نتیجه حرکت ذرات آن‌ها به نام --- یاد می‌نمایند.

الف - نفوذ ب - دیفیوژن ج - الف و ب هر دو د - Eiffusion

2. انتشار مواد دارای ذرات بزرگ، دارای سرعت انتشار --- نسبت به موادی دارای ذرات کوچک اند.

الف - زیاد ب - کم ج - مساوی د - متوسط

3 - ناگفته نباید گذاشت این که همیشه دیفیوژن از غلظت --- به طرف غلظت ---- آن مواد صورت می‌گیرد.

الف - زیاد، کم ب - کم، زیاد ج - مساوی، مساوی د - هیچکدام

4 - عبور آب یا کدام محلول دیگر را از غشای نیمه قابل نفوذ به نام ----- یاد می‌نمایند

الف - عملیه اسموس ب - فشار اسموتیک ج - الف و ب هر دو د - هیچکدام

5 - یک ماده وقتی غلیان می‌نماید که فشار بخار داخلی آن مساوی به فشار ----- گردد.

الف - حرارت ب - خارجی یا اتموسفر ج - فشار وارده به آن د - فشار داخلی

6 - تنزیل فشار بخار محلول‌ها سبب می‌شود تا بالای محلول‌ها به اندازه فشار خارجی وارد گردد که مساوی به فشار ---- بوده باشد و محلول حالت جامد را اختیار ننماید،

الف) داخلی بین ذرات ب) مساوی به فشار اتموسفر ج) الف و ب هر دو د) هیچکدام

7 - محلول 5% گلوکوز با محلول 5% نمک طعام --- است

الف) هایپرتانیک ب) هایپوتانیک ج) ایزوتانیک د) هیچکدام

8 - به صورت عموم درجه انجماد محلول‌ها نسبت به درجه انجماد محلول خالص آن ----- است.

الف - پایین تر ب - زیاد تر از $0^{\circ}C$ ج - مساوی به $0^{\circ}C$ - $100^{\circ}C$

9 - الکترولیتها موادی اند که در اثنای حل شدن در محلول به ---- تفکیک و پارچه می‌گردند.

الف - آیونها ب - مالیکول‌ها ج - رادیکال‌ها د - کتیونها

10 - غیر الکترولیتها موادی اند که در اثنای حل شدن در محلول به ---- پارچه می‌گردند.

الف - آیونها ب - مالیکول‌ها ج - اتوم‌ها د - کتیونها

سؤالات تشریحی

1 - مرکب غیرمفر سلفونیل اماید ($C_6H_8O_2N_2S$) در اسیتون (C_3H_6O) حل می‌گردد. فشار بخار محلول که از 5g آن در 10g اسیتون حاصل می‌گردد، در آن چقدر خواهد بود؟ فشار بخار اسیتون خالص در این حرارت 400mm Hg است.

2 - 5g مرکب فارم اماید در 100g آب به حرارت $30^{\circ}C$ حل گردیده است، فشار بخار محلول مذکور 31.2mmHg است. اگر در حرارت مذکور فشار بخار آب خالص 31.82mmHg باشد،

کته مالیکولی آن را در یافت نماید.

3 - چند گرام یوریا $(NH_2)_2CO$ را باید با 100g آب خالص علاوه نمایم تا در $0^\circ C$ ، فشار بخار آب به اندازه 0,5 تور Tor کم گردد.

4 - نزول نقطه انجماد محلول که از حل نمودن 2.4g یک ماده عضوی در 75g بنزین حاصل گردیده است، مساوی به $0.975^\circ C$ - است. فورمول مالیکولی ماده عضوی کدام است؟ در صورتکه ماده عضوی متشکله از کاربن و هایدروجن باشد

5 - کته مالیکولی هیموگلوبین خون $6.86 \cdot 10^4$ است، چقدر از هیموگلوبین در 100 ملی لیتر محلول برای ایجاد فشار اسموتیک به مقدار 6,15 تور به حرارت $25^\circ C$ ضرورت است.

6 - درجه انجماد بنزین خالص $5.4^\circ C$ است، زمانیکه 1.15g نفتالین در 100گرام بنزین حل گردد، نقطه انجماد محلول حاصله مساوی به $4.95^\circ C$ خواهد شد، ثابت مولی (ثابت کریوسکوپیک) نزول انجماد بنزین 5.12 است، کته مالیکولی نفتالین چقدر خواهد شد.

سرعت تعاملات کیمیای

آیا گاهی به پختن میوه‌ها از قبیل انگور، سیب، زردآلو و غیره متوجه شده اید که چطور و به کدام شیوه پخته و قابل خوردن می‌شوند؟ پختن میوه‌ها یک عمل کیمیای بوده و به اساس تعاملات کیمیای صورت می‌گیرد. کدام عوامل در سرعت تعاملات کیمیای نقش اساسی را دارا است؟ معادلات سرعت تعاملات کیمیای را چطور می‌توان دریافت کرد؟

در این فصل سرعت و عوامل تغییرات سرعت تعاملات کیمیای تحت مطالعه قرار می‌گیرد و فکتورهای مؤثر در سرعت تعاملات کیمیای بررسی می‌گردد. با مطالعه این فصل به پرسش‌های یادشده و هم مانند آن پاسخ ارائه و در مورد سرعت تعاملات کیمیای معلومات حاصل خواهید کرد.

۳ - ۱: سرعت تعاملات کیمیاوی

غرض بررسی انجام تعاملات کیمیاوی دو مطلب مورد نظر است، اول اینکه آیا تعامل از نظر انرژی و سایر پارامترها انجام پذیر است و یا خیر؟ مدت ضروری برای انجام تعامل چقدر است؟ کینتیک کیمیاوی (Chemical Kinetics) سرعت و میخانیکیت تعاملات کیمیاوی را تحت مطالعه قرار می دهد؛ بنابر تعریف، سرعت تعاملات کیمیاوی تبدیل مواد اولیه رابه محصولات و مراحل مختلف تعامل را مشخص می سازد، به عبارۀ دیگر کینتیک کیمیاوی سرعت تعاملات، میخانیکیت یک تعامل و مسیر تبدیل مواد اولیه را به محصولات تعیین می کند. در معادلۀ کیمیاوی جزئیات تبدیل مواد به یک دیگر معلوم نمی گردد؛ بلکه فقط مواد اولیه و محصولات نهایی را نشان داده می تواند.

چرا کیمیا دان ها به سرعت تعاملات کیمیاوی علاقه مند اند؟

1. کیمیا دان ها می خواهند تعاملات کیمیاوی را سرعت بخشند تا محصولات پر کیفیت و با کمیت را در اسرع وقت به دست آورند واز مواد اولیه صرفه جویی نمایند.
2. کیمیا دان ها در پی دریافت کاهش سرعت یا توقف تعاملات نا خواسته اند تا از این طریق شرایط مناسبی را برای نگهداری و افزایش طول عمر مواد تعامل کننده در یافت نمایند.

معادلۀ عمومی تعامل $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ را در نظر گرفته با استفاده از تعریف سرعت متوسط (سرعت متوسط عبارت از حاصل ضرب تغییر غلظت مواد اولیه و یا مواد محصول در فی واحد وقت می باشد) برای تعامل بالا می توان تحریر کرد:

$$V = \frac{\delta[A]}{\delta t}$$

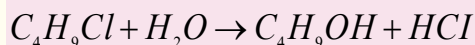
معادلۀ بالا سرعت نسبی مواد اولیه و محصول را ارائه می دارد.

$$V_{\text{مستقل}} = \frac{-1 \delta[A]}{a \delta t} = \frac{-1 \delta[B]}{b \delta t} = \frac{1 \delta[C]}{c \delta t} = \frac{1 \delta[D]}{d \delta t}$$

سرعت تعاملات مربوط به مقدار مواد حاصل و یا مقدار مواد اولیه مصرف شده در فی واحد زمان در یک تعامل است که بیشتر به مولر فی ثانیه ارائه می گردد.

مثال اول:

تعامل مرکب C_4H_9Cl و آب را در نظر می گیریم:



اگر در ابتدا تعامل ربا 0.1 mol/L بیوتایل کلوراید آغاز نماییم، به تدریج از غلظت مرکب کاسته می شود. نمونه های نتایج تغییر غلظت بیوتایل کلوراید در جریان انجام تعامل اخذ و در جدول (1-3) درج گردیده است.

سرعت متوسط تعامل بالا در هر فاصلۀ زمانی مثبت بوده و عبارت از تغییر غلظت مواد اولیه و یا مواد محصول در فی واحد وقت می باشد:

$$1 \dots = \frac{-\Delta[C_4H_9Cl]}{\Delta t} = \frac{-C_4H_9Cl \text{ تغییر در غلظت}}{\Delta t} = \text{سرعت}$$

در این جا Δ تغییر و $[]$ غلظت را افاده نموده و هم Δt تغییر فاصله زمانی بین دو اندازه گیری غلظت بوده و علامه منفی (-) نشان می دهد که غلظت C_4H_9Cl کاسته شده است، برای تغییر ناچیز از δ (علامه دفرنسیال) استفاده می نمایند.

مطابق به جدول (3 - 1) بعد از 50 ثانیه غلظت بیوتایل کلوراید از 0.1 مولر به 0.0905 مولر تنزیل نموده، از این رو سرعت متوسط در این نقطه زمانی قرار زیر خواهد بود:

$$\text{سرعت متوسط} = \frac{-(0,0905 - 0,100) \text{ mol.L}^{-1}}{(50 - 0) \text{ Sec}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ molar.Sec}^{-1}$$

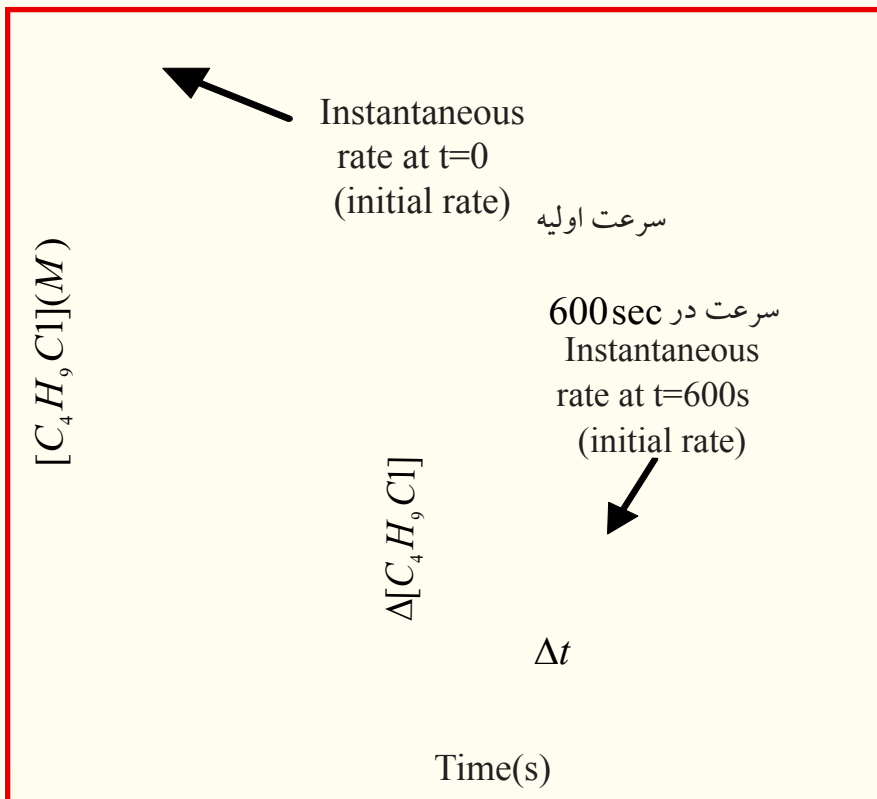
سایر سرعت ها نظر به تغییر وقت و غلظت مواد اولیه در جدول (3 - 1) درج گردیده است. طوریکه در جدول دیده می شود، سرعت متوسط با تغییر زمان و گذشت آن به تدریج کم شده و سرانجام زمانی می رسد که این سرعت ثابت باقی می ماند.

جدول (3 - 1) نتایج مربوط تعامل C_4H_9Cl با آب

وقت	غلظت بیوتایل کلوراید	سرعت متوسط به مولر فی ثانیه
0	0.100	0
50	0.0905	$1.9 \cdot 10^{-4}$
100	0.0840	$1.7 \cdot 10^{-4}$
150	0.0741	$1.78 \cdot 10^{-4}$
200	0.0671	$1.6 \cdot 10^{-4}$
300	0.0549	$1.5 \cdot 10^{-4}$
400	0.0448	$1.3 \cdot 10^{-4}$
500	0.0368	$1.2 \cdot 10^{-4}$
800	0.0200	$1.16 \cdot 10^{-4}$

نتایج جدول بالا را می توان به شکل گراف زیر ارایه کرد. در این گراف غلظت به مولر در محور Y و زمان به ثانیه در محور X مشخص گردیده است.

نوع دیگر دریافت و ارایه سرعت تعامل به شکل سرعت لحظوی بوده، در این صورت سرعت تعامل در هر لحظه از زمان میل خط مماس بر منحنی تغییرات غلظت در فی واحد زمان در لحظه خاص حاصل می گردد؛ به طور مثال: برای به دست آوردن سرعت لحظوی در زمان $t = 400\text{sec}$ برای تعامل بالا می توان مثلث قائم الزاویه ترسیم کرد که وتر آن خط مماس بر منحنی گراف باشد. یک ضلع آن را در حدود 400sec تا 800sec (این حدود دلخواه است) و نقاطه متناظر آن را بالای محور غلظت به ترتیب 0.042molar و 0.017molar می توان به دست آورد.



شکل (3 - 1): غلظت بیوتایل کلوراید بر حسب زمان ضلع مقابل

$$\text{ضلع مجاور} = tga = \frac{\text{ضلع مقابل}}{\text{ضلع مجاور}}$$

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\text{سرعت در زمان } 400\text{s} = \text{میل خط مماس} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{0.042 - 0.017}{800 - 400} = \frac{0.025}{400} = 0.0000627 = 6.2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

۳ - ۲: اندازه گیری سرعت تعاملات

اندازه گیری سرعت تعاملات کیمیای ساده نبوده؛ زیرا اندازه گیری دقیق تغییرات غلظت به آسانی امکان پذیر نیست. تعاملاتی که سرعت آن‌ها بطی باشد، می توان در فاصله‌های زمانی مختلف،

مقداری از مخلوط مواد تجزیه شده را خارج و تغییرات غلظت را اندازه گیری کرد که برای این منظور می توان از آله به نام سپکتروفوتو متر استفاده به عمل آورد.

در تعاملاتی که با سرعت انجام می پذیرد، نمی توان از این آله برای اندازه گیری سرعت استفاده به عمل آورد، به علتی که در فاصله زمانی نمونه گیری و اندازه گیری غلظت، ممکن تغییراتی در غلظت آن رونما گردد، در این صورت اندازه گیری دقیق نمی باشد. برای جلوگیری از همچو خطاها می توان بعد از گرفتن مقداری از مخلوط، دفعتاً آن را به مواد دیگر تعامل داد. در تعاملات سریع، مخلوط نمودن مواد اولیه در نتایج درست نقش اساسی را دارا است؛ زیرا مخلوط نمودن مواد در مدت کم امکان پذیر نیست.

توجه نمایید (معلومات اضافی)



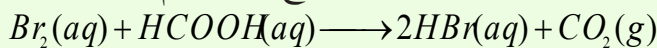
یک روشی از اندازه گیری سرعت تعاملات تجزیوی گازات عبارت از روش کروماتوگرافی می باشد، در این روش، بعد از نمونه گیری، نمونه را به سرعت در دستگاه کروماتوگرافی داخل می نمایند و در مدت چند ثانیه به نوعیت ماده و غلظت آن پی می برند.

روش دیگر، عبارت از استفاده از دستگاه های نوری؛ مانند: حجرة فوتو الکتریکی و سپکتر شناسی است. علاوه بر روش های دیگری نیز موجود است که تعیین غلظت را برحسب یک میلیون حصه در فی ثانیه انجام می دهند

فعالیت



دریک تعامل دلچسپ که بین محلول برومین و فارمیک اسید به حرارت ثابت صورت می گیرد و جریان آن طوری است که آب برومین سرخ رنگ را بالای محلول بی رنگ فارمیک اسید علاوه می نمایند، محلول حاصله در ابتدا رنگ سرخ و بعداً کم رنگ می گردد:



بی رنگ بی رنگ بی رنگ سرخ رنگ

با پیشرفت تعامل محلول به کلی بی رنگ می گردد.

محلول 1.5 مولر و 2 مولر $HCOOH$ و Br_2 را تهیه نموده و اجرات زیر را انجام دهید.

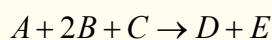
- 1 - محلول 1.5 مولر $HCOOH$ و Br_2 را به مقدار معین یک جا نماید و مدت زمان بی رنگ شدن آن را یادداشت نماید.
- 2 - محلول 2 مولر $HCOOH$ و Br_2 را به مقدار معین یک جا نماید، مدت زمان بی رنگ شدن آن را یادداشت نماید و به پرسش های زیر پاسخ دهید:
- 1 - سرعت متوسط را در دو حالت یادشده بالا در یافت نمایید. آیا آن ها از هم تفاوت دارند؟
- 2 - سرعت متوسط تعامل را برحسب تولید HBr بدست آورید.
- 3 - گراف غلظت - زمان تعامل را برای مصرف Br_2 و تولید HBr رسم نمایید.

۳-۳: معادله سرعت تعاملات

طوری که قبلاً مطالعه گردید، غلظت مواد اولیه در سرعت تعاملات کیمیاوی نقش اساسی را بازی نموده و رابطه بین غلظت و سرعت را به نام «معادله سرعت» یاد می‌نمایند. قابل یاد آوری است این که معادله سرعت را نمی‌توان به اساس معادله تعامل مشخص ساخت. باید معادله سرعت را به طریقه‌های تجربی به دست آورد؛ بنابراین باید بین ضریب‌ها مواد اولیه در معادله تعامل و قانون سرعت رابطه موجود باشد.

۳-۴: درجه تعامل

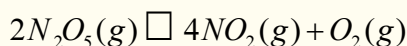
اگر توان‌های غلظت مواد اولیه در معادله سرعت تعاملات کیمیاوی با هم جمع گردد، درجه تعامل کیمیاوی حاصل می‌شود. در صورتیکه درجه تعامل نسبت به یک جز تعامل مدنظر باشد، توان عبارت از غلظت همان جز در معادله سرعت تعامل است؛ به طور مثال:



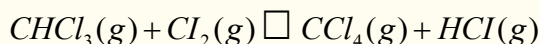
در این جا فرض می‌نماییم که معادله عمومی سرعت تعامل بالا که توسط تجربه حاصل گردیده باشد، عبارت است از:

$$\text{سرعت} = \frac{-d[A]}{dt} = K[A][B]^2$$

بنابراین تعامل به صورت عموم درجه سوم ($3 = 2 + 1$) بوده، نظر به A درجه اول و نظر به B درجه دوم و از لحاظ C درجه صفر است، به مثال‌های زیر توجه نمایید.

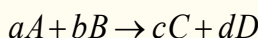


$$V = K.[N_2O_5]$$



$$V = K[CHCl_3][Cl_2]^{\frac{1}{2}}$$

معادلات سرعت در این دو نوع تعامل به اساس تجربه تعیین گردیده اند، معادله سرعت برای بیشتر تعاملات به صورت عموم قرار زیر است:



$$\text{سرعت } V = K[A]^m[B]^n \text{-----} 2$$

درجه مجموعی تعامل عبارت از (m+n) است.

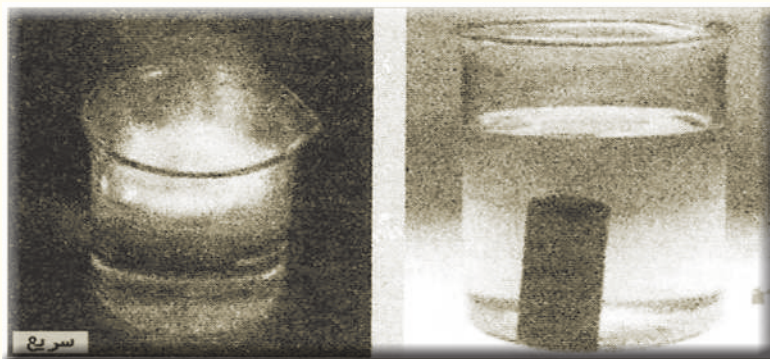
۳-۵. عوامل مؤثر در سرعت تعاملات کیمیای

عوامل مختلفی در سرعت تعاملات کیمیای تأثیر دارد که مهم ترین آن‌ها قرار زیر است:

- خواص مواد تعامل کننده
- حالت‌های فیزیکی مواد تعامل کننده
- غلظت
- حرارت
- کتلست‌ها

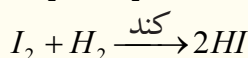
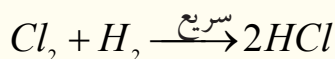
۳-۵-۱. خواص مواد تعامل کننده

گرچه خواص مواد تعامل کننده در بهبود سرعت تعاملات کیمیای بیشتر مطرح نمی‌باشد؛ اما نسبت به عوامل دیگر معتبر تر است؛ بطورمثال: تعامل آهن با آب خیلی‌ها کند بوده، در حالیکه تعامل پوتاشیم با آب بانفجار همراه است. شکل‌های زیر جریان تعاملات بالا را نشان می‌دهد:



شکل (3-2): الف) تعامل آهن با آب (ب) تعامل آب با پوتاشیم

به تعاملات زیر توجه نمایید



در این تعاملات با تنقیص فعالیت هلوجن‌ها تحت عین شرایط تعامل بطی می‌گردد.

۳-۵-۲. حالت فیزیکی مواد تعامل کننده (سطح تماس)

هر قدر که اندازه ذرات مواد تعامل کننده کوچک و سطح تماس مواد زیاد تر باشد، تعداد برخوردهای مواد بیشتر شده و در نتیجه سرعت تعامل بیشتر می‌گردد. تعامل بین مواد مختلف در فازهای که چنین امکانات را برای آن‌ها فراهم می‌نماید، سریع تر خواهد بود؛ به این اساس به صورت عموم تعامل در فاز گاز بیشتر نسبت به فاز مایع و جامد می‌باشند. پودر نمودن مواد جامد در سرعت تعامل آن‌ها کمک می‌نماید. تعامل بین مواد در فازهای مختلف (جامد و گاز) نسبت کم بودن سطح تماس بطی تر است؛ به طور مثال: تعامل گاز هایدروجن با بخارات کلورین به مراتب سریع از تعامل گاز هایدروجن با آیودین جامد می‌باشد.



شکل‌های زیر سوختن چوب‌ها را نشان می‌دهند. سوختن چوب در کدام یکی از شکل‌های زیر سریع‌تر است؟
مشاهدات تان را به دلایل توضیح نمایید.

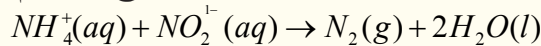


شکل (3-3) سوختن چوب‌ها به اندازه‌های مختلف.

۳-۵-۳: تأثیر غلظت بالای سرعت تعاملات کیمیاوی

سرعت تعاملات کیمیاوی، بیشتر به غلظت مواد تعامل کننده رابطه دارد. ازدیاد غلظت مواد تعامل کننده باعث ازدیاد سرعت تعامل می‌گردد، در این صورت مالیکول‌ها و ذرات باهم تجمع نموده و شرایط برخورد مالیکول‌ها و ذرات زیاد شده، در نتیجه غلظت محصولات تعامل زیاد می‌گردد. در تعاملات کیمیاوی که مواد تعامل کننده حالت گاز را داشته باشد، ازدیاد فشار سبب ازدیاد غلظت شده و هم باعث سرعت تعاملات کیمیاوی می‌گردد.

طوری که قبلاً ذکر گردید، با گذشت زمان سرعت تعاملات کیمیاوی بطی شده و علت آن این است که غلظت مواد تعامل کننده کم می‌گردد. مطلب بالا را به اساس معادله زیر توضیح می‌نمایم:



چون از یک مول NH_4^+ و یک مول NO_2^- در این تعامل یک مول N_2 تولید می‌گردد، به اساس حجم نایتروجن آزاد شده، سرعت تعامل را می‌توان تعیین کرد، تعامل مواد اولیه یادشده بالا را با غلظت‌های مختلف آن‌ها انجام داده و سرعت اولیه (سرعت لحظوی در زمان $t = 0$) را در چندین تجربه محاسبه و نتایج آن را در جدول درج می‌نماییم.

جدول (2-3): نتایج تجارب اجرای تعامل NH_4^+ و NO_2^- در محیط آبی $25^\circ C$:

سرعت اولیه مشاهده شده molar /sec	غلظت اولیه NH_4^+ به molar	غلظت اولیه NO_2^- به molar	شماره تجارب
$5.4 \cdot 10^{-7}$	0.2	0.01	1
$1.62 \cdot 10^{-6}$	0.2	0.03	2
$3.5 \cdot 10^{-7}$	0.13	0.01	3

طوری‌که از جدول (۲-۳) نتیجه گیری می‌شود، تغییر غلظت هر یک از آیون های NH_4^+ یا NO_2^- باعث تغییر سرعت می‌شود. از مقایسه تجربه 1 و 2 چنین نتیجه باید گرفت که با سه مرتبه ازدیاد غلظت NO_2^- و ثابت باقیماندن غلظت NH_4 ، سرعت تعامل سه چند افزوده شده؛ پس توان NO_2^- در معادله سرعت یک است.

از مقایسه تجربه 1 و 3 نتیجه می‌شود که اگر غلظت NO_2^- ثابت باقی ماند، غلظت NH_4^+ به نسبت اعداد تام تغییر نه کرده، بلکه کسری می‌باشد؛ پس برای به دست آوردن توان NH_4^+ یعنی X ، میتوان چنین عمل کرد:

$$V_0 = K[NH_4^+]^x [NO_2^-]$$

$$\frac{V_0(1)}{V_0(3)} = \frac{K[NH_4^+]_1^x [NO_2^-]}{K[NH_4^+]_3^x [NO_2^-]} = \left\{ \frac{K[NH_4^+]_1}{K[NH_4^+]_3} \right\}^x$$

اطراف رابطه بالا را لوگارتیم گرفته، حاصل می‌شود که:

$$\log \frac{V_0(1)}{V_0(3)} = X \log \frac{[NH_4^+]_1}{[NH_4^+]_3} \qquad \log \frac{5.4 \cdot 10^{-7}}{3.51 \cdot 10^{-7}} = x \log \frac{0.2}{0.13}$$

$$0.2 = X \cdot 0.2 \quad \text{یا} \quad X = \frac{0.2}{0.2} = 1 \qquad \log 1.54 = x \log 1.54$$

چون $X=1$ است، پس می‌توان نتیجه گرفت که سرعت این تعامل مستقیماً متناسب به غلظت NO_2^- و NH_4^+ است، در این صورت میتوان تحریر کرد که:

$$\text{سرعت} = K \cdot [NH_4^+] [NO_2^-]$$

$$K = \frac{\text{سرعت}}{[NH_4^+] [NO_2^-]}$$

$$K = \frac{5.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot S^{-1}}{(0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1})(0.2 \text{ mol} \cdot L^{-1})} = 2.7 \cdot 10^{-5} L^{-1} \cdot \text{mol} \cdot s^{-1}$$

دراین جا K ثابت سرعت است.

فعالیت



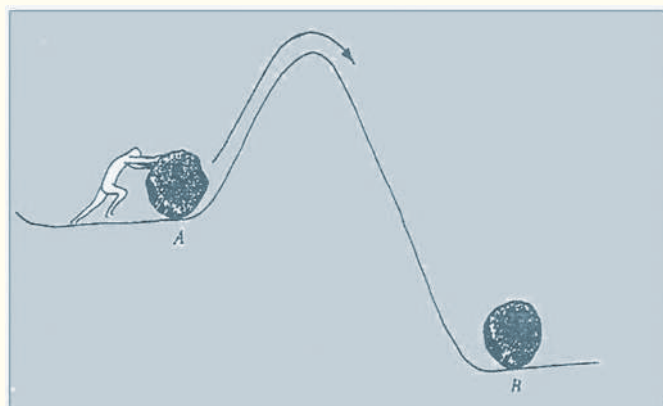
بدر نظر داشت ارقام تغییر غلظت مواد تعامل کننده درج شده در جدول (2-3) گراف‌های وابسته گی غلظت مواد تعامل کننده و سرعت را ترسیم کنید، طوری که در ستون افقی سرعت و در ستون عمودی غلظت را در نظر بگیرید.

۳-۶ تأثیر حرارت بالای تعاملات کیمیایی

سرعت بیشتر تعاملات کیمیایی با ازدیاد حرارت زیاد می‌شود. تأثیر حرارت را می‌توان در تعاملات بیالوژیکی؛ مانند: رشد ونموی نباتات و میتابولیزم حیوانات ملاحظه کرد؛ اما سؤال ایجاد می‌شود که چرا در یک تعامل کیمیایی تمام مالیکول‌ها همزمان به محصول تبدیل نمی‌شود؟ چرا ازدیاد حرارت باعث ازدیاد سرعت تعامل می‌شود؟ چرا سرعت تعاملات مواد مختلف می‌باشد؟ طبق نظریه حرکی گازات، ازدیاد حرارت باعث ازدیاد انرژی حرکی متوسط مالیکول‌های گازات می‌شود؛ به این سبب گفته می‌توانیم که افزایش سرعت تعامل مربوط به ازدیاد انرژی حرکی مالیکول‌های مواد اولیه است؛ به‌طور مثال: در تعامل تبدیل ایزونیتریل ($N \equiv C -$) مشاهده می‌شود که بلند رفتن حرارت سبب افزایش سرعت تعامل می‌گردد. گراف این تعامل درجه اول را در شکل زیر دیده می‌شود:

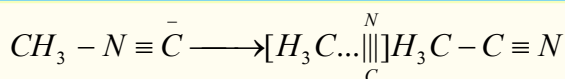
در سال 1888 ارهینوس (Arrhenius) پیشنهاد کرد که برای اجرای هر تعامل به یک مقدار حداقل انرژی ضرورت است. مطلب بالا را به یک مثال ساده فیزیکی توضیح می‌نمایم. یک پارچه سنگی که در سطح A قرار دارد، دارای انرژی پوتنسیال زیاد تر (ناپایدار تر) نسبت به سطح B است؛ اما با آن هم برای انتقال سنگ از موقعیت A به B لازم است تا از قله واقع بین این دو موقعیت قرار شکل زیر عبور کرد:

شکل (3-4): گراف تغییرات ثابت سرعت تعامل درجه اول تبدیل میتایل ایزونیتریل بر حسب حرارت



شکل (3-5) گراف انرژی پوتنسیال یک کلوله سنگ:

بوده، یک مالیکول باید دارای یک مقدار حداقل انرژی باشد تا بتواند بر قوه‌های بین اتوم‌ها در مالیکول اولیه غالب گردد و آن‌ها را از هم مجزا ساخته، زمینه تعامل بعدی میسر گردد و روابط جدید بین اتوم‌ها برقرار شود؛ به‌طور مثال: در مالیکول میتایل ایزونیتریل ($CH_3 - N \equiv C$) گروه $C \equiv N$ در مالیکول آن تغییر ساختمان نمایند:



اسیتونیتریل به حالت گذار میتایل ایزونیتریل
 گرچه رابطه بین C-C در اسیتونیتریل نسبت به رابطه یگانه C-N پایدار است؛ اما غرض قطع رابطه
 و رسیدن به حالت گذار به انرژی نیاز است:
 ارهینوس مانع انرژی بین ماده اولیه و بلند ترین نقطه مسیر تعامل را به نام انرژی فعال
 سازی (Activation) « E_a » یاد کرد. موصوف ترتیب قرار گرفتن اتمها را در یک نقطه با
 بلندترین انرژی «قله» به نام ترکیب کامپلکس فعال شده یاد نمود.

شکل (3-6): انرژی ضروری برای تغییر ساختمان میتایل ایزونیتریل

تعامل تبدیل میتایل ایزونیتریل به اسیتونیتریل نوع تعامل اگزوترمیک (حرارت دهنده) بوده، بنابراین
 محصول تعامل (اسیتونیتریل) دارای انرژی کمتر نسبت به ماده اولیه آن می باشد؛ اما تعامل برعکس آن
 (تبدیل اسیتونیتریل به میتایل ایزونیتریل) نوع تعامل اندوترمیک (حرارت گیرنده) است و انرژی فعال
 سازی غرض تعامل رجعی آن عبارت از $\Delta E + E_a$ است، طوری که در گراف داده شده است.

۳ - ۷: معادله ارهینوس

ارهینوس دریافت نمود که افزایش سرعت با ازدیاد حرارت رابطه خطی را دارا نمی باشد و برای
 بیشتر تعاملات معادله ثابت سرعت بر حسب حرارت قرار زیر است (این معادله ارهینوس بوده و به
 گراف 3-4 مطابقت دارد):

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{2.30 \cdot RT}$$

↓ ↓ ↓

در معادله یاد شده K ثابت سرعت، E_a انرژی فعال کننده و R ثابت گازهاست. این معادله نشان می دهد که گراف $\log K$ بر حسب $\frac{1}{T}$ خط مستقیم است. A (مقدار ثابت) فکتور احتمالی تصادمات (Frequency factor) تعداد تصادمات در فی واحد زمان بوده که به تعداد تصادمات به جهت مناسب مربوط می باشد. با ازدیاد E_a ، K کوچک شده و سرعت تعامل با ازدیاد انرژی فعال کننده E_a کم می شود.

در معادله ارهینوس میل خط مساوی $\frac{E_a}{2.30 \cdot RT}$ - و در نقطه تلاقی $\frac{1}{T} = 0$ ، $\log K = \log A$ است؛ به این اساس می توان گراف $\log K$ را بر حسب $\frac{1}{T}$ ترسیم و E_a مشخص ساخت.

در صورتی که ثابت سرعت در حرارت های T_1 و T_2 به ترتیب K_1 و K_2 باشد؛ در این صورت نوشته کرده می توانیم که:

$$\log K_1 = \log A - \frac{E_a}{2.30 \cdot RT_1}$$

و در T_2

$$\log K_2 = \log A - \frac{E_a}{2.30 \cdot RT_2}$$

با تفریق $\log K_1$ از $\log K_2$ داریم که:

$$\log K_1 - \log K_2 = \left(\log A - \frac{E_a}{2.30 \cdot RT_1} \right) - \left(\log A - \frac{E_a}{2.30 \cdot RT_2} \right)$$

با ساده نمودن معادله بالا دریافت می گردد که:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{2.30 \cdot R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

به اساس معادله بالا می توان یکی از پنج پارامتر (K_1 ، K_2 ، T_1 ، T_2 و E_a) را که چهار آن معلوم باشد، دریافت کرد.

مثال

سرعت تجزیه گاز N_2O_5 در حرارت های مختلف مطالعه گردیده است و نتایج آن در جدول زیر درج است، E_a را به تعاملات مذکور محاسبه نمایید.

جدول (3 - 3): مشخصات و نتایج تجزیه N_2O_5

$t^{\circ}C$	$T(K)$	$\frac{1}{T}(K^{-1})$	$K(S^{-1})$	$\log K$
0	273	$3.66 \cdot 10^{-3}$	$3.26 \cdot 10^{-7}$	-6,5
25	298	$3.36 \cdot 10^{-3}$	$3.46 \cdot 10^{-5}$	-4,46
35	308	$3.24 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-4}$	-3,87
45	318	$3.14 \cdot 10^{-3}$	$2.98 \cdot 10^{-4}$	-3,53
55	328	$3.05 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	-2,84
65	338	$2.95 \cdot 10^{-3}$	$4.87 \cdot 10^{-3}$	-2,91

در جدول بالا S ثانیه و K حرارت مطلقه را افاده می کند.

حل: ابتدا باید معکوس حرارت مطلقه و $\log K$ را به حرارت های مختلف دریافت نماییم و این نتایج در جدول بالا درج گردیده است.

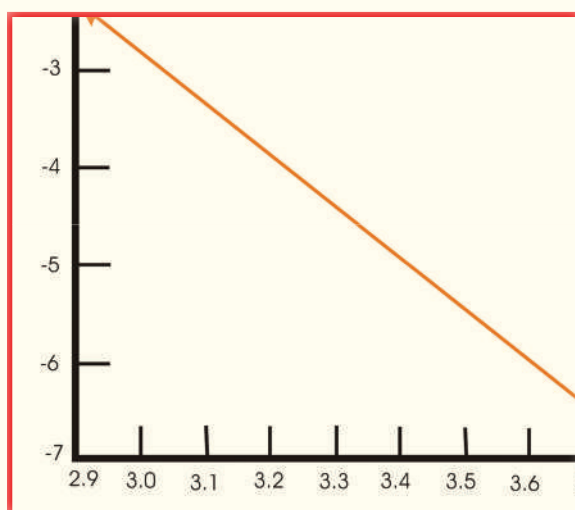
گراف تغییرات $\log K$ بر حسب $\frac{1}{T}$ در شکل (3-7) ترسیم گردیده است.

$$\text{میل} = \frac{E_a}{2.30 \cdot R}$$

$$E_a = 2,30 \cdot R \cdot \text{میل خط}$$

$$\text{میل خط} = \frac{\log \Delta K}{\Delta \frac{1}{t}} = -5.4 \cdot 10^3 \cdot k^{-1}$$

$$E_a = 2.30 \cdot 8.31 j \cdot mol^{-1} K^{-1} \cdot (-5.39 \cdot 10^3 k^{-1})$$



$$E_a = 103 \frac{kJ}{mol}$$

شکل (3 - 7) گراف $\log K$ بر حسب معکوس زمان در تجزیه N_2O_5

مثال:

ثابت سرعت برای تعامل H_2 و I_2 جهت تشکیل HI در $400^\circ C$ مساوی به $0.0234 L mol^{-1} \cdot s^{-1}$ و در $500^\circ C$ مساوی به $0.750 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ است. E_a را در این تعامل محاسبه نمایید.
حل:

$$K_1 = 0.0234 L mol^{-1} \cdot s^{-1} \quad , \quad T_1 = 400^\circ C + 273 = 673 K$$

$$K_2 = 0.750 L mol^{-1} \cdot s^{-1} \quad , \quad T_2 = 500^\circ C + 273 = 773 K$$

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.3R \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]}$$

$$E_a = \frac{2.30(8.314 j mol^{-1} \cdot K^{-1}) \left\{ \frac{0.750 mol^{-1} S^{-1}}{0.0234 mol^{-1} S^{-1}} \right\}}{\left(\frac{1}{673} K^{-1} - \frac{1}{773} K^{-1} \right)}$$

$$E_a = 1.5 \cdot 10^5 j \cdot mol^{-1} = 150 kJ \cdot mol^{-1}$$

۳ - ۸: نظریه Collision یا تصادم ذرات در مواد تعامل کننده

برای انجام هر تعامل کیمیایی لازم است تا ذرات مواد تعامل کننده باهم تصادم نمایند. این نظریه نیز به اساس تصادم ذرات مواد تعامل کننده استوار است، این تصادمها باید سه برتری داشته باشد.

الف - تعداد تصادمها باید زیاد باشد. (Z)

ب - سمت گیری ذرات باید معین باشد. (P)

ج - انرژی ذرات هنگام برخورد باید زیاد باشد.

این سه برتریها ثابت سرعت تعامل (K) ذرات تعامل را مشخص می سازد.

$$K = zfp$$

در این فرمول k ثابت سرعت، Z تعداد تصادم، f کسری از ذرات تصادم کننده و p سمت گیری مناسب را افاده می نماید.

الف - تعداد تصادمات (z): طبق این نظریه، سرعت تعامل به تعداد تصادمات بین ذرات تعامل کننده (در فی واحد حجم نظر به زمان) بستگی دارد. باید ذرات مواد تعامل کننده بیشترین تصادمات را بین هم داشته باشند تا سرعت تعاملات افزایش یابد. با ازدیاد غلظت، تعداد تصادمات ذرات زیاد شده و سرعت تعاملات بیشتر می گردد.

در نتیجه برخورد بین مالیکولها تبادل انرژی صورت می گیرد؛ بنابراین یک مالیکول زمانی از مانع انرژی عبور می نماید که انرژی ضروری را کسب کند. طوری که در گراف شکل (3 - 11) دیده می شود، با افزایش حرارت تقسیم انرژی بین مالیکولها توسعه پیدا نموده و بیشتر مالیکولها

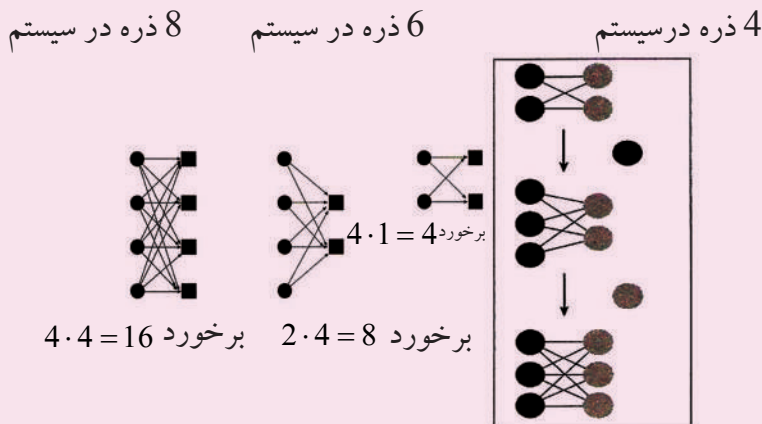
حد اقل انرژی حرکتی ضروری را برای عبور از مانع انرژی دارا می‌باشند؛ بنابراین با زیاد شدن حرارت سرعت تعاملات شیمیایی زیاد می‌گردد. از دید انرژی باعث تزیاید تصادمات بین مالیکول‌ها شده و سرعت تعامل نیز تزیاید حاصل می‌نماید.

اگر تعداد ذرات مواد تعامل کننده اولی مساوی به n و دومی آن مساوی به m باشد، تعداد تصادمها مساوی $Z = m \cdot n$ است.

مثال: تعداد ذرهٔ مواد تعامل کننده اولی و دومی در یک سیستم به ترتیب 4، 2 و 4، 2 و 4 بوده، تعداد تصادمها را محاسبه نمایید.

حل:

چون $Z = m \cdot n$ است، پس:

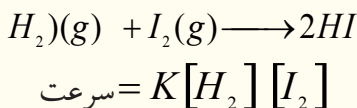


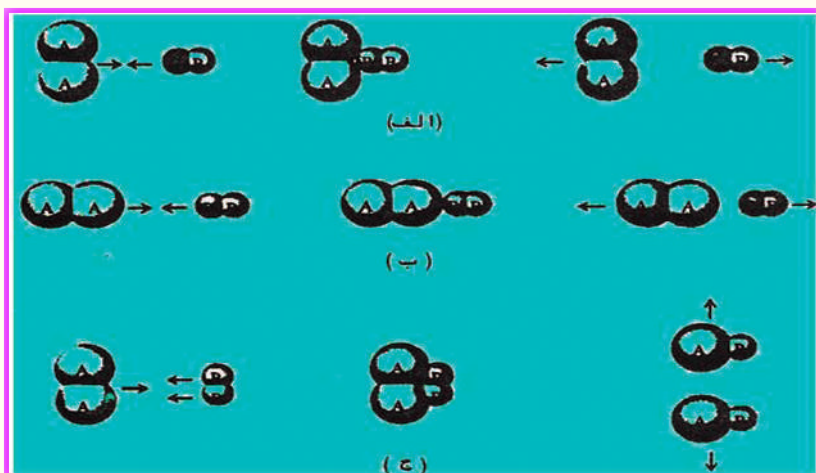
شکل (3-8) تصادم ذرات در مواد تعامل کننده

ب - سمت گیری ذرات در هنگام تصادم ها

قابل یاد آوری است این که هر تصادم منجر به تعامل شیمیایی نمی‌گردد. تصادمها باید از نظر فضایی مؤثر باشد، یعنی تصادم در جهت مناسب صورت گیرد؛ به طور مثال:

در مخلوط H_2 و I_2 به حرارت و فشار عادی، هر مالیکول در حدود 10^{10} تصادم در فی ثانیه با مالیکول‌های دیگر نموده، اگر تمامی تصادمات بین H_2 و I_2 منجر به تشکیل HI می‌گردید، باید تعامل کمتر از یک ثانیه انجام میشد، لکن به چشم دیده شده است که در حرارت اتاق تعامل بین H_2 و I_2 بسیار بطی بوده؛ زیرا تمامی تصادمات منجر به تعامل نشده؛ بلکه از 10^{10} تصادم صرف یکی آن منجر به تعامل می‌گردد که جهت مناسب و انرژی کافی برای عبور از مانع را دارا بوده و شرایط لازمه را برای تعامل دارد. با زیاد شدن هر $10^0 C$ حرارت سرعت تعامل H_2 و I_2 زیاد می‌گردد. شکل (3-9) جهت مناسب برخوردها را بین مالیکول‌های H_2 و I_2 در تعامل نشان می‌دهد:





شکل (3-9) جهت مؤثر در تصادمات بین مالیکول‌های ایودین و هایدروجن در تعامل:

الف - تعامل صورت نمی‌گیرد.

ب - تعامل صورت نمی‌گیرد.

ج تعامل صورت می‌گیرد.

فعالیت



در تعامل $NOCl(g) + Cl(g) \longrightarrow NO(g) + Cl_2(g)$ ممکن مطابق به شکل زیر دو تصادم صورت خواهد گرفت، شما عدم تعامل و یا صورت گرفتن تعامل کیمیاوی را با دلیل منطقی بیان بدارید



شکل (3-10) تصادم بین ذرات

ج - انرژی ذره‌ها هنگام تصادم (F)

تصادمات علاوه بر جهت گیری مناسب، باید دارای انرژی کافی نیز باشد تا تعامل صورت گیرد. به این اساس به کمک نظریه تصادمات، تأثیر گرما (حرارت) را بالای سرعت تعاملات کیمیاوی قرار زیر می‌توان تفسیر کرد:

با ازدیاد حرارت، ضمن زیاد شدن تصادمات، انرژی حرکی ذرات مواد تعامل کننده و تعداد ذرات تعامل کننده با تصادمات زیاد شده، سرعت تعامل سریع تر می‌شود؛ در این مورد تحت عنوان تأثیر حرارت بالای سرعت تعاملات کیمیاوی معلومات مفصل می‌توانید کسب نمایید.



شکل (3-11): توزیع انرژی حرکی برای نمونه‌های گازات به حرارت‌های مختلف

نواقص فرضیه تصادم

فرضیه تصادم ذرات دارای نواقص نیز بوده که نواقص عمده آن قرار زیر است:

- 1 - نظریه تصادم ذرات برای موادی صدق می‌نماید که ساده بوده و در فاز گازی قرار داشته باشد؛ اما در محلول‌ها صدق نمی‌کند؛ زیرا در محلول‌ها فاصله بین ذرات تعامل کننده کم است و نمی‌توان ذرات را مانند گازات مستقل از هم دیگر تصور کرد.
- 2 - در نظریه تصادم، ذرات تعامل کننده به شکل گروپی و سخت در نظر گرفته می‌شود.
- 3 - در نظریه تصادم صرف حرکت انتقالی ذرات تعامل کننده در نظر گرفته می‌شود؛ اما حرکت دایره‌یی و اهتزاز ذرات نیز در سرعت تعاملات کیمیاوی نقش دارد.
- 4 - توسط نظریه تصادم ذرات نمی‌توان انرژی فعال سازی تعاملات را محاسبه کرد، از این سبب نظریات دیگری مطرح گردید که از جمله نظریه حالت عبوری می‌باشد.

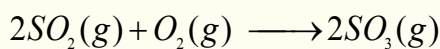
۳ - ۹: کتلست‌ها

موجودیت کتلست‌ها در تعاملات کیمیاوی سبب تغییر سرعت تعاملات می‌گردند. کتلست‌ها موادی اند که در تعاملات سهم گرفته، تعاملات را سریع و یا بطی ساخته؛ اما خود به مصرف نمی‌رسند. این عمل کتلست‌ها در یک مرحله تعامل به مصرف رسیده و در مرحله دیگر تعامل دوباره تشکیل

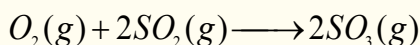
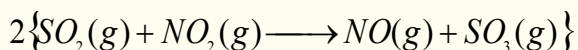
می گردند. در تعاملات هایدروجنیشن الکین ها، نیکل ویا پلاتین به حیث کتلتست به کار رفته، این عناصر حرارت را جذب ودوباره آن را به شکل تشعشع آزاد ساخته که این تشعشع سبب قطع رابطه مالیکولهایدروجن شده و سبب تشکیل رادیکالها می گردد و زمینه تعامل بعدی را میسر می سازد. گرافهای شکل (3 - 12) تعاملات را در موجودیت کتلتست ودر غیاب آنها نشان می دهد. طوری که در شکل های مذکور نشان داده شده است، کتلتستها باعث تنقیص انرژی فعال سازی (انرژی مانع) گردیده وسبب سرعت تعامل می شود و میخانیکیت تعامل تغییر می نماید. (ΔH تعاملات کیمیای در موجودیت ویا عدم موجودیت کتلتستها یکسان است)

۳-۹-۱: انواع کتلتست ها

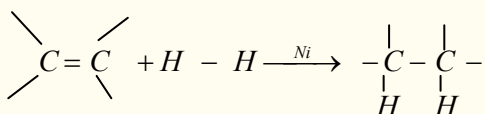
کتلتستها می توانند به شکل متجانس و یا غیر متجانس موجود باشند. کتلتستهای متجانس به شکل محلولها با مواد اولیه موجود بوده می توانند؛ به طور مثال:

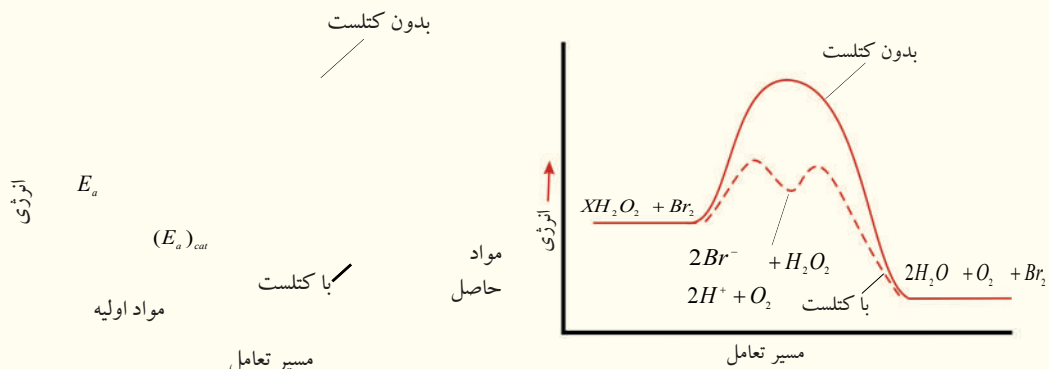


تعامل بالا در عدم کتلتستها بطی بوده؛ بنابر موجودیت سه مالیکول در تعامل ویا بنابر موجودیت مانع انرژیکی بسیار بلند تعامل یک مرحله یی بالا بسیار کند به انجام می رسد. افزایش گاز NO به حیث کتلتست به مخلوط، تعامل را سریع ساخته و نقش NO در این تعامل قرار میخانیکیت زیر است:



کتلتستهای غیر متجانس بیشتر سطوح جامدات (یا یک عنصر) بوده که مواد اولیه می توانند در سطح آن به آسانی ترکیب گردند. این نوع کتلتستها مواد اولیه را بالای سطح خود جذب نموده واینها به دوقوه مواد اولیه را جذب می کنند که عبارت از جذب به اساس قوه واندر والس (عمل متقابل فزیککی) وجذب کیمیای (عمل متقابل کیمیای) است. طوری که از این پیش گفته شد، هایدورجنیشن الکینها در موجودیت نیکل ودیگر فلزات صورت می گیرد. نیکل هایدروجن را به اساس عمل کیمیای بالای سطح خود جذب نموده، تشعشع آن رابطه اتومهای هایدروجن را در مالیکول آن سست وقطع نموده وسرعت تعامل را زیاد می سازد:





شکل (3-12) کاهش انرژی فعال سازی در موجودیت کتلست ها:

خود را آزمایش کنید.

توضیح نمایید که در کدام یکی از تعاملات زیر کتلست هموجن و کدام یکی هتروجن به کار رفته است؟

- الف - تجزیه پوتاشیم کلوریت در موجودیت MnO_2
- ب - تجزیه هایدروجن پراکساید در موجودیت آیون های آهن (II)
- ج - تجزیه گاز N_2O در سطح طلا.

بیشتر انزایم ها مالیکول های بزرگ اند که در عملیه های بیالوژیکی موجودات حیه باعث سرعت عملیه های کیمیاوی خاص می شوند. در بدن انسان ها هزارها نوع انزایم موجود است.



خلاصه فصل سوم

* سرعت تعاملات کیمیاوی تبدیل مواد اولیه را به محصولات و مراحل مختلف تعامل را مشخص می‌سازد، به عبارتی دیگر میخانیکیت یک تعامل، مسیر تبدیل مواد اولیه را به محصولات تعیین می‌کند.

* سرعت تعاملات مربوط به مقدار مواد حاصل و یا مقدار مواد اولیه مصرف شده در فی واحد زمان در یک تعامل است که بیشتر به مولر فی ثانیه ارایه می‌گردد.

* یک روش اندازه گیری سرعت تعاملات تجزیه وی گازات عبارت از روش کروماتوگرافی می‌باشد. در این روش، بعد از نمونه گیری، نمونه را به سرعت در دستگاه کروماتوگرافی داخل می‌نمایند و در مدت چند ثانیه به نوعیت ماده و غلظت آن پی می‌برند.

* روش دیگر، عبارت از استفاده از دستگاه‌های نوری مانند حجره فوتو الکتریکی و سپکتر شناسی است. افزون بر این روش‌های دیگری نیز موجود است که تعیین غلظت را بر حسب یک بر میلیونم حصه در فی ثانیه انجام می‌دهند.

* عوامل مختلفی در سرعت تعاملات کیمیاوی تأثیر دارد که مهم ترین آن‌ها قرار زیر است:

- خواص مواد تعامل کننده حالت‌های فیزیکی مواد تعامل کننده، - غلظت، - حرارت، - کتلست‌ها

* برای انجام هر تعامل کیمیاوی لازم است تا ذرات مواد تعامل کننده باهم تصادم نمایند. این نظریه نیز به اساس تصادم ذرات مواد تعامل کننده استوار است، این تصادم‌ها باید سه برتری داشته باشد:

الف - تعداد تصادم‌ها باید زیاد باشد.

ب - سمت گیری ذرات باید معین باشد.

ج - انرژی ذرات هنگام برخورد باید زیاد باشد.

* سرعت تعامل بیشتر تعاملات کیمیاوی با زیاد شدن حرارت زیاد می‌شود. تأثیر حرارت را می‌توان در تعاملات بیالوژیکی؛ مانند: رشد و نمو نباتات و میتابولیزم حیوانات ملاحظه کرد.

پروسه که تعامل تحت آن انجام می‌شود، به نام میخانیکیت تعامل یاد می‌گردد.

* تعاملات کیمیاوی از نظر میخانیکیت به دودسته عمومی تقسیم گردیده است که عبارت از تعاملات یک مرحله‌یی و چند مرحله‌یی می‌باشد.

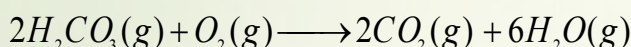
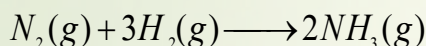
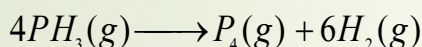
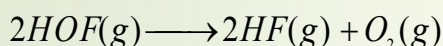
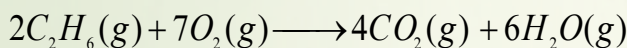
* کتلست‌ها موادی اند که در تعاملات سهم گرفته، تعاملات را متغیر ساخته، اما خود به مصرف نمی‌رسند. کتلست‌ها در یک مرحله تعامل به مصرف رسیده و در مرحله دیگر تعامل دوباره تشکیل می‌گردند.

تمرین فصل سوم

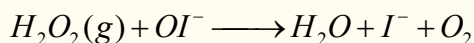
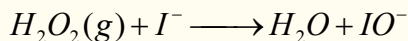
- 1 - کینتیک کیمیاوی سرعت و --- تعاملات کیمیاوی را تحت مطالعه قرار می دهد.
الف - میخانیکیت ب - انرژی ج - حرارت د - فشار
- 2 - عوامل مؤثر در سرعت تعاملات عبارت است از:
الف - ماهیت مواد اولیه ب - محصولات ج - غلظت مواد اولیه و حرارت تعامل د - تماماً جوابات
- 3 - رابطه بین غلظت و سرعت را به نام.... یاد می نمایند.
الف - شیب غلظت ب - سرعت غلظت ج - معادله سرعت د - مولاریتی غلظت
- 4 - ازدیاد غلظت مواد تعامل کننده باعث..... سرعت تعامل می گردد.
الف - کمی ب - تساوی ج - ازدیاد د - هیچ کدام
- 5 - تصادم های ذرات کدام یک از برتری های زیر را دارا است؟
الف - تعداد تصادم ها باید زیاد باشد، ب - سمت گیری ذرات باید معین باشد.
ج - انرژی ذرات هنگام برخورد باید زیاد باشد، د - تمام جواب ها صحت است.
- 6 - پروسه که تعامل تحت آن انجام می شود، به نام --- تعامل یاد می گردد.
الف - سرعت ب - تغییر ج - میخانیکیت د - هیچ کدام
- 7 - کتلست ها در یک مرحله تعامل به مصرف رسیده و در مرحله دیگر تعامل ----
الف - مصرف می گردند ب - دوباره تشکیل می گردند ج - از بین می رود د - تغییر می نماید
- 8 - کتلست های متجانس به شکل ---- با مواد اولیه موجود بوده می توانند:
الف - محلول ها ب - مخلوط غیر متجانس ج - الف و ب هر دو د - هیچ کدام
- 9 - نظریه تصادم ذرات برای موادی صدق می نماید که ساده بوده و در فاز ---- قرار داشته باشد
الف - جامد ب - مایع ج - مخلوط د - گازی
- 10 - افزایش سرعت با زیاد شدن حرارت رابطه ---- را دارا نمی باشد
الف - منحنی پارابول ب - خطی ج - الف و ب هر دو د - دایره

سوالات تشریحی

- 1 - سرعت نسبتی مواد مصرف شده اولیه و تشکیل محصولات برای هر یک از تعاملات زیر را تحریر دارید:

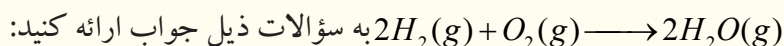


2 - میخانیکیت تعامل تجزیه هایدروجن پر اکساید در موجودیت کتلست آیون قرار زیر است:



معادله سرعت تعامل بالا را تحریر دارید.

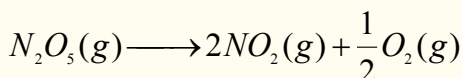
3 - با در نظر داشت اینکه بخارات آب محصول بی ضرر بوده، گاز هایدروجن به حیث مواد سوخت در سفینه‌های فضایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، با در نظر داشت تعامل



الف - معادله سرعت را بر حسب $[O_2]$ و $[H_2]$ و $[H_2O]$ نظر به زمان تحریر دارید.

ب - اگر سرعت مصرف $O_2(g)$ ، $0.33 \frac{mol}{L \cdot s}$ باشد، سرعت تولید چقدر است؟

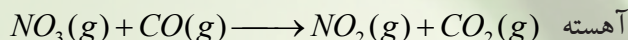
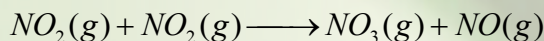
4 - انرژی فعال سازی تعامل زیر را محاسبه نمایید:



ثابت سرعت در حرارت $25^{\circ}C$ مساوی به $K = 3.4 \cdot 10^{-5} \cdot s^{-1}$ و به حرارت $55^{\circ}C$ مساوی به $K = 1.5 \cdot 10^{-3} \cdot s^{-1}$ است.

5 - اگر در جه حرارت یک تعامل از $300K$ به $310K$ تغییر نمایید، ثابت سرعت تعامل سه چند زیاد می‌گردد. انرژی فعال سازی تعامل را در یافت نمایید.

6 - میخانیکیت تعامل $NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$ قرار زیر است:



معادله سرعت تعامل را تحریر دارید. سریع

7 - تعاملی که دارای انرژی فعال سازی مساوی به $65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ است، در حرارت $25^{\circ}C$ چقدر سریع نسبت به حرارت $0^{\circ}C$ انجام می‌گردد؟

8 - غرض تعامل « محصول $2A + B \longrightarrow$ » فکتورهای زیر برای محلول شامل مقدار زیاد B به دست آمده است:

70	60	50	40	30	20	10	0	T(s)
1.99	2.5	3.16	3.92	5.0	6.31	7.95	10	$[A] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

درجه تعامل را به اساس A بدست آورید.

تعادل کیمیاوی

Chemical Equilibrium



نتایج حاصله از تجارب اجرا شده، نشان داده است که بعضی تعاملات کیمیاوی، قبل از تعامل کامل اجزای تعامل کننده آن توقف می‌نمایند و تعامل به صورت مکمل صورت نمی‌گیرد، چرا؟ تعادل کیمیاوی چیست؟ تعادل کیمیاوی یا به عبارت دیگر جریان یک تعامل به تعادل چه مفهومی را ارایه می‌کند؟ چگونه می‌توانیم تثبیت نماییم که یک تعامل در حالت تعادل قرار دارد؟ چگونه می‌توانیم حالت تعادل را در یک تعامل کیمیاوی با تغییر دادن سمت تعامل برقرار نماییم؟ تعاملات تعادلی چه خصوصیات را دارا می‌باشند؟ موارد استعمال آن‌ها در زنده گی و صنعت چیست؟ چرا بعضی تعاملات با افزایش درجه حرارت به سمت چپ و راست ادامه پیدا می‌کند؟



تأثیر آيون مشترك بالای حالت تعادل به کدام منوال است؟

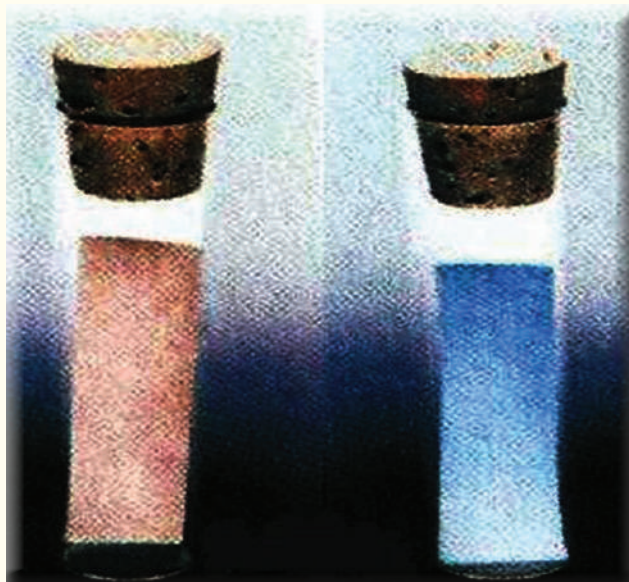
پرسش‌های یادشده را می‌توان با آموزش مطالب این فصل که حالت تعادل کیمیاوی و خصوصیت‌های آنرا توضیح می‌کنند، پاسخ داد.

۴ - ۱: تعاملات رجعی و حالت تعادل

بیشتر تعاملات کیمیای که در طبیعت به وقوع می‌پیوندد، رجعی (برگشت پذیر) اند، به این معنی که محصولات تعامل، بعد از گذشت زمان معین دوباره بین خود تعامل و یا تجزیه نموده و در نتیجه مواد اولی را تشکیل می‌دهند. با دانستن تعاملات رجعی می‌توان راجع به تعادل کیمیای معلومات به دست آورد:

الف - مفهوم رجعی بودن

در مورد نمک‌های هایدریت (آبدار) شده معلومات دارید و می‌دانید که در ساختار بلوری این نمک‌ها به تعداد معین مالیکول‌های آب موجود است. مرکب کوبالت (II) کلوراید آب دار ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)



شکل (4 - 1) تغییرات رنگ در نمک آب دار کوبالت (II) کلوراید

را که مالیکول آب کریستلی دارد، در نظر می‌گیریم. این مرکب که رنگ آن سرخ مشابه به رنگ رخسار است، در اثر گرم شدن با از دست دادن مالیکول‌های آب، آبی رنگ می‌شود. اگر این نمک آبی رنگ در هوای مرطوب قرار داده شود، چه تغییری در رنگ آن به مشاهده خواهد رسید؟ آیا عملیه دور نمودن شش مالیکول آب از کوبالت (II) کلوراید تعامل رجعی (برگشت پذیر) است؟

$(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ را پس از خشک کردن در دو تست تیوب قرار داده اند. آیا در دهن تست تیوب رطوبت موجود است؟

ب - حالت تعادل

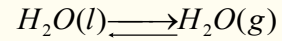
تعادل در عملیه‌های فزیک و تعاملات کیمیای برقرار شده می‌تواند که هر یک را به صورت جداگانه ذیلاً مطالعه می‌نماییم:

۱ - تعادل فزیکی

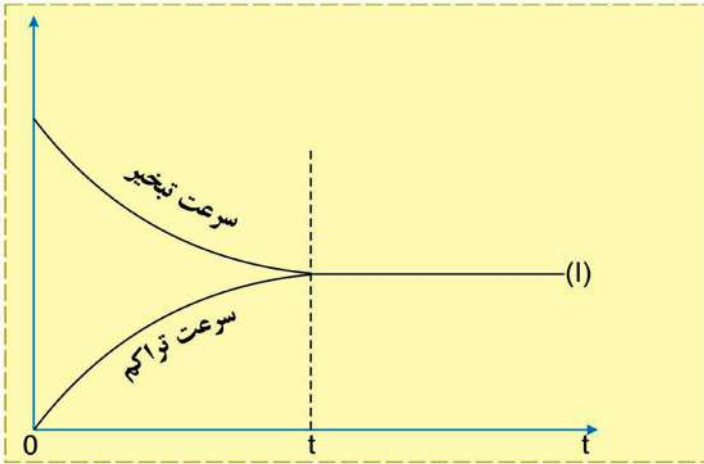
طوری که می‌دانید تبخیر شدن آب یک عملیه فزیکی است و آب در تمامی درجات حرارت بالاتر از $0^\circ C$ به بخار تبدیل می‌شود. آب در یک ظرف سرباز به صورت دوامدار الی خشک شدن تبخیر می‌نماید؛ اما آب در یک ظرف سر بسته با وجود آنکه عملیه تبخیر به صورت دوامدار ادامه دارد، خشک نمی‌شود، یک تعادل

فیزیکی است.

در اثر تبخیر، نخست مالیکول‌های آب به صورت بخار که گاز نامیده می‌شود، به فضای ظرف سر بسته وارد شده و پس از زمان معین در اثر تصادم با یکدیگر دوباره متراکم شده به مایع تبدیل می‌شوند؛ بنابراین تراکم و تبخیر در یک ظرف سر بسته عملیه‌های رجعی اند. عملیه‌های رجعی توسط (\rightleftharpoons) و عملیه‌های غیر رجعی توسط (\longrightarrow) نمایش داده می‌شوند:



در مراحل ابتدایی سرعت عملیه تبخیر در مقایسه با سرعت تشکیل دوباره آب بیشتر است؛ مگر بعد از مدت معین سرعت عملیه تبخیر آب و سرعت عملیه تراکم با هم مساوی شده و در این وقت سیستم حالت تعادل را به خود اختیار می‌کند و



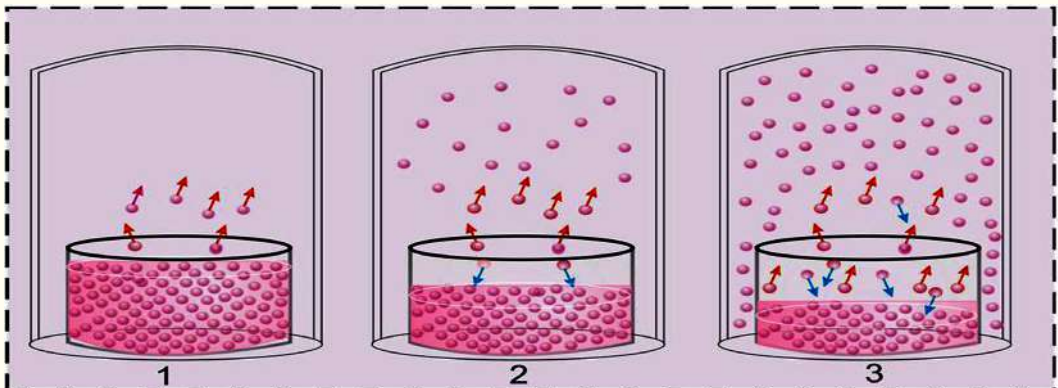
شکل (4 - 2): تساوی سرعت عملیه تبخیر با سرعت تراکم و استقرار تعادل دینامیکی

استقرار حالت تعادل را در چنین سیستم به نام تعادل فیزیکی یاد می‌نمایند.

فکر کنید



شکل‌های زیر، پدیده‌های را نشان می‌دهند که بخار شدن یک مایع در ظرف سر بسته به وقوع می‌پیوندد. به اشکال زیر دقیقاً نظر انداخته و به سؤال‌های مطرح شده جواب دهید:



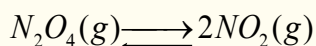
شکل (4 - 3) حالت تبخیر و تراکم آب در فواصل مختلف زمانی

- 1 - در کدام شکل سر بسته در آغاز تنها عملیه تبخیر صورت می گیرد؟
- 2 - در کدام شکل سرعت معیان آهسته تر نسبت به سرعت تبخیر است؟
- 3 - در کدام شکل سرعت تبخیر با سرعت تراکم برابر شده است؟
- 4 - آیا برای برابر شدن سرعت تبخیر با سرعت تراکم، سر بسته بودن ظرف حتمی است؟
- 5 - در کدام شکل، فشار بخار آب به مقدار ثابت و معین رسیده است؟
- 6 - آیا ثابت ماندن فشار بخار آب به معنای توقف تبخیر و تراکم است؟

در حالت تعادل، مقدار بخارات آب و کتله مایع آب ثابت باقی می ماند؛ مگر تبخیر و تشکیل مجدد آب به حالت مایکروسکوپی که همچنان ادامه می یابد، چنین تعادل به نام تعادل دینامیکی (Dynamic Equilibrium) یاد می شود.

۲- تعادل کیمیایی (Chemical Equilibrium)

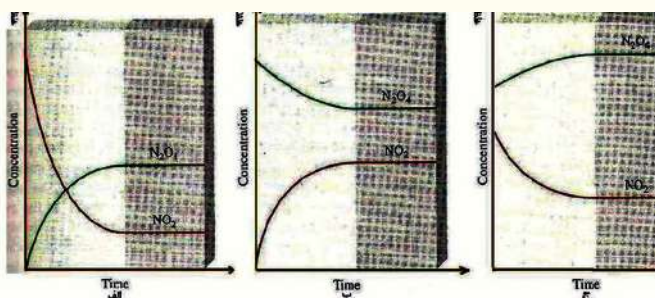
هرگاه مقدار معین نمونه N_2O_4 که یک گاز زهری و بی رنگ است، در یک ظرف سر بسته شیشه ای قرار داده شود، بعد از مدت کمی محیط داخل ظرف رنگ نوسواری مایل به سرخ را به خود اختیار می کند و این رنگ مربوط به NO_2 بوده که در داخل ظرف تشکیل گردیده است. زمانیکه مقدار کم NO_2 در ابتدا به اساس تجزیه N_2O_4 به وجود می آید، تعامل رجعی در سمت تشکیل محور N_2O_4 همزمان دوباره آغاز می شود:



نصواری بیرنگ

با گذشت زمان سرعت تعامل رجعی به هر دو طرف با هم مساوی می شود، در این صورت گفته می شود که تعادل دینامیکی برقرار شده است.

در نقطه تعادل، مقادیر اجزای تعامل کننده و محصول تعامل ثابت باقی میمانند؛ بنابراین رنگ مخلوط



نیز ثابت مانده و تغییر نمی کند:

شکل (4-4) گراف تبدلات N_2O_4 و NO_2

الف- گراف تغییر غلظت های NO_2 از حالت اولی ب- تغییر غلظت N_2O_4 از حالت ابتدایی در حالت تعادل $N_2O_4 - NO_2$ نظر به زمان-ج تغییر حالت مخلوط N_2O_4 و NO_2 در حالت ابتدایی

خصوصیات عمده تعادل کیمیاوی

- 1- شواهد معتبر عینی و قابل دید در استقرار حالت تعادل به مشاهده نمی‌رسد.
- 2- این حالت در اثر تغییرات خود بخودی به وجود می‌آید.
- 3- تعاملات رجعی به صورت دوامدار صورت می‌گیرند.
- 4- توازن دینامیکی را بین تعاملات رجعی نشان می‌دهد.

۴-۲: قانون عمل کتله و تعادل

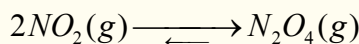
ساینس دان‌های کشور سوئد (Guldberg) و واگ (Waage) قاعده عمومی را در مورد تأثیر غلظت در تعاملات رجعی و استقرار حالت تعادل، فورمول بندی نمودند، این قاعده فورمول بندی شده با (قانون عمل کتله) و یا (قانون تعادل) مسمی گردید است که بیان می‌نماید: «سرعت یکی از اجزای مواد تعامل کننده مستقیماً متناسب به کتله فعال آن بوده و سرعت یک تعامل کیمیاوی مستقیماً متناسب به حاصل ضرب کتله‌های اجزای تعامل کننده است».

منظور از اصطلاح «کتله فعال» عبارت از غلظت بر حسب mol/dm^3 (است)؛ به طور مثال: کتله فعال $4gH_2$ عبارت از $2molH_2/L$ است که غلظت آن را نشان می‌دهد و این غلظت توسط قوس [] نمایش داده می‌شود:

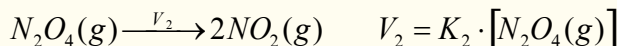
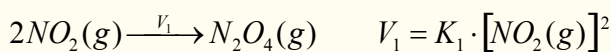
$[H_2]$ = غلظت و یا کتله فعال H_2

ثابت تعادل

در فصل سوم راجع به سرعت تعاملات کیمیاوی معلومات حاصل نمودید که به اساس آن می‌توانید ثابت تعادل یک تعامل تعادلی را به دست آورید؛ برای این منظور تعامل زیر را در نظر بگیرید:



در تعامل رجعی بالا سرعت تعامل قرار زیر است:



در این معادله‌ها K_1 و K_2 به ترتیب ثابت‌های سرعت رفت و بازگشت تعامل رجعی بالا میباشند. چون در موقع تعادل سرعت رفت و بازگشت در یک زمان مساوی می‌شود؛ پس نوشته کرده می‌توانیم که:

$$V_1 = V_2$$

$$K_1 \cdot [NO_2(g)]^2 = K_2 \cdot [N_2O_4(g)]$$

معادله بالا را می‌توان قرار زیر تحریر کرد:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[N_2O_4(g)]}{[NO_2(g)]^2}$$

چون در حرارت معین K_1 و K_2 ثابت بوده و قرار قانون ریاضیکی حاصل تقسیم دو ثابت مساوی به

ثابت سومی k بوده که عبارت از ثابت تعادل است $K = \frac{K_1}{K_2}$ ؛ بنابراین نوشته کرده می‌توانیم که:

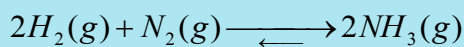
$$K = \frac{[N_2O_4(g)]}{[NO_2(g)]^2}$$

تعاملاتی که در آن‌ها یک یا چند تعامل کنند، به صورت مکمل به مصرف می‌رسد، به صورت عموم اگر قیمت ثابت تعادل تعامل بزرگ باشد، تعامل مذکور تاختم تعامل پیش می‌رود. اگر ثابت تعادل تعامل بسیار کوچک باشد، تعامل به حرارت‌های عادی صورت نمی‌گیرد؛ به طور مثال: تجزیه سنگ آهک $CaCO_3$ در حرارت 25° تجزیه نمی‌شود.

فکر کنید

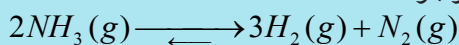


ثابت تعادل تعامل تشکیل امونیا $K = 3.6 \cdot 10^8 \cdot mol^{-1} \cdot L^2$ است،



الف - عبارت ثابت تعادل را برای این تعامل تحریر دارید.

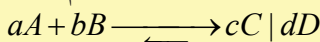
ب - کدام رابطه بین ثابت تعادل تعامل بالا و زیر موجود است؟



ج - مقدار ثابت تعادل تعامل تجزیه امونیا را تحریر دارید.

معلومات ضروری

اگر غلظت مواد تعامل کننده و غلظت محصول تعامل در فورمول ثابت تعادل قرار گیرد، کمیت حاصله را به نام خارج قسمت یاد می‌کنند، معادله عمومی زیر را در نظر می‌گیریم:



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

اگر دو مول هایدروجن با یک مول نایتروجن در یک ظرف یک لیتره به حرارت $500^\circ C$ مخلوط شود $2NH_3$ حاصل می‌شود.

از مقایسه Q و K دریافت می‌گردد که خارج قسمت تعامل از نظر ظاهری مانند ثابت تعادل بوده، با این تفاوت که لازم نیست تادر خارج قسمت تعامل، غلظت‌های تعادلی قرار داده شود. در حقیقت اگر غلظت‌های تعادلی در خارج قسمت تعامل قرار بگیرد، مقدار Q و K مساوی می‌شود. اگر غلظت‌های

مولر $N_2(g)$ و $H_2(g)$ را در فورمول ثابت تعادل وضع نمایم، کمیت $0.5 mol^{-2} \cdot L^2$

$$\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2]^3} = \frac{(2.00 mol \cdot L^{-1})^2}{(1 mol \cdot L^{-1})(2 mol \cdot L^{-1})^3} 0.5 mol^{-2} \cdot L^2$$

حاصل می‌شود:

ثابت تعادل $2NH_3(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + N_2(g)$ به حرارت $500^\circ C$ به $0.27 mol^2 / L^2$ مساوی

است؛ بنا براین خارج قسمت $\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2]^3}$ باید از 0.5 به 0.27 تغییر نماید تا سیستم به تعادل

برسد. این تغییرات زمانی صورت می‌گیرد که $[NH_3]$ کم شده و $[N_2]$ و $[H_2]$ زیاد شود؛ از این سبب NH_3 تجزیه شده و با تشکیل گاز هایدروجن و نایتروجن تعادل برقرار می‌گردد. خارج قسمت تعادل معیار تعیین سمت جریان تعادل بوده، زمانی که در مخلوط، تنها مواد تعامل کننده موجود



شکل (4-5) مقایسه K و Q

باشد، صورت خارج قسمت صفر بوده و با پیشرفت تعادل غلظت محصول تعادل به تدریج زیاد شده و مواد تعامل کننده کم می‌شوند. در موقع که تمامی مواد تعامل کننده‌ها به محصول تعادل مبدل گردد، در این صورت Q بزرگ می‌شود، چرا؟ در شرایطی که Q کمتر از K باشد، تعادل در صورتی برقرار می‌گردد که تعادل رفت نسبت به تعادل بازگشت بیشتر صورت گیرد. سرانجام $Q = K$ است

از کلمه ثابت تعادل زمانی می‌توان استفاده به عمل آورد که تعادل رجعی در حالت تعادل قرار داشته باشد. زمان

رسیدن به تعادل به سرعت تعادل بستگی دارد؛ به طور مثال: مقدار K در تعادل گاز هایدروجن و آکسیجن در تشکیل آب به حرارت $25^\circ C$ بسیار بزرگ است؛ اما تعادل انرژی فعال سازی بسیار بزرگ بوده، سرعت تعادل بسیار بطی است که هرگز به این درجه حرارت به تعادل نخواهد رسید. در صورتی که کتلست و جرقه موجود باشد، به شکل انفجاری تعادل صورت می‌گیرد.

۴-۳: عوامل موثر در تعادل (اصل لی شاتلیه Lechtelie's Principle)

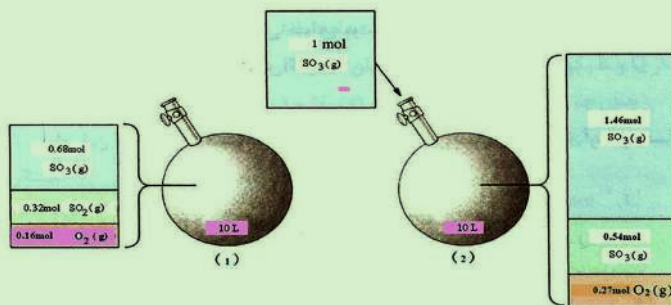
دانستیم که با برقراری تعادل، سرعت تعاملات رفت و برگشت یک تعادل رجعی با هم مساوی شده و غلظت مواد تعامل کننده و محصول تعادل ثابت باقی می‌مانند، این تساوی سرعت‌ها و ثابت غلظت تا زمانی پایرجا است که کدام عاملی تعادل را برهم نزنند. عوامل موثر عبارت از تغییر غلظت، فشار، درجه حرارت و کتلست بوده که سبب برهم خوردن تعادل می‌شوند.



در ظرفی به حجم ثابت $10L$ و درجه حرارت $727^{\circ}C$ تعادل زیر برقرار است:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \quad , \quad K = 2.8 \cdot 10^2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

با دقت کامل به شکل نگاه کنید:



شکل (4 - 6) ظرف پر از گاز

پس از بررسی دقیق شکل بالا به سؤال‌های مطرح شده پایین پاسخ دهید.
الف - جدول زیر را تکمیل کنید:

$[SO_2(g)]$	$[O_2(g)]$	$[SO_3(g)]$	
			غلظت‌های تعادلی در حالت (1)
			غلظت‌های تعادلی در حالت (2)

ب- غلظت در کدام بالون افزایش یافته است؟

ج- افزایش غلظت کدام بالون‌ها از آنچه که انتظار می‌رود، کمتر است؟ از این موضوع چه نتیجه می‌گیرید؟

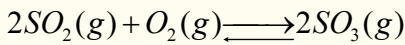
د- در اثر علاوه شدن $SO_3(g)$ ، تعادل به کدام سمت برقرار شده است؟ آیا این جا به جایی جدید بر ثابت تعادل اثر می‌گذارد؟

ه- سرعت تعاملات رفت و بازگشت باعلاوه نمودن $SO_3(g)$ چه تغییری خواهد کرد؟ پس از برقراری تعادل جدید، سرعت تعاملات رفت و بازگشت چگونه خواهد شد؟

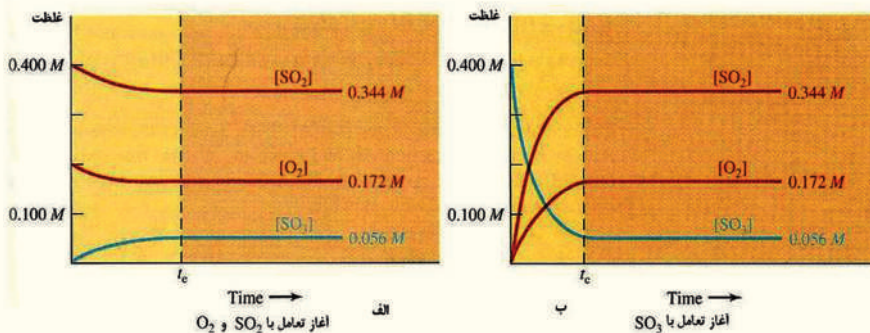
و- در اثر علاوه نمودن $SO_3(g)$ ، خارج قسمت تعامل چه تغییری خواهد کرد؟ با در نظر داشت این تغییر، جهت جا به جایی تعادل جدید را مشخص سازید.

طوری که مشاهده می‌شود، تعادل در اثر تغییر غلظت از خود عکس العمل نشان می‌دهد، به این ترتیب اگر کدام عاملی موجب بر هم زدن حالت تعادلی یک سیستم شود، سیستم در جهتی جا بجا می‌شود که با عمل مزاحم مقابله کرده و اثر آن را بر طرف و یا تقلیل دهد؛ بدین ترتیب در سیستم یاد شده یک تعادل جدید برقرار می‌شود، این توضیح و توجیه را نخستین بار لی شاتلیه، کیمیدان فرانسوی بیان کرد و امروز به نام «اصل لی شاتلیه» مشهور است. عوامل موثر در تعادل را در زیر مورد مطالعه قرار می‌دهیم:

۱- تأثیر تغییرات غلظت: با در نظر داشت فعالیت بالا، تعامل زیر را در نظر می‌گیریم:



اگر مقدار کمی $SO_2(g)$ ، و یا $O_2(g)$ در مخلوط در حالت تعادل علاوه گردد، تعادل بر هم می‌خورد؛ زیرا با علاوه نمودن $SO_2(g)$ و یا $O_2(g)$ غلظت اجزای تعامل کننده افزایش می‌یابد و تعامل در جهت تنقیص غلظت اجزای تعامل کننده به پیش می‌رود، طوری که تعامل به سمت تولید محصولات جریان یافته و تعادل جدید استقرار می‌یابد:

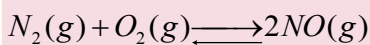


شکل (4 - 7) تأثیر علاوه نمودن SO_2 بالای حالت تعادل قبلی و استقرار حالت تعادل جدید اگر مقدار کم $SO_3(g)$ تعامل را به سمت تعامل کننده‌ها تغییر جهت دهد، در نتیجه حالت جدید تعادل برقرار می‌شود،

بطور مثال: مخلوط گازات O_2 ، N_2 و NO در یک ظرف یک لیتره به درجه حرارت ثابت با غلظت‌های زیر در حالت تعادل قرار دارند:

$$n_{N_2} = 4 \text{ mol}, n_{O_2} = 1 \text{ mol}, n_{NO} = 4 \text{ mol}$$

هر گاه 3 mol گاز O_2 در مخلوط علاوه گردد، بعد از مدتی تعادل جدید برقرار می‌شود:

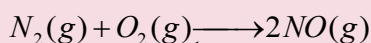


حل: نخست قیمت K_C در شرایط حاکم بر تعادل محاسبه می‌گردد. چون حجم محفظه تعامل $1L$ است، پس غلظت مولاریتی مساوی است به:

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} = n \text{ mol}$$

$$K_C = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = \frac{4^2}{4 \cdot 1} = 4$$

با پیروی از اصل لی شاتلیه، زمانیکه $3 \text{ mol } O_2$ در ظرف تعامل علاوه شود، تعادل با کاهش غلظت اجزای تعامل کننده به سمت تشکیل محصولات تغییر جهت می دهد.
انتقال تعامل به سمت محصول:



تعادل اولی : 4 mol 1 mol 4 mol _

اثر گذار : $+3 \text{ mol}$

تغییر : $-x$ $-x$ $+2x$

جدید $(4-x) \text{ mol}$: $(4-x) \text{ mol}$ $(4+2x) \text{ mol}$

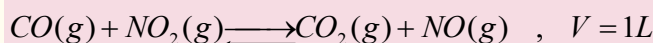
$$K_C = \frac{(4+2x)^2}{(4-x) \cdot (4-x)}$$

$$\sqrt{4} = \sqrt{\frac{(4+2x)^2}{(4-x)^2}}$$

$$2 = \frac{4+2x}{4-x} \Rightarrow x = 1$$

$$n_{NO} = 4 + 2x = 4 + 2 \cdot 1 = 6 \text{ mol}$$

مثال: معادلهٔ کیمیای زیر را در نظر بگیرید:



در تعامل بالا در حالت تعادل به قدر $0.6 \text{ mol } NO$ و $0.6 \text{ mol } CO_2$ ، $0.4 \text{ mol } NO_2$ ، $0.3 \text{ mol } CO$ در مخلوط تثبیت گردیده است، چند مول گاز NO در مخلوط علاوه گردد تا تعداد مول های NO_2 را در تعادل جدید به 0.5 mol بالا ببرد؟

حل: قیمت K_C تعامل با در نظر داشت غلظت های داده شده در تعادل اولی محاسبه می گردد:

$$K_C = \frac{[CO_2][NO]}{[CO][NO_2]} = \frac{0,6 \cdot 0,6}{0,3 \cdot 0,4} \Rightarrow K_C = 3$$

غلظت NO_2 در تعادل جدید نظر به غلظت آن در تعادل اولی بیشتر است؛ از این رو تعامل به سمت راست مواد تعامل کننده ها انتقال کرده است:



در تعادل اولی	0,3mol/L	0,4mol/L	0,6mol/L	0,6mol/L
اثر گذار:	-	-	-	+x
تغییر وارده:	+0,1mol	+0,1mol	-0,1mol	-0,1mol

تعادل جدید: 0,4mol/L 0,5mol/L 0,5mol/L (0,5+x)mol/L

$$K_C = \frac{[CO_2][NO]}{[CO][NO_2]} \Rightarrow 3 = \frac{0,5 \cdot (0,5+x)}{0,4 \cdot 0,5} \Rightarrow$$

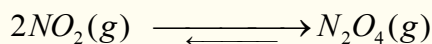
$$\Rightarrow 1,2 = 0,5+x \Rightarrow x = 0,7 \text{ mol/L}$$

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow 0,7 = \frac{n}{1} \Rightarrow n = 0,7$$

۲- تأثیر فشار یا تغییر حجم: تغییر وارده در حجم یک سیستم گازی که هم اجزای تعامل

کننده و هم اجزای محصول تعامل گاز باشند، باعث تغییر غلظت آن‌ها می‌شود. هرگاه فشار بالای یک سیستم گازی وارد گردد، حجم آن کوچک می‌شود و تعامل به سمتی تغییر جهت نموده و جریان می‌یابد که ضریب‌های مول‌های گاز در همان سمت معادلهٔ کیمیای کمتر باشد، در این صورت مطابق به اصل لی شاتلیه اثر فشار کاهش یافته و حجم بزرگ می‌شود.

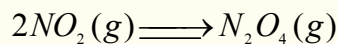
هرگاه از کمیت فشار وارده در یک سیستم گازی کاسته شود، تعامل به سمتی تغییر جهت داده و جریان می‌یابد که ضریب‌های مول‌های گاز در همان سمت معادلهٔ کیمیای بیشتر باشد. کوچک شدن حجم را با وارد نمودن فشار در مخلوط گاز NO_2 و N_2O_4 که در حالت تعادل قرار دارند، در نظر بگیرید:



با در نظر داشت توضیحات ارائه شدهٔ بالا، وقتی که حجم سیستم کاهش می‌یابد، یعنی فشار بیشتر وارد شود، تعادل به سمت تشکیل بیشتر N_2O_4 تغییر جهت می‌دهد؛ زیرا قسمی که در معادلهٔ توزین



شدهٔ بالا به مشاهده می‌رسد، ضریب محصول کوچک‌تر است.

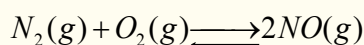
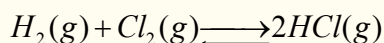


بیرنگ نصولی

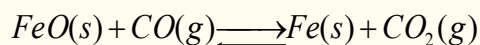
وقتی که حجم سیستم افزایش یابد، تعادل به سمت NO_2 تغییر جهت می‌دهد. در تعاملات تعادلی گازی که مجموع ضریب‌های تعامل

شکل (4-8) تأثیر فشار و تغییر حجم در حالت تعادل

کننده و محصولات در هر دو طرف معادله با هم مساوی باشد، تغییر حجم باعث بر هم زدن تعداد مول‌های آن نمی‌شود؛ به طور مثال:

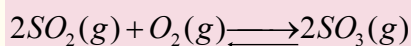


در تعاملات تعادلی غیر متجانس تغییر حجم از طریق محاسبه و مقایسه تعداد مول‌های گازات شامل در دو طرف معادله صورت می‌گیرد:



تعامل تعادلی بالا با تغییر حجم متأثر نمی‌شود؛ زیرا تعداد مول‌های گازات در هر دو طرف معادله با هم مساوی اند. افزایش حجم بیشتر به کاهش فشار در تعامل دلالت می‌کند؛ از اینرو در چنین حالتی تغییر فشار در حرارت ثابت باعث تغییر حجم شده و بالای حالت تعادل قبلی اثر وارد می‌کند. از تغییرات وارده در اثر فشار بالای حجم سیستم‌هایی که تنها از مایعات و یا جامدات تشکیل شده باشند، درست صورت نمی‌گیرد؛ زیرا تغییر حجم در این نوع سیستم‌ها بسیار کوچک است.

مثال: معادله تعادلی کیمیاوی زیر را در نظر بگیرید:



در سیستم گازی بالا که در حالت تعادل قرار دارد، به تعداد $0,2mol SO_2$ ، $0,1mol O_2$ و $0,2mol SO_3$ در یک ظرف یک لیتره موجود است.

وقتی که حجم ظرف حاوی گازات بالا در حرارت ثابت افزایش یافت و تعادل جدید برقرار گردید، به تعداد $0,3mol$ گاز SO_2 در ظرف تعامل به مشاهده رسید. حجم جدید ظرف چند لیتر خواهد بود؟

حل: نخست K_c تعامل با در نظر داشت حالت اول تعادل محاسبه می‌گردد:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} \Rightarrow K_c = \frac{(0,2)^2}{(0,2)^2(0,1)} = 10$$

بالا رفتن حجم سیستم در حرارت ثابت بدان معنا است که فشار کاهش یافته است و معادله به سمتی انتقال می‌کند که دارای ضریب‌های بزرگتر گازات باشد. بدین طریق تعامل به سمت اجزای تعامل کننده انتقال می‌کند.



تعداد مول‌ها در تعادل اولی:	$0,2mol$	$0,1mol$	$0,2mol$
تفاوت مول‌ها:	$+0,1mol$	$+0,05mol$	$-1mol$

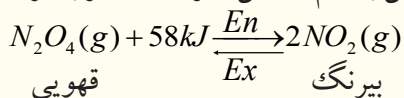
تعداد مول‌ها در تعادل دومی: $0,3mol$ $0,15mol$ $0,1mol$

پس، حجم جدید ظرف مساوی است به:

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} \Rightarrow 10 = \frac{\left(\frac{0,1}{V_2}\right)^2}{\left(\frac{0,3}{V_2}\right)^2 \left(\frac{0,15}{V_2}\right)}$$

$$V_2 = 13,5L$$

۳- تأثیر درجه حرارت: برای این که اثر تغییرات درجه حرارت را بالای یک سیستم به صورت درست دانسته باشیم، لازم است، تاثیر حرارت را بالای تعامل بدانیم، تعامل زیر را در نظر بگیرید:



طوری که دیده می شود، تعامل مستقیم یک تعامل اندوترمیک (Endothermic) و تعامل معکوس آن یک تعامل اکزوترمیک (Exothermic) است.

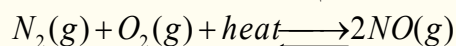


برحسب اصل لی شاتلیه، اگر درجه حرارت سیستم تغییر نماید، تعادل به آن سمتی تغییر می نماید که اثر فکتور تغییر دهنده را کاهش بخشد.

اگر درجه حرارت سیستم بلند برده شود مطابق به اصل لی شاتلیه، جهت کاهش درجه حرارت، تعادل حاکم بر سیستم به سمت راست (محصول تعامل) تغییر می نماید.

اگر اجزای مخلوط تعامل سرد ساخته شود، تعادل به سمت چپ (اجزای تعامل کننده) تغییر می نماید و درجه حرارت نیز در همین جهت افزایش می یابد.

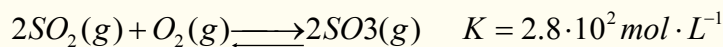
اگر درجه حرارت کاهش داده شود، تعادل بنا بر تشکیل N_2O_4 بر هم می خورد:



طوری که دیده می شود، با دادن حرارت و یا افزایش درجه حرارت تعادل به سمت راست و با کاستن درجه حرارت یعنی سرد ساختن محیط تعامل، تعادل به سمت چپ تغییر جهت می نماید.

۴- تأثیر کتلستها

در درس های گذشته دانستید که کتلستها سبب تقلیل انرژی فعال سازی شده و تعاملات کیمیاوی را سرعت می بخشد. در حقیقت انرژی فعال سازی تعامل مستقیم (تبدیل مواد تعامل کننده به محصول تعامل) و تعامل بازگشت (تبدیل محصول تعامل به مواد اولیه) را یکسان تقلیل می دهد، به این اساس زمان تعادل کوتاه گردیده؛ اما در ثابت تعادل کدام تغییری وارد نمی گردد. تعامل زیر را تحت بررسی قرار می دهیم:



غلظت های تعادلی گازهای SO_2 , O_2 , SO_3 در موجودیت و یا عدم موجودیت کتلستها با حرارت $727^\circ C$ یک سان خواهد بود؛ اما با آنهم در موجودیت کتلست تعادل به سرعت برقرار می گردد.

۴-۴: تعادل آیونی (Ionic Equilibria)

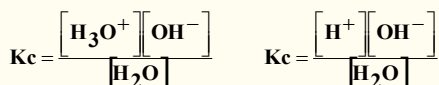
بیشتر تیزاب ها، قلوئی ها و نمک ها در محیط آبی تعامل می نمایند. در محیط آبی این مرکبات به

آیون‌های پارچه شده که بین آنها عمل متقابل کیمیاوی موجب همچو تعاملات می‌شود و این تعاملات بیشتر رجعی بوده و حالت تعادل در این نوع تعاملات به سرعت برقرار می‌گردد؛ اما باید بدانیم که تعادل آیونی از قاعدهٔ عام تعادلات کیمیاوی پیروی می‌کند.

افادهٔ تعادل آیونی نه تنها در کیمیاوی تحلیلی؛ بلکه در بیشتر ساحات؛ به طور مثال: تعویض آیونی در رزین‌ها یا صمغ (*resins*) و جیل‌ها (*gels*)، عملیه‌های بیولوژیکی در مایعات بدن، تغییر تیزابیت و قلویت خاک و غیره قابل تطبیق است.

تولید آیون‌های آب

در تعامل تیزاب - القلی در محلول‌های آبی مطالعه نمودیم: کمیت مهم عبارت از غلظت آیون هایایدروجن است که به شکل H^+ و یا H_3O^+ ارائه می‌گردد. ثابت تعادل معادلهٔ آیونیزیشن بین مالیکولی آن قرار زیر است:



این دو معادله باهم یکسان بوده؛ زیرا H^+ و H_3O^+ در محلول‌ها عین مفهوم را دارند. یک لیتر آب خالص 55.5 mol/L است

چون آب به مقدار ناچیز آیونیزیشن شده و غلظت آب $[H_2O]$ تقریباً ثابت باقی می‌ماند؛ بنابراین حاصل ضرب دو ثابت مساوی به ثابت سومی بوده؛ پس:

$$K_c [H_2O] = K_w = [H^+][OH^-]$$

ثابت تعادل K_w را به نام ثابت حاصل ضرب غلظت آیونی آب یاد می‌نمایند که در حرارت معین آیون‌های H^+ و OH^- به دست می‌آید.

به حرارت $25^\circ C$ یک لیتر آب (55.5 mol/L) آیونیزیشن شده و در نتیجه $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ و $[OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ حاصل می‌گردد؛ پس:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} = 10^{-14}$$

اگر بخواهید که 10 آیون H^+ (یا H_3O^+) و یا OH^- را از یک لیتر آب در یافت نمایید، ممکن دو سال را برای در یافت آیون‌ها بدون وقفه کار کرد تا یک آیون H^+ را به دست آورد.

نوت: در محلول‌های غیر الکترولیت و آب خالص به حرارت $25^\circ C$ رابطهٔ بالا همیشه صدق می‌نماید؛ یعنی:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

اگر در یک محلول $[H^+] = [OH^-]$ باشد محلول مذکور خنثی بوده، در صورتی که $[H^+] > [OH^-]$ باشد، محلول تیزابی و اگر $[H^+] < [OH^-]$ باشد، محلول القلی است. غلظت $[H^+]$ و $[OH^-]$ مزدوج یک دیگر بوده باتنقیص یکی آنها، دیگر آن زیاد شده؛ اما با آنهم حاصل ضرب شان مساوی به

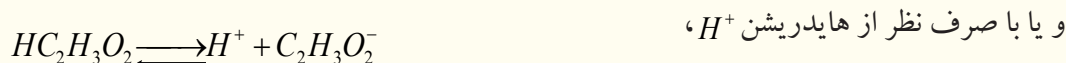
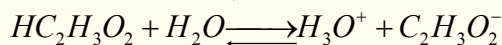
10^{-14} است

مثال: اگر $[H^+] = 10^{-6} M$ باشد، غلظت آيون $[OH^-]$ قرار زیر به دست می آید:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8} M$$

ثابت آیونایزیشن: قانون عمل کتله صرف بالای تعاملات مالیکولی نه؛ بلکه بالای تعاملات آیونی نیز قابل تطبیق است؛ طوری که افاده ثابت تعادل در تعادل آیونی به نام ثابت آیونایزیشن - (Ionization constant) یاد می شود؛ بنابراین ثابت آیونایزیشن تیزابها به K_a و قلوبها K_b افاده می شود. آیونایزیشن تیزاب سرکه را که یک الکترولیت ضعیف است در نظر می گیریم:



از این جا ثابت تعادل را نوشته کرده می توانیم که:

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

در افاده بالا غلظت مولار آيون و یا مالیکول را، طوری که پیش از این نیز به آن اشاره گردید، ارائه می کند. کوچک بودن قیمت K_a این مطلب را به اثبات می رساند که غلظت آيونهای H^+ و $C_2H_3O_2^-$ نسبت به غلظت مالیکولهای ناتفکیک شده اسیتیک اسید در محلول آبی مربوطه آنها کمتر است؛ از این رو ثابت آیونایزیشن اندازه و مقیاس تفکیک (*Dissociation*) یک مرکب را به آيونهای مربوطه آنها نشان می دهد. اندازه قیمت K_a قوت تیزابیت یک تیزاب و K_b قوت قلویت یک القلی را ارائه می دارد.

در صورتیکه غلظت آيونها و غلظت مالیکولهای تفکیک نشده معلوم باشند، K_a یا K_b محاسبه شده می توانند.

مثال: محلول $0.1M CH_3COOH$ در $25^\circ C$ در حدود 1.34% تفکیک می شود. مطلوب است قیمت ثابت آیونایزیشن.

حل: چون از تفکیک یک مالیکول اسیتیک اسید یک آيون H^+ و یک آيون $C_2H_3O_2^-$ تولید می شود؛ بنابراین آن غلظت آيونها در محلول با در نظر داشت فیصدی تفکیک قرار زیر است:

$$[H] = C\alpha\%$$

$$[H^+] = 0.1 \cdot 0.0134 = 0.00134 (mol/L)$$

$$[C_2H_3O_2^-] = 0.1 \cdot 0.0134 = 0.00134 mol/L$$

$$[HC_2H_3O_2] = 0.1 - 0.00134 = 0.09866 mol/L$$

با وضع نمودن قیمت های آنها در رابطه بالا، قیمت (K_a) زیرا تعیین و محاسبه می گردد:

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} \frac{(0.00134)(0.00134)}{0.09866}$$

$$K_a = 0.0000182 = 1.82 \cdot 10^{-5}$$

جدول (4 - 1) ثابت تفکیک بعضی تیزاب‌های ضعیف

K_a	فرمول	تیزاب
$1.8 \cdot 10^{-5}$	$HC_2H_3O_2$	اسیتیک اسید
$6.4 \cdot 10^{-5}$	$C_6H_5 - COOH$	بنزویک اسید،
$4.3 \cdot 10^{-7}$	H_2CO_3, K_1	کاربونیک اسید
$5.6 \cdot 10^{-11}$	HCO_3^-, K_2	کاربونیک آیون
$1.6 \cdot 10^{-4}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ H - C - OH \end{array}$	فارمیک اسید
$1.9 \cdot 10^{-1}$	HIO_3	آیودیک اسید
$7.5 \cdot 10^{-3}$	H_3PO_4, K_1	فسفوریک اسید
$6.8 \cdot 10^{-8}$	$H_2PO_4^-, K_2$	دای هایدروفسفوریک آیون
$1 \cdot 10^{-12}$	HPO_4^{2-}, K_3	مونوهایدروفسفوریک آیون
$2 \cdot 10^{-1}$	$HC_2Cl_3O_2$	ترای کلورواسیتیک اسید

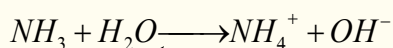
به هر اندازه که قیمت K_a زیاد باشد، به همان اندازه تیزاب مربوطه قوی است؛ طوری که در جدول بالا دیده می‌شود، ترای کلورواسیتیک اسید قوی و مونوهایدروفسفوریک اسید ضعیف‌ترین تیزاب خوانده می‌شود.

آیونیزیشن القلی‌ها و تعیین نمودن ثابت تعادل آن‌ها مانند تیزاب از عین قاعده پیروی می‌کند، به هر اندازه که ثابت آیونیزیشن بزرگ‌تر باشد، به همان پیمانه القلی قوی است. قیمت ثابت آیونیزیشن چند القلی ضعیف در جدول (4 - 2) داده شده است.

جدول (2 - 4) ثابت انفکاک چند القلی ضعیف

القلی	فورمول	(K_b)
امونیا	$NH_3 + H_2O$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
انیلین	$C_6H_5NH_2 + H_2O$	$4.6 \cdot 10^{-10}$
هایدرازین	$N_2H_4 + H_2O$	$9.8 \cdot 10^{-7}$
میتایل امین	$CH_3NH_2 + H_2O$	$5 \cdot 10^{-4}$

آیونیزیشن امونیا در آب به قرار زیر صورت می گیرد:



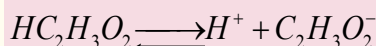
چون آب یک الکترولیت بالا العاده ضعیف است، به مقدار ناچیز تفکیک می گردد؛ بنابراین از غلظت آن $[H_2O]$ در ثابت تعادل صرف نظر می نمایند و آن را با قیمت K_b ضمیمه ساخته اند. دیگر القلی های نایتروجن دار نیز به صورت مشابه در نظر گرفته می شود. افاده K_b تعامل کیمیاوی بالا چنین ارائه می گردد:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

مثال: غلظت آیون هایدروجن در محلول $0.1M CH_3COOH$ چند است؟

حل: برای حل پرسش بالا، یعنی دریافت غلظت آیون هایدروجن لازم است تا قدمه زیر را در نظر بگیریم:

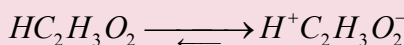
1 - تحریر معادله تعادلی تفکیک استیک اسید.



2 - ارائه رابطه افاده K_a

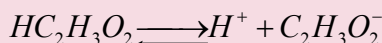
$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

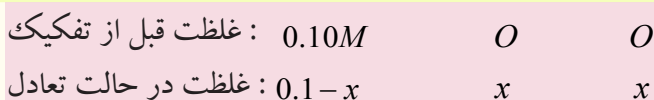
3 - در نظر گرفتن غلظت اولی استیک اسید قبل از اجرای عملیه تفکیک بالای آن



غلظت اولی قبل از تفکیک: $0.10M$ O O

4 - ارائه غلظت استیک اسید بعد از تفکیک در حالت تعادل، هر گاه $[H^+] = x$ در نظر گرفته شود، می توان نوشت:





اگر قیمت‌های غلظت آیون‌های تفکیک شده و غیر تفکیک شده اسیتیک اسید در رابطه بالا معامله گردد، قیمت x (غلظت آیون تفکیک شده در حالت تعادل) به دست می‌آید:

$$\frac{(x)(x)}{(0.1-x)} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

از آنجایی که قیمت x در مقایسه با 0.1 بسیار کوچک است، در محاسبه از x در $(0.1-x)$ صرف نظر می‌شود:

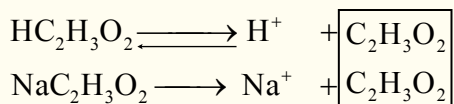
$$\frac{x^2}{0.1} = 1.8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

۴-۵: تأثیر آیون مشترک (The Common Ion Effect)

رابطه زیر را برای اسیتیک اسید در یک درجه حرارت معین در نظر بگیرید:

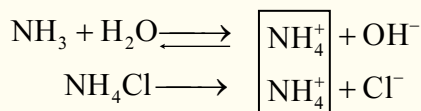
$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

رابطه بالا برای تمام غلظت‌های اسیتیک اسید قابل تطبیق است. هرگاه تعادل در اثر تغییر غلظت H^+ , $C_2H_3O_2^-$ یا $HC_2H_3O_2$ مختل گردد، دو جزء دیگر سیستم غلظت‌های شان را طوری عیار می‌سازند که قیمت K_a ثابت باقی مانده و تغییر نمی‌کند؛ به طور مثال: اگر مقدار بیشتر نمک اسیتیت در محلول تعادل علاوه گردد، در این صورت غلظت آیون H^+ کم شده و غلظت $HC_2H_3O_2$ در محلول زیاد می‌گردد و ثابت تعادل به حالت اولی خود باقی می‌ماند، علاوه کردن یک آیون سیستم که با یکی از آیون‌های شامل همان سیستم هم نوع باشد، به نام «آیون مشترک» یاد می‌گردد، در مثال ارائه شده بالا آیون اسیتیت نوع آیون مشترک است، غلظت این آیون سبب کاهش آیون H^+ و بالا بردن pH تعادل قبلی گردیده و تعادل جدید را برقرار می‌سازد؛ به طور مثال: اگر سودیم اسیتیت در محلول علاوه گردد، غلظت آیون اسیتیت در محلول تعادل زیاد می‌شود، معادلات کیمیاوی آن‌ها به صورت زیر ارائه می‌شوند:



هرگاه معادله آیونیزیشن اسیتیک اسید و سودیم اسیتیت را با دقت مشاهده کنیم، می‌بینیم که غلظت آیون هایدروجن کاهش می‌یابد و pH محلول افزایش پیدا می‌کند. تنظیم مقدار سودیم اسیتیت علاوه شده در محلول اسیتیک اسید باعث بازرسی pH می‌شود. بازرسی دقیقانه pH در بیشتر عملیه‌های کیمیاوی بسیار اهمیت دارد. اساس بازرسی pH را آیون مشترک تشکیل می‌دهد.

علاوه نمودن آيون مشترك در محلول آبي يك القلي ضعيف باعث تنزير قيمت pH در محلول مي گردد؛ به طور مثال: اگر نمك NH_4Cl در محلول NH_3 علاوه گردد، غلظت OH^- و همچنان قيمت pH کاهش مي يابد:



۴-۶: محاسبات در تعادل کيمياوی

مثال: غلظت آيون H^+ و pH محلول $0.1M$ اسيتيك اسيد را در صورتی که غلظت آيون اسيتت بعد از علاوه نمودن مرکب سدیم اسيتت به $(X+1)$ برسد، محاسبه نماييد.

حل

1 - ابتدا معادله تعادلی آن را می نویسیم. به خاطر باید داشت که کمیت آيونايزيشن $HC_2H_3O_2$ با $NaC_2H_3O_2$ يکسان نيست. نمک سدیم اسيتت الکتروليت قوی بوده مکمل آيونايز مي شود:



2 - غلظت تعادلی اولی : $0.1-x$ x x

3 - غلظت تعادلی دومی : $(0.1-x)mol/L$ $xmol/L$ $(x+1)mol/L$

$$4 - K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$5 - \frac{(x)(x+1)}{(0.1-x)} = 1.8 \cdot 10^{-5} \quad Ka = x = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

از آنجایی که مقدار تفکیک شده آيون اسيتات از اسيتک اسيد ناچيز است و آن را به X نمايش داده، از جمع و تفریق نمودن X می توان در هر دو طرف معادله صرف نظر کرد:

$$\frac{x}{0.1} = 1.8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 1.8 \cdot 10^{-6}$$

$$\Rightarrow [H] = 1.8 \cdot 10^{-6} \Rightarrow pH = -\log(1.8 \cdot 10^{-6})$$

$$pH = 5.75$$

طوری که دیده می شود، غلظت H^+ بنابر تأثیر آيون مشترك از $1.3 \cdot 10^{-8}$ به $1.8 \cdot 10^{-6}$ کم شده است.

مثال: ثابت آيونايزيشن NH_3 در آب مساوی به $1.8 \cdot 10^{-5}$ است:

الف- غلظت آيون OH^- و pH محلول $1.0M$ مرکب NH_3 را محاسبه کنید.

ب- غلظت آيون OH^- و pH محلول $1.0M$ مرکب NH_3 را بعد از علاوه نمودن $NH_4Cl, 0.1mol$ در آن محاسبه کنید.



2 - غلظت تعادلی اولی: $1.0 - x$ x x

$$3 - K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$4 - \frac{x^2}{1.0 - x} \cong \frac{x^2}{1.0} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 = 1.8 \cdot 10^{-5} = 18 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x = 4.2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L} \Rightarrow p\text{OH} = -\log(4.2 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow$$

$$p\text{OH} = 2.38$$

چون $pH + p\text{OH} = 14$ است؛ پس:

$$pH = 14.00 - 2.38 = 11.62$$

$$pH = 11.62$$

حل جز ب: چون NH_4Cl در محلول آبی به صورت مکمل (100%) تفکیک می‌شود؛ پس آیون NH_4^+ به مقدار 0.1 mol در محلول بیشتر گردیده است:



غلظت اولی: 1.0 0 0

تعادل اولی: $(1.0 - x)$ x x

تعادل دومی: $(1.0 - x)$ $(x + 0.1)$ x

$$\frac{(x)(x + 0.1)}{(1.0 - x)} = \frac{(x)(0.1)}{1.0} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 1.8 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$$

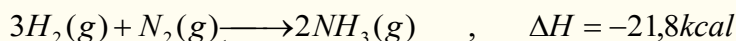
$$p\text{OH} = -\log(1.8 \cdot 10^{-4}) \text{ mol / L} = 3.74$$

$$pH = 14.00 - 3.74 = 10.26$$

$$pH = 10.26$$

۴-۷: اهمیت رعایت تعادل کیمیاوی در تولید صنعتی امونیا

امونیا ماده‌ای با اهمیت در صنعت امروزی بوده که در تهیه کودهای کیمیاوی، مواد انفجاری و صنعت‌های دیگر کیمیاوی مورد استفاده قرار می‌گیرد. کیمیادانان کوشش نموده‌اند تا این ماده را از تعامل مستقیم نایتروجن و هایدروجن به دست آورند. اولین عالمی که توانست امونیا را از تعامل مستقیم نایتروجن و هایدروجن به دست آورد، (HaberProcess) از جرمنی بود؛ از این سبب این تعامل را به نام هابر یاد می‌نمایند، این تعامل از جمله تعامل تعادلی است:



هرگاه در عملیه تولیدی NH_3 سیستم بیشتر حرارت داده شود، تعادل به طرف چپ یعنی تشکیل گازات H_2 و N_2 تغییر می‌کند. بدیهی است که در تولید صنعتی امونیا سعی به عمل می‌آید تا جهت و سمت تعادل بیشتر به طرف راست قرار بگیرد. برای رسیدن به همچو مطلبی لازم است تا فشار به مقدار بیشتر و حرارت به مقدار کمتر بالای سیستم وارد گردد. در صنعت عملیه معروف هابر (HaberProcess) مروج بوده و مناسب‌ترین درجه حرارت برای تولید بیشتر امونیا $400-500^\circ C$ و فشار در حدود $200atm$ تثبیت گردیده است.

جدول زیر کمیت‌های فشار و درجه حرارت را که موجب تولید امونیا در دستگاه تولیدی می‌گردد، نشان می‌دهد، در این دستگاه نسبت حجم نایتروجن و هایدروجن گازی 1:3 است:

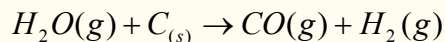
جدول (4 - 4) تأثیر فشار و حرارت بالای تشکیل امونیا از مواد اولیه

فیصدی مولی امونیا در مخلوط تعادلی			ثابت تعادل به $mol^{-2} \cdot L^2$	حرارت به
1000atm	100atm	10atm		
98	82	51	650	209
80	25	4	0.5	467
13	5	0.5	0.014	758

اگر تعامل تولید امونیا در فشار و درجه حرارت عادی انجام یابد، هزارها سال را در بر خواهد گرفت تا تعادل در جهت تولید صنعتی امونیا برقرار گردد؛ اما با زیاد شدن درجه حرارت الی $500^\circ C$ و فشار وارده در حدود $200atm$ این تعادل به سرعت برقرار و تولید امونیا تقریباً 17% در وقت بسیار کم صورت می‌گیرد؛ پس گازات تعامل کرده H_2 , N_2 همراه با مقدار مایع گاز ناشده NH_3 دوباره وارد چرخ تولید می‌شوند و عملیه تولید NH_3 به همین طریق ادامه می‌یابد.

کیمیادان مشهور المانی فرتس هابر (1868 - 1934) جایزه نوبل را با عالم دیگر به نام کارل بوش

در سال 1918 به خاطر به دست آوردن امونیا به اساس تعامل گاز نایتروجن و هایدروجن به دست آوردند. آلمان‌ها در سال 1913 امونیا را به دست آورده و مواد انفجاری را از آن تهیه نموده اند که برایشان امیدوار کننده پیروزی در جنگ اول جهانی بود. برای سنتیز امونیا، گاز نایتروجن را از تقطیر تدریجی هوای مایع و هایدروجن را از عبور دادن بخارات آب از ترکیب کاربن داغ به دست آورد:



همچنان هایدروجن را می توان از تقطیر نفت خام نیز به دست آورد در صنعت امونیا را به حرارت $550^{\circ}C$ و فشار $350atm$ در موجودیت اکساید آهن و یا اکساید MgO و Al_2O_3 به دست آورد.



فرتس هابر



خلاصه فصل چهارم

- * بیشتر تعاملات کیمیاوی که در طبیعت به وقوع می‌پیوندد، رجعی (برگشت پذیر) اند.
- * تعادل در عملیه‌های فزیک و تعاملات کیمیاوی برقرار شده می‌تواند.
- * در اثر تبخیر، نخست مالیکول‌های آب به صورت بخار که گاز خوانده می‌شود، به فضای ظرف سر بسته وارد می‌شوند و پس از زمان معین در اثر تصادم با یکدیگر، دوباره متراکم شده و به مایع تبدیل می‌شوند.
- * در تعادل کیمیاوی شواهد معتبر عینی و قابل دید در استقرار حالت تعادل به مشاهده نمی‌رسد. این حالت در اثر تغییرات خود به خودی به وجود می‌آید.
- * سرعت یکی از اجزای تعامل کننده مستقیماً متناسب به کتله فعال آن بوده و سرعت یک تعامل کیمیاوی مستقیماً متناسب به حاصل ضرب کتله‌های اجزای تعامل کننده است.
- * تساوی سرعت هاو ثابت غلظت تا زمانی پابرجا است که کدام عاملی تعادل را برهم نزند. عوامل مؤثر عبارت از تغییر غلظت، فشار، درجه حرارت و کنلست بوده که سبب برهم خوردن تعادل می‌شوند.
- * اگر کدام عاملی موجب بر هم زدن حالت تعادلی یک سیستم شود، سیستم در جهتی جا بجا می‌شود که با عمل مزاحم مقابله کرده و اثر آن را بر طرف و یا کم می‌سازد، بدین ترتیب در سیستم یاد شده یک تعادل جدید برقرار می‌شود.
- * تیزاب ها، قلوئی ها و نمک‌ها در محیط آبی تعامل می‌نمایند، در محیط آبی این مرکبات به آیونها پارچه شده که بین آنها عمل متقابل کیمیاوی موجب همچو تعاملات می‌شود.
- * علاوه کردن یک آيون در سیستم که با یکی از آیون‌های شامل همان سیستم هم نوع باشد، به نام «آيون مشترك» یاد می‌گردد.
- * هرگاه در عملیه تولیدی NH_3 سیستم بیشتر حرارت داده شود، تعادل به طرف چپ یعنی تشکیل گازات H_2 و N_2 تغییر می‌کند.

سؤال‌های فصل چهارم

پرسش‌های زیر را محاسبه نموده و توضیح دهید:

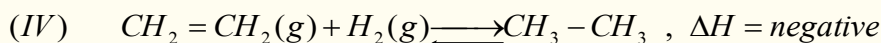
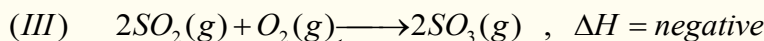
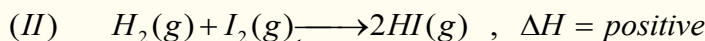
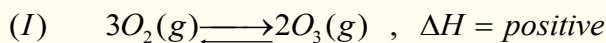
1- مقدار معین PCl_5 در یک ظرفی که $12dm^3$ حجم دارد، الی $270^\circ C$ حرارت داده می‌شود:



در ظرف در حالت تعادل $0.21mol PCl_5$ ، $0.32mol PCl_3$ و $0.32mol Cl_2$ وجود دارند. ثابت

تعادل (K_C) را محاسبه کنید. جواب: $K_C = 0.040$

2- معادلات تعادلی زیر را در نظر بگیرید:



(a) با افزایش درجه حرارت تعادل کیمیاوی به کدام سمت تغییر جهت می‌دهد؟

(b) حالت تعادل کدام یکی از معادلات بالا در صورت افزایش فشار مجموعی تغییر نمی‌خورد؟

3- یک مول HI به درجه حرارت ثابت در یک ظرف قرار داده شد. بعد از استقرار حالت تعادل

دریافتند که $0.1mol$ آیودین در ظرف تشکیل شده است. ثابت تعادل، (K_C) را محاسبه کنید.

جواب: $K_C = 0.0125$.

4- قاعده‌ی لئوشاتلیه را بیان و موارد تطبیق صنعتی آن را معرفی کنید.

5- تعادل گازی $2A(g) \rightleftharpoons 2B(g) + C(g)$ را در نظر بگیرید. چهار مول A به مصرف رسیده

که به اندازه $1.0mol$ مرکب C در فلاسک تشکیل شده است. ثابت تعادل را محاسبه کنید.

6- ثابت ایونایزیشن تیزاب‌های زیر داده شده است:

تیزاب	K_a
الف - بنزوئیک اسید (<i>Benzoic acid</i>)	$6,4 \times 10^{-5}$
ب - نایترس اسید (<i>Nitrous acid</i>)	$4,5 \times 10^{-4}$
ج - فارمیک اسید (<i>Formic acid</i>)	$1,6 \times 10^{-4}$
د - کلورس اسید (<i>Chlorous acid</i>)	$1,1 \times 10^{-2}$
هـ - هایپوبرومس اسید (<i>Hypobromous acid</i>)	$2,1 \times 10^{-9}$

تیزاب‌های داده شده را به اساس قوت شان تصنیف نمایید.

7- غلظت H^+ ، $C_7H_5O_2^-$ و $HC_7H_5O_2$ را در محلول $0.5M$ استیک اسید تعیین نمایید.

($K_a = 6.4 \cdot 10^{-5}$)

8- معادلهٔ کیمیاوی $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g) + heat$ را در نظر بگیرید و تأثیر فکتورهای زیر را بالای آن بیان نمایید:

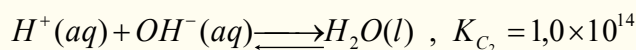
a- استعمال کنتلست

b- ازدیاد درجهٔ حرارت

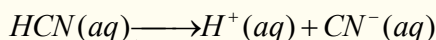
c- کاهش حجم ظرف تعامل

d- تأثیر وارد نمودن گاز He را در ظرف بالای غلظت CO_2 ، در صورتیکه حجم ظرف تعامل ثابت باقی بماند.

9- معادلات کیمیاوی زیر با ثابت‌های تعادل آن‌ها داده شده‌اند:



قیمت K_C معادلهٔ کیمیاوی پایین را با در نظر داشت قیمت‌های داده شدهٔ بالا محاسبه کنید:



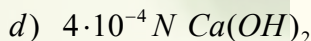
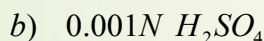
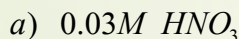
10- تعاملات رجعی و غیر رجعی چه نوع تعاملات‌اند؟ تجربه‌ی رانشان دهید که تعامل رارجعی سازد.

11- یک محلول از 0.02 molar سودیم فارمیت ($NaCHO_2$) با یک لیتر محلول $0.05M HCHO_2$ تهیه گردیده است، با فرض این که در حجم محلول هیچ نوع تغییری به وجود نیامده است، غلظت

آیون H^+ را در محلول محاسبه نمایید. $K_a = 1.6 \times 10^{-4}$

12- پروپانویک اسید ($Propanoic\ acid, HC_3H_5O_2$) در محلول $0.5M$ خویش به اندازهٔ 0.72% تفکیک می‌شود، ثابت تفکیک تیزاب چند است؟

13- فرض نمایید که در محلول‌های داده شدهٔ زیر تفکیک 100% صورت گرفته باشد، pH و pOH آنها را محاسبه کنید:



14- خانه‌های خالی جدول ذیل را با تحریر جواب‌های درست پر نمایید:

pOH	PH	$[OH^-]$ و mol/L	$[H^+]$ و mol/L	تیزاب یا القلی
7	7	$1.0 \cdot 10^{-7}$		X خنثی
				$0,01N NaOH$
			$7.0 \cdot 10^{-4}$	X تیزابی
12.4				X تیزابی

محلول‌های آبی تیزاب‌ها و القلی‌ها



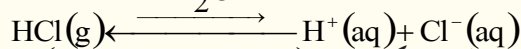
ساینس دانان از زمان‌های بسیار قدیم به اساس تجارب کیمیاوی با تیزاب‌ها و قلوی‌ها و خواص آن‌ها آشنایی حاصل نموده اند، کشف کردند که تیزاب‌ها دارای مزه ترش اند، رنگ بعضی معرف‌ها را تغییر می‌دهند؛ به طور مثال: لیموس آبی را به سرخ تبدیل می‌نماید. کلمه تیزاب (acid) از کلمه لاتین اسیدوس (Acidus) اشتقاق یافته است و معنای لغوی کلمه اسیدوس (ترش) است. القلی‌ها دارای مزه تلخ اند و محلول آبی القلی‌ها لشم حس می‌گردد. کلمه القلی (base) از کلمه قدیمی انگلیسی (debase) به معنای کاستن و یا کاهش گرفته شده است. در واقعیت امر، وقتی که تیزاب‌ها و قلوی‌ها به نسبت‌های معین با هم مخلوط می‌شوند، قلوی‌ها مقدار تیزاب‌ها را در محلول‌های آبی مربوطه کاهش می‌بخشند که همانا به اصطلاح (debase) مطابقت دارد. در این فصل می‌آموزیم که تیزاب‌ها و القلی‌ها را علما چطور تعریف کرده و تفاوت آن‌ها را بیان نموده اند؟

چه طور می‌توانیم تیزاب‌ها و القلی‌های ضعیف و قوی را از هم فرق نمایم؟ مفهوم pH چیست؟ K_a و k_b محلول‌های آبی تیزاب‌ها و القلی‌ها چطور محاسبه می‌گردد؟

۵-۱: تعریف تیزابها و القلیها

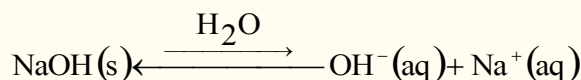
۱- تعریف تیزابها و القلیها به اساس نظریه سوانت ارهینیوس (Svant Arrhenius)

کیمیادانان در زمانهای بسیار گذشته خواص تیزابها و القلیها را به ترکیب و ساختمان مالیکولی آنها نسبت داده اند، به اساس نظریه ارهینیوس، تیزابها مرکباتی اند که در محلول آبی شان آیونهای پروتون (H^+) و القلیها مرکباتی اند که در محلولهای آبی شان آیونهای هیدروکساید (OH^-) را تولید می کنند؛ به طور مثال: وقتی که گاز هیدروژن کلوراید در آب حل گردد، به آیونهای H^+ و Cl^- پارچه می گردد و یا به عبارت دیگر آیونهای هیدریشن شده H^+ و Cl^- را تولید می کند:



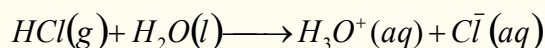
محلول آبی هیدروژن کلوراید (HCl) به نام هیدروکلوریک اسید (*Hydrochloric Acid*) یاد می شود. غلیظ ترین محلول آبی HCl در حدود 37% می باشد.

سودیم هیدروکساید ($NaOH$) یکی از مثالهای القلی ارهینیوس بوده، وقتی که سودیم هیدروکساید (*Sodium hydroxide*) در آب حل گردد، به آیونهای Na^+ و OH^- پارچه می شود:



۲- تعریف اسیدها و القلیها به اساس نظریه برونستید-لوری (Bronsted - Lowry)

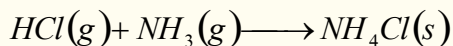
در سال 1923، جوهانس برونستید (*Johannes Bronsted*) کیمیادان دنمارکی و توماس لوری (*Thomas Lowry*) کیمیادان انگلیسی تعریف کامل تر و جامع تری را برای اسیدها و القلیها با توجه به ساختمان مالیکولی و الکترونی آنها ارائه کرد، بر اساس تعریف برونستید-لوری هر ماده پروتون دهنده تیزاب و هر ماده پروتون گیرنده عبارت از القلی است؛ به طور مثال: در نتیجه تعامل (H^+) با آب آیونهای پروتونیم (*Hydronium ion, H_3O^+*) تشکیل می شود که پروتون دهنده (H^+) و H_2O پروتون گیرنده است. آیونهای پروتونیم به شکل معلق $H(H_2O)_4^+$ یا $H_9O_4^+$ هم تشکیل می گردد؛ پس به اساس تعریف و نظریه برونستید-لوری آب یک القلی و HCl یک تیزاب است:



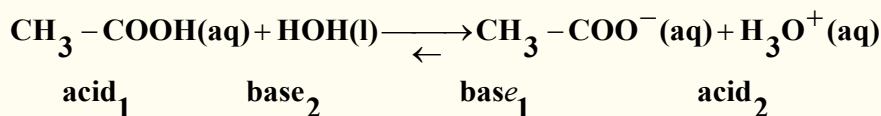
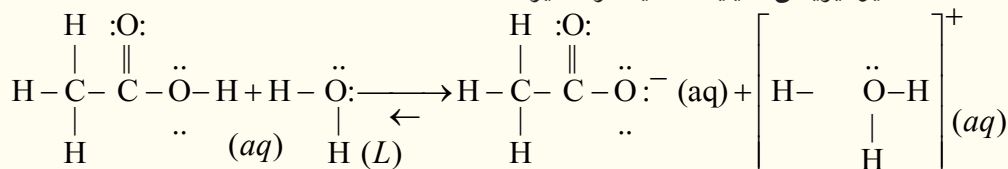
Hydronium ion

این تعریف نه تنها در محدوده محلولهای آبی، بلکه خارج از آن نیز قابل تطبیق است؛ به طور مثال: اگر ما تعامل گاز HCl را با گاز NH_3 مورد مطالعه قرار دهیم، می بینیم که HCl پروتون (H^+) را به NH_3 داده و NH_3 آن را می گیرد که در این صورت HCl پروتون دهنده و به حیث تیزاب برونستید-لوری، NH_3 پروتون گیرنده و به حیث القلی برونستید-لوری عمل می نماید و در نتیجه

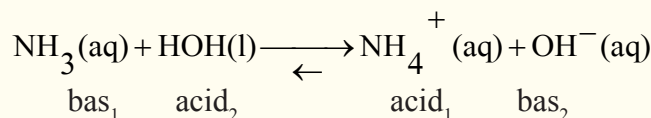
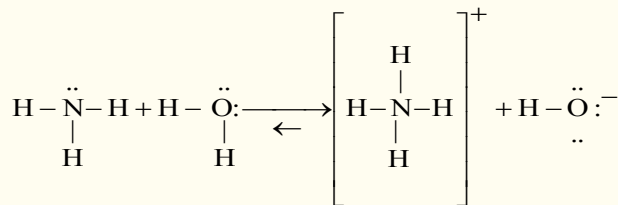
نمک جامد امونیم کلوراید (NH_4Cl) را می سازد:



جوره های مزدوج تیزابها والقلیها: گسترش تعریف تیزابها والقلیها ی برنستید- لوری نشان می دهد که تیزابها مواد پروتون دهنده والقلیها مواد پروتون گیرنده می باشند. انیون هر تیزاب القلی مزدوج آن بوده و اگر یک تیزابهایدروجن خود را از دست دهد، القلی مزدوج مربوطه آن به دست می آید. در صورتی که یک القلی مزدوج آیونهایدروجن را جذب نماید، تیزاب مزدوج آن حاصل می گردد. طبق نظریه برنستید لوری هر تیزاب دارنده القلی مزدوج و هر القلی دارای تیزاب مزدوج خود می باشد؛ به طور مثال: آیون Cl^- القلی مزدوج تیزاب HCl است. H_2O القلی مزدوج تیزاب H_3O^+ است. القلی مزدوج $CH_3 - COOH$ عبارت از $CH_3 - COO^-$ است که معادله آيوناييزيشن اسيتيك اسيد قرار زیر است:



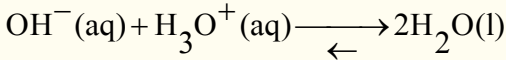
فورمول القلی مزدوج همیشه دارای یک جز اتومهایدروجن و یک یا بیشتر از یک چارج منفی را دارا است، در مقابل فورمول تیزاب مزدوج یک یا چند چارج مثبت را دارا می باشد. در معادله بالا دو جوره القلی مزدوج و تیزاب مزدوج 1 و 2 نشان داده شده است. آيون اسيتات (CH_3COO^-) القلی مزدوج تیزاب سرکه (CH_3COOH) است. تعریف برنستید به ما اجازه می دهد تا امونیا را یک مرکب القلی بگوییم؛ زیرا این مرکب پروتون گیرنده است:



در این جا NH_4^+ تیزاب مزدوج القلی NH_3 بوده و OH^- القلی مزدوج H_2O است. به خاطر داشته باشید که اتومی را می توان به حیث القلی برنستید قبول کرد که دارای جوره الکترون

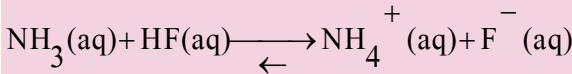
آزاد بوده و یون H^+ را بالای خود نصب نماید.

به صورت خلاصه اگر به NaOH متوجه شویم، تصور خواهیم کرد که این مرکب القلی نبوده؛ زیرا نمی‌تواند پروتون را بالای خود نصب نماید. چون NaOH یک الکترولیت بوده و در حالت محلول به طور مکمل آیونیزیشن گردیده؛ بنابراین به شکل یک القلی قوی و پروتون گیرنده عمل نموده؛ به این اساس یک القلی برونستید است:



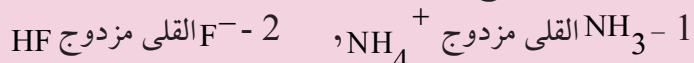
به این اساس زمانیکه ما NaOH و دیگر هایدروکسیدها را القلی می‌نامیم، در حقیقت ما موجودیت گروه OH^- را در آن‌ها تصور نموده که از آیونیزیشن آن‌ها به وجود می‌آید.

مثال: جوهره‌های مزدوج القلی و تیزاب‌ها را در تعامل فی مابین امونیا و هایدروجن فلوراید قرار معادله زیر نشان دهید:

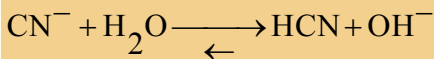


حل و نتیجه گیری

چون امونیا NH_3 نسبت به NH_4^+ یک اتم هایدروجن و یک چارج مثبت کمتر را دارا است و به همین ترتیب F^- نسبت به HF یک اتم هایدروجن کمتر و یک چارج منفی بیشتر را دارا است؛ بنابراین جوهره‌های مزدوج آن‌ها عبارت اند از:



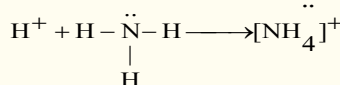
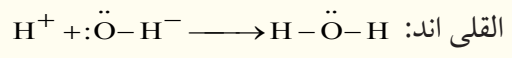
حل کنید: جوهره‌های مزدوج القلی و تیزاب را در تعامل زیر نشان دهید:



فورمول آيون هایدرونیوم (H_3O^+) نشان می‌دهد که این آيون متشکل از یک مالیکول آب و یک پروتون هایدريت شده بوده و پروتون‌ها می‌توانند با بیشترین مالیکول آب یکجاشده، مالیکول‌های مغلق را تشکیل دهند که مثال آن را می‌توان $H_5O_2^+$ و $H_9O_4^+$ ارائه کرد؛ به هر صورت ما همیشه آيون هایدرونیوم را به کار می‌بریم. برای ساده ساختن و سهولت در کار محاسبات به عوض آيون هایدريت، H^+ و یا H_3O^+ را تحریر مینمایند. عموماً در ارائه غلظت محلول‌ها، آيون H^+ یا H_3O^+ را تحریر مینمایند.

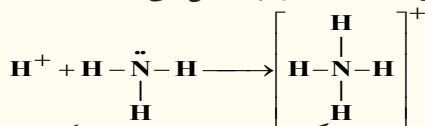
۳- تعریف تیزاب‌ها و القلی‌ها به اساس نظریه گیلبرت نیوتون لیویس (G.N.Lewis)

در مباحث گذشته خواص القلی‌ها و تیزاب‌ها از نظر برونستید بیان شده بود؛ از نظر برونستید هر ماده پروتون گیرنده عبارت از القلی است. نظر به تعریف برونستید آيون هایدروکساید و امونیا «هر دو»



به هر صورت اتمی که الکترون اخذ می نماید، دارای جوهره الکترون آزاد می باشد. این مشخصات مربوط به خواص OH^- ، NH_3 و دیگر مواد، تعریفات برونستید برای تیزابها والقلیها است. کیمیدان امریکایی به نام لیویس (G.N.Lewis) در سال 1922 تعریف زیر را برای تیزابها والقلیها فورمول بندی و طرح نمود:

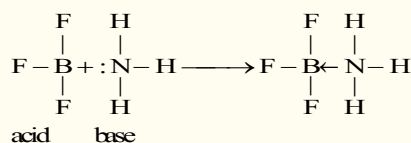
القلیها موادی اند که می توانند جوهره الکترونهای آزاد خود را ازدست دهند و تیزابها موادی اند که جوهره الکترونهای آزاد مواد را به خود بگیرند؛ به طور مثال: در تعامل پروتونیشن امونیا، مالیکول امونیا به حیث القلی عمل نموده که لیویس آنرا تعریف نموده و جوهره الکترونهای خود را به پروتون H^+ که از نظر لیویس به حیث تیزاب عمل می نماید، از دست می دهد:



از نظر لیویس تعامل القلی و تیزاب با گرفتن و دادن جوهره الکترونها بایک دیگر منجر به تولید

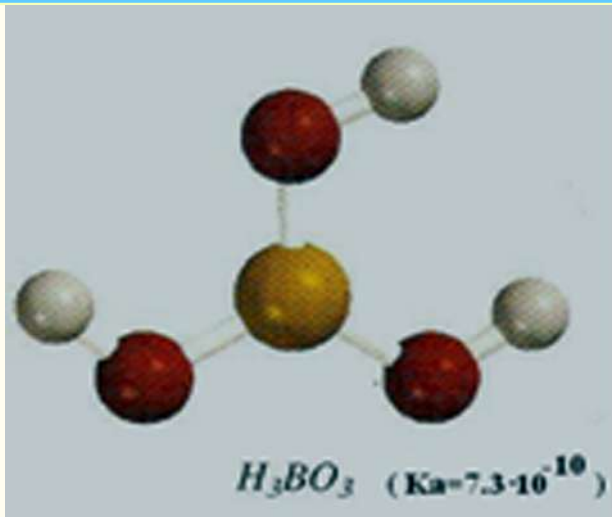


نمک و آب نمی گردد. تعریفات لیویس به القلی و تیزاب نسبت به تعریفات علمای دیگر بیشتر معمول بوده؛ زیرا تعامل القلی و تیزاب چندین تعامل دیگر را نیز در قبال داشته که این تعاملات در تعریفات تیزاب والقلی علمای دیگر شامل نمی باشد. تعامل امونیا و بورون فلوراید را به حیث مثال در زیر ملاحظه می نماییم:

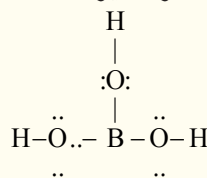


شکل (5 - 1) تعامل امونیا با بورون برای فلوراید

در مبحثهای دیگرما دیدیم که اتم عنصر بورون (B) در BF_3 دارای sp^2 -hybride است؛ اما اوربیتال خالی $2p$ آن جوهره الکترونهای آزاد امونیا را اخذ می نماید؛ بنابراین به اساس تعریف لیویس فورمول BF_3 یک تیزاب بوده، باوجودیکه در ترکیب آن پروتون قابل آیونیزیشن هم موجود نیست. قابل یاد آوری است اینکه بین نایتروجن و بورون در مرکب H_3NBF_3 یک رابطه کواردینیشن موجود است.



تیزاب دیگر لیویس عبارت از بوریک اسید (H_3BO_3) است، بوریک اسید (این تیزاب نوع تیزاب ضعیف بوده که در شستن چشم از آن استفاده می‌گردد). نوع اکسی اسید است که فورمول ساختمانی آن قرار زیر است:

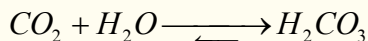


به خاطر بسپارید که بوریک اسید در

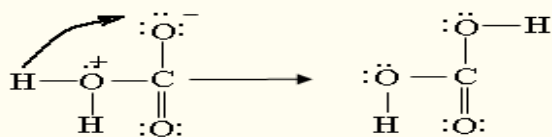
آب آیونیزه شده و تولید H^+ را کرده نه می‌تواند، تعامل آب با بوریک اسید قرار زیر است:

$$B(OH)_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(OH)_4^-(aq) + H^+(aq)$$

در این تعامل اسید - القلی لیویس بوریک اسید یک جوهر الکترون آیون هایدروکساید را که از مالیکول آب حاصل می‌شود، اخذ می‌نماید. کاربن دای اکساید و آب قرار زیر تعامل می‌کند:



به این ترتیب H_2O القلی لیویس و CO_2 تیزاب لیویس است، در مرحله بعدی یک پروتون از اتوم اکسیجن دارنده چارج مثبت جدا شده و بالای اکسیجن دارنده چارج منفی مستقر می‌گردد که



در نتیجه H_2CO_3 حاصل می‌شود:

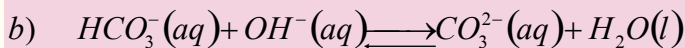
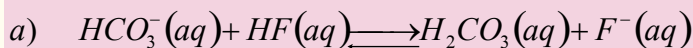
فعالیت



ایتانول ($Ethanol, C_2H_5OH$) که یک مرکب عضوی اکسیجن دار است، مطابق معادلهٔ کیمیاوی زیر با فلز سدیم (Na) تعامل می‌کند. با توجه به تعریف تیزاب‌ها، از هایدروجن مجموعی مرکب مذکور کدام یکی از اتوم‌های هایدروجن آن نوع هایدروجن تیزابی است؟ از این مثال چه نتیجه می‌گیرید؟



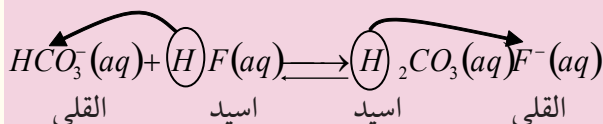
مثال اول: در تعاملات زیر نمونه‌های یک تیزاب و یک القلی را مشخص سازید:



حل: با توجه به تعریف برونستید-لوری که اسید عبارت از ماده‌ی پروتون دهنده و القلی عبارت از ماده‌ی پروتون گیرنده است، در قدم نخست باید پروتون دهنده‌ها و پروتون گیرنده‌ها در هر دو طرف معادلات ارائه شده، به a و b شناسایی شوند.

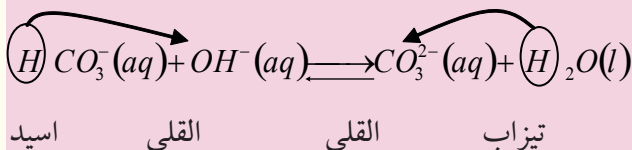
الف- در سمت چپ معادله HF و در سمت راست معادله H_2CO_3 پروتون دهنده اند، HCO_3^- و F^- از جمله پروتون گیرنده‌ها می‌باشند.

بنابر این، با تشخیص پروتون دهنده‌ها و پروتون گیرنده‌ها، اسیدها و القلی‌ها را نشانی کرده و نام‌های شانرا در پایین فورمول‌های شان می‌نویسیم:



در این معادله HCO_3^- و H_2CO_3 و همچنان HF و F^- جوهره‌های مزدوج تیزاب و القلی با یکدیگر اند.

ب- در مورد معادله (b) نیز شبیه به (a) با در نظر داشت تعریف برونستید - لوری می‌توان نوشت:

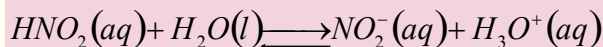


حل کنید: معادله تعامل کیمیاوی زیر را در نظر بگیرید:

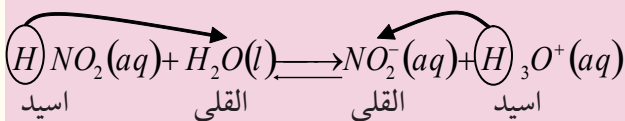


تیزاب‌ها و القلی‌ها را در هر دو طرف معادله نشانی کنید و به همین ترتیب بگویید که کدام تیزاب به حیث تیزاب مزدوج القلی واقع در سمت چپ معادله است؟

مثال دوم: در معادلهٔ کیمیاوی زیر انواع تیزاب و القلی و همچنان تیزاب مزدوج القلی مربوطه و القلی مزدوج تیزاب مربوط را نشانی کنید:



بر حسب تعریف برونستید-لوری در مورد تشخیص نوعیت تیزاب و القلی چنانکه در مثال‌های قبل تطبیق گردید، در این مثال نیز عین قاعده تطبیق می‌گردد:



در مثال بالا، NO_2^- القلی مزدوج تیزاب HNO_2 و H_3O^+ تیزاب مزدوج القلی H_2O گفته می‌شود.

خصوصیات یک تیزاب و یک القلی به صورت زیر خلاصه می‌شود:

1 - القلی یک مادهٔ پروتون گیرنده است؛ صرف موجودیت OH^- یگانه مثال چنین القلی بوده نمی‌تواند.

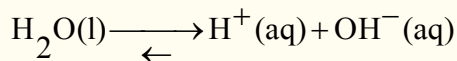
2 - تیزاب‌ها و القلی‌ها نه تنها به صورت مالیکول‌های خنثی؛ بلکه به صورت آیون نیز می‌باشند.

3 - تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها صرف به محلول‌های آبی محدود و منحصر شده نمی‌توانند.

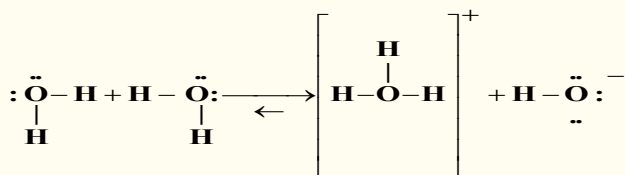
4 - بعضی مواد در مقایسه با خصوصیات مواد تعامل کنندهٔ دیگر، هم به حیث تیزاب و هم به حیث القلی عمل می‌کنند.

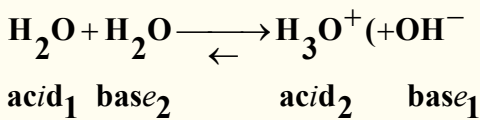
۵-۲: خواص تیزابی و القلی آب

قراری که می‌دانیم آب محلل خوب مواد بوده و یکی از خواص خوب آب این است که هم به حیث تیزاب و هم به حیث القلی خود را تبارز می‌دهد. در تعامل آب با آمونیا (NH_3) خاصیت تیزابی آب و در تعامل آب با HCl و $CH_3 - COOH$ خاصیت القلی آب آشکار می‌گردد. آب الکترولیت ضعیف بوده؛ از این سبب خواص هدایت برقی کمتر رادارد؛ لیکن آیونیزیشن آب به صورت جزئی و کمتر می‌باشد:

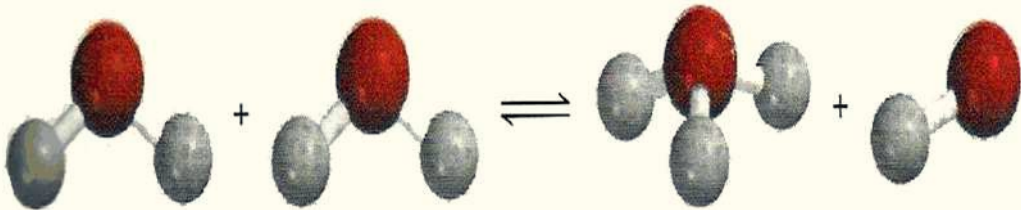


این تعامل را به نام آیونیزیشن خود به خودی (auto ionization) آب یاد می‌کنند. برای درک خاصیت تیزابی و القلی آب، این مرکب را در چارچوب تعریف لیویس مطالعه می‌نمایم و آیونیزیشن خودی آن را در زیر می‌بینیم:





جوره‌های مزدوج تیزاب والقلی آب عبارت است از:
 $\text{H}_2\text{O} - 1$ القلی و H_3O^+ تیزاب $\text{H}_2\text{O} - 2$ تیزاب و OH^- القلی



شکل (5-2) مدل مالیکولی آب در تعامل بین مالیکولی و تشکیل آیون‌های درونیم و آیون OH^-

در تعامل تیزاب - القلی در محلول‌های آبی مطالعه نمودیم که کمیت مهم عبارت از غلظت آیون‌های درونیم است که به شکل H^+ و یا H_3O^+ ارائه می‌گردد. ثابت تعادل معادله آیونیزیشن بین مالیکولی آن قرار زیر است:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \square K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

چون آب به مقدار ناچیز آیونیزیشن شده و غلظت آب $[\text{H}_2\text{O}]$ واحدی ثابت باقی میماند؛ بنابراین آن حاصل ضرب دو ثابت مساوی به ثابت سومی بوده؛ پس:

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

ثابت تعادل K_w را به نام ثابت حاصل ضرب غلظت آیونی آب یاد می‌نمایند که در حرارت معین آیون‌های H^+ و OH^- به دست می‌آید.

به حرارت 25°C یک لیتر آب (55.5 mol/L) آیونیزیشن شده و در نتیجه $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ و $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ حاصل می‌گردد؛ پس:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} = 10^{-14}$$

اگر بخواهید که ده آیون H^+ (H_3O^+) و یا OH^- را از یک لیتر آب در یک ثانیه در یافت نمایید، ممکن دو سال را برای در یافت آیون‌ها بدون وقفه کار کرد تا یک آیون H^+ را به دست آورد.

نوت: در محلول‌های غیر الکترولیت و آب خالص به حرارت 25°C رابطه بالا همیشه صدق می‌نماید؛ یعنی:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

اگر در یک محلول $[H^+] = [OH^-]$ باشد، محلول مذکور خنثی بوده، در صورتیکه $[H^+] > [OH^-]$ باشد، محلول تیزابی و اگر $[H^+] < [OH^-]$ باشد، محلول القلی است. غلظت $[H^+]$ و $[OH^-]$ مزدوج یک دیگر بوده با تنقیص یکی آنها، دیگر آن زیاد شده؛ اما با آن هم حاصل ضرب شان مساوی به 10^{-14} است

مثال: اگر $[H^+] = 10^{-6} M$ باشد، غلظت آيون $[OH^-]$ قرار زیر به دست می آید:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8} M$$

به اساس محاسبه بالا می توان غلظت $[H^+]$ و $[OH^-]$ تمام محلولها را محاسبه و در تمامی محلولها در نظر گرفت.

مثال: غلظت آيون $[OH^-]$ در محلول خالص امونیای خانگی 0.025 مولر است، غلظت $[H^+]$ را در محلول یادشده محاسبه نمایید.

حل: چون $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ است؛ پس:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{[0.025]} = 4.0 \cdot 10^{-12}$$

نظریه: چون $[H^+] < [OH^-]$ است محیط محلول قلی است، ما در مباحث گذشته در تعاملات امونیا با آب این مطلب را مطالعه نمودیم.

تمرین: غلظت آيون $[OH^-]$ را در محلول HCl محاسبه کنید، در صورتیکه غلظت آيون هایدروجن در آن مساوی به 1.3 مولر باشد.

۳-۵ pH - معیار تیزابیت

چون غلظت آيون $[H^+]$ و $[OH^-]$ در محلولهای آبی بیشتر بسیار کوچک است؛ بنابراین استفاده از آن مشکل است؛ از این سبب عالم دنمارکی کیمیای حیاتی به نام سورن سن (Sorensen) در سال 1909 یک نظر بسیار خوبی را پیشنهاد کرد که عبارت از pH است.

pH (توان آيون هایدروجن محلولها) عبارت از منفی لوگارتیم غلظت آيون (مول فی لیتر) هایدروجن در یک محلول است:

$$pH = -\log[H_3O^+], \quad pH = -\log[H^+]$$

ثابت pH یک محلول کمیت مقداری آن است.

نوت: به خاطر داشته باشید که واحد pH تا 14 با چندین واحد $[H^+]$ تغییر می نماید. چون pH یک طریقه ساده‌ای غلظت آيون هایدروجن در محلولها به حرارت $25^\circ C$ است؛

بنابراین توسط هر واحد مشخص شده می‌تواند:

$$\begin{aligned} & \text{در محلول تیزابی: } [H^+] > 10^{-7} M, \text{ pH} < 7 \\ & \text{در محلول القلی: } [H^+] < 10^{-7} M, \text{ pH} > 7 \\ & \text{در محلول خنثی: } [H^+] = 10^{-7} M, \text{ pH} = 7 \end{aligned}$$

به یاد داشته باشید که صعود pH بسیار کم است.

pH یک محلول تیزابی غلیظ منفی است؛ به طور مثال: pH محلول 2.0 مولر HCl مساوی به -0.30 است.

در لابراتوارها pH محلول‌ها را توسط آله‌یی به نام pH - متر (pH-meter) اندازه می‌نمایند که در شکل (3 - 5) ملاحظه می‌گردد. جدول (1 - 5) کمیت‌های pH بعضی محلول‌های معمولی و عادی را نشان می‌دهد.

pOH (توان غلظت آیدروکساید) مشابه به pH بوده و عبارت از منفی لوگ‌ارتم غلظت آیدروکساید $[OH^-]$ می‌باشد؛ بنابراین قرار تعریف نوشته کرده می‌توانیم که:

$$pOH = -\log OH$$

حالا به ثابت حاصل ضرب غلظت آیونی آب را توجه نموده، می‌نویسیم که:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

منفی لوگ‌ارتم هر دو طرف معادله بالا را به دست می‌آوریم: $-\log [H^+][OH^-] = -\log 10^{-14}$

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14.00$$

$$-\log [H^+] + \left\langle -\log [OH^-] \right\rangle = 14.00$$

قرار تعریف pH و pOH نوشته کرده می‌توانیم که:

$$pH + pOH = 14.00$$

معادله بالا برای مارابطه بین غلظت $[H^+]$ و $[OH^-]$ را توضیح می‌نماید و شیوه دیگر دریافت آن را نشان می‌دهد.



شکل (3 - 5) pH - متر

جدول (5 - 1) pH بعضی محلول‌های معمولی

pH	نمونه	pH	نمونه
7.0	آب خالص	1.0 - 2.0	عصارهٔ معده
7.35 - 7.45	خون	2.4	آب لیمو
7.4	اشک	3.0	سرکه
10.6	شربت ملک مگنیزیم	3.2	آب انگور
11.5	امونیا خانگی	3.5	آب نارنج
آب درهوا با CO_2 تعامل نموده H_2CO_3 حاصل می‌شود.	4.8 - 7.5	ادار	
	5.5	آب بارانی	
	6.4 - 6.9	لعاب دهن	
	6.5	شیر	

توضیح: افزایش در غلظت آيون‌های دروجن (تنقیص pH) در نتیجهٔ تبدیل قسمتی از ایتایل الکول به اسیتیک اسید است و مالیکول آکسیجن با ایتایل الکول تعامل را انجام می‌دهد.



تمرین عملی

نایتريک اسید در تولید و فلتر نمودن ادويه‌ها و مواد انفجاری به کار می‌رود؛ در صورتیکه غلظت آيون‌های دروجن آن 0.76 مولر باشد، pH آنرا دریافت کنید.

مثال اول: pH باران جمع شده در مناطق شمال شرقی امریکا در یک مدت معین 4.82 بود، غلظت آيون‌های دروجن این آب را دریافت کنید.

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

$$4.82 = -\log [H^+]$$

حل و نتیجه‌گیری:

بعد از گرفتن انتی لوگارتیم هر دو طرف معادله، حاصل می‌شود که:

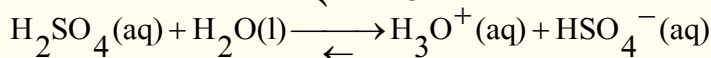
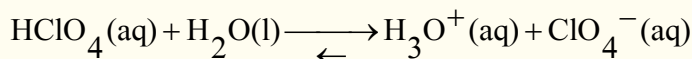
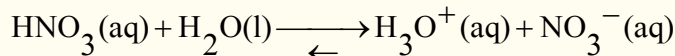
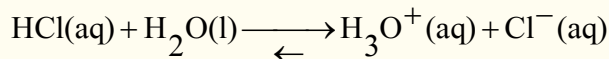
$$[H^+] = 10^{-4.82} M = 1.5 \cdot 10^{-5} M$$

توضیح: چون pH بین 4 الی 5 قرار دارد؛ بنابراین $[H^+]$ بین $10^{-5} M$ - 10^{-4} قرار داشته و قابل قبول است.

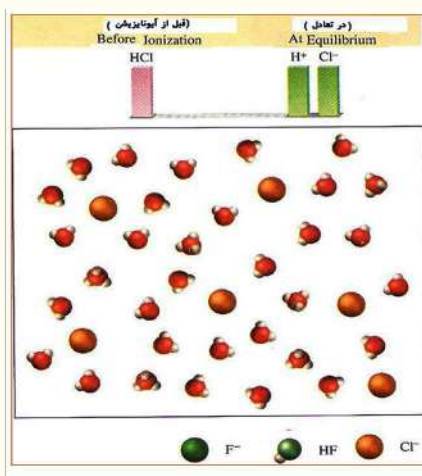
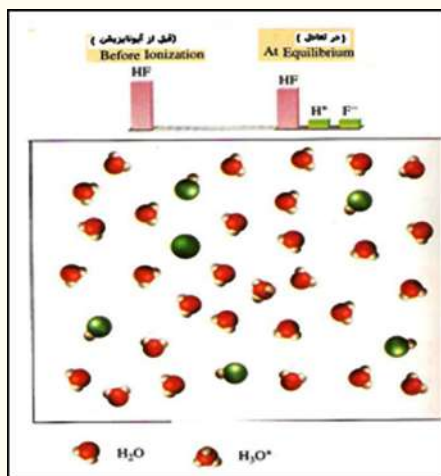
۴-۵: قوت تیزاب‌ها و القلی‌ها

تیزاب‌های قوی در ضمن الکترولیت قوی بوده که برای مقاصد اقتصادی از آنها نیز استفاده می‌شود و

طوری که در شکل (5 - 4) دیده می شود، به صورت مکمل در آب آیونایزیشن می گردند. بیشتر تیزاب های قوی نوع تیزاب های معدنی اند؛ به طور مثال: HCl ، HNO_3 ، HClO_4 و H_2SO_4 نوع تیزاب های معدنی قوی می باشند:



به خاطر داشته باشید که H_2SO_4 تیزاب دای پروتیک یا دو اساسه است، تنها یک پروتون آن جدا گردیده که در بالا نشان داده شده است، پروتون دومی آن به مشکل آیونایزیشن می گردد. مالیکول همچو تیزاب ها در مرحله دوم به مشکل آیونایزیشن می گردد.

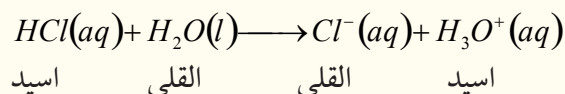


شکل (5 - 4) کمیت آیونایزیشن تیزاب های قوی؛ مانند: HCl (به طرف چپ) HF (طرف راست) تیزاب ها به طور کل آیونایزیشن نمی گردند.

از طریق مقایسه تعاملات مختلف تیزاب ها و لقلی ها، می توان جدول مقایسوی قوت تیزاب ها و لقلی ها را قرار جدول (5 - 2) ترتیب داد:

جدول (5 - 2): مقایسهٔ نسبی قوت تیزاب‌ها و القلی‌ها

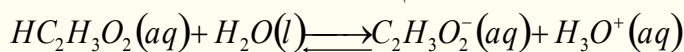
تیزاب	القلی مزدوج
$HClO_4$ (perchloric acid)	ClO_4^- (perchlorate ion)
HI (hydroiodic acid)	I^- (iodid ion)
HBr (hydrobromic acid)	Br^- (bromid ion)
HCl (hydrochloric acid)	Cl^- (chlorid ion)
H_2SO_4 (Sulphoric acid)	HSO_4^- (hydrogenSulphate ion)
HNO_3 (Nitric acid)	NO_3^- (Nitrateion)
H_3O^+ (hydronium ion)	H_2O (water)
HSO_4^- (hydrogenSulphateion)	SO_4^{2-} (Sulphate ion)
HF (hydrofluoric acid)	F^- (fluorid ion)
HNO_2 Nitrous acid	NO_2^- (Nitrite ion)
HC-OOH (farmic acid)	HC-OO $^-$ (farmateion)
$CH_3 - COOH$ (acetice acid)	$CH_3 - COO^-$ (acetate ion)
NH_4^+ (ammonium ion)	NH_3 (ammonia)
HCN (syanic acid)	CN^- cyanid ion



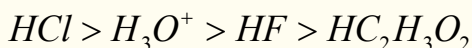
از آنجایی که رجعی بودن تعامل نهایت کم است، وکتور حالت رجعی آن در معادله نشان داده نشده است، به عبارت دیگر، تعامل تاحدی به صورت کامل به سمت راست صورت می گیرد و گفته می شود که HCl یک تیزاب قوی است؛ با آن که تعامل تاحدی به طور کامل انجام می شود، حالت رجعی بودن را نیز در نظر بگیرید. در حالت رجعی، آيون Cl^- با گرفتن پروتون از تیزاب H_3O^+ به حیث القلی عمل می کند.

۵-۴-۱: تیزاب قوی و ضعیف

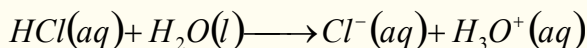
اصطلاحات قوی و ضعیف در مورد تیزاب ها و یا القلی ها صرف به صورت مقایسه یی به کار برده می شود. البته آيون H_3O^+ به صورت مقایسه یی یک اسید نسبتاً قوی است. آیونایزیشن (Ionization) تیزاب سرکه ($HC_2H_3O_2$) را در آب به حیث نمونه دیگری را در رابطه به این نوع موضوع مورد مطالعه قرار می دهیم:



تجربه و آزمایش لابراتواری نشان می دهد که در یک محلول $0.1M$ $HC_2H_3O_2$ در حدود 1% مالیکول های آن آیونایز می شوند، این نتیجه می رساند که $HC_2H_3O_2$ در مقایسه با H_3O^+ یک تیزاب ضعیف تر است. هرگاه شما محلول HF را با عین غلظت $0.1M$ در نظر بگیرید، خواهید دید که در حدود 3% مالیکول های آن در محلول آبی مربوطه اش تفکیک (dissociate) می شوند؛ پس در چنین صورتی گفته می شود که HF نظر به H_3O^+ یک تیزاب ضعیف تر و اما نظر به $HC_2H_3O_2$ یک تیزاب قوی تر است. سرانجام، شما چهار تیزاب یاد شده را بر اساس قوت شان طور زیر درجه بندی نموده می توانید:



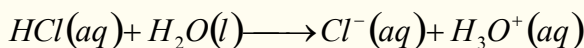
به همین ترتیب می توانید همان پروسه مقایسه القلی ها را نیز تطبیق کنید. در حقیقت القلی قوی نظریه القلی ضعیف پروتون را به آسانی بالای خود نصب می کند. قوت قلویت آب نظر به آيون Cl^- بیشتر است؛ به این معنی که آب پروتون را به بسیار سهولت نظر به Cl^- به خود می گیرد. در حقیقت، خاصیت جذب کمتر پروتون را دارا می باشد (هرگاه میل جذب و گرفتن بیشتر پروتون را دارا می بود، HCl نمی توانست به ساده گی پروتون خود را از دست بدهد)؛ بنابراین همین دلیل، تعامل به صورت کامل به سمت راست صورت می گیرد و غلظت محصولات (H_3O^+ و Cl^-) نظر به غلظت مواد تعامل کننده به مراتب بیشتر است:



۵-۴-۲: القلی قوی و ضعیف

تجارب نشان می‌دهد که تعامل به طرف تشکیل القلی ضعیف به پیش می‌رود. در اثر مقایسه تعاملات جوهرهای مختلف القلی آن‌ها را نیز مانند تیزاب‌ها بر اساس قوت شان درجه بندی کرده می‌توانیم. همان طوریکه تیزاب‌ها به آسانی یک پروتون خود را از دست می‌دهد؛ به همین ترتیب یک القلی مزدوج آن نمی‌تواند پروتون را به خوبی اخذ نماید، به این اساس گفته می‌توانیم که تیزاب‌های قوی دارای القلی‌های مزدوج ضعیف و القلی‌های قوی دارای اسیدهای مزدوج ضعیف می‌باشند.

شما با استفاده از جدول (5 - 2) سمت تعامل یک اسید و القلی را پیشگویی کرده می‌توانید. سمت تعامل بیشتر از طرف یک تیزاب قوی و القلی قوی به طرف تیزاب ضعیف و القلی ضعیف استقرار می‌یابد. با نوشته و توجه دوباره تعامل قبلی این بیان به اثبات می‌رسد:



تیزاب ضعیف + القلی ضعیف \longrightarrow القلی قوی + تیزاب قوی

مثال: تعامل تیزاب و القلی زیر را در نظر بگیرید:



اظهار نظر نمایید که تعامل به کدام سمت بیشتر صورت می‌گیرد؟

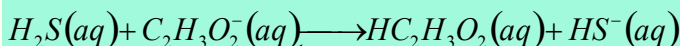
حل: هرگاه شما با توجه به جدول (5 - 2)، قوت دو تیزاب HCN و HSO_4^- را با هم مقایسه کنید، درک خواهید کرد که HCN نظر به HSO_4^- تیزاب ضعیف‌تر و همچنان القلی HSO_4^- نظر به Cl^- یک القلی ضعیف‌تر است از این رو، تعامل به صورت نارمل از سمت راست به طرف چپ جریان می‌یابد.



القلی قویتر اسید قویتر تیزاب ضعیفتر القلی ضعیف‌تر

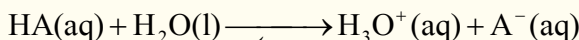
تمرین: سمت تعامل زیر را بر اساس مقایسه قوت نسبی تیزاب‌ها و القلی‌های شامل در آن تعیین نمایید

(با استفاده از جدول (5 - 2):

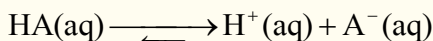


۵-۵: تفکیک تیزاب‌های ضعیف

طوریکه دیدیم، بیشتر تیزاب‌ها ضعیف‌اند، تیزاب ضعیف مونوپروتیک HA را که در محلول آبی آیونایزیشن می‌گردد، مطالعه می‌نمایم:



به شکل ساده تر:

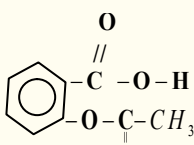
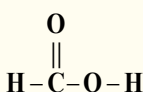
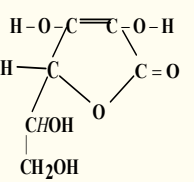
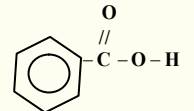
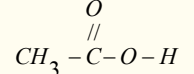
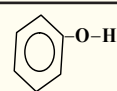


ثابت تعادل آیونایزیشن تیزاب‌ها که به K_a نشان داده می‌شود، در تعامل آیونایزیشن بالا، قرار زیر است:

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

باز یاد شدن حرارت خاصیت تیزابی HA توسط کمیت مقداری بزرگ مشخص می گردد، در این صورت غلظت $[H^+]$ زیاد شده و عملیه آيونائزیشن آن به خوبی صورت می گیرد. تیزاب های ضعیف به صورت مکمل آيونائزیشن نمی گردند. جدول (3 - 5) ثابت آيونائزیشن (K_a) تیزاب ها را به شکل ترتیبی نشان می دهد. به خاطر داشته باشید که ثابت تعادل، فکتور اساسی محلول های آبی تیزاب ها می باشد.

جدول (3 - 5) ثابت آيونائزیشن بعضی اسیدهای ضعیف والقلی های مزدوج آن ها در $25^\circ C$

نام تیزاب	فرمول مالیکولی	ساختمان	K_a	القی مزدوج	K_b
هیدروفلوریک اسید	HF	H-F	$7.1 \cdot 10^4$	F^-	$1.4 \cdot 10^{-11}$
نایتروس اسید	HNO ₂	H-O-N=O	$4.5 \cdot 10^{-4}$	NO_2^-	$2.2 \cdot 10^{-11}$
اسیتایل سالیسیلیک اسید (اسپرین)	C ₉ H ₈ O ₄		$3.0 \cdot 10^{-4}$	$C_8H_5O_5^-$	$3.3 \cdot 10^{-11}$
فارمیک اسید	HCOOH		$1.7 \cdot 10^{-4}$	$HCOO^-$	$5.9 \cdot 10^{-11}$
اسکاربیک اسید	C ₆ H ₈ O ₆		$8.0 \cdot 10^{-5}$	$C_6H_7O_6^-$	$1.3 \cdot 10^{-10}$
بنزویک اسید	C ₆ H ₅ COOH		$6.5 \cdot 10^{-5}$	$C_6H_5COO^-$	$C_6H_8O_6$
اسیتیک اسید	CH ₃ -COOH		$1.8 \cdot 10^{-5}$	CH_3-COO^-	$5.6 \cdot 10^{-10}$
هیدروسیانیک اسید	HCN	H-C≡N	$4.9 \cdot 10^{-10}$	CN^-	$2.0 \cdot 10^{-5}$
فینول	C ₆ H ₅ OH		$1.3 \cdot 10^{-10}$	$C_6H_5O^-$	$7.7 \cdot 10^{-5}$

تیزاب‌های درج شده جدول (5 - 3) نوع تیزاب‌های ضعیف بوده؛ اما تغییرات زیاد خواص تیزابی بین گروپ‌های تیزابی دیده می‌شود؛ به طور مثال: $K_a(HF) = 7.1 \cdot 10^{-4}$ تقریباً یک و نیم میلیون مرتبه نسبت به K_a مرکب HCN ($4.9 \cdot 10^{-10}$) زیاد است، K_a را می‌توانیم از غلظت و یا pH تیزاب محاسبه نمایم. K_a و غلظت اصلی تیزاب‌ها را می‌توانیم برای محاسبه غلظت تعادلی تمام اجزای محلول‌های تیزابی و pH محلول‌ها به کار ببریم.

در محاسبه غلظت می‌توان به نکته‌های زیر توجه کرد:

1 - غلظت اولی، غلظت ابتدایی تعادلی تمامی اجزا را در دوره توضیح می‌نماید و X ارقام ساده مجهول است که تغییرات غلظت را نشان می‌دهد.

2 - به اساس تحریر ثابت آیونیزیشن در شرایط تعادلی با در نظر داشت مقدار K_a می‌توانیم قیمت X را به دست آوریم.

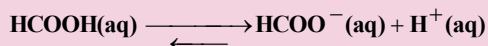
3 - برای به دست آوردن قیمت X تعادل غلظت برای تمام اجزا و pH محلول محاسبه می‌گردد. درجه حرارت برای محاسبه‌های متذکره در نظر گرفته شود.

مثال اول

غلظت ذرات آیونیز نه شده فارمیک اسید را در محلول 0.1 مولر آن محاسبه نمایید.

حل:

مرحله اول: چون فارمیک اسید مونو پروتیک اسید است؛ یک مالیکول $HCOOH$ آیونیز شده، یک H^+ و یک $HCOO^-$ را تولید می‌کند و X را به حیث غلظت تعادلی H^+ و $HCOO^-$ به مول فی لیتر قبول نموده؛ پس غلظت تعادلی $HCOOH$ باید مساوی به $0.1M - X$ باشد؛ در این صورت تغییرات غلظت را می‌توانیم چنین خلاصه نمایم:



اولی	0.1 M	0.00	0.00
بعد از تغییر	M - X	+ X	+ X
تعادل	M : 0.100 - X	+ X	+ X

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

مرحله دوم: قرار جدول (5 - 3):

$$K_a = \frac{X \cdot X}{0.100 - X} = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

$$X^2 = 0.1 \cdot 1.7 \cdot 10^{-4} - 1.7 \cdot 10^{-4} X$$

$$X^2 = 1.7 \cdot 10^{-5} - 1.7 \cdot 10^{-4} X$$

$$\frac{X^2}{0.100 - X} = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

معادله گذشته را می توان چنین نوشت:

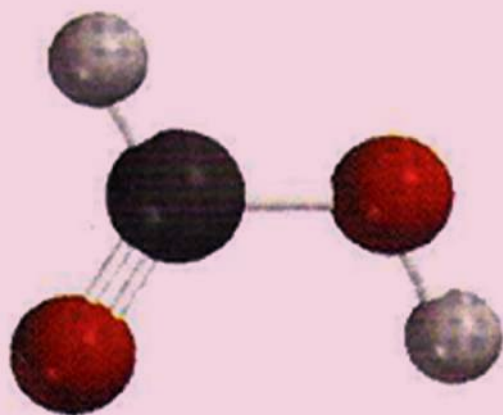
$$X^2 + 1.7 \cdot 10^{-4} \cdot X - 1.7 \cdot 10^{-5} = 0$$

معادله اخیر شکل معادله درجه دوم یک مجهوله را داراست:

$$aX^2 + bX + c = 0$$

معمولاً برای حل همچو پرسش ها راه های ساده را جستجو می نمایم.

فارمیک اسید (HCOOH) تیزاب ضعیف بوده، اندازه آیونیزیشن آن کوچک است؛ بنابراین قیمت X کوچک تر از 0.1 می باشد. به صورت عموم اگر مقدار ارائه شده X نسبت به غلظت حقیقی تیزاب (0.1 مول) مساوی به 5% و یا کمتر از آن باشد، فیصدی غلظت حقیقی را $0.100 - X \approx 0.100$ قبول کرده می توانیم، در این صورت X در مخرج کسر معادله بالا یک کمیت ثابت است. اگر قیمت X نسبت به غلظت اصلی زیاد تر از 5% باشد، در این صورت مقدار آن به اساس حل معادلات درجه دو یک مجهوله



HCOOH

در یافت شده می تواند؛ اما اگر در حالت شک و تردید قرار داشته باشیم، ما قیمت X را به میتود احتمالات در یافت نموده و سپس می توانیم قیمت در یافت شده معادله ارائه شده را امتحان کنیم؛ طوری که:

$$\frac{X^2}{0.100 - X} = 1.7 \cdot 10^{-4} \quad ; \quad 0.100 - X \approx 0.100 \text{ بوده و سپس:}$$

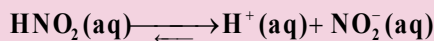
$$\frac{X^2}{0.100} = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

$$X^2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$$

بعد از گرفتن جذر مربع معادله بالا حاصل می شود که:

$$X = 4.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[H^+] = 4.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$



اولی (M)	0.052	0.00	0.00
(M) بعد از تغییر	-X	-X	-X
(M) تعادل	0.052 - X	X	X

$$[\text{HCOO}^-] = 4.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HCOOH}] = (0.100 - 0.0041) \text{ M} = 0.096 \text{ M}$$

برای امتحان معادله بالا قرار زیر عمل می‌نمایم:

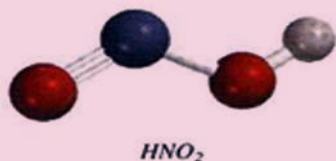
$$\frac{0.0041 \text{ M}}{0.100 \text{ M}} \cdot 100 = 4.1\%$$

قرار معادله یادشده بالا دریافت گردید که مقدار X کمتر از 5% است و نسبت به غلظت حقیقی کمتر می‌باشد؛ بنابراین معادله درست است.

مثال دوم: pH محلول 0.052 مولر نایترس اسید HNO_2 را دریافت کنید.

حل و نتیجه گیری:

مرحله اول: از جدول بالا می‌دانیم که HNO_2 یک تیزاب ضعیف است. کمیت X غلظت آيون‌های $[\text{H}^+]$ و $[\text{NO}_2^-]$ به مول فی لیتر است. به صورت خلاصه نوشته کرده می‌توانیم که:



$$\text{مرحله دوم: از جدول (5 - 3)}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{X^2}{(0.052 - X)} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

بعد از نوشتن معادله $0.052 - X \approx 0.052$ داریم که:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{X^2}{(0.052 - X)} = \frac{X^2}{0.052} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

$$X^2 = 2.3 \cdot 10^{-5}$$

$$X = 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

بعد از گرفتن جذر حاصل می‌شود که:

امتحان معادله قرار زیر است:

$$\frac{0.0048M}{0.052M} \cdot 100 = 9.2\%$$

معادلهٔ اخیر بالا نشان می‌دهد که قیمت 5%، X بوده و بیشتر از غلظت حقیقی است؛ بنابراین معادلهٔ ما درست نیست، در این صورت برای به دست آوردن پاسخ درست، دو شیوه موجود است:

1 - به اساس معادلهٔ درجه دوم یک مجهوله در یافت شدهٔ بالا، می‌توانیم معادلهٔ زیر را به دست آوریم:

$$X^2 + 4.5 \cdot 10^{-4} X - 2.3 \cdot 10^{-5} = 0$$

با استفاده از فرمول حل معادلهٔ درجه دوم یک مجهوله می‌توانیم قیمت X را به دست آوریم:

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$X = \frac{-4.5 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(4.5 \cdot 10^{-4})^2 - 4(1)(-2.3 \cdot 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$X = 4.6 \cdot 10^{-3} M \approx 5 \cdot 10^{-3}$$

محلول دوم در عمل غیر ممکن است؛ زیرا غلظت آيون‌های تولید شده در آن مانند نتیجهٔ آيونیزيشن منفي بوده نمی‌تواند؛ بنابراین جذر به دست آمده قیمت مثبت داشته که عبارت است از:

$$X = 4.6 \cdot 10^{-3} M$$

2- روش معادلهٔ متوالی: در این روش اولاً قیمت X را به اساس روش قبلی در یافت می‌داریم:

$$0.052 - X \approx 0.052$$

در این صورت می‌توان از معادلهٔ $X(4.8 \cdot 10^{-3} M)$ برای بدست آوردن مقدار زیاد غلظت HNO_2 استفاده کرد:

$$[HNO_2] = 0.052M - 4.8 \cdot 10^{-3} M = 0.047M (4.8 \cdot 10^{-3} M)$$

با معاملهٔ قیمت $[HNO_2]$ در معادله، K_a به دست می‌آوریم که:

$$\frac{X^2}{0.047} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

$$X^2 = 2.1 \cdot 10^{-5}$$

$$X = 4.6 \cdot 10^{-3} M$$

با معاملهٔ قیمت $X = 4.6 \cdot 10^{-3} M$ ما می‌توانیم دوباره قیمت $[HNO_2]$ را محاسبه نمایم و مقدار X را حاصل نمایم، در این صورت بازهم پاسخ $X = 4.6 \cdot 10^{-3} M$ می‌باشد؛ بنابراین آن از روش متوالی استفاده

باید گردد تا نتیجه نهایی قیمت X به دست آید که با مراحل پیش فرق نداشته باشد. (در بیشتر موارد ضرورت به روشی است که نتایج و پاسخ درست به دست آید.)

مرحله سوم: حالت تعادل

$$[H^+] = 4.6 \cdot 10^{-3} M$$

$$pH = -\log 4.6 \cdot 10^{-3} M$$

$$pH = 2.34$$

توضیح: به یاد داشته باشید که $[H^+]$ در مالیکول آب ملحق بوده و به شکل H_3O^+ ؛ مگر در محلول رقیق حذف کردن آن درست است؛ زیرا نوشتن آن به شکل ساده H^+ خوب و آسان است.

مشق و تمرین

غلظت آيون $[H^+]$ ، $[A^-]$ و مالیکول های آيون ناشده $[HA]$ محلول 0.2 مولر را محاسبه نمایید، در صورتیکه $K_a = 2.7 \cdot 10^{-4}$ باشد.

فیصدي آيونائزیشن

مادیدیم که بزرگی K_a خاصیت وقوت تیزابها را نشان می دهد. بزرگی دیگر نشان دهنده قوت تیزابها عبارت از فیصدي آيونائزیشن و تفکیک می باشد:

$$100 \text{ غلظت تیزاب آيونائزیشن شده در حال تعادل} = \frac{\text{غلظت اولی تیزاب}}{\text{فیصدي آيونائزیشن}}$$

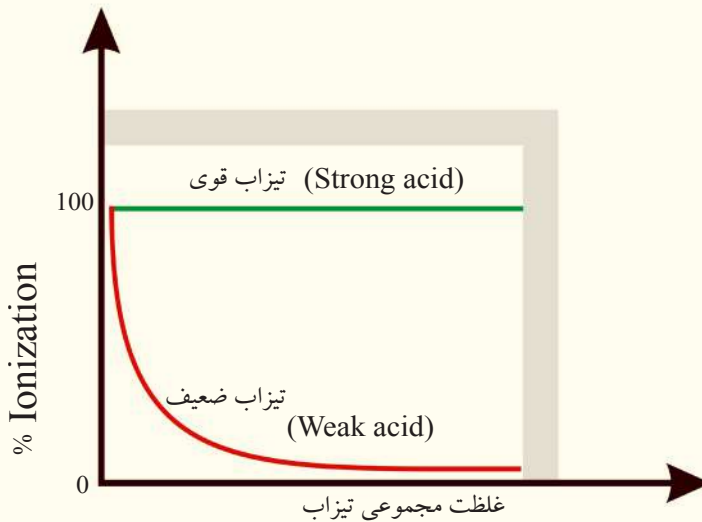
تیزابهای قوی دارای فیصدي آيونائزیشن بزرگ می باشند. برای تیزابهای مونوپروتیک (یک اساسه) مانند HA غلظت تیزاب قابل آيونائزیشن شده مساوی به غلظت آيون $[H^+]$ ویا $[A^-]$ در حال تعادل است؛ بنابراین می توانیم بنویسیم:

$$\text{فیصدي آيونائزیشن} = \frac{[H^+]}{[HA]_0} \cdot 100$$

در این معادله $[H^+]$ غلظت آيونهای درون در حال تعادل بوده و $[HA]_0$ غلظت عمومی تیزاب را افاده می کند. به خاطر داشته باشید که حل سؤالها در این جا مانند حل مثالهای بالا است؛ بنابراین فیصدي آيونائزیشن محلول 0.1 مولر فارمیک اسید مساوی به 4.1% است.

اندازه آيونائزیشن یک تیزاب ضعیف مربوط به غلظت اولی اسید است. رقیق ساختن زیاد محلول تیزابی، تنقیص فیصدي آيونائزیشن آن را نشان می دهد.

در صورتیکه تیزاب رقیق باشد، مقدار ذرات (مالیکولها، ذرات آيونائزیشن نشده و مجموع آيونهای تیزاب) در فی واحد حجم کم می شود. طبق معلومات قانون لی شتلی (Le Chatelier's)

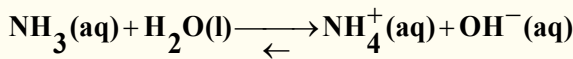


شکل (5-5) گراف غلظت و فیصدی آیونیزیشن

(شکل 5-5) برای خنثی نمودن این قوه (در محلول رقیق) برای تعادل بی ثبات از تیزاب آیونیز شده تا تولید $[H^+]$ و القلی مزدوج و تا تولید ذرات زیاد (آیونها) استفاده می گردد.

۵-۶: ثابت های تفکیک و آیونیزیشن القلی ها

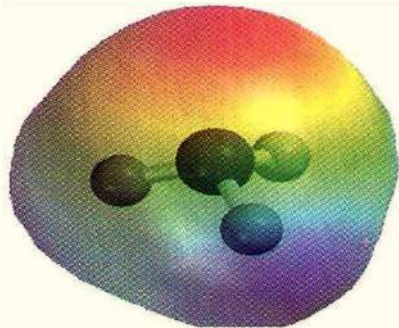
عمل القلی های ضعیف؛ مانند: تیزاب های ضعیف است، زمانی که امونیا در آب حل می گردد، تعادل زیر را می پذیرد:



تشکیل آیون های OH^- در این تعامل آیونیزیشن القلی را نشان می دهد که به حرارت $25^\circ C$ غلظت $[OH^-] > [H^+]$ است. در مقایسه به تمامی غلظت آب، مقدار کم آن تفکیک شده؛ پس می توانیم غلظت آب را ثابت قبول نمایم؛ بنابراین معادله ثابت تعامل را می توانیم چنین بنویسیم:

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

در معادله بالا K_b ثابت آیونیزیشن القلی بوده و ثابت آیونیزیشن بعضی القلی های ضعیف در جدول

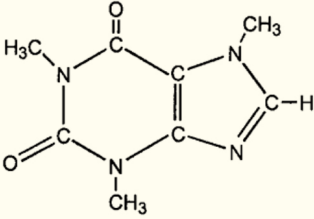
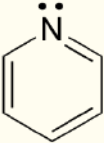
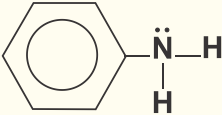


شکل (5-6) مدل مالیکول امونیا

زیر درج است. قابل یادآوری است که قلویت تمام این مرکبات مربوط به جوهره الکترون های آزاد است که در اتم نایتروجن آنها موجود است. در حل مسایل القلی های ضعیف همان عملی انجام می گردد که در حل مسایل تیزاب های ضعیف انجام گردیده است، با این تفاوت که در تیزاب ها غلظت $[H^+]$ محاسبه شده؛ اما در القلی ها نخست غلظت $[OH^-]$ محاسبه می گردد.

جدول (5-4) ثابت آیونیزیشن بعضی القلی های ضعیف و

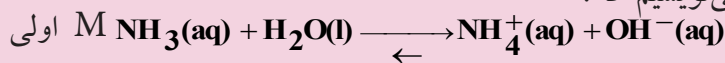
تیزاب‌های مزدوج آن‌ها در $25^\circ C$

نام القلی	فورمول	ساختمان	Kb	تیزاب مزدوج	Ka
ایتایل امین	$C_2H_5NH_2$	$CH_3-CH_2-\ddot{N}-H$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$C_2H_5NH_3^+$	$1.8 \cdot 10^{-11}$
میتایل امین	CH_3NH_2	$CH_3-\ddot{N}-H$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$CH_3NH_3^+$	$2.3 \cdot 10^{-11}$
کافین	$C_8H_{10}N_4O_2$		$4.1 \cdot 10^{-4}$	$C_8H_{11}N_4O_2^+$	$2.4 \cdot 10^{-11}$
امونیا	NH_3	$H-\ddot{N}-H$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	NH_4^+	$5.6 \cdot 10^{-10}$
پایریدین	C_5H_5N		$1.7 \cdot 10^{-9}$	$C_5H_5NH^+$	$5.9 \cdot 10^{-6}$
انیلین	$C_6H_5NH_2$		$3.8 \cdot 10^{-10}$	$C_6H_5NH_3^+$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
یوریا	N_2H_4CO	$H-\ddot{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\ddot{N}-H$	$1.5 \cdot 10^{-14}$	$NH_2CONH_3^+$	0.67

مثال: غلظت OH^- را در محلول $0.400M$ محلول امونیا محاسبه نمایید.

حل: عملیه‌یی را که در تیزاب‌های ضعیف انجام داده ایم، می‌توانیم در این مورد نیز انجام دهیم:
مرحله اول: X را به حیث غلظت به واحد مول فی لیتر آیون‌های $[NH_4^+]$ و $[OH^-]$ در حال

تعادل قبول نموده و می‌نویسیم که:



	0.400	0.000	0.000
بعد از تغییر	$-X$	$+X$	$+X$
تعادل $M(0.400 - X)$	$+X$	$+X$	

مرحله دوم: با استفاده از جدول (5 - 4) ثابت آیونیزیشن القلی را قرار زیر تحریر می‌داریم:

$$Kb = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{X^2}{0.4 - X} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

با در نظر داشت معادله $0.400 - X \approx 0.400$ نوشته کرده می‌توانیم که:

$$\frac{X^2}{0.4 - X} \approx \frac{X^2}{0.400} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$X^2 = 7.2 \cdot 10^{-6}$$

$$X = 2.7 \cdot 10^{-3}$$

مرحله سوم: در حال تعادل $[OH^-] = 2.7 \cdot 10^{-3}$ است؛ پس نوشته کرده می‌توانیم که:

$$pOH = \log(2.7 \cdot 10^{-3})$$

$$pOH = 2.57$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2.57$$

$$pH = 11.43$$

به خاطر داشته باشید که غلظت OH^- از آب حذف گردیده است؛ طوری که غلظت H^+ از آن حذف شده است.

تمرین

pH محلول 0.26 مولر میتایل امین را محاسبه نمایید و از جدول (5-4) استفاده کنید.

خلاصه فصل پنجم



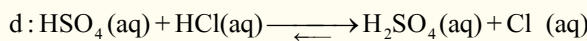
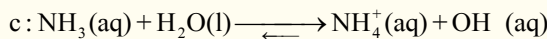
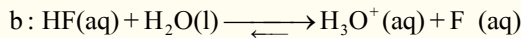
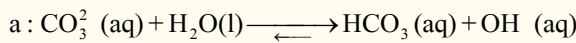
- به اساس نظریهٔ ارهینیوس تیزاب‌ها مرکباتی اند که در محیط آبی آیون‌های دروجن و القلی‌ها مرکباتی اند که در محیط آبی آیون‌های دروکساید را تولید نماید.
- به اساس نظریهٔ برونستید تیزاب‌ها مرکبات پروتون دهنده (H^+) و القلی‌ها مرکبات گیرندهٔ پروتون می‌باشند.
- به اساس نظریهٔ لیویس تیزاب‌ها مرکباتی اند که جوهر الکترون‌ها را اخذ می‌نمایند؛ یعنی الکترون اکسیپتور باشند و القلی‌ها مرکباتی اند که یک جوهر الکترون آزاد داشته و به مادهٔ دیگر آن را داده بتوانند.
- باقی ماندهٔ تیزاب را القلی مزدوج همان تیزاب و باقی ماندهٔ القلی را به نام تیزاب مزدوج همان القلی یاد می‌کنند.
- اگر تیزاب یا القلی به طور مکمل به آیون‌ها پارچه گردد، قوی و اگر به طور مکمل به آیون‌ها پارچه نگردد، ضعیف نامیده می‌شوند.

• آیون هایدروجن (H^+) را در محیط آبی به شکل هایدرونیم آیون (H_3O^+) می‌نویسند.
 • ثابت حاصل ضرب غلظت آیونی آب مقطر یا آب خالص $[H^+][OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$ می‌باشد.
 • pH عبارت از منفی لوگاریتم غلظت آیون‌های هایدروجن یا $pH = \log[H^+]$ می‌باشد
 یا این طور: $pH = \log[H_3O^+]$
 • اگر $pH = 7$ باشد، محیط خنثی اگر $pH < 7$ باشد، محیط تیزابی و اگر $pH > 7$ باشد محیط القلی است.

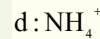
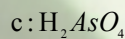
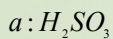
• K_a ثابت انفکاک تیزاب، K_b ثابت انفکاک القلی و K_c ثابت تعادل می‌باشد، یا K_a ثابت تعادل انفکاک تیزاب و K_b ثابت تعادل انفکاک القلی است.

سؤال‌های فصل پنجم

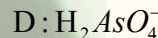
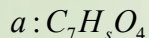
1 - جوهره‌های مزدوج تیزاب-قلبی را در تعاملات زیر دریابید:



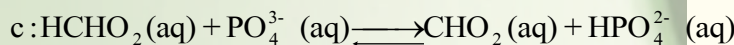
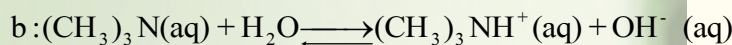
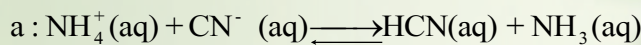
2 - القلی مزدوج تیزاب‌های زیر را بر اساس نظریه برونستید-لوری مشخص سازید:



3 - مزدوج القلی‌های زیر برونستید-لوری را نشانی کنید:



4 - تیزاب‌ها و القلی‌های برونستید-لوری را در سمت چپ و همچنان تیزاب‌های مزدوج و القلی‌های مزدوج را در سمت راست هر یکی معادلات داده شده پایین تعیین کنید:



5 - توضیح نمایید که چرا آب خالص هدایت برقی ضعیف دارد؟

شما با اصطلاح محلول تیزابی آشنا هستید. تیزابیت یک محلول آبی چه معنی دارد؟

6 - قلوی بودن یک محلول القلی چه معنی دارد؟

7 - $[H^+]$ را در هر یکی از محلول‌های زیر محاسبه نموده و بگویید که کدام یکی از این سه محلول تیزابی، القلی و یا خنثی است.

a : $[OH] = 0.00005M$ b : $[OH] = 3.2 \times 10^9 M$ c : $[OH] = 100$
 100 مرتبه نسبت به $[H^+]$ زیاد است.

8 - هرگاه $[H^+]$ در محلول A نظر به محلول B به اندازه 200 مرتبه بیشتر باشد. pH این دو محلول چه قدر از هم تفاوت دارند؟

9 - جدول زیر رانخست تکمیل نمایید و سپس بگویید که آیا محلول‌های مربوطه تیزابی اند و یا قلوی می‌باشند؟

تیزابی است یا قلوی؟	pOH	pH	$[OH^-]$	$[H^+]$
				7.5×10^{-10}
			$3.6 \times 10^{-10} M$	
		8.25		
	5.70			

10 - غلظت مولار آیون OH^- را در محلول $C_2H_5NH_2$ $0.075M$ محاسبه کنید. سپس pH محلول را نیز دریابید ($K_b = 6.4 \times 10^{-4}$).

11 - تعاملات کیمیایی و همچنان معادلات تعامل القلی‌های زیر را با آب بنویسید:

(a) پروپیل‌امین؛ ($C_3H_7NH_2$)

(b) آیون مونوهایدروجن فاسفیت (HPO_4^{2-}),

(c) آیون بنزویت، $C_6H_5CO_2^-$.

12 - (a) تیزاب قوی چه نوع یک تیزاب است؟

(b) $[H^+]$ در محلول آبی مرکب HCl $0.500M$ چند است؟

13 - pH محلولی را محاسبه کنید که از حل کردن $2.00g Li_2O$ در $0.6L$ محلول حاصل شده است.

14 - ثابت تفکیک بنزویک اسید ($HC_7H_5O_2$) مساویست به $6.3 \cdot 10^{-5}$ است هرگاه غلظت

اولیه تیزاب متذکره $0.05M$ باشد، غلظت های $C_7H_5O_2^-$, H_3O^+ را در حالت تعادل محاسبه کنید.

15 - القلی‌های برونستید-لوری چه نوع ساختمان الکترونی را باید دارا باشند؟

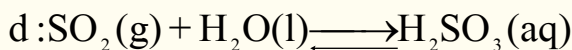
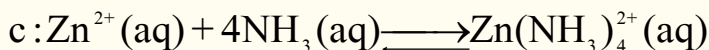
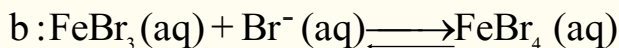
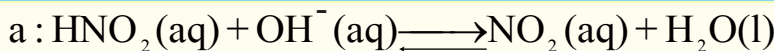
16 - معادله کیمیایی و رابطه K_b آیونایزیشن محلول آبی القلی‌های زیر را بنویسید:

(a) دای متایل‌امین ($(CH_3)_2NH$)؛

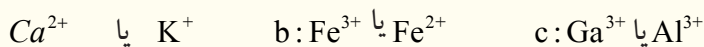
(b) آیون کاربونات (CO_3^{2-})؛

(c) آیون فارمیت (CHO_2^-).

17 - تیزاب و القلی لیویس را در تعاملات زیر مشخص سازید:



18 - پیشگویی نمایید که کدام یکی از اجزای جوهره‌های زیر محلول‌های آبی تیزابی را بیشتر تولید می‌کنند؟



علت و سبب آن را تشریح کنید.

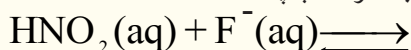
19 - تعداد آيون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ را در 1.0mL آب خالص 25°C محاسبه نمایید.

20. SO_2 به حجم 3.9L در 1.0L آب به درجه حرارت 25°C حل می‌گردد، از تعامل SO_2

با H_2O مرکب H_2SO_3 تولید می‌شود، pH محلول حاصل شده چقدر خواهد بود؟

21 - معادله داده شده زیر را نخست تکمیل نمایید و سپس با در نظر داشت قدرت تیزابیت بگوئید

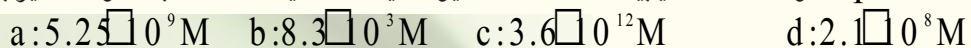
که سمت اجرای تعامل بیشتر به طرف راست خواهد بود و یا به طرف چپ.



22 - pH یک پیاله قهوه (در 25°C) به اندازه 5, 12, 5 سنجش شده است. غلظت آيون هایدروجن

چه قدر خواهد بود؟

23 - pH محلول‌های را دریابید که غلظت آيون هایدروکساید در آنها به صورت زیر باشد:



24 - pH و فیصدی تفکیک محلول $0.5\text{MHCN}(\text{aq})$ را در 25°C دریابید. K_a تیزاب مذکور

را از جدول (5 - 3) بگیرید.

25 - محلولی از اختلاط 200mL محلول $0.2\text{MHC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{aq})$ 100mL محلول

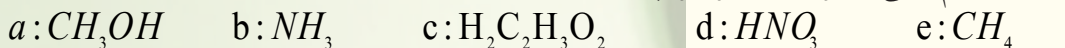
$0.1\text{MNaOH}(\text{aq})$ تهیه شده است. pH محلول تهیه شده آخری را محاسبه کنید.

26 - ثابت تفکیک یک تیزاب ضعیف (K_a) که دارای غلظت 0.1M $\text{pH} = 5$ است به کدام

یکی از قیمت‌های داده شده زیر مطابقت می‌کند؟



27 - کدام یکی از مرکبات زیر تیزاب قوی اند؟



28 - کدام یکی از محلول‌های آبی مرکبات داده شده زیر کاغذ لئمس آبی را به رنگ سرخ تبدیل

می‌کنند؟



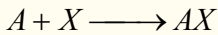
تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها

در فصل پنجم راجع به تیزاب‌ها و القلی‌ها معلومات حاصل نمودید و دانستید که تیزاب‌ها دارای کدام خواص اند وهم القلی‌ها کدام خواص اساسی را دارا می‌باشند؟ کدام مواد را می‌توان تیزاب و کدام مواد را می‌توان القلی نامید؟ در مورد تیزاب‌ها و القلی‌ها نظریات علما را مطالعه نموده وبه اساس آن تیزاب‌ها و القلی‌ها را شناختید. در این فصل باید بدانید که تعاملات چیست؟ آیا تیزاب‌ها با القلی‌ها تعامل می‌نمایند و یاخیر؟ چگونه نمک تشکیل می‌گردد؟ عملیه تیتريشن چیست؟ چطور می‌توان غلظت تیزاب و یا القلی را که نامعلوم باشد به واسطه عملیه تیتريشن توسط یک دیگر معلوم نمود؟ با مطالعه این فصل به این پرسش‌ها پاسخ لازم و درست ارائه خواهید نمود و راجع به فعل و انفعال تیزاب‌ها و القلی‌ها معلومات حاصل خواهید کرد.

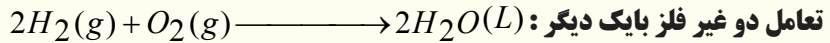
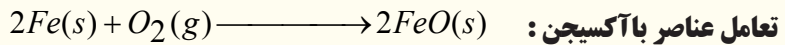
۶-۱: تعاملات تیزابها و القلیها

تعاملات زیادی در ارگانیزم زنده، صنعت، و لابراتوارهای کیمیاوی صورت می‌گیرد که می‌توان آن‌ها را به اساس مشاهدات تحلیل و دسته‌بندی نمود، در این جا خلاصه آن توضیح می‌گردد:

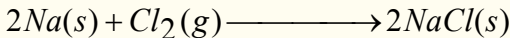
۶-۱-۱: تعاملات ترکیبی: در این نوع تعاملات دو ویاجندین مواد باهم ترکیب شده یک ویا چندین ماده را تشکیل می‌نماید، شکل عمومی معادله این تعامل قرار زیر است:



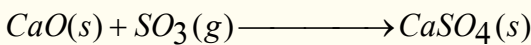
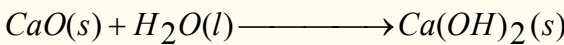
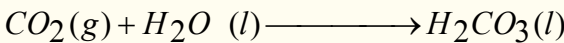
در معادله بالا X و A می‌توانند یک عنصر ویامرکب باشند؛ به طورمثال:



تعامل فلزات با غیر فلزات: در این نوع تعاملات بیشتر مرکبات ایونی تولید می‌گردد؛ به طورمثال: تعامل سودیم با کلورین:

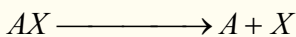


تعامل ترکیبی اکسایدها: اکسایدهای غیر فلزات با آب تعامل نموده، تیزابها، واکسایدهای فلزات با آب تعامل نموده، القلیها را تشکیل می‌دهند و به همین ترتیب اکسایدهای فلزات با اکسایدهای غیر فلزات تعامل نموده نمکها را تولید می‌نمایند؛ به طورمثال:



۶-۱-۲: تعاملات تجزیه وی

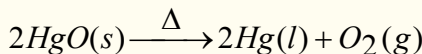
تعاملات تجزیه وی معکوس تعاملات ترکیبی بوده، در این نوع تعاملات مرکبات کیمیاوی تجزیه شده، از یک مرکب دو ویاجندین مرکب عنصر و عنصر، عنصر و مرکب حاصل می‌گردد:



تعاملات تجزیه یی نوع تعاملات اندوترمیک بوده، به واسطه حرارت ویابرق انجام می‌پذیرد مثالهای تعاملات تجزیه وی قرار زیر است:

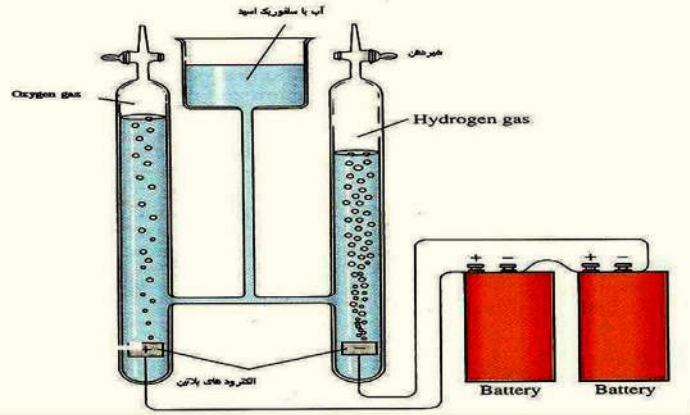
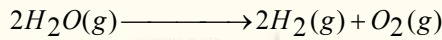
تجزیه یک مرکب به دو ماده

پرستلی در سال 1774 م مرکب HgO را حرارت داد، در نتیجه سیماب و آکسیجن را به دست آورد:



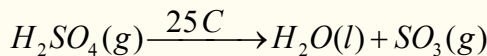
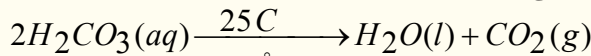
الکترولیز: تجزیه مرکبات را توسط جریان برق به نام الکترولیز یاد می‌نمایند؛ به طور مثال: اگر

جریان برق را از آب عبور دهیم، آب طبق معادله زیر به هیدروجن و آکسیجن تجزیه می گردد:



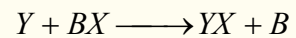
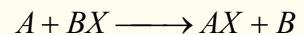
شکل (6 - 1): دستگاه تجزیه برقی آب

تجزیه تیزابها: بعضی از مرکبات تیزابی به اکساید غیرفلز و آب تجزیه می گردد که این نوع تعاملات را به نام دی هایدریشن (Dehydration) نیز یاد می کنند؛ به طور مثال: کاربونیک اسید و سلفوریک اسید مرکبات بی ثبات بوده و در حرارت اتاق قرار معادله زیر دی هایدریشن می گردند:



۶-۱-۳: تعاملات تعویضی ساده (یگانه)

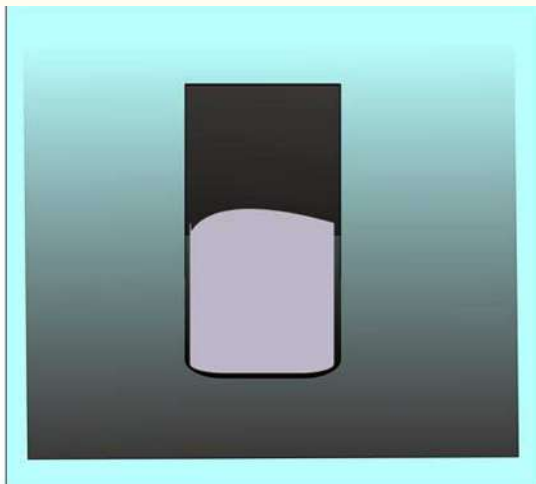
در این نوع تعاملات یک عنصر مالیکول مرکبات توسط عنصر مشابه تعویض می گردد. تعاملات تعویضی بیشتر در محیط های آب صورت می گیرد:



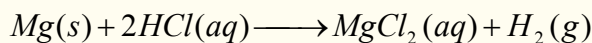
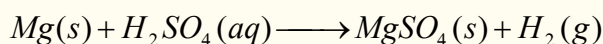
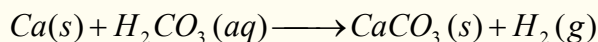
در این تعاملات عمومی بالا A, B, X و Y عناصر بوده و AX و BY مرکبات را افاده می کنند.

تعاملات تیزابها با فلزات

بیشتر فلزات فعال با محلول های تیزابی (به طور مثال: کلوریک اسید و یا سلفوریک اسید) تعامل نموده، گاز هیدروجن و نمک را تشکیل می

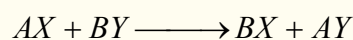


شکل (6 - 2) دستگاه تعامل مگنیزیم با هیدروکلوریک اسید.



توجه: هایدروکلوریک اسید بالای فلزاتی که پوتنشیل مثبت (E^0) دارند تأثیر ندارد که مثال آن را می‌توان طلا، نقره، مس و سیماب ارائه کرد.

تعاملات تعویضی دوگانه: در این نوع تعاملات تعویضی آيون‌های دو مرکب موقعیت یک دیگر را در مالیکول‌های شان تعویض نموده، مرکبات جدید را تشکیل می‌دهند. این نوع تعاملات بیشتر در محیط‌های آبی امکان پذیر است:

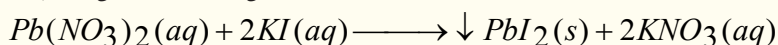


در این معادله X, A, Y و B آيونها بوده و AX و BY مرکبات آيونی یا مالیکولی اند. در زیر بعضی از مثال‌های این نوع تعاملات ارائه شده است.



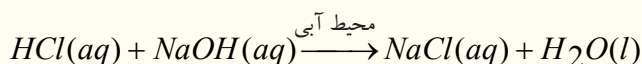
تشکیل رسوبات: زمانی که یک آيون مثبت یکی از مواد تعامل کننده با آيون منفی مواد تعامل کننده دیگر یک جاشوند، مرکب جدید رسوب کننده تولید می‌گردد، مثال این نوع تعاملات را می‌توان تعامل مرکب نایتریت سرب با پوتاشیم آیوداید ارائه کرد:

شکل (6 - 3): تشکیل رسوب زرد رنگ PbI_2 .

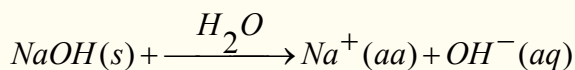
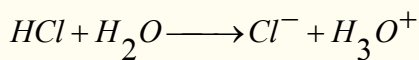


۶ - ۲: تعامل خنثی سازی تیزاب‌ها و القلی‌ها و تشکیل نمک‌ها

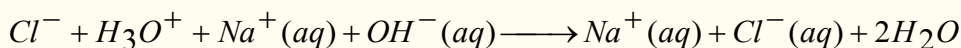
یکی از تعاملات تعویضی دوگانه بسیار مهم عبارت از تعاملات خنثی سازی تیزاب‌ها توسط القلی‌ها و برعکس آن می‌باشد که منجر به تشکیل نمک و آب می‌گردد؛ به طور مثال:



تعاملات خنثی سازی در محیط آبی صورت می‌گیرد، زمانی که تیزاب‌ها و القلی‌ها در محیط آبی قرار می‌گیرند، در آب حل گردیده و به آيون‌ها تبدیل می‌شود؛ به طور مثال:



زمانی که این دو محلول بالا باهم مخلوط شوند، تعامل زیر صورت می‌گیرد:



شکل زیر دستگاه تعامل بالا را نشان می‌دهد:



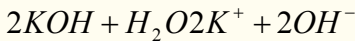
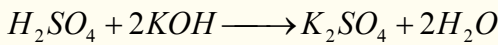
شکل (6-4) تعامل خنثی سازی تیزاب نمک

احتیاط: برای رقیق ساختن تیزاب‌ها از جمله سلفوریک اسید هرگز آب را بالای تیزاب مستقیم علاوه ننمایید و مطابق به شکل زیر عمل نمائید:



شکل (6-5) طریقه درست علاوه نمودن آب بالای تیزاب‌ها

در تعاملات خنثی سازی آیون‌های درونیم و هایدروکساید با هم تعامل نموده مالیکول آب را تشکیل می‌دهد:



اگر آب محلول حاصله تبخیر داده شود، آیون‌های پوتاشیم و سلفیت باهم تعامل نموده، نمک کرسطالی را تشکیل می‌دهند.

معلومات اضافی



پختن شیرینی یک تعامل تیزاب والقلی است:

جوس شیرین و بیکینگ پودر در نتیجه تعامل خنثی سازی تیزاب - القلی به وجود می‌آیند که از آن شیرینی لطیف را به دست می‌آورند. این تغییرات چه طور به وقوع می‌پیوندد؟ جوس شیرین، سودیم هایدرو کاربونات ($NaHCO_3$) بوده که محلول آبی آن خاصیت قلوی را دارا است. زمانی که این ماده با خمیر مایه شیرینی که ترکیب تیزابی دارد، مورد استفاده قرار گیرد، تعامل تیزاب - قلوی صورت گرفته و گاز کاربن دای اکساید آزاد می‌گردد. ترکیب اسیدی مایه شیرینی می‌توانند موادی از قبیل ماست، غوره ترش، آب لیمو، کرومیم تارتاریت یا سرکه باشند، گاز کاربن دای اکساید تشکیل شده در مایه در بین خمیره محبوس بوده و سبب آماس خمیره در هنگام پختن می‌گردد.

هرگاه مایه شیرینی فاقد مرکبات اسیدی باشد و یا شیرینی نرم تری ضرورت باشد، در این صورت از بیکینگ پودر استفاده به عمل می‌آورند. بیکینگ پودر مخلوطی از جوس شیرین، یک تیزاب جامد و خشک مانند: کرومیم تارتاریت و تارتاریک اسید و نشایسته می‌باشد. اگر بیکینگ پودری خشک با مایه شیر آبدار علاوه گردد، در این صورت تعامل تیزاب - القلی صورت می‌گیرد.

بعضی اوقات از بیکینگ پودر به دو منظور استفاده می‌نمایند:

- 1 - تعامل تارتاریک اسید با جوس شیرین و تشکیل حباب‌های کاربن دای اکساید در خمیره
- 2 - سودیم الومینیم سلفیت (در صورتیکه خمیره در اجاق باشد) با شربت شیرین تعامل می‌نماید که این تعامل سبب تشکیل شیرینی نرم و چاکلیت‌ها می‌گردد.

فعالیت

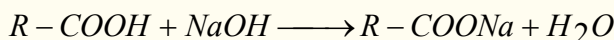


1 - اگر در پخت شیرینی مقدار شربت شیرینی کم و یا اینکه زیاد باشد، چی اتفاق می‌افتد

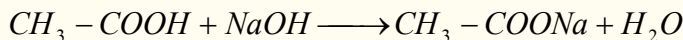
2 - معادلات تعاملات بالا را تحریر دارید.

۶-۲-۱: تعاملات تیزاب‌های عضوی با القلی‌ها

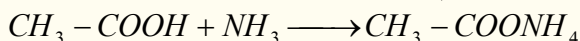
کاربوکسیلیک اسیدها مرکبات تیزابی عضوی بوده که القلی‌ها را خنثی مینمایند:



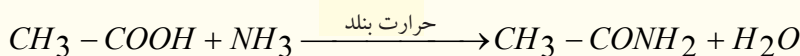
به طور مثال: استیک اسید با سودیم هیدروکساید تعامل نموده، سودیم استات و آب را تشکیل می‌دهند:



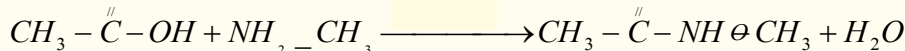
استیک اسید با امونیا تعامل نموده امونیم استات را تولید می‌نماید که محیط خنثی می‌گردد:



اگر تیزاب‌های عضوی با امونیا در حرارت‌های بلند تعامل داده شود، یک مالیکول آب حذف می‌گردد:

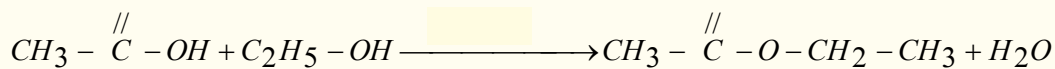


امین‌ها که القلی‌های عضوی اند، نیز با تیزاب‌های عضوی تعامل نموده، آب را تشکیل می‌دهند:



گروپ وظیفه‌ی $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-$ را به نام گروپ پپتایدی یاد می‌نمایند، بیشتر پولیمیرهای مصنوعی، به طور مثال: نیلون و پولی میرهای طبیعی دارای همین گروپ وظیفوی اند

ایسترها نیز مرکباتی اند که از تعامل خنثی سازی تیزاب‌ها و الکل‌های عضوی حاصل می‌شوند:



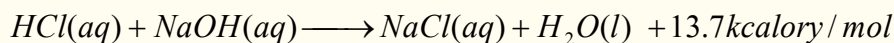
استیک اسید

الکول

ایستر

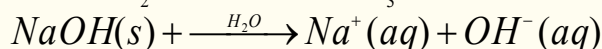
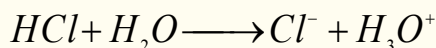
۶-۲-۱: خنثی سازی و حرارت تعامل

تیزاب‌ها و القلی‌ها با هم تعامل نموده، نمک و آب را تولید می‌نمایند افزون بر این مقدار حرارت و گرما نیز آزاد می‌گردد که به نام گرمی خنثی سازی یاد می‌شود. گرمای خنثی سازی تیزاب‌های قوی و القلی‌های قوی معادل $13.7 \text{ kcalory} / \text{mol}$ است؛ به طور مثال:

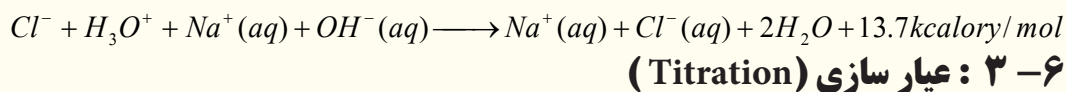


تعاملات خنثی سازی در محیط آبی صورت می‌گیرد. زمانی که تیزاب‌ها و القلی‌ها در محیط

آبی قرار می‌گیرند، در آب حل گردیده و به آیون‌ها تبدیل می‌شوند؛ به طور مثال:



زمانی که این دو محلول بالا باهم مخلوط شوند، تعامل زیر صورت می‌گیرد:



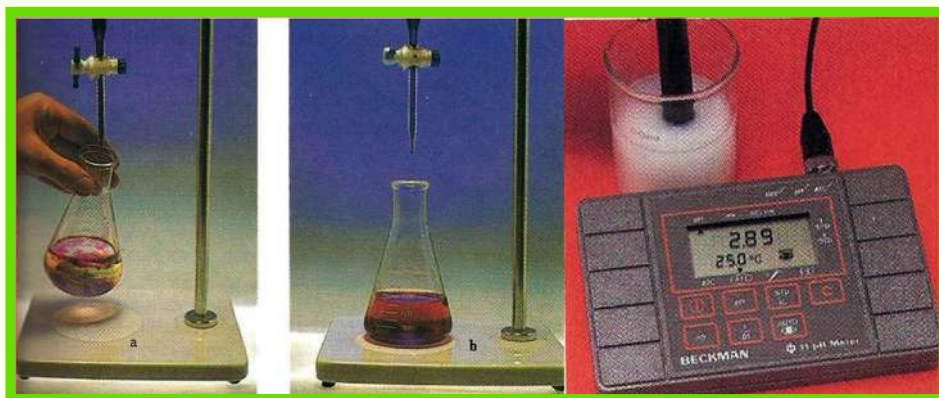
تیتريشن عبارت از علاوه نمودن تيزاب بالای القلی و برعکس آن به شکل قطره، قطره غرض دریافت حجم و یا غلظت القلی‌ها و یا تيزاب‌ها می‌باشد.

تیتريشن یا عیار سازی عملیه‌ی است که به وسیله آن می‌توان با استفاده از خاصیت مشخص یک محلول، خاصیت و مشخصات محلول دیگر را که معلوم نباشد، استنتاج کرد. در کیمیاى تيزاب - القلی بیشتر برای دریافت حجم محلول‌ها غلظت و pH از عملیه تیتريشن استفاده به عمل می‌آورند. دو روش عمده در عملیه تیتريشن به کار می‌رود که روش اول آن استفاده از pH متر بوده، در این طریق pH متر را در ایرلن مایر قرار می‌دهند و pH را اندازه گیری می‌نمایند، عملیه تیتريشن تا زمانی ادامه پیدا می‌نماید که pH مساوی به 7 گردد.

روش دوم عبارت از استفاده از معرف‌های خاص (Indicators) در محلول‌های تيزابی و یا القلی بوده که این معرف‌ها در pH معین تغییر رنگ می‌نمایند. زمانی که معرف‌ها در نتیجه عملیه تیتريشن تغییر رنگ نماید، شیردهن بیوریت را بسته نموده که در این صورت تیرانت با حجم، غلظت و pH مشخص را خواهیم داشت. به اساس فورمول زیر می‌توان غلظت و یا حجم محلول تيزابی و یا القلی مطلوب را به دست آورد:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

در این فورمول C_1 غلظت تيزاب و V_1 حجم تيزاب، C_2 غلظت القلی و V_2 حجم القلی را افاده می‌نماید. شکل‌های زیر دستگاه عملیه تیتريشن و دو روش آن را نشان می‌دهند:



شکل (6-6) دستگاه pH متر شکل (7-6) دو دستگاه تیتريشن به روش معرف‌ها و بیوریت

نوت: در هنگام خواندن درجه بیوریت و یا دیگر سامان درجه دار، خط فرضی بین چشم و درجه بیوریت به طور عمود باشد.

تعیین غلظت و حجم تیزاب و یا القلی توسط عملیه تیتريشن

بعد از عملیه تیتريشن توسط فورمول زیر می توان غلظت و حجم تیزاب و یا القلی را محاسبه نمود:

$$C_{N_1} \cdot V_1 = C_{N_2} \cdot V_2$$

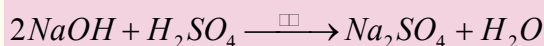
در این فورمول C_1 غلظت تیزاب و V_1 حجم تیزاب، C_2 غلظت القلی و V_2 حجم القلی را افاده می نماید.

مثال: اگر در یک عملیه تیتريشن برای خنثی نمودن 20mL محلول NaOH با غلظت 0.3molar به مقدار 30mL محلول HCl به مصرف رسیده باشد، غلظت محلول HCl چقدر خواهد بود؟

$$\left. \begin{array}{l} C_{N_1} = 0.3 \text{ molar} \\ V_1 = 20 \text{ mL} \\ V_2 = 30 \text{ mL} \\ C_{N_2} = ? \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_{N_1} \cdot V_1 = C_{N_2} \cdot V_2 \\ C_{N_2} = \frac{C_{N_1} \cdot V_1}{V_2} \\ C_{N_2} = \frac{0.3 \text{ molar} \cdot 20 \text{ mL}}{30 \text{ mL}} \\ C_{N_2} = 0.2 \text{ molar} \end{array} \quad \text{حل:}$$

مثال: اگر در یک عملیه تیتريشن برای خنثی نمودن 20mL محلول NaOH با غلظت 0.3molar به مقدار 30mL محلول H_2SO_4 به مصرف رسیده باشد، غلظت محلول H_2SO_4 چقدر خواهد بود؟

حل:



$$\left. \begin{array}{l} C_{N_1} = 0.3 \text{ molar} \\ V_1 = 20 \text{ mL} \\ V_2 = 30 \text{ mL} \\ C_{N_2} = ? \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_{N_1} \cdot V_1 = C_{N_2} \cdot V_2 \\ C_{N_2} = \frac{C_{N_1} \cdot V_1}{V_2} \\ C_{N_2} = \frac{0.3 \text{ molar} \cdot 20 \text{ mL}}{2 \cdot 30 \text{ mL}} \\ C_{N_2} = 0.1 \text{ molar} \end{array}$$



پوست تخم مرغ و تیتريشن

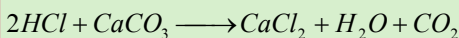
در سال‌های 1960 - 1970 در امریکا از حشره کش DDT استفاده زیاد می‌نمودند، متأسفانه این ماده داخل آب دریاها گردیده و به وجود پرنده گان داخل شده بالای پوست تخم آن‌ها تأثیر منفی وارد نموده و پوست تخم آن‌ها را شکننده و ضعیف ساخت که قبل از تولید چوجه‌ها می‌شکستند، در این صورت استفاده از DDT تحریم گردید و سپس نسل مرغ عقاب در امریکا دوباره افزایش حاصل نمود.

روش اندازه گیری مقدار فیصدی کلسیم کاربونیت در تخم‌ها که باعث افزایش استحکام پوست تخم مرغ می‌گردد، به روش تیتريشن صورت می‌گیرد.

مراحل انجام فعالیت

- 1 - یک فلاسک 150 میلی لیتره را خشک نموده و آن را لیلبل نمایید، وزن آن را پیمایش و در یک جدول درج کنید.
- 2 - پوست عاری از دیگر مواد یک تخم مرغ را مکمل در فلاسک مذکور علاوه نموده و آن را نیز خشک سازید.
- 3 - یک بیوریت را غرض عملیه تیتريشن آماده ساخته به داخل آن $NaOH$ طوری جادهید که حبابات در آن ملاحظه نگردد و تا درجه صفر برگردیده باشد.
- 4 - یک فلاسک 250 میلی لیتره را خشک و آماده ساخته و در آن به مقدار 25 میلی لیتر تیزاب نمک 0.1 molar را علاوه نمایید و بالای آن به اندازه 50 میلی لیتر آب مقطر اضافه نمایید، بالای آن 20 الی 25 قطره فینول فتالین را علاوه کنید.
- 5 - به احتیاط $NaOH$ را در فلاسک تازمانی علاوه نماید که رنگ ارغوانی کم رنگ به ملاحظه برسد، مقدار $NaOH$ را یادداشت نمایید.
- 6 - مولاریتی $NaOH$ را محاسبه نمایید.
- 7 - پوست تخم مرغ خشک شده را دوباره وزن نموده و به پودر تبدیل نمایید.
- 8 - 0.2 گرام پودر پوست تخم مرغ خشک شده را در یک فلاسک انداخته، بالای آن به اندازه 50 میلی لیتر HCl علاوه کنید و آن را برای چند دقیقه مخلوط نمایید.
- 9 - محلول به دست آمده را توسط $NaOH$ تیتريشن کنید.
- 10 - تعداد مول های HCl را که از محلول خارج شده است محاسبه نماید.
- 11 - تعداد مول های کلسیم کاربونیت موجود در پوست تخم مرغ را محاسبه نماید.
- 12 - فیصدی کلسیم کاربونیت را در پوست تخم مرغ محاسبه نماید.

تعاملات:



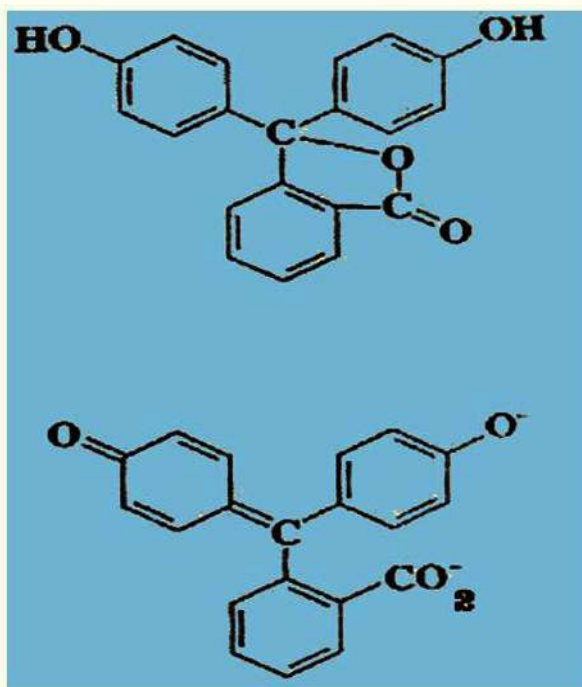
معرف‌های تیریشن

معرف‌های تیزاب - القلی بیشتر مرکبات عضوی اند که به حیث اسید ویا القلی عمل می‌نمایند و رنگ این معرف‌ها در مقابل pH با غلظت H^+ محیط حساس می‌باشد، در محیط‌های اسیدی یا قلوی تغییر رنگ می‌نمایند، به صورت عموم معرف‌ها به سه نوع اند که هر یک را قرار زیر مطالعه می‌نمایم:

دسته اولی، معرف‌های اند که در محدوده $pH=7$ تغییر رنگ می‌نمایند که مثال آن را لئوس می‌توان ارائه کرد، این معرف در انتر وال $pH=5.5$ تا $pH=8$ تغییر رنگ می‌نماید. برومیم تیمول نیز از این نوع معرف‌ها بوده که بین $pH=6$ تا $pH=7.6$ تغییر رنگ نموده، بلورهای این معرف در محیط تیزابی رنگ زرد و در محیط قلوی رنگ آبی ودر محیط خنثی رنگ سبز را دارا می‌باشد. از این معرف‌ها در تعاملات تیزاب قوی و القلی قوی استفاده به عمل می‌آید.

دسته‌های دومی، نوع معرف‌های اند که در pH کمتر از 7 تغییر رنگ می‌نمایند که مثال آن را می‌توان میتایل اورنج را ارائه کرد. از این معرف‌ها در خنثی سازی اسید قوی و القلی ضعیف استفاده به عمل می‌آورند.

دسته سوم، معرف‌های اند که در pH بلند تر از 7 تغییر رنگ می‌نمایند، فینول فتالین یکی از این نوع معرف‌ها بوده که فورمول آن قرار زیر است:





خلاصه فصل

* تعاملات ترکیبی: در این نوع تعاملات دو ویاجندین مواد باهم ترکیب شده یک ماده را تشکیل می‌نماید.

* تعاملات تجزیوی معکوس تعاملات ترکیبی بوده، در این نوع تعاملات مرکبات کیمیای تجزیه شده از یک مرکب دو ویاجندین مرکب حاصل می‌گردد.

* تعاملات تعویضی ساده: در این نوع تعاملات یک عنصر مالیکول مرکبات توسط عنصر مشابه تعویض می‌گردد. تعاملات تعویضی بیشتر در محیط‌های آب صورت می‌گیرد:

* تعاملات تعویضی دوگانه: در این نوع تعاملات تعویضی آیون‌های دومرکب موقوف یک دیگر رادر مالیکول‌های شان تعویض نموده، مرکبات جدید را تشکیل می‌دهند. این نوع تعاملات بیشتر در محیط‌های آبی امکان پذیر است.

* یکی از تعاملات تعویضی دوگانه بسیار مهم عبارت از تعاملات خنثی سازی تیزاب‌ها توسط القلی‌ها و برعکس آن می‌باشد که منجر به تشکیل نمک و آب می‌گردد.

* در تعاملات خنثی سازی آیون‌هاییدرونیم و هاییدروکساید با هم تعامل نموده؛ مالیکول آب را تشکیل می‌دهد.

* تیزاب‌ها و القلی‌ها با هم تعامل نموده، نمک و آب را تولید می‌نمایند؛ افزون بر این مقدار حرارت و گرما نیز آزاد می‌گردد که به نام گرمای خنثی سازی یاد می‌شود. گرمای خنثی سازی تیزاب‌های قوی و القلی‌های قوی معادل 13.7 kcalory/mol است.

* علاوه نمودن تیزاب بالای القلی و برعکس آن به شکل قطره، قطره غرض دریافت حجم و یا غلظت القلی‌ها و یا تیزاب‌ها به نام تیتريشن یاد می‌شود.

* تیتريشن یا عیار سازی عملیه است که به وسیله آن می‌توان با استفاده از خاصیت مشخص یک محلول، خاصیت و مشخصات محلول دیگر را که معلوم نباشد، استنتاج کرد.

* بعد از عملیه تیتريشن توسط فورمول زیر می‌توان غلظت و حجم تیزاب و یا القلی را محاسبه نمود:

$$Cn_1 \cdot V_1 = Cn_2 \cdot V_2$$

* معرف‌های تیزاب - القلی بیشتر مرکبات عضوی اند که به حیث اسید و یا القلی عمل می‌نمایند و رنگ این معرف‌ها در مقابل pH یا غلظت H^+ محیط حساس بوده، در محیط‌های اسیدی یا قلی تغییر رنگ می‌نمایند.

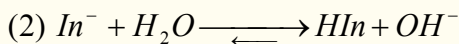
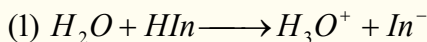
تمرین فصل ششم

سؤالات چهار جوابه :

- 1 - تعامل $2Al_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$ نوع تعامل ----- است.
 - الف - جمعی
 - ب - تجزیه وی
 - ج - ترکیبی
 - د - تعویضی
- 2 - تعامل $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$ نوع تعامل ----- است.
 - الف - جمعی
 - ب - هایدریشن
 - ج - آبیاری
 - د - تمام جوابات درست است.
- 3 - تعامل خنثی سازی تیزاب با القلی نوع تعامل ----- است.
 - الف - خنثی سازی
 - ب - جمعی
 - ج - تعویضی
 - د - تجریدی
- 4 - علاوه نمودن تیزاب بالای القلی و برعکس آن به شکل قطره، قطره غرض دریافت ----- تیزاب ویا القلی است.
 - الف - حجم
 - ب - غلظت
 - ج - الف و ب هر دو
 - د - هیچ کدام
- 5 - به واسطه کدام یکی از فورمول‌های زیر می‌توان غلظت و یا حجم القلی یا تیزاب‌ها را در اثر عملیه تیتريشن محاسبه نمود؟
 - الف - $C_1 V_1 = C_2 V_2$
 - ب - $C_1 g_1 = C_2 V_2$
 - ج - $C_1 V_1 = C_2 V_2$
 - د - $C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1}$
- 6 - معرف‌ها بیشتراً ----- اند .
 - الف - اسیدهای ضعیف
 - ب - تیزاب قوی
 - ج - القلی ضعیف
 - د - القلی قوی
- 7 - pH محلول را در یافت نمایند که غلظت آن 0.0molar باشد.
 - الف - 4
 - ب - 5
 - ج - الف و ب
 - د - هیچ کدام
- 8 - مقدار انرژی آزاد شده در تعاملات خنثی سازی تیزاب‌ها و القلی‌های قوی عبارت از ----- است.
 - الف - $1.7kcalory / mol$
 - ب - $13.7kjoul / mol$
 - ج - $13.7kcalory / mol$
 - د - $13.7calory / mol$
- 9 - معرف‌های تیزاب - القلی بیشتر مرکبات عضوی اند که به حیث ----- عمل می‌نمایند
 - الف - تیزاب ویا القلی
 - ب - تیزاب
 - ج - القلی
 - د - هیچ کدام
- 10 - در عملیه خنثی سازی تیزاب‌ها توسط القلی و برعکس آن ----- تشکیل می‌گردد.
 - الف - نمک
 - ب - آب
 - ج - نمک و آب
 - د - القلی تیزابی

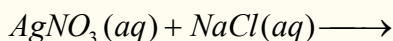
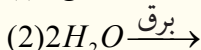
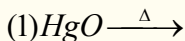
سوالات تشریحی

- 1 - تعاملات الکترولیز چی نوع تعامل است؟ در مورد معلومات ارائه کنید.
- 2 - عملیه خنثی سازی چی نوع تعامل است؟ آن را بایک مثال واضح سازید.
- 3 - 200 ملی لیتر محلول 2 مولر KOH توسط 100 ملی لیتر محلول H_2SO_4 خنثی می گردد، غلظت H_2SO_4 را دریافت نمایید.
- 4 - معادلات تفکیک معرف های تیزاب - القلی قرار زیر است:



ثابت تفکیک آن را دریافت نمایید.

- 5 - معادلات تعامل زیر را تکمیل و نوع تعامل آن ها را بنویسید:



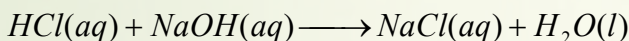
- 6 - در یک تعامل کیمیاوی خنثی سازی توسط 10 ملی لیتر محلول بنزوئیک اسید (C_6H_5COOH)، 25 ملی لیتر محلول KOH به غلظت 0.4 مولره خنثی می گردد، غلظت محلول C_6H_5COOH را دریافت نمایید.

7 - تعامل تعویضی ساده را با یک مثال توضیح نماید.

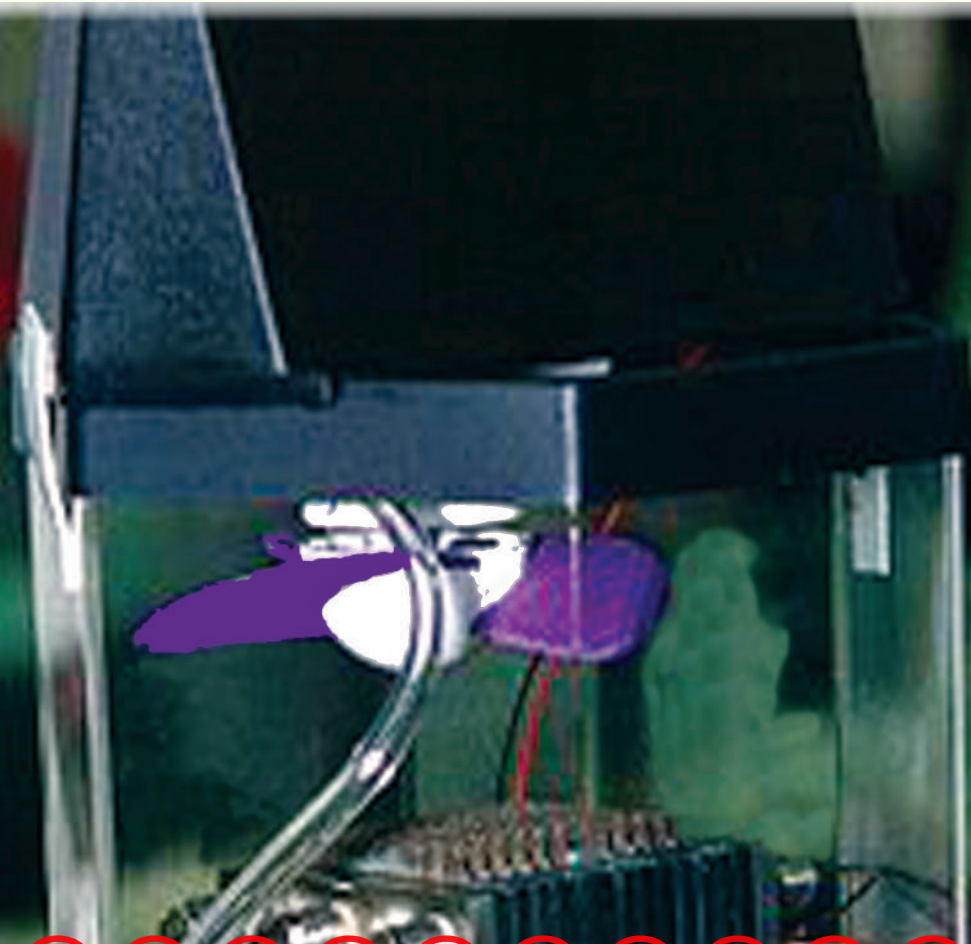
- 8 - از تعامل تیزاب های عضوی و امین های عضوی کدام مواد تشکیل می گردد؟ معادله عمومی آن را بنویسید.

- 9 - در یک تعامل تیتريشن برای خنثی نمودن 10 ملی لیتر محلول هایدروکلوریک اسید 5 ملی لیتر محلول کلسیم هایدروکساید 0.2 مولره مصرف می گردد. مولاریتی محلول هایدروکلوریک اسید را به دست آورید.

- 10 - میخانیکیت تعامل زیر را بنویسید:



تولید برق از تعاملات کیمیاوی



طوری که معلوم است، ماده از اتم‌ها تشکیل گردیده و هر اتم دارای الکترون‌ها است. چون انرژی الکتریکی از جریان الکترون‌ها حاصل می‌گردد؛ پس امکان آن موجود است که انرژی کیمیاوی به انرژی برقی و برعکس آن مبدل گردد.

در این فصل مطالعه می‌نمایم که مواد از لحاظ هدایت برقی به چند دسته تقسیم شده‌اند؟ کدام مواد هادی برق و کدام مواد عایق‌اند؟ هادی‌ها به چند دسته تقسیم شده‌اند؟ کدام محلول‌ها هادی برق‌اند؟ پیل‌ها چیست و از کدام نوع مواد ساخته شده‌اند؟ کدام تعاملات در پیل‌ها صورت می‌گیرد؟ پیل گلووانیک چی نوع پیل است؟

۷-۱: هادی‌ها و غیر هادی‌ها

مواد از لحاظ جریان عبور برق به دو دسته تقسیم شده‌اند که هادی برق و عایق برق‌اند:

الف - عایق برق

عبارت از موادی‌اند که جریان برق از آن‌ها عبور کرده نمی‌تواند، مثال آن‌ها را می‌توان رابر، چوب خشک، تیل و غیره نام برد.

ب - اجسام هادی

اجسامی که جریان برق از آن‌ها عبور می‌نماید، به نام اجسام هادی یاد می‌شوند که به دو نوع‌اند.

1. هادی نوع اول: نوع هادی‌های‌اند که دارای الکترون‌های آزاد بوده و جریان برق از آن‌ها ملایم و یک سان عبور می‌نماید، مثال آن‌ها را می‌توان سیم‌های فلزات ارائه کرد.
2. هادی نوع دوم: نوعی از هادی‌ها‌اند که جریان برق را به حالت مذابه و یا محلول ایونی از خود عبور می‌دهند، این نوع هادی‌ها که جریان برق را به شکل محلول از خود اجازه عبور می‌دهند، به نام الکترولیت یاد می‌شوند، مثال آن‌ها را می‌توان محلول نمک‌ها، تیزاب‌ها و القلی‌ها ارائه کرد؛ به طور مثال: اگر از محلول آبی نمک طعام جریان برق عبور داده شود، در این صورت آیون‌های مثبت سدیم به کتود و آیون‌های منفی کلوراید به انود رفته و در آن جابجایی می‌گردد، چنین نوع محلول‌ها را الکترولیت و عملیه آن را الکترولیز می‌نامند.

بیشتر بدانید

هدایت برقی به عوامل زیر ارتباط دارد:

1. جنسیت فلزات
2. به غلظت محلول‌ها، هر قدر که محلول رقیق باشد، به همان اندازه هدایت برقی آن زیاد است.
3. حرارت نیز سبب زیاد شدن هدایت برقی اجسام می‌گردد.
4. زیاد شدن چارج مثبت هسته در هدایت برقی هادی‌ها نقش منفی را دارا است، هر قدر که چارج مثبت هسته زیاد باشد، الکترون‌ها را به طرف خود کش نموده و مانع جریان آن‌ها در سرکیت برقی می‌گردد. به همین ترتیب هدایت برقی الکترولیت‌ها نیز مربوط به سرعت حرکت آیون‌های الکترولیت به طرف انود و کتود است.

فعالیت



توضیح نماید که:

- 1 - حرکت آیون‌ها به الکترودها مربوط به کدام عامل است؟
- 2 - اجسام هادی نوع اول چی نوع مواد‌اند؟
- 3 - هادی‌های نوع دوم کدام خصوصیات را دارا‌اند؟
- 4 - اجسام عایق، هادی نوع اول و دوم را که در محیط ماحول خود ملاحظه می‌نمایند، لست کنید.

قسمت وسیعی از مبحث الکتروشیمی مربوط به تعاملات و پروسه‌های اکسیدیشن و ریدکشن و مطالعه این نوع تعاملات است که رابطه انرژی برقی و تغییرات کیمیاوی را مشخص می‌سازد.

ماده ارجاع شده $\leftrightarrow ne^- + \text{ماده اکسید کننده}$

این تعاملات را تحت مطالعه قرار می‌دهیم:

۷-۲: تعاملات کیمیاوی که باعث تولید برق می‌شوند

تعاملات اکسیدیشن - ریدکشن

یکی از تعاملات مهم کیمیاوی عبارت است از تعاملات اکسیدیشن - ریدکشن است، به صورت عموم تعاملات اکسیدیشن عبارت از تعاملات کیمیاوی است که یکی از اجزا و یا مالیکول‌های مواد تعامل کننده الکترون‌ها را از دست داده و چارج مثبت آن بالا می‌رود؛ و دیگر آن الکترون‌ها را اخذ نموده، چارج منفی را اختیار می‌کند؛ به طور مثال:

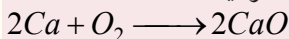


در مثال‌های بالا بترتیب Na و آیون‌های Cl^- الکترون از دست داده، اکسیدی گردیده است. کلمه ریدکشن یا ارجاع عبارت از نصب هایدروجن در یک تعامل کیمیاوی بوده؛ اما به صورت عموم پائین آمدن چارج مثبت و بالا رفتن چارج منفی را به نام عملیه ارجاع یا (Reduction) یاد می‌نمایند:



در مثال یاد شده بالا کاتیون Ca^{2+} و H_2O_2 الکترون به دست آورده چارج مثبت آن‌ها تقلیل نموده، در نتیجه ارجاع (Reduction) گردیده است.

مثال: در تعامل زیر کدام جز تعامل ارجاع و کدام جز تعامل اکسیدیشن گردیده است؟



حل: زمانی که کلسیم با آکسیجن تعامل می‌نماید، آیون Ca^{2+} تشکیل گردیده، در این صورت کلسیم الکترون از دست می‌دهد:



بنابراین کلسیم اکسیدی شده و عامل ارجاع می‌باشد.

آکسیجن در این تعامل الکترون اخذ نموده و ارجاع می‌شود که عامل اکسیدیشن است.

فعالیت



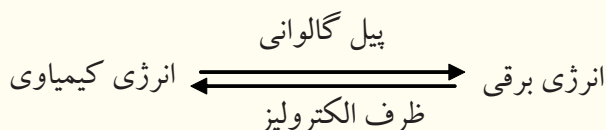
کلسیم با کلورین تعامل نموده کلسیم کلوراید را تشکیل می‌دهد، معادله تعامل را نوشته و اکسیدی کننده و ارجاع کننده را مشخص سازید.

۷-۳: پیل برقی کیمیاوی

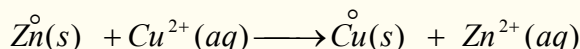
پیل برقی کیمیاوی وسیله‌ی است که در آن انرژی کیمیاوی به انرژی برقی و انرژی برقی به انرژی کیمیاوی مبدل می‌گردد. پیل‌ها به صورت عموم دو نوع اند که عبارت از گالوانی و الکترولیز می‌باشند.

پیل گالوانی

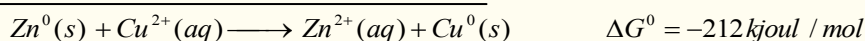
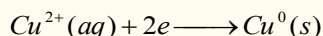
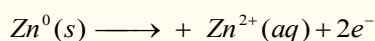
پیل گالوانی نوع پیلی است که انرژی کیمیاوی را به انرژی برقی مبدل می‌سازد و پیلی که انرژی برقی را به انرژی کیمیاوی مبدل می‌سازد، به نام پیل ظرف الکترولیز یاد می‌گردد:



تعامل ساده ریدوکس را در نظر بگیرید:



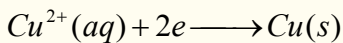
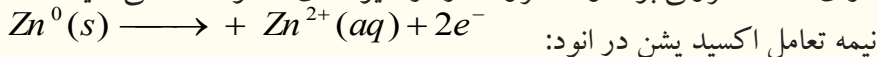
تعامل یاد شده بالا خود به خود وقتی صورت می‌گیرد که در یک ظرف محلول را انداخته و در آن یک میله فلزی (Zn) جست را قرار دهیم، زمانی که میله فلزی جست به داخل محلول CuSO_4 قرار داده شود، در این صورت ذرات اسفنجی شکل بالای جست دیده می‌شود که رنگ آبی محلول CuSO_4 از بین می‌رود. (آیون Zn^{2+} بی‌رنگ می‌باشد) در تعامل بالا فلز Zn اکسیدی شده و در مقابل Cu^{2+} ارجاع می‌گردد:



مقدار بزرگ ΔG^0 و علامه منفی آن تمایل اعظمی الکترون‌ها را از Zn به Cu^{2+} در محلول رقیق یک مولر آن نشان می‌دهد. تغییرات انرژی در شرایط معین به ماهیت و حالت مواد اولیه و محصولات تعامل بسته گی دارد و مستقل از میخانیک تعامل است. در صورتی که دستگاه آزمایشی را قرار معادله یاد شده بالا این بحث تهیه نمایم، در این صورت پیل گالوانی و یا پیل ولتا تهیه می‌شود. هر پیل ولتا از دو نیمه پیل تشکیل شده است که توسط یک غشا تخلخل دار و یا پل نمکی از یکدیگر مجزا گردیده اند، میله‌های مسی و جستی به حیث الکتروود در آن موجود است. در صورتیکه میله‌های فلزی مسی و جستی را با یک مدار خارجی با هم وصل نماییم، اتم‌های Zn با از دست دادن دو الکترون به آیون Zn^{2+} مبدل شده و وارد محلول می‌شود. الکترون‌های حاصل شده از دوره خارجی به الکتروود مسی هدایت شده و در سطح الکتروود به آیون Cu^{2+} محلول ترکیب شده

و آن را به مس عنصری تبدیل می‌نماید که بالای الکتروود مسی ترسب می‌نماید. در الکتروود مسی عملیهٔ ارجاع صورت گرفته که این میله به نام کتود یاد می‌گردد؛ زیرا میله مذکور حاوی الکترون‌ها بوده و از میله جست به آن انتقال گردیده است؛ اما در میله جستی عملیهٔ اکسیدیشن صورت گرفته؛

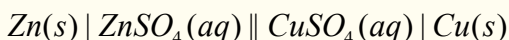
زیرا میله مذکور دارای خلا الکترونی بوده و الکترون‌ها را از آنیون‌های محلول اخذ می‌نماید:



نیمه تعامل ارجاعی در کتود:

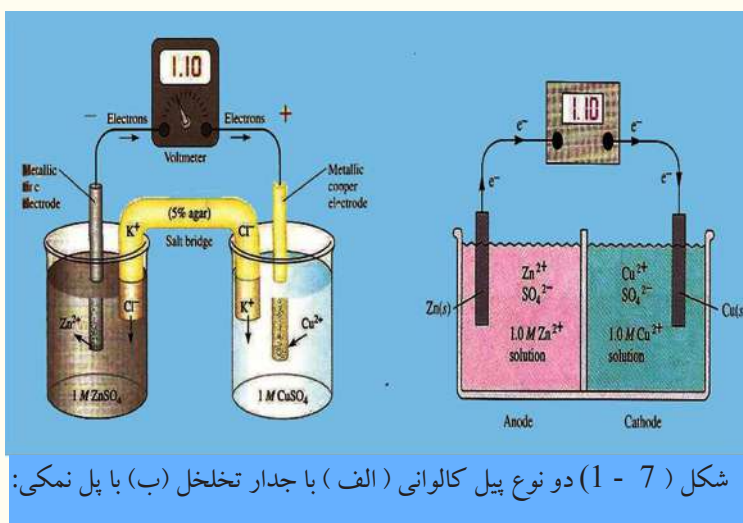
اگر یک ولت متر (V) در د ورهٔ خارجی قرار داده شود، تفاوت پتانسیل یا ولتاژ را بر حسب ولت می‌توان اندازه‌گیری کرد. تفاوت پتانسیل تعامل جریان الکترون‌ها را از انود به کتود نشان می‌دهد.

اگر بخواهیم یک پیل گالوانی را به صورت مختصر نشان دهیم، از فکتورهای اساسی آن قرار زیر استفاده به عمل می‌آوریم:



پیل دارندهٔ پل نمکی

در پارامترهای ارائه شدهٔ بالا پیل گالوانی، انود به طرف چپ و کتود به طرف راست نشان داده شده



شکل (7 - 1) دو نوع پیل کالوانی (الف) با جدار تخلخل (ب) با پل نمکی:

است و هر نیمه پیل مربوط به یک نیمه تعامل است. هر نیمه پیل شامل یک الکتروود و محلول الکتروولیت بوده، در صورتی که از فازهای مختلف بوده باشند، توسط خط عمودی (|) از هم جدا می‌شود.

پل نمکی توسط دو خط عمودی (||) که موازی به یک دیگر اند، مشخص

گردیده است. پیل گالوانی Zn-Cu را به نام پیل دانیل نیز یاد می‌نماید. الکتروودها می‌تواند فلزات؛ به طور مثال: Zn و Cu و یا گازی باشند. الکتروودهای دروجن که به حیث الکتروود استاندارد به کار برده می‌شود، در شکل (7 - 2) ارائه شده است. توسط آله‌یی به نام ولت متر می‌توان تفاوت پتانسیل بین دو الکتروود را اندازه‌گیری کرد. بیشتر جهت بررسی مسایل الکتروشیمی لازم است تا پتانسیل هر الکتروود به طور جداگانه اندازه‌گیری گردد؛ اما طوری که تا حال دیده شده است، به خاطر این که

تغییرات و تحولات ماده را بررسی نماییم، لازم نیست تا پتانسیل هر الکتروود را طور مطلق اندازه کنیم، در این صورت می توان الکتروود استاندارد را مشخص و پتانسیل سایر الکتروودها را نسبت به آن تعیین نمود، طبق قراردادهای بین المللی الکتروود استاندارد هایدروجن به این منظور به کار برده می شود که در مورد آن در مبحث (7 - 5) معلومات کافی ارائه می گردد.

۴-۷: قوه محرکه پیل (Electro motive Force)

انتقال چارج برقی در یک ساحة برقی با انجام دادن کار همراه است. مقدار کار برای انتقال چارج

برقی (q) از یک نقطه (از یک الکتروود) به نقطه دیگر (الکتروود دیگر) مستقیماً متناسب به تفاوت پتانسیل بین آن دو نقطه است.

تفاوت پتانسیل به V و مقدار کار به W نشان داده می شود:

$$W = q \cdot V$$

در چارج = کار برقی

واحد سیستم بین المللی آن عبارت از:

$$\text{Joule} = \text{ولت} \cdot \text{کولن است.}$$

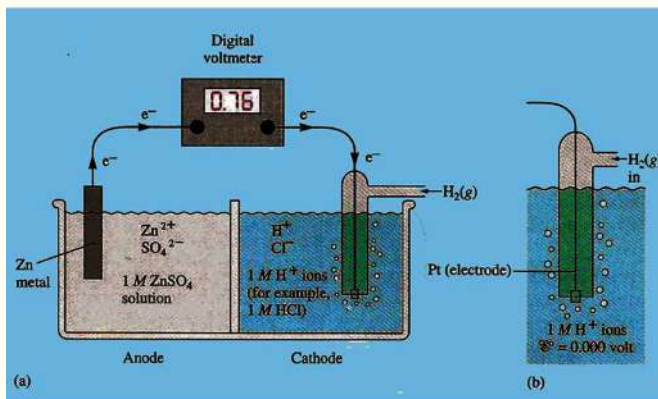
بیشتر به حیث واحد مقدار برق فارادی (Faraday) را به کار می برد. عدد فارادی مقدار برقی است که معادل به چارج یک مول الکترون و مساوی به 96500C است. چون یک مول الکترون به تعداد $6.02 \cdot 10^{23}$ الکترون دارد؛ پس:

$$F = NA \cdot e$$

$$F = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96500 \text{ C}$$

در معادله بالا واحد چارج به کولمب عبارت از حاصل ضرب شدت جریان برقی به امپیر و زمان به ثانیه است؛ یعنی $q = I \cdot t$ است، در این فورمول q مقدار برق، I شدت جریان و t زمان را افاده می کند، از این جا $I = \frac{q}{t}$ است. شدت جریان برق آمپیر بوده که به A افاده شده و عبارت از کولمب بر ثانیه می باشد. امپیر شدت جریان برقی است که از یک محلول $AgNO_3$ عبور نموده و در مدت یک ثانیه به اندازه 1.118mg نقره را بالای الکتروود ترسب می دهد.

چون چارج یک مول الکترون ($6.02 \cdot 10^{23}$ الکترون) مساوی به 96485 کولمب است و آن را یک فارادی قبول نموده اند؛ پس می توان از رابطه، $\text{mol electron} = \frac{It}{96485 \text{ C}}$ تعداد مول الکترون را با در نظر داشت معادلات نیمه تعامل (Reduction) $\text{ne}^- \leftarrow$ اکسیدی کننده) و رابطه بین تعداد مول الکترون nF و کتله ماده تعامل کننده به دست آورد.



شکل (7-2) الکتروود هایدروجنی:

کار اجرا شده برای انتقال یک فارادی چارج از یک الکتروود به الکتروود دیگر مساوی به حاصل ضرب عدد فارادی و تفاوت پتانسیل بین آن دو الکتروود است:

$$W = F \cdot \Delta V$$

تفاوت پتانسیل مگزیم (اعظمی) بین دو الکتروود را در یک پیل به نام قوه محرکه پیل (emF) یاد می‌نمایند که به علامه E° پیل افاده می‌شود و مقدار آن توسط پوتنشیومتر (ولت متر) اندازه گیری می‌گردد، قوه محرکه یک پیل عبارت از مجموعه الجبری پتانسیل کتود و انود است. (چون کمیت پوتنسیل داده شده در جدول برای معادله ارجاع منفی است، بنابراین به کاربردن ارجاع در انود علامه برعکس یعنی منفی را در نظر می‌گیریم)

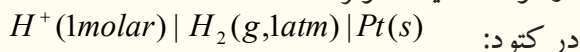
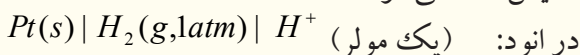
$$\text{انود } E^\circ - \text{کتود } E^\circ = \text{پیل } E^\circ$$

۷-۵: پتانسیل الکتروود استاندارد

چون پتانسیل یک نیمه پیل را نمی‌توان مستقیماً اندازه گیری کرد؛ بنابراین یک الکتروود را به طور اختیاری به حیث مرجع انتخاب کرده و ولتاژ اختیاری صفر را برای آن در نظر می‌گیریم و سپس پتانسیل دیگر الکتروودها را نسبت به آن اندازه گیری می‌نماییم.

آن الکتروود را استاندارد می‌نامند که تمامی اجزای نیمه پیل آن استاندارد و معیاری باشد. حالت استاندارد برای الکتروودی که آیون‌های محلول و فلز آن عین نوع باشد، غلظت مولی آیون آن برای محلول آید یال در $25^\circ C$ مساوی به یک است (یا به عبارت دیگر فعالیت‌های آیون‌های محلول مساوی به یک است).

الکتروود استاندارد هایدروجن عبارت است از محلول یک مولر از آیون‌های هیدروجن همراه با گاز هایدروجن در فشار یک اتموسفر و به حرارت $25^\circ C$ در اطراف فلز پلاتین است که قرار زیر نمایش داده می‌شود:

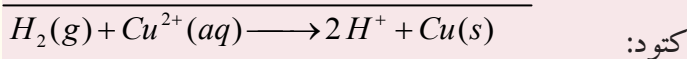
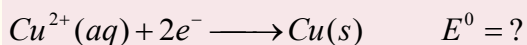
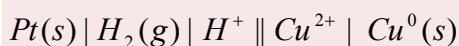


صرف به اساس یک قرارداد بین المللی پتانسیل یا ولتاژ اختیاری صفر را برای این الکتروود در نظر گرفته‌اند. (در انود و کتود هر دو در نظر گرفته شده است) ولتاژ استاندارد پیل را به E° نشان می‌دهند. بر اساس قرارداد بین المللی $E^\circ H_2 = 0$ است و ولتاژ استاندارد پیل عبارت است از مجموعه الجبری

$$\text{ولتاژ استاندارد کتود و انود است: } \text{انود } E^\circ + \text{کتود } E^\circ = \text{پیل } E^\circ$$

مثال: با الکتروود استاندارد مس - ایون مس و یا الکتروود استاندارد هایدروجن یک پیل را به دست می‌آوریم، ولتاژ پیل به حرارت $25^\circ C$ مساوی به 0.34 ولت است و الکترون‌ها از دوره خارجی الکتروود هایدروجن خارج می‌گردد. پتانسیل استاندارد مس - ایون مس را مشخص سازید.

حل:



چون $E^0 = E^0_{cathode} + E^0_{anode}$ است، پس:

$$E^0 = E^0_{cathode} + E^0_{anode} = 0,34V - 0$$

$$E_{Cu}^0 = E^0 + E^0_{H_2} = 0.34V - 0 = 0.34V$$

چون تعامل اکسیدیشن در انود صورت می گیرد، پتانسیل ایجاد شده را در انود به نام پتانسیل اکسیدیشن یاد می کنند، به این ترتیب پتانسیل ایجاد شده را در کتود به نام پتانسیل ریدکشن یاد می کند. زمانی که پتانسیل یک الکتروود تعیین گردید، به این اساس آن را به حیث پتانسیل ستندرد استفاده نمود و به اساس آن پتانسیل ستندرد الکترودهای دیگر را به دست می آورند، مجموعه یی این پتانسیل های ستندرد جمع آوری شده و در جدول زیر درج گردیده است:

جدول (7 - 1) پوتنسیال ستندرد ارجاعی تعداد از نیمه تعاملات در $25^\circ C$

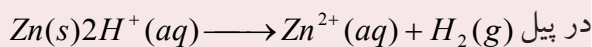
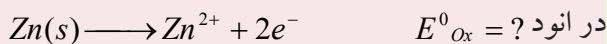
کتود	تعامل کتود	V / E^0 و لت
$Li^+ Li$	$Li^+ + 1e \rightleftharpoons Li$	- 3.04
$K^+ K$	$K^+ + 1e \rightleftharpoons K$	-2.92
$Ca^{2+} Ca$	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2. 76
$Na^+ Na$	$Na^+ + 1e \rightleftharpoons Na$	-2. 71
$Mg^{2+} Mg$	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2. 38
$Al^{3+} Al$	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.66
$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$Cr^{3+} Cr$	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0. 74

$Fe^{2+} Fe$	$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$Cd^{2+} Cd$	$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd$	-0.40
$Ni^{2+} Ni$	$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni$	-0.23
$Sn^{2+} Sn$	$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$Pb^{2+} Pb$	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$Fe^{3+} Fe$	$Fe^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Fe$	-0.04
$2H^{+} H_2Pt$	$2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Sn^{4+} Sn$	$Sn^{4+} + 4e^{-} \rightleftharpoons Sn$	0.15
$Cu^{2+} Cu^{+}$	$Cu^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}$	0.16
$ClO^{-}, ClO_3^{-}, OH^{-} Pt$	$ClO_3^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO_3^{-} + 4OH^{-}$	0.17
$Cl_2 AgCl Ag$	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^{-}$	0.22
$Cu^{2+} Cu$	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0.34
$ClO_3^{-}, ClO_2^{-}, OH^{-} Pt$	$ClO_3^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO_2^{-} + 2OH^{-}$	0.35
$IO_3^{-}, I^{-}, OH^{-} Pt$	$IO_3^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons I^{-} + 2OH^{-}$	0.49
$Hg^{2+} Hg$	$Hg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg$	0.52
$I_2 I_2 Pt$	$I_2(s) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2I^{-}$	0.54
$ClO_2^{-}, ClO^{-}, OH^{-} Pt$	$ClO_2^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-} + 2OH^{-}$	0.59
$Fe^{3+}, Fe^{2+} Pt$	$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77

$Hg^{2+} Hg$	$Hg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg$	0.80
$Ag^{+} Ag$	$Ag^{+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0.80
$Hg^{+} Hg$	$Hg^{+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Hg$	0.85
$ClO^{-}, Cl^{-}, OH^{-} Pt$	$ClO^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons Cl^{-} + 2OH^{-}$	0.90
$2Hg^{+}, Hg_2^{2+} Pt$	$2Hg^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg_2$	0.91
$NO_3^{-}, H^{+} NO Pt$	$NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.96
$Br_2(l) 2Br^{-}$	$Br_2(l) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Br^{-}$	1,07
$O_2 H Pt$	$O_2 + 4H + 2e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
$Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^{+} Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cl^{-} Cl_2 Pt$	$Cl_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	1.36
$Ce^{4+}, Ce^{3+} Pt$	$Ce^{4+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.44
$MnO_4^{-}, Mn^{2+}, H^{+} Pt$	$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$H_2O_2, H^{+} Pt$	$H_2O_2 + H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	1.78
$Co^{3+}, Co^{2+} Pt$	$Co^{3+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.82
$H^{+}, O_3, O_2 Pt$	$2H^{+} + O_3 + 2e^{-} \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07
$F^{-} F_2 Pt$	$F_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2F^{-}$	2.87

مثال: یک پیل گالوانی که از الکتروود استاندارد جست، آيون جست و الکتروود استاندارد هاي دروجن ساخته شده است، داراي ولتاژ $0.76V$ در $25^{\circ}C$ است. اگر الکتروود استاندارد هاي دروجن کتود باشد، پوتانشيل استاندارد $Zn^{2+} - Zn$ را محاسبه نماييد.

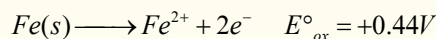
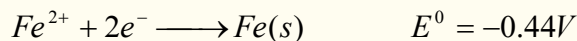
حل:



$$E^{\circ}_{ox(Zn)} = E^{\circ} - E^{\circ}(H_2) = 0.76V - 0 = 0.76V$$

کميت $0.76V$ مربوط به پتانسيل استاندارد اکسیدي شدن Zn است که $E^{\circ}(Zn) = -0.76V$ می باشد.

مطابق به قراردادهاي بين المللي پوتانشيل استاندارد ارجاع شونده هاي مربوط به نيمه تعاملات مختلف در جدول درج می گردد که در جدول (7-1) نشان داده شده است. در صورتي که نيمه تعامل به شکل اکسیدي شونده به کار برده شود، علامه قيمت آن بر عکس علامه ارجاع شونده به کار می برند؛ مثال:



از کميت هاي درج شده جدول (7 - 1) می توان در مورد زير استفاده نمود.

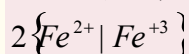
الف - برای محاسبه پوتانشيل استاندارد پيل.

ب - در مورد پيش بينی خود به خودی بودن تعامل در پيل.

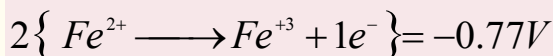
ج - مقايسه قدرت نسبي اکسیديشن (Oxidation) فلزات و مرکباتی که نيمه تعاملات اکسیديشن آن در جدول (7 - 2) درج است.

د - مقايسه قدرت نسبي ارجاعي (Reduction) فلزات و مرکباتی که نيمه تعاملات ارجاعي آن در جدول (7-1) درج است.

مثال: با استفاده از جدول (7 - 1) ولتاژ استاندارد پيل داراي ساختمان زير را محاسبه کنيد:

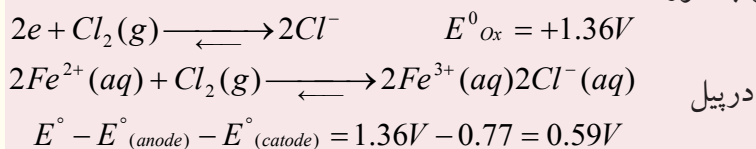


حل: از جدول (7 - 1) حاصل می شود که:



در جدول (7 - 1) نيمه تعاملات ارجاعي و پوتانشيل استاندارد ارجاعي (Reduction) مشخص

گرفته شده است، در صورتی که نیمه تعاملات اکسید شدن مطلوب باشد، علامه مربوطه کمیت ولتاژ معکوس در نظر گرفته می شود به طور مثال:



قابل یاد آوری است این که نیمه تعامل اکسید یکن در انود با 2 ضرب شده؛ لاکن پوتانشیل Oxidation آن با 2 ضرب نمی شود؛ زیرا ولتاژ لازم برای Reduction یا Oxidation یک ماده مستقل از مقدار آن ماده بوده که در فصل هشتم توضیح می گردد.

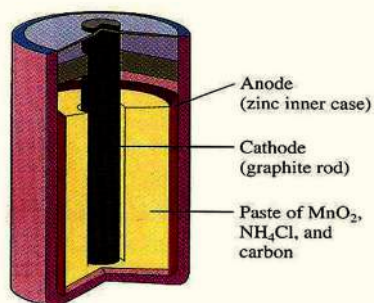
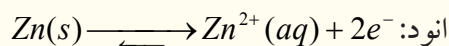
یاد آوری: ولتاژ را که یک پیل به میان می آورد، مستقل از مقدار (ستخو متری) مواد اولیه و محصول تعامل در پیل است؛ زیرا ولتاژ پیل فقط به ماهیت و حالت مواد اولیه و محصول تعامل وابسته است.

۶-۷: پیل های تر و خشک (بتری های تجاری)

تعداد از پیل های گالوانیک را روزمره به حیث مولد برق، منبع و انرژی برقی مورد استفاده قرار می دهند که بعضی از آنها در زیر یاد آور می شویم:

بتری خشک

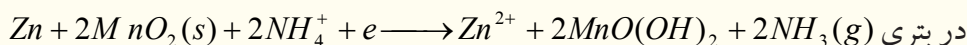
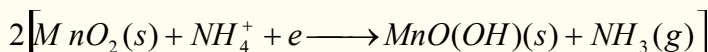
بتری های خشک (بتری های معمولی $1.57V$ به اندازه های بزرگ، کوچک، متوسط) مثال خوبی از پیل های گالوانیک است. بدنه و ساختمان استوانه ایی شکل بتری خشک از جست ساخته شده است که انود پیل را تشکیل می دهد. در موقع جریان مستقیم برق از بتری، فلز جست اکسیدی شده و الکترون ها را آزاد می نماید:



شکل (7 - 3) بتری خشک:

میله کاربن (گرافیت) به حیث کتود، در داخل بتری قرار دارد. اطراف آن را توسط خمیره از مواد NH_4Cl, MnO_2 و $SnCl_2$ پوشانیده اند، بین کتود و استوانه جستی یک غشاء نیمه قابل نفوذ وجود دارد، شاید در این نوع بتری تعامل زیر صورت می گیرد. (تعاملات داخل این بتری به طور کل شناخته نشده است)

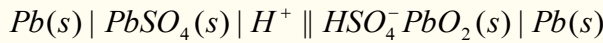
در کتود:



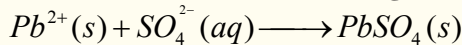
کتیون های جست از غشای نیمه قابل نفوذ عبور کرده با آمونیای حاصله در کتود تعامل می نماید.

بتری سربی

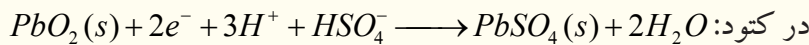
یکی از مهم‌ترین وسایل غرض ذخیره سازی انرژی عبارت از باتری سربی است که تصویر آن در شکل (7 - 4) نشان داده شده است و طور زیر ارائه می‌دارند:



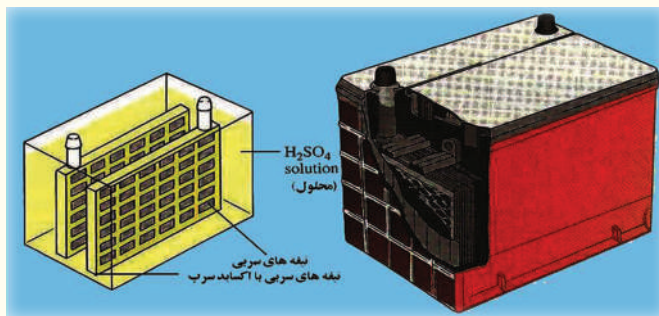
انود باتری سربی به طور کل چارچ شده و از یک لوحه سربی با سطح اسفنجی ساخته شده است. زمانیکه Pb اکسیدی می‌گردد به Pb^{2+} تبدیل شده و با آیون SO_4^- تعامل نموده، مرکب $PbSO_4$ را تشکیل و این مرکب در سطح اسفنجی شکل انود رسوب می‌نماید:



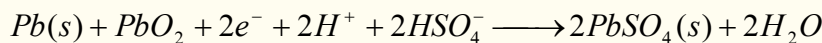
کتود این پیل نیز از یک لوحه سربی ساخته شده که سطح آن توسط اکساید سرب PbO_2 پوشانیده شده است. تعاملات در کتود قرار زیر است:



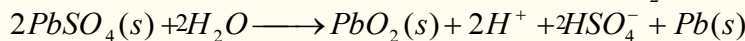
بدین اساس زمانی که از باتری چارج شده جریان برق استحصال می‌گردد، تعامل زیر در آن صورت می‌گردد:



شکل (7 - 4) باتری سربی



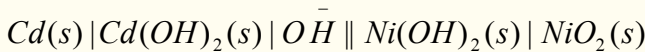
$PbSO_4$ جامد در هر دو الکتروود تشکیل شده و بالای لوحه‌های سربی رسوب نموده، H^+ و HSO_4^- محلول به مصرف می‌رسد؛ پس زمانی که باتری چارج می‌گردد، تعامل معکوس در انود و کتود صورت گرفته و در نتیجه $PbSO_4$ به PbO_2 و Pb فلزی مبدل می‌گردد:



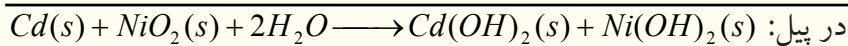
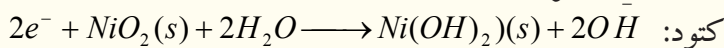
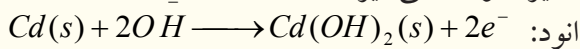
H_2SO_4 در باتری نقش اساسی را دارا بوده و باید غلظت آن مرتباً اندازه گیری شود، ولتاژ حاصل از این نوع باتری 2V است. در صورتی که شش عدد آن به طور مسلسل با هم پیوست گردد، باتری 12V برای موتورها حاصل می‌گردد:

باتری نکل - کدیم

از باتری‌های نکل - کدیم در ساعت و ماشین‌های حساب استفاده به عمل می‌آورند که بعضی از آنها قابل چارج شدن نیز می‌باشند. این باتری‌ها نسبت به باتری‌های سربی سبک بوده و به صورت زیر ارائه می‌گردند:



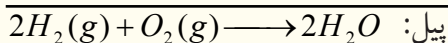
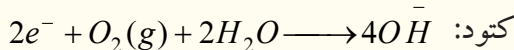
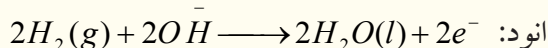
در بتری های مذکور در موقع استفاده تعاملات زیر صورت می گیرد:



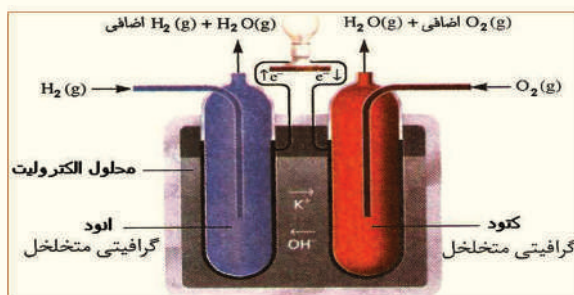
یکی از خصوصیات مهم این نوع بتری ها طوری است که ولتاژ آن در تمام مدت کار ثابت را انجام می دهد تا تقریباً به طور کامل خالی گردد؛ زیرا غلظت آیون ها در داخل پیل در موقع استفاده تغییر نمی نماید.

پیل سوختی (Fuel cell)

پیل که در آن مواد اولیه به طور مداوم داخل پیل شده و باعث تولید انرژی برقی می گردد، به نام پیل سوختی یاد می شود که نمونه آن در شکل (7 - 5) دیده می شود. در این نوع پیل ها گازهاییدروجن و اکسیجن به مصرف رسیده، آب تولید می گردد. الکترودهای آن ها از کاربن متخلخل همراه به کاتلیزاتور پلاتین و یا نقره و یا بعضی دیگر فلزات انتقالی ساخته شده است و تعاملات در الکترودها قرار زیر است:



این نوع پیل مولد انرژی مورد استفاده در عرصه های مختلف است.



شکل (7 - 5) پیل سوختی

۷-۷: تاثیرات غلظت بالای ولتاژ پیل

ولتاژ حاصل در یک پیل ولتا به غلظت مواد اولیه و محصول رابطه مستقیم دارد، رابطه این دو کمیت را می توان توسط یک معادله ارائه کرد، پیل استاندارد Zn - Cu دانیل $Zn(s) | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu(s)$ را در نظر می گیریم: در $25^0 C$ ولتاژ پیل 1.10V است؛ اما اگر غلظت محلول Zn^{2+} و Cu^{2+} کمتر از یک باشد، ولتاژ پیل چقدر خواهد بود؟

در تعامل $Zn(s) + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu(s)$ قوه محرکه پیل به غلظت آیون های Zn^{2+} و Cu^{2+} رابطه دارد؛ بنابراین ولتاژ 1.1V فقط مربوط به حالتی است که غلظت هر یک از آیون ها مساوی به یک واحد باشد.



خلاصه فصل هفتم

- * الکتروشیمی مطالعه تبدیل انرژی کیمیای به انرژی برقی (پیل گلوانیک) و برعکس آن تبدیل انرژی برقی به انرژی کیمیای (الکترولیز) است.
- * عایق برق: عبارت از موادی اند که جریان برق از آن‌ها عبور کرده نمی‌تواند، مثال آن‌ها را می‌توان رابر، چوب خشک، تیل و غیره نام برد.
- * اجسامی که جریان برق از آن‌ها عبور می‌نماید، به نام اجسام هادی یاد می‌شوند.
- * هادی‌ها که جریان برق را به شکل محلول از خود اجازه عبور می‌دهند، به نام الکترولیت یاد می‌شوند که مثال آن‌ها را می‌توان محلول نمک‌ها، تیزاب‌ها و القلی‌ها ارائه کرد.
- * تعامل اکسیدیشن عبارت از نصب اکسیجن بوده که به صورت عموم تعاملات اکسیدیشن عبارت از تعاملات کیمیای است که یکی از اجزا و یا مالیکول‌های مواد تعامل کننده الکترون‌ها را از دست داده و چارج مثبت آن بالا می‌رود.
- * کلمه ریدکشن یا ارجاع عبارت از نصب هایدروجن در یک تعامل کیمیای بوده؛ اما به صورت عموم پایین آمدن چارج مثبت و بالا رفتن چارج منفی را به نام عملیه ارجاع یا (Reduction) یاد می‌نمایند.
- * پیل برقی کیمیای یا (Electro Chemistry cell) وسیله‌ای است که در آن انرژی کیمیای به انرژی برقی و انرژی برقی به انرژی کیمیای مبدل می‌گردد.
- * مقدار کار برای انتقال چارج برقی (q) از یک نقطه (از یک الکتروود) به نقطه دیگر (الکتروود دیگر) مستقیماً متناسب به تفاوت پوتانشیل بین آن دو نقطه است.
- * بیشتر به حیث واحد مقدار برق فارادی (Faraday) را به کار می‌برد. عدد فارادی مقدار برقی است که معادل به چارج یک مول الکترون است و مساوی به $96500C$ است.
- * آن الکتروود را استاندارد می‌نامند که تمامی اجزای نیمه پیل آن استاندارد و معیاری باشد.
- * ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (استخیمتری) مواد اولیه و محصول تعاملی در پیل است؛ زیرا ولتاژ پیل فقط به ماهیت و حالت مواد اولیه و محصول تعامل وابسته است.
- * قوه محرکه یک پیل عبارت از مجموعه الجبری پوتانشیل کتود و انود است.
- * الکتروود استاندارد هایدروجن عبارت است از محلول یک مولر از آیون هایدروجن همراه با گاز هایدروجن در فشار یک اتموسفیر در اطراف فلز پلاتین به حرارت $25^{\circ}C$ درجه سانتی گراد است.
- * ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (استخیمتری) مواد اولیه و محصول تعاملی در پیل است؛ زیرا ولتاژ پیل فقط به ماهیت و حالت مواد اولیه و محصول تعامل وابسته است.

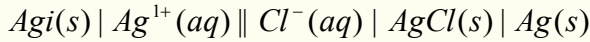
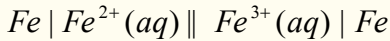
سؤال‌های فصل هفتم

سؤال‌ات چهار جوابه

- 1- موادی که جریان برق از آنها عبور کرده نمی‌تواند، به نام ----- یاد می‌شوند.
(الف) هادی (ب) نیمه هادی (ج) نیمه عایق (د) هیچکدام
- 2 - هادی نوع اول : نوع هادی‌های اندک که:
(الف) دارای الکترون‌ها آزاد اند، (ب) جریان برق را یکسان و ملایم عبور می‌دهند (ج) الف و ب (د) هیچکدام
- 3 - هر قدر که محلول رقیق باشد، به همان اندازه هدایت برقی آن ----- است:
(الف) زیاد (ب) کم (ج) متوسط (د) به غلظت ارتباط ندارد
- 4 - پیل برقی کیمیاوی وسیله ای است که در آن ----- مبدل می‌گردد.
(الف) انرژی کیمیاوی به برقی (ب) انرژی برقی به کیمیاوی (ج) الف و ب هر دو، (د) هیچکدام
- 5 - مقدار کار برای انتقال چارج برقی (q) از یک نقطه (از یک الکتروود) به نقطه دیگر (الکتروود دیگر) توسط کدام فورمول محاسبه می‌شود؟
(الف) $W = q \cdot V$ (ب) تفاوت پتانسیل X در چارج = کار برقی (ج) الف و ب (د) هیچکدام
- 6 - در انود کدام یکی از تعامل زیر صورت می‌گیرد؟
(الف) اکسیدیش (ب) ارجاع (ج) 4 ریدوکشن (د) ب و ج هر دو
- 7 - یکی از مهمترین وسایل غرض ذخیره سازی انرژی عبارت --- است.
(الف) بتری کدیمیم - نکل (ب) بتری سربی (ج) نکلی (د) هیچکدام
- 8 - ولتاژ الکتروود ستندرد هایدروجن --- قبول شده است.
(الف) 1 (ب) 2 (ج) 4 (د) صفر
- 9 - پیل که در آن مواد اولیه به طور مداوم داخل پیل شده و باعث تولد انرژی برقی می‌گردد، به نام ----- یاد می‌شود.
(الف) پیل سوختی (ب) پیل سربی (ج) پیل خشک (د) پیل غلظتی
- 10 - قوه محرکه یک پیل عبارت از مجموعه الجبری پوتانشیل ----- است.
(الف) انود (ب) کتود (ج) قوه محرکه (د) الف و ب هر دو درست است.
- 11 - ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (استخيو متری) --- در پیل است:
(الف) مواد اولیه تعامل (ب) حصول تعاملی (ج) الف و ب هر دو (د) هیچکدام

سوالات تشریحی

1 - در پیل های زیر انود و کتود و معادلات نیمه تعاملات اکسیدیشن و ریدکشن را تحریر دارید:



2 - تبدیل $PdCl_4^{2-}$ به pd می تواند I^- را به I_2 اکسیدی نماید؛ اما Ag را به Ag^+ اکسیدی کرده نمی تواند. مقدار پوتانشیل ریدکشن $PdCl_4^{2-}$ را محاسبه نمایید.

3 - برای چهار فلز A, B, C, D خواص زیر مشخص گردیده است:

الف- A و C با اسید کلوریک یک مولره تعامل کرده H_2 را آزاد می سازد.

ب- زمانی که C با محلول های آیونی فلزات اضافه گردد، B, A, D تشکیل می گردد.

ج- D آیون B^{n+} را ارجاع ساخته و فلز B و D^{n+} را تولید می نماید. با در نظر داشت آگاهی های بالا چهار فلز را به ترتیب افزایش قدرت ارجاعی ترتیب نمایید.

4 - مواد اکسیدی کننده زیر موجود است $(aq) MnO_4^-, (g) O_2, (g) Cl_2, (g) F_2, H_2O_2$.

الف - کدام یکی از اکسیدی کننده بالا قدرت اکسیدیشن وابسته به pH دارد و کدام یکی آیون ها قدرت غیر وابسته اکسیدیشن را به pH دارد؟

ب - اکسید کننده های بالا در کدام محیط (تیزابی و یا قلوی) قابلیت اکسیدی کننده زیاد تر دارد؟ هر یک را توضیح دهید.

5 - با در نظر داشت جدول پوتانشیل استاندارد مواد ارجاعی برای نیمه تعاملات، توضیح نمایید که:

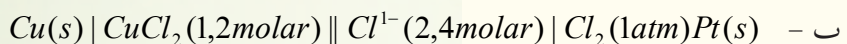
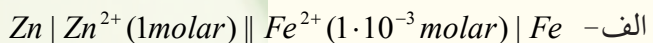
الف - موادی که Fe^{3+} را به Fe ارجاع می نماید؛ ولی Fe^{3+} را به Fe ارجاع کرده نتواند، کدام است؟

ب - موادی که Fe^{3+} را به Fe^{2+} ارجاع ساخته؛ اما Fe^{3+} را به Fe ارجاع ساخته نتواند، کدام است؟

ج - آیا $Zn(s)$ می تواند Al^{3+} را تعویض نماید.

د - آیا $O_2(g)$ می تواند $Mn^{2+}(aq)$ را به MnO_2 در محلول اسیدی مبدل سازد؟

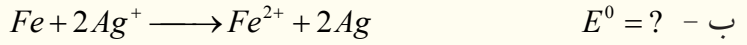
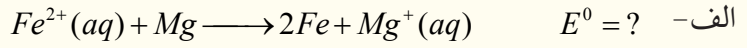
6 - ولتاژ پیل های زیر را محاسبه نماید.



7 - به کمک پوتانشیل ستندرد جدول 7 - 1 کتاب درسی ولتاژ پیل ذیل را محاسبه کنید:



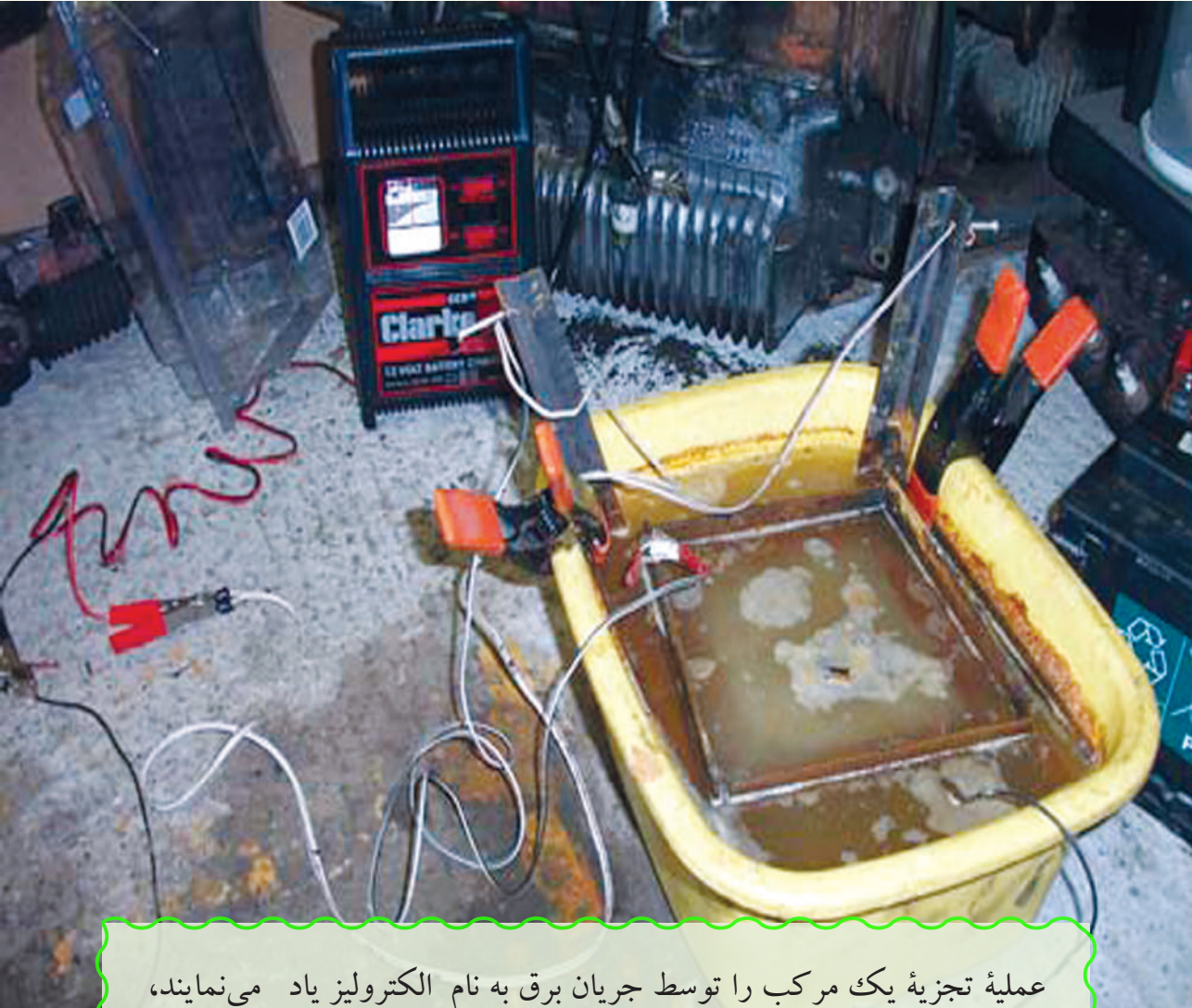
8 - E^0 پیلای را دریافت کنید که تعامل زیر در آن صورت گرفته باشد:



9 - با استفاده از جدول 7 - 1 پیشینی کنید که محلول یک مولر HNO_3 می تواند فلز طلا را در خود حل و Cu^{3+} را تولید کند؟



تجزیه برقی (Electrolysis)

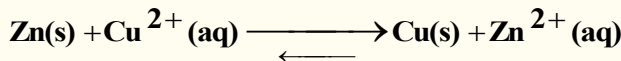


عملیة تجزیة یک مرکب را توسط جریان برق به نام الکترولیز یاد می‌نمایند، در این عملیه انرژی کیمیای به انرژی برقی تبدیل می‌گردد. در این جا پرسش پیدا می‌شود که کدام وسایط می‌توانند عملیة بالا را انجام دهد؟ پیل‌های الکترولیتیکی چیست؟ تعاملات الکترولیز کدام نوع تعاملات است؟ در کدام عرصه‌ها می‌توان از تعاملات الکترولیز استفاده کرد؟ قانون مقداری الکترولیز کدام مطالب را می‌آموزاند؟ با مطالعه این فصل می‌توان به پرسش‌های بالا و امثال آن‌ها پاسخ ارائه کرد.

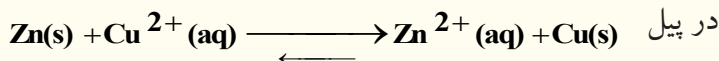
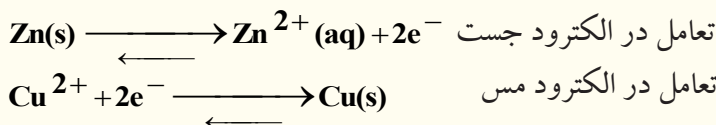
۸-۱: پیل‌های الکترولیتیکی

پیلی که انرژی برقی را به انرژی کیمیاوی مبدل می‌سازد، به نام پیل ظرف الکترولیز یاد می‌گردد و عملیه تجزیه یک مرکب را توسط جریان برق به نام الکترولیز یاد می‌نمایند، در این عملیه انرژی کیمیاوی به انرژی برقی تبدیل می‌گردد.

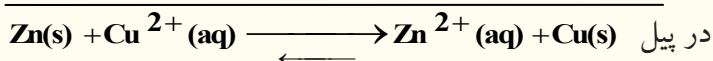
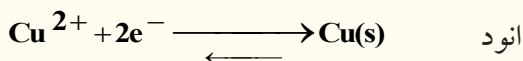
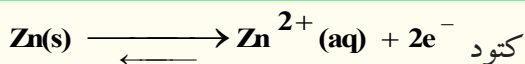
هرگاه از یک مرکب آیونی به حالت مذابه و یا از یک محلول الکترولیت، جریان برق عبور داده شود، یک تغییر کیمیاوی رونما می‌گردد که به نام الکترولیز یاد می‌شود. یک نوع دستگاه الکترولیز نیز موجود است که عبارت از پیل‌های حجره الکترولیز (Electrolytic cell) است، در این نوع پیل‌ها با تأمین انرژی برقی از منابع خارجی تعامل کیمیاوی صورت می‌گیرد؛ به طورمثال: پیل دانیل را در نظر می‌گیریم در حالت استاندارد ولتاژ آن $1.10V$ است و الکترون‌ها از الکتروود Zn انود از طریق مدار خارجی (ترکیب خارجی) به الکتروود کتود جریان داشته، در نتیجه تعامل خود به خودی صورت می‌گیرد:



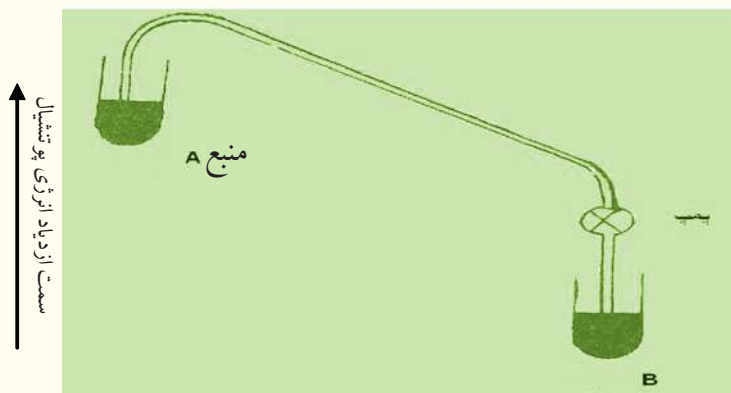
در صورت که جریان برق را به ولتاژ $1.09V$ از طریق مولد خارجی به جهت مخالف در دوره پیل دانیل وارد نماییم، در این صورت چون ولتاژ پیل $1.10V$ است و نسبت به جریان مخالف زیاد تر می‌باشد، تعامل خود به خودی انجام شده و الکترون‌ها از الکتروود جست به الکتروود مس جریان پیدا می‌کند، در صورتی که ولتاژ مولد خارجی $1.10V$ باشد، در این صورت تعادل الکتروودها برقرار گردیده و به صورت عموم تعاملات در هر دو سمت یکسان صورت می‌گیرد و این میخانیکیت عمل پوتنسیو متری برای اندازه گیری ولتاژ است:



در صورتی که ولتاژ مولد خارجی را در سمت مخالف بزرگتر از $1.1V$ (به طورمثال: $1.2V$) بلند ببریم، الکترون‌ها از سمت الکتروود Zn جریان پیدا نموده، این الکتروود به شکل کتود خود را تبارز داده و همزمان الکترون‌ها از الکتروود مسی خارج شده و الکتروود مذکور شکل انود را اختیار می‌کند، چنین نوع پیل را به نام پیل حجره الکترولیز یاد می‌نمایند و تعاملات انجام شده در پیل حجره الکترولیز قرار زیر است:



در عمل می‌توان قرار توضیح‌های بالا هر پیل گالوانی را به پیل حجره الکترولیز تبدیل کرد.



شکل (8-1) تشبه عمل پیل گالوانیک و حجره الکترولیز با دو منبع آبی با داشتن اختلاف ارتفاع.

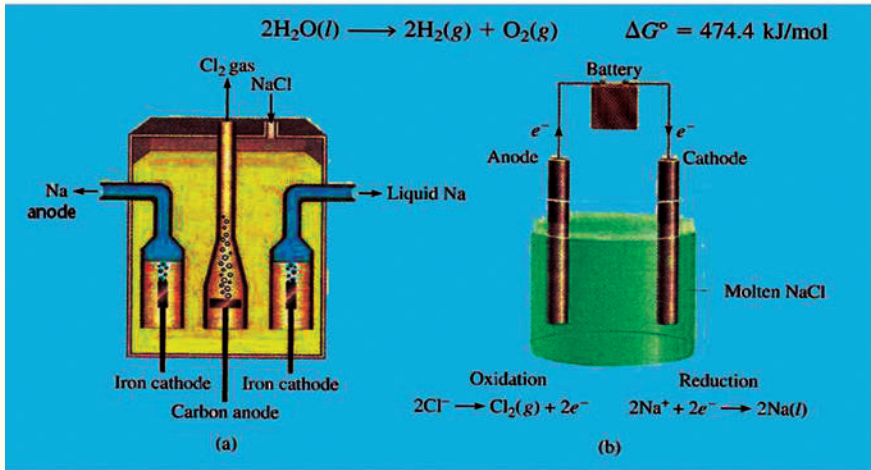
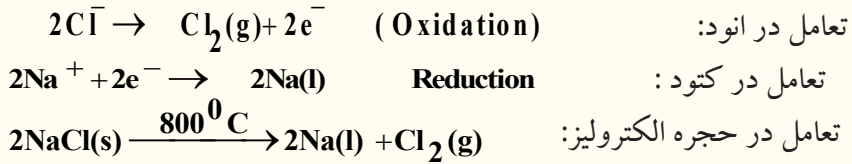
برای توضیح تعاملات در پیل گالوانیک و حجره الکترولیز می‌توان مواد اولیه و محصول آن‌ها را به صورت دو منبع آب نیمه پر در ظرف قرار شکل (8-1) در نظر گرفت، طوری که از این ظروف یکی در سطح بلند نظر به دیگر قرار داشته باشد، در این صورت سیفون آب

ایجاد شده و آب به طور خود به خودی از منبع بلند A به منبع B جریان پیدا می‌کند، در صورتی که خواسته باشیم تا آب از منبع B به منبع A جریان پیدا نماید، لازم است تا از یک پمپ استفاده نمائیم و اگر عمل پمپ قطع گردد، آب دوباره از منبع A به منبع B جریان پیدا می‌نماید. به اساس عملیه الکترولیز در صنعت عناصر و مواد کیمیاوی را به دست می‌آورند.

۸-۲: الکترولیز مذابۀ نمک طعام

به حرارت 801°C شبکه بلوری نمک طعام شروع به ذوب شدن نموده و تا ختم عملیه ذوب حرارت ثابت باقی می‌ماند. سودیم کلوراید ذوب شده به خوبی جریان برق را اجازه عبور می‌دهد؛ اگر دریک ظرف فلزی الکتروود کاربنی به حیث انود قرارداده شود و ظرف فلزی به حیث کتود به کاربرده شود و دربین آن نمک ذوب شده قرار گیرد، در این صورت اگر انود و کتود به منبع جریان برق وصل گردد، آیون سودیم (Na^{+}) به کتود و آیون کلوراید (Cl^{-}) به انود می‌رود. آیون‌های سودیم در کتود فلزی جدار ظرف الکترون را حاصل و به اتم‌های سودیم مبدل و به شکل جرقه بی به شعله زرد رنگ آشکار می‌گردد، این شعله در نتیجه تعامل سودیم با آکسیجن به میان می‌آید؛ به طور مثال: از الکترولیز مذابۀ نمک طعام (در حدود حرارت 801°C) گاز کلورین و فلز

سودیم را قرار معادله زیر را می‌توانیم به دست بیاوریم:

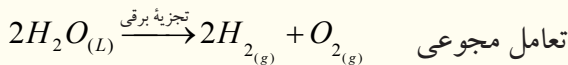
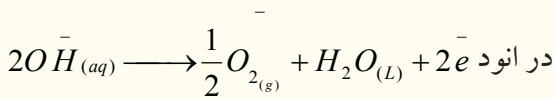
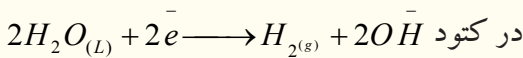


شکل زیر

شکل (8-2) حجره الکترولیز نمک طعام مذابه

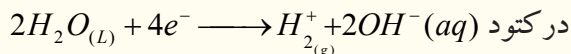
۸-۳: تعاملات الکترولیز در محیط‌های آبی

تجزیه برقی آب مقطر به انرژی بیشتر ضرورت دارد، لذا جهت سرعت عمل الکترولیز آب در آن یک مقدار کم (تیزاب، القلی و یا نمک) علاوه می‌نماییم. تا عملیه الکترولیز به خوبی انجام شود. مثلاً

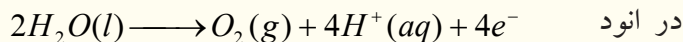


عملیه الکترولیز را می‌توان در محیط تیزابی و القلی انجام داد.

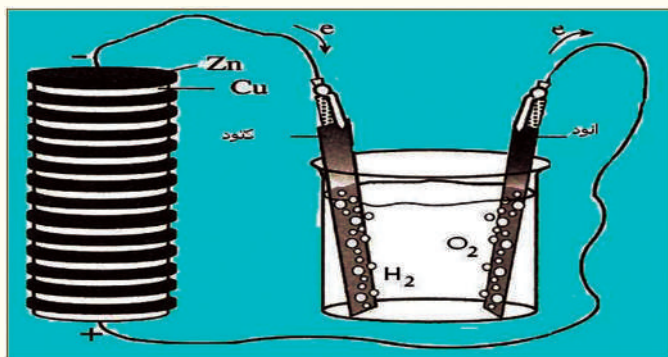
طوری که در شکل زیر مشاهده می‌گردد، آب در کتود ارجاع و در انود اکسیدی می‌گردد:



در انود آب اکسیدی می‌گردد:

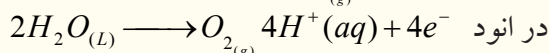
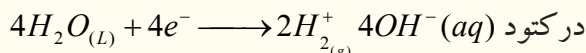


اگر از معرف‌ها اسید - قلوی در اطراف انود و کتود استفاده گردد، تغییرات رنگ نشان می‌دهد که محلول اطراف انود اسیدی بوده و محلول اطراف کتود قلوی است.

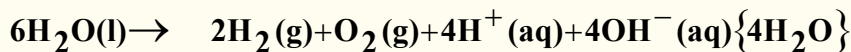


شکل (8-3) الکترولیز آب

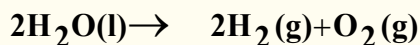
در یک زمان معین الکترون‌های مصرف شده مساوی به الکترون‌های تولید شده می‌گردد، در این صورت تعامل ارجاعی انجام شده و در کتود تعامل ارجاعی دو مرتبه بیشتر از تعامل در انود می‌باشد:



معادلهٔ مجموعی دو نیمه تعامل الکترولیز آب قرار زیر است:



طوری که دیده می‌شود، تعداد پروتون‌های هایدروجن و انیون‌های هایدروکساید باهم مساوی بوده که باهم ترکیب شده و آب را تشکیل می‌دهند. معادلهٔ عمومی هایدرولیز آب قرار زیر است.



ممکن سؤال ایجاد گردد که نقش پوتاشیم نایتریت درین تعامل چیست؟ زیرا در آیون‌های K^+ و NO_3^- کدام تغییری رونما نه گردیده است. قابل یاد آوری است، این که تعامل هایدروجن و آکسیجن در تشکیل آب یک پدیدهٔ خود به خودی بوده و اکزوترمیک می‌باشد؛ از این سبب در حجرهٔ سوختی برای تولید برق از آن استفاده می‌نمایند، لیکن تعامل رجعی آن خود به خودی نبوده و به اساس الکترولیز امکان پذیر است:

در کتود $4H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 2H_2(g) + 4OH^-(aq) \epsilon^0 = -0.89V$

در انود $2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \epsilon^0 = -2.06V$

توجه نمایید

پوتانشیال‌های یادشده بالا به این فرضیه حاصل گردیده اند که انود در محلول یک مولر تیزابی و کتود در محلول یک مولر القلی قرار دارد (در آب خالص غلظت $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ است). پوتانشیال محصول‌های حجره مساوی به $2.67V$ - است.

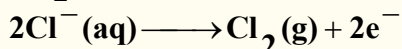
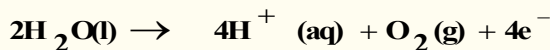
در عمل، اگر الکترودهای پلاتینی این حجره به بتری $6V$ وصل گردد، باز هم هیچ تعاملی صورت نمی‌گیرد؛ زیرا آب خالص دارای آیون‌های بسیار کم می‌باشد و نمی‌تواند جریان برق را از خود عبور دهد تا به ارجاع و اکسیدیشن آب کافی باشد؛ از این جا نتیجه گیری می‌شود که نمک پوتاشیم نایتریت در این الکترولیز نیز وظیفه مشخصی را به عهده گرفته است.

نمک پوتاشیم نایتریت (و یا کدام الکترولیت دیگر) وظیفه خنثی نگاه داشتن محلول اطراف الکترودها را از لحاظ چارج به عهده می‌گیرد. اگر فرض نمایم که KNO_3 موجود نباشد و الکترولیز انجام گردد، در این صورت اطراف انود پر از H^+ و اطراف کتود پر از OH^- می‌باشد. دیگر آیونها به اطراف انود و کتود موجود نمی‌باشد، پس الکترولیز آب صورت گرفته نمی‌تواند.

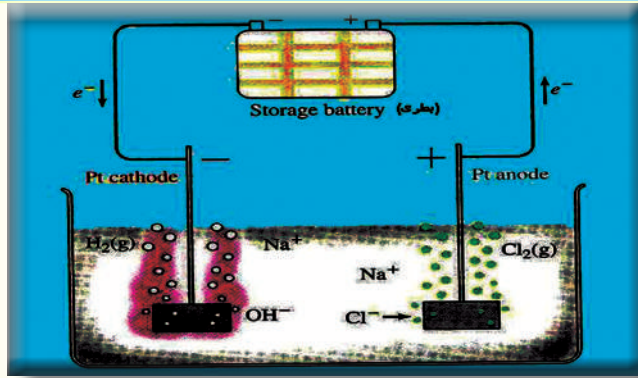
زمانی که KNO_3 در آب حل گردد، آیون‌های K^+ به طرف کتود حرکت کرده و با آیون‌های OH^- حاصل از الکترولیز آب مخلوط می‌شوند. آیون‌های NO_3^- هم به طرف انود حرکت نموده و به آیون‌های H^+ حاصل از الکترولیز آب مخلوط می‌شوند. به این اساس در هر لحظه و در هر قسمت محلول تعداد مساوی چارج‌های مثبت و منفی موجود می‌باشند. پیش بینی نتایج تعاملات الکترولیز در محلول‌های آبی مشکل است؛ زیرا تعاملاتی که در سطح الکترودها انجام می‌گردد، پیچیده بوده و به ویژه در موقع تشکیل آکسیجن و هایدروجن پیچیده گی زیاد تر را دارا است که در مبحث الکترولیز محلول نمک طعام آن را مطالعه می‌نماییم.

۸ - ۴ : الکترولیز نمک طعام

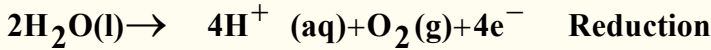
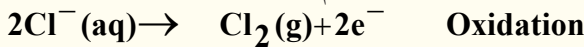
در الکترولیز نمک طعام، در انود امکان دو تعامل اکسیدیشن زیر موجود است:



تعامل اکسیدیشن آب از نظر ترمودینامیک نسبت به Cl^- به ساده گی انجام می‌گردد و باید آکسیجن تولید گردد؛ لیکن بر خلاف کلورین آزاد می‌گردد؛ زیرا تعاملات الکترودی بالا العاده پیچیده است:



شکل (8-4) پیل الکترولیز نمک طعام.



فعالیت



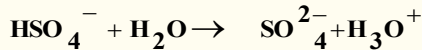
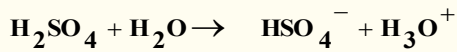
با استفاده از نتایج الکترولیز نمک پوتاشیم نایتريت و نمک طعام، محصول تعامل الکترولیز $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ را پیش بینی کنید و تعامل حجره را بنویسید.

۸-۵: الکترولیز محلول سلفوریک اسید

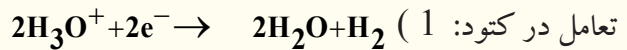
دستگاه الکترولیز را قرار شکل زیر تنظیم نمایید، به کمک سلفوریک اسید، pH محلول را مساوی به یک بسازید، در این محلول دو الکتروود پلاتینی را داخل و به منبع برق و یابتری 6V ولت وصل نمایید، در این صورت حباب‌های گاز از اطراف کتود وانود خارج خواهد شد، زمانی که به اندازه کافی گاز جمع آوری گردید، در این صورت دیده خواهد شد که حجم گاز متصاعد شده در کتود دوچند گاز جمع آوری شده در انود است.

شکل (8-5) دستگاه الکترولیز محلول آبی سلفوریک اسید.

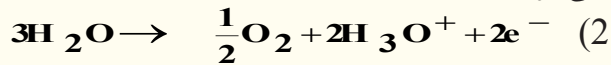
اگر گوگرد نیم سوخته را در لوله کتود نزدیک نماییم، دوباره روشن خواهد شد؛ بنابراین گاز جمع شده در کتود هایدروجن و در انود آکسیجن می‌باشد.
تعاملات انجام شده در دستگا قرار زیر ارائه می‌گردد:
تفکیک سلفوریک اسید:



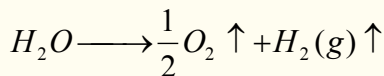
علت تجمع گازهای روجن مربوط به ارجاع آیون هایدرونیوم می‌باشد:



الکترون‌ها در تعامل بالا توسط مؤلد تهیه می‌گردد. در انود هر مالیکول آب دو الکترون را از دست داده، تجزیه می‌گردد:



در هر ثانیه تعداد الکترون‌های که در انود تولید می‌گردد، مساوی به تعداد الکترون‌های مصرف شده در انود است، (این الکترون‌ها به وسیله مدار به داخل پیل گردیده و در آن جا تعامل رجعی را انجام می‌دهد). حاصل جمع الجبری تعاملات (1) و (2) قرار زیر است:



تعامل بالا اندوترمیک بوده و انرژی ضروری تعامل را مؤلد برق تأمین می‌نماید.

در محلول علاوه از آب و آیون‌های هایدرونیوم، آیون‌های HSO_4^- ، SO_4^{2-} و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ نیز تولید می‌شود.
الف - ارجاع شده گانی که می‌توانند در محیط تیزابی ارجاع گردند:

$$\varepsilon \frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}} = 1.23\text{V} \quad \text{زوج آب / آکسیجن در محیط تیزابی:}$$

$$\varepsilon \frac{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}{\text{SO}_4^{2-}} = 2.01\text{V} \quad \text{زوج آیون سلفیت / بای سلفیت}$$

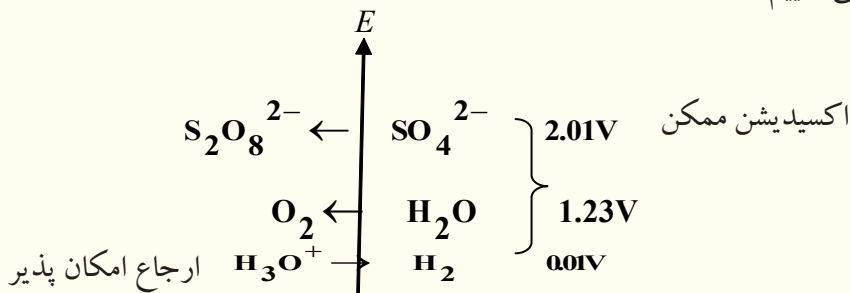
ب - اکسیدی شده گانی که می‌توانند در کتود ارجاع گردند:

$$\varepsilon \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{SO}_2} = 0.171\text{V} \quad \text{زوج سلفر دای اکساید / آیون سلفیت}$$

$$E^\circ \frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{H}_2} = 0.0\text{V} \quad \text{زوج هایدروجن / آیون هایدرونیوم}$$

در تعاملات کیمیاوی ممکن آیون سلفیت به سلفر دای اکساید مبدل گردد؛ اما این تعامل در محلول

آبی سلفوریک اسید در حجرة الكتروليز امکان پذير نمي باشد و در عمل امکان پذير نيست؛ بنابراین در كتود تنها ارجاع آيون هاي هايديرونيوم صورت مي گيرد. در مورد تعاملات انودي، پوتانشيال زوج ها را بر حسب قيمت صعودي آن ها در جدول نوشته و باهم مقايسه مي نماييم :



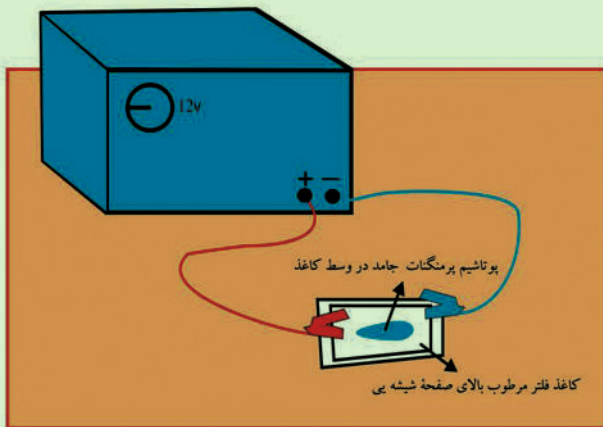
از سلسله بالا نتیجه می شود که آب با پوتانشيال $1.23V$ به آسانی نسبت به آيون هاي SO_4^{2-} اکسیدی می شوند و در عمل نیز مشاهده گردید که در انود متصاعد می گردد. بنابر این گفته می توانیم که: در انود موادی اکسیدی می گردد که پوتانشيال کمتر داشته باشند.



فعالیت اول

امتحان حرکت آيون ها

برای این که حرکت آيون ها را در عملیه الكتروليز مشاهده کرده بتوانيم، از آيون هاي رنگه استفاده کرده می توانيم.



الف) پوتاشيم پرمنگنات ($KMnO_4$)

مطابق به شکل زیر سامان و وسایل را تهیه نمایید:

توسط پنس چند بلور پوتاشيم پرمنگنات را در وسط كاغذ فلتر مرطوب قرار دهید، جريان برق را الى مدت 20 دقیقه از آن عبور دهید. (آيون هاي پوتاشيم بی رنگ و آيون هاي پرمنگنيت ارغوانی هستند)

كدام تغييراتی را در روی كاغذ مشاهده خواهید نمود؟ آيون هاي منگان به سمت کدام الكترولود خواهد رفت؟

چه فکر می‌کنید؟! آیون‌های منگانیت چارج منفی را دارا است و یا اینکه چارج مثبت را دارا می‌باشند؟ چرا؟

ب) مس کرومات (CuCr_2O_4)

دستگاه را قرار شکل زیر آماده نمایید، از دستگاه جریان برق را عبور دهید تا شما بتوانید رنگ‌های نزدیک به الکترودها را مشاهده نمایید. (آیون‌های مس رنگ آبی و آیون‌های کرومات رنگ زرد را دارا اند).

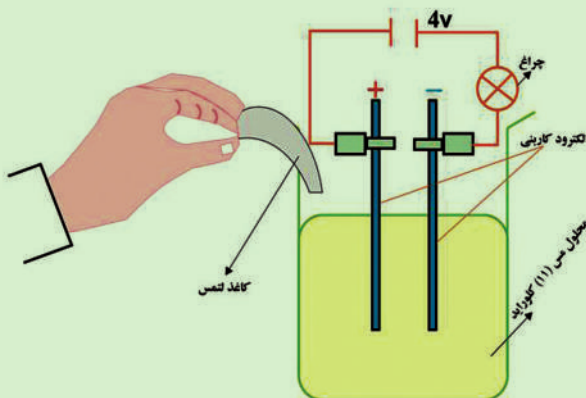
- 1 - کدام رنگ را در انود می‌بینید؟
- 2 - کدام رنگ را در کتود می‌بینید؟
- 3 - کدام آیون‌ها در کتود جذب می‌گردد؟



فعالیت دوم

سرکیت را مانند شکل زیر عیار سازید، به طور حتمی تجربه را خود شاگردان انجام دهند،

- 1 - به اطراف الکترودها کدام مواد جمع می‌گردد؟
- 2 - گاز آزاد شده را از طریق انود توسط لتمس مرطوب آزمایش نمایید. بعد از تشخیص جریان برق را قطع نمایید:



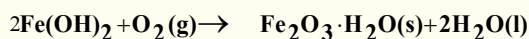
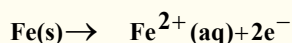
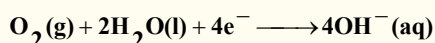
- چه اتفاقی در کاغذ لتمس می‌افتد؟

- کدام گاز آزاد خواهد شد؟
- الکتروده منفی را از ظرف الکترولیز خارج نمایید و به سطح آن نگاه کنید، علت تغییر رنگ سطح این الکتروده چیست؟

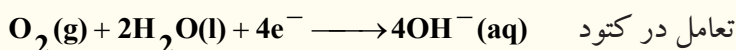
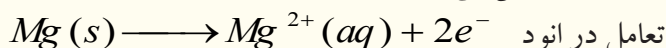
۸-۶: ملمع کاری و محافظت کتوهای فلزی زیر زمینی

یکی از موارد استعمال پیل ولتا عبارت از ملمع کاری و محافظت لوله‌های نفت و گاز و غیره مخازن فلزی است که بیشتر از آهن و فولاد ساخته می‌شوند.

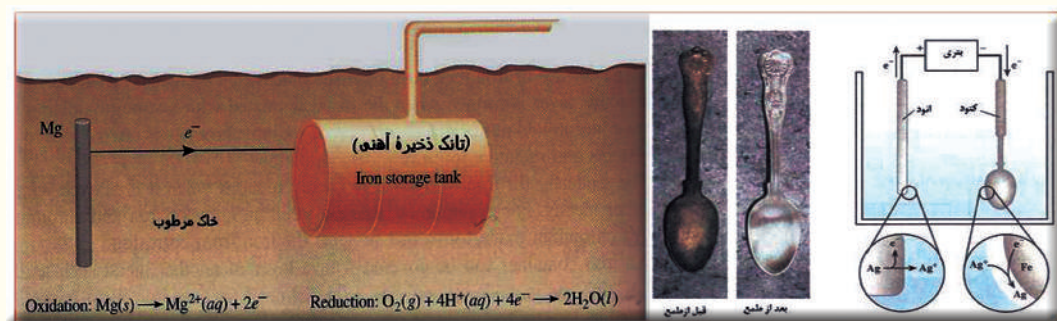
مالیکول‌های اکسیجن هوا به کمک رطوبت سبب اکسید یثن آهن قرار معادلات زیر شده و فرسایش را متحمل می‌شوند:



از معادلات بالا نتیجه گیری می‌شود که آهن اکسیدی شده و الکترون‌های آن باعث تعامل ارجاعی می‌گردد. برای جلوگیری از فرسایش نل‌های زیر زمینی و دیگر موارد از فلزی که قدرت ارجاع کننده گی آن از آهن زیاد تر است (به طور مثال: Mg) استفاده به عمل می‌آورند و یک پیل ولتا که در آن میله مگنیزیم انود و لوله آهن کتود است، تشکیل می‌گردد. در این پیل خاک مرطوب نقش الکترولیت یا پل نمکی را ایفا نموده و قرار تعامل زیر فلز مگنیزیم به عوض آهن اکسیدی شده و از فرسایش لوله فلزی آهن جلوگیری به عمل می‌آید:



در نتیجه گذشت زمان میله فلزی مگنیزیم به مصرف رسیده و باید عوض آن میله دیگر آن جایگزین گردد، این شیوه حفاظت فلزات را به نام حفاظت کتودی یاد می‌نمایند. شکل (8-6) را ملاحظه نمایید. طریقه دیگر حفاظت فلزات ملمع کاری فلزات توسط فلزات دیگر بوده که در این طریقه، فلزی که ملمع می‌گردد به حیث کتود به کار رفته، به حیث انود و ماده الکترولیت از فلز دیگر و نمک آن استفاده به عمل می‌آید.



شکل (8-7) حفاظت کتود تانک آهنی زیر زمینی

شکل (8-6) ملمع طرف‌های نان خوری

۸-۷: قانون مقداری الکترولیز یا قانون فارادی

در این مبحث می‌خواهیم تعاملات الکترولیتی را از نظر ستخو متری (مقداری) بررسی نماییم، یعنی می‌خواهیم بدانیم که به کدام مقدار تغییرات کیمیاوی در اثر عبور جریان برق در مدت معین رونما می‌گردد. فرض می‌نماییم که برای الکترولیز محلول $CuSO_4$ باید دو الکترون به Cu^{2+} داده شود تا مس عنصری حاصل گردد و در کتود رسوب نماید. در این جا مسأله مورد نظر ایجاد قانون واحد در مورد تعیین مقدار برق ضروری برای الکترولیز مقدار معین کتیون Cu^{2+} و دیگر الکترولیت‌ها می‌باشد. اگر شدت جریان برق در زمان t باشد، مقدار برق مصرف شده در زمان t مساوی است به:

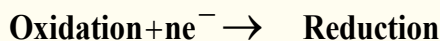
$$Q = i \cdot \delta t$$

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i \delta t$$

$$Q = i(t_2 - t_1)$$

Q عبارت از کولمب ($Colomb = Am.sec$) است

تعامل در یک الکتروود قرار زیر نشان داده می‌شود:



تعامل بالا نشان می‌دهد که برای تبدیل یک مول (یک آیون) ماده اکسیدانت به یک مول (آیون) ارجاع شونده به ne^- الکترون ضرورت است، اگر یک دستگاه مولد برق n الکترون را در کتود به یک آیون و یا یک مول اکسیدانت بدهد، یک آیون و یا یک مول ماده ارجاع شده تشکیل می‌شود؛ بنابراین تعداد الکترون‌های لازم برای تبدیل یک مول ماده اکسیدانت مساوی به nN خواهد بود. (تعداد الکترون‌ها $6.02 \cdot 10^{23} \cdot n$ است)

در این صورت چون $e = 1.602 \cdot 10^{-19} c$ است؛ پس مقدار برق قرار زیر به دست می‌آید:

$$Q = n \cdot NA \cdot e = n \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} c = n \cdot 96500$$

برای تشکیل یک مول (mol) ماده ارجاع شده nF برق ضرورت است؛ پس برای ایجاد p گرام ماده چقدر برق لازم است؟

$$1mol - nF \quad Q = \frac{nF \cdot P}{mol}$$

$$P - Q$$

۸-۸: تخلیص، استخراج و تولید فلزات

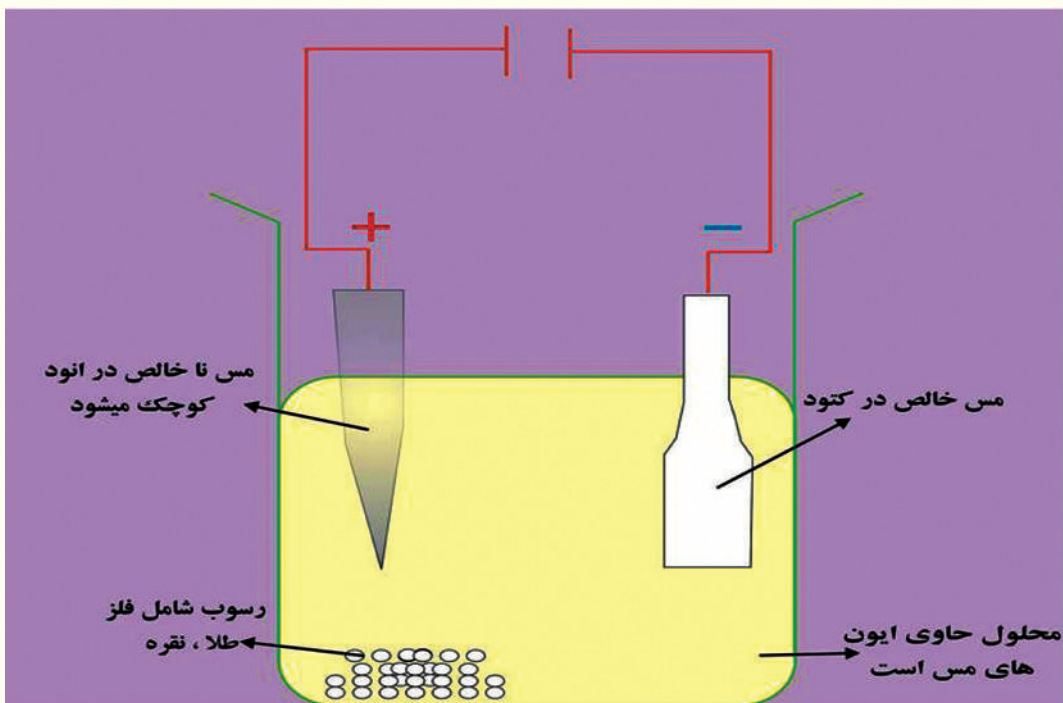
استخراج فلزات از سنگ‌های معدنی آن‌ها یک تعامل ارجاعی است، فلزات در طبیعت، میل دارند تا آخرین مرحله نمبر اکسیدیشن خود اکسیدی شوند، برای ارجاع فلزات می‌توان از روش الکترولیز

استفاده به عمل آورد. مقصد از تخلیص الکترو کیمیای (خالص سازی) عبارت از خارج ساختن عناصری است که به عنوان ناخالصی در فلزات موجود است. مواد ناخالص که فلز نیز در آن موجود است، در انود قرار داده می شود، با اجرای عملیة الکترو لیز، مواد ناخالص به شکل ذره های کوچک یا آیون ها در محلول الکترو لیت وارد شده و فلزی که خالصیت آن مطلوب است، بالای کتود که هم نوع آن می باشد، رسوب می نماید.

در عصر حاضر بیشتر فلزات مس، قلعی، سرب، نکل، آلومینیم و غیره به این طریقه تخلیص می گردند؛ به طور مثال: برای به دست آوردن مس از ناخالصی های معدنی این توتو های ناخالص را در انود قرار داده و کتود از مس خالص ساخته می شود و به حیث الکترو لیت محلول تیزابی کاپر سلفیت به کار برده می شود:

با عبور جریان برق با ولتاژ مناسب از محلول، انود مسی به آیون های Cu^{2+} اکسیدی می گردد و از طرف دیگر آیون های Cu^{2+} در کتود به مس فلزی ارجاع می گردد:

به این اساس ناخالصی ها به تدریج از انود مسی کم شده و بعضی از فلزات مانند نقره، طلا، پلاتین از انود تجرید شده، رسوب می نمایند. این تعامل در انود و کتود ادامه پیدا می نماید. درجه خالصی مس در کتود زیاد می باشد.



شکل (8-8): شیمیای از حجرة الکترو لیز تخلیص فلز مس



خلاصه فصل هشتم

* عملیه تجزیه یک مرکب را توسط جریان برق به نام الکترولیز یاد می‌نمایند، در این عملیه انرژی کیمیاوی به انرژی برقی تبدیل می‌گردد.

* پیلی که انرژی برقی را به انرژی کیمیاوی مبدل می‌سازد، به نام پیل ظرف الکترولیز یاد می‌گردد.
* پیلهای حجره الکترولیز (Electrolytic cell) نوع پیلهای است که با تأمین انرژی برقی از منابع خارجی تعامل کیمیاوی در آن صورت می‌گیرد.

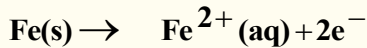
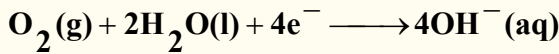
* اگر I شدت جریان برق در زمان t باشد، مقدار برق مصرف شده در زمان t مساوی است به:

$$Q = i \cdot \Delta t$$

* برای تشکیل یک مول (mol) از ماده ارجاع شده nF برق ضرورت است، پس برای ایجاد p گرام ماده چقدر برق لازم است؟

$$Q = \frac{nF \cdot P}{mol}$$

* مالیکولهای اکسیجن هوا به کمک رطوبت سبب اکسیدیشن آهن قرار معادلات زیر شده و فرسایش را متحمل می‌شوند:



* یکی از موارد استعمال پیل ولتا عبارت از ملمع کاری و محافظت لوله‌های نفت و گاز و غیره.... مخازن فلزی است که بیشتر از آهن و فولاد ساخته می‌شوند.

* استخراج فلزات از سنگ‌های معدنی آنها یک تعامل ارجاعی است، فلزات در طبیعت که آکسیجن موجود است، میل دارند تا آخرین مرحله نمبر اکسیدیشن خود اکسیدی شوند، برای ارجاع فلزات می‌توان از روش الکترولیز استفاده به عمل آورد.

سوالات فصل هشتم

سوالات چهار جوابه

- 1 - پیللی که انرژی برقی را به انرژی کیمیاوی مبدل می‌سازد، به نام --- یاد می‌گردد.
الف) پیل ظرف الکترولیز (ب) پیل گالوانی (ج) پیل کدمیم (د) هیچکدام
- 2 - عملیه تجزیه یک مرکب را توسط جریان برق به نام --- یاد می‌نمایند.
الف) هایدرولیز (ب) الکترولیز (ج) ظرفیت برقی (د) الف و ب هر دو درست است.
- 3 - در عملیه الکترولیز انرژی کیمیاوی به انرژی --- تبدیل می‌گردد.
الف) برقی (ب) نوری (ج) حرارتی (د) صوتی
- 4 - در تعامل $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$ ، کلورین --- گردیده است.
الف) ارجاع (ب) ریدکشن (ج) (Oxidation) (د) الف و ب هر دو
- 5 - در انود موادی اکسیدی می‌گردد که پوتانشیال --- داشته باشند.
الف) زیادتر (ب) کمتر (ج) مساوی (د) هم کم و هم زیاد
- 6 - در هرثانه تعداد الکترون‌های که در انود تولید می‌گردد، مساوی به تعداد الکترون‌های --- در انود است

- الف) مصرف شده (ب) کم شده (ج) پروتون مصرف شده (د) هیچکدام
- 7 - استخراج فلزات از سنگ‌های معدنی آن‌ها یک تعامل --- است
الف) ارجاعی (ب) اکسیدشنی (ج) الف و ب هر دو (د) خنثی
- 8 - یکی از موارد استعمال پیل ولتا عبارت از --- و غیره مخازن فلزی است.
الف) ملمع کاری، (ب) محافظت لوله‌های نفت و گاز (ج) الف و ب هر دو، (د) هیچکدام
- 9 - اگر I شدت جریان برق در زمان t باشد، مقدار برق مصرف شده در زمان t مساوی است به:
الف) $Q = i \cdot \Delta t$ (ب) $Q = i / \Delta t$ (ج) $\frac{Q}{i} = \Delta t$ (د) الف وج درست است.

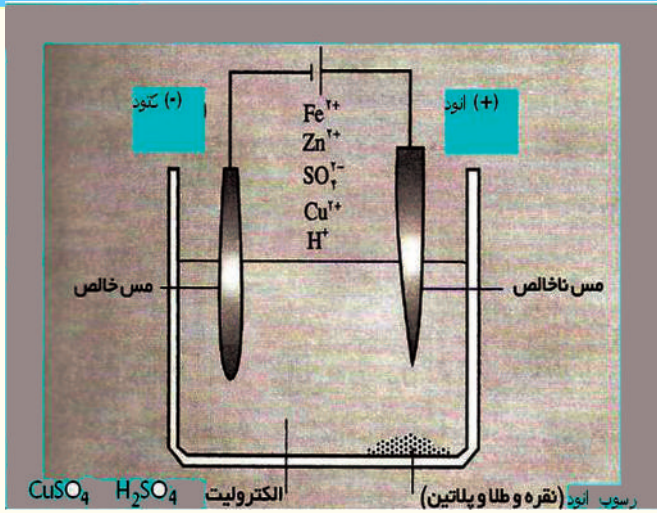
سوالات تشریحی

- 1 - در یک حجره الکترولیتیکی :
الف) کدام نوع آیون‌ها به انود و کتود می‌روند؟
ب) کدام نوع نیمه تعاملات در انود و کتود انجام می‌پذیرد؟
ج) خروج و داخل شدن الکترون‌ها در انود و کتود به کدام منوال است؟
- 2 - الکترولیز مذابۀ نمک MgCl_2 و محلول آبی MgCl_2 را در نظر گرفته، توضیح نماید که :
الف) تعاملات نیمه در انود و کتود به کدام گونه است؟
ب) هریک از سیستم‌ها چه نوع محصولات را تولید می‌نمایند؟
- 3 - از الکترولیز محلول‌های آبی KBr و $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ کدام محصولات در انود و کتود حاصل

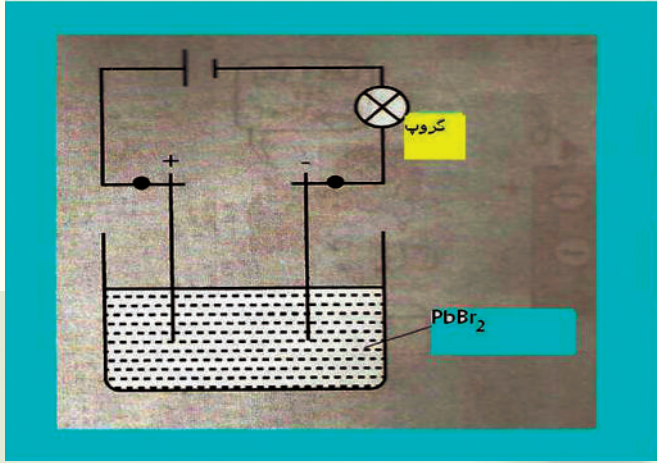
می‌گردد؟

4- به شکل زیر توجه نموده، پاسخ ارائه نمایید که کدام تعاملات در حجرة صورت می‌گیرد؟

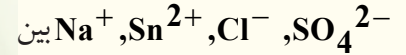
5- به شکل زیر توجه نموده، پاسخ ارائه بدارید که چرا وقتی الکتروود را داخل نمک سرب بروماید جامد فرو می‌برید، برق جریان نمی‌نماید و گروپ روشن نمی‌گردد؟



6. چرا فلز سدیم را نمی‌توان از الکتروولیز محلول آبی سدیم کلوراید به دست آورد؟ کدام تعامل در کتود و کدام تعامل در انود صورت می‌گیرد؟ چگونه می‌توان سدیم را به طریقۀ الکتروولیز به دست آورد؟



7. محلولی دارای آیون‌های



انود و کتود پلاتینی الکتروولیز می‌گردد، با عبور جریان برق کدام تعاملات صورت می‌گیرد؟

8. محلول آبی یک مولردارای آیون I^- ، در موقع الکتروولیز کدام محصول تشکیل می‌گردد؟

9. به کدام مقدار از مواد زیر در نتیجۀ عبور جریان برق 15A در مدت یک ساعت از محلول‌های

مربوط بالای الکتروودها رسوب می‌نماید؟

الف) Co^{2+} از محلول آبی

ب) I_2 از محلول آبی KI

ج) Cr^{2+} از محلول آبی CrO_4^{2-}

10. با ملمع صفحه بی به سطح 50cm^2 به ضخامت 0.1mm به شدت 50 ملی امپیر برق

ضرورت است تا به مدت 75.3 ساعت از محلول CuSO_4 عبور نماید، کثافت مس چقدر خواهد

بود؟

فلزات

به صورت عموم عناصر به فلزات، غیر فلزات و شبیه فلزات تقسیم شده اند. آن عده عناصری که هدایت خوب برق و حرارت را دارند، به نام فلزات یاد گردیدند، در فصل دوم کیمیای صنف هشتم در مورد فلزات توضیح‌های فشرده ارائه شده بود که ممکن از آن بعضی مطالب را در مورد فلزات آموخته باشید، در مضمون کیمیای صنف یازدهم فلزات گروپ اول، دوم و سوم اصلی، خواص، مورد استعمال و استحصال آن‌ها آشنایی حاصل می‌نمایید. در این فصل در مورد فلزات انتقالی نیز معلومات ارائه شده و چگونه گی تغییرات خواص این فلزات را نیز خواهید آموخت. این که فلزات در لابراتوارها و صنعت چگونه تهیه می‌گردد؟ نقش آن‌ها در تخنیک، صنعت و زنده گی بشر به کدام شیوه است؟ سنگ‌های معدنی دارنده کدام فلزات و معادن آن در کجا است؟ پاسخ همچو پرسش‌ها و امثال آن را با مطالعه این فصل ارائه شده، خواهید آموخت.

۹-۱: طریقه به دست آوردن فلزات

فلزات جلائی فلزی داشته، بیشتر آن‌ها جامد و کرسطلی اند، قابلیت تورق و سیم ساختن را دارا اند، چنان که از طلا ورقه‌های نازک ساخته می‌شود که اشعه نور از آن عبور می‌کند و از یک کیلو گرام پلاتین به اندازه طول خط استوا سیم ساخته می‌شود.

بخش مهم خون (هموگلوبین) دارای آهن بوده و در ترکیب بیشتر از 150 مرکب حیاتی بدن انسان، جست سهم گرفته است.

بیشتر فلزات به شکل ترکیبی در طبیعت یافت می‌شوند، طریقه خالص ساختن و به دست آوردن آن را متالورژی گویند. متالورژی سه مرحله را دربر می‌گیرد: (1) تهیه کردن یا استخراج سنگ معدنی فلز، (2) استحصال فلز، (3) تصفیه فلز.

۱- تهیه کردن سنگ معدنی (Ore)

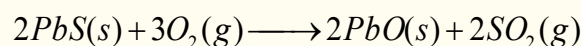
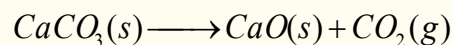
کار ابتدایی در مورد تهیه نمودن سنگ معدنی جدا کردن آن از مواد اجنبی (بیشتر از خاک و منرال‌های سلیکاتی) می‌باشد که به نام ناخالص‌ها یاد می‌شوند. روش ساده عبارت از شناور سازی بوده که ابتدا سنگ معدنی را امیده نموده، در آب می‌اندازند، سپس تیل و شوینده‌ها (Detergents) را در آن علاوه و مخلوط نموده که در این صورت اطراف سنگ معدنی را تیل احاطه نموده و به روی آب شناور شده و ناخالصی‌های آن ته نشین می‌گردد، سنگ‌های معدنی که مثل قیماق شیردر سطح بالایی آب جمع می‌گردند، آهن از آن جدا ساخته می‌شود.

روش فزیکدی دیگر جدا کردن سنگ‌های معدنی از ناخالصی‌ها به وسیله مقناطیس یا آهن ربا بوده؛ چون سنگ‌های معدنی آهن (Fe_3O_4) و مرکبات کوبالت فیر و مگنیتیک اند، از ناخالص‌ها توسط آهن ربا جدا می‌گردند.

تشکیل ملغمه نیز روش دیگری جدا کردن سنگ‌های معدنی از ناخالص‌ها بوده که فلزات را با سیماب مخلوط نموده و در نتیجه مخلوط آن، نقره و طلا را در خود حل و ملغمه می‌سازد، نقره و طلا ملغمه شده را توسط تقطیر از سیماب جدا می‌کنند.

۲- تهیه نمودن فلزات

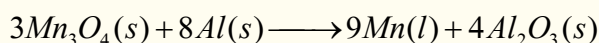
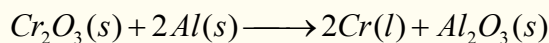
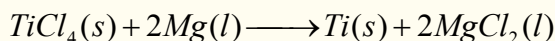
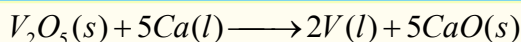
فلزات در مرکبات خویش همیشه نمبر اکسیدیشن مثبت را دارا بوده و تهیه فلزات خالص توسط پروسه ارجاع صورت می‌گیرد. در ابتدا ماده منرالی (Ore)؛ به طور مثال: کاربونیته‌ها یا سلفایدها را حرارت داده و بعداً آن را ارجاع می‌نمایند:



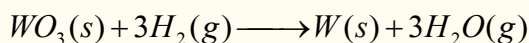
اکسایدهای حاصل شده قرار بالا را توسط طریقه‌های های کیمیاوی یا برقی ارجاع می‌نمایند.

الف- ارجاع اکسایدهای فلزات به طریقه کیمیاوی

در این روش اکسایدهای فلزات الکتروپوزیتیف ضعیف را به حرارت بلند توسط فلزات الکتروپوزیتیف قوی ارجاع می‌نمایند؛ به طور مثال:

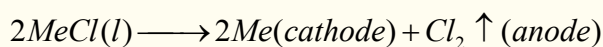
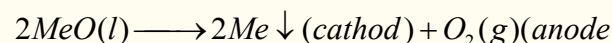


فلز تنگستن که در گروپ‌های برق استعمال می‌گردد، طوری به دست می‌آورند که اکساید آن (WO_3) را توسط هایدروجن مالیکولی ارجاع می‌نماید:



(ب) ارجاع مرکبات فلزات توسط برق

برای به دست آوردن فلزات الکترو پوزیتیف قوی (به طور مثال: Al، Mg و Na) اکسایدها یا هالیدهای آن‌ها را ذوب نموده و جریان برق را از مذاب آن‌ها عبور می‌دهند که در این صورت فلزات مذکور در کتود جمع می‌گردند:



در این معادلات Me فلزات را افاده می‌کنند. اکسایدهای آهن را توسط کاربن ارجاع می‌نمایند. جدول (9 - 1) منرال‌های مهم معدنی با نام‌های جیولوژیکی آن‌ها

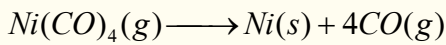
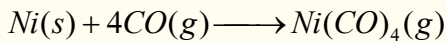
جنس منرال	مثال‌های منرال
فلزات خالص	Pt, Pd, Cu, Bi, Au, Ag
کاربونیت‌ها	$BaCO_3$ (ویدرایت)، $CaCO_3$ (کلسایت یا سنگ چونه)، $MgCO_3$ (مگنسیسایت)، $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (دولومایت)، $PbCO_3$ (سیروسایت)، $ZnCO_3$ (سمتسونایت).
هالیدها	CaF_2 (فلورایت)، $NaCl$ (هالایت)، KCl (سلوایت) Na_3AlF_6 (کریولایت).
اکسایدها	Al_2O_3 (کورندم)، $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (بوکسایت) Fe_2O_3 (هیماتایت)، Fe_3O_4 (مگنیتایت)، Cu_2O (کوپرایت)، MnO_2 (پایرولوزیت) SnO_2 (کاسیتیرایت)، TiO_2 (روتایل)، ZnO (زنسایت).
فاسفیت‌ها	$Ca_3(PO_4)_2$ (احجار فاسفیتی)، $Ca_5(PO_4)_3OH$ (هایدروکسی اپاتیت).
سلیکات‌ها	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (بیریل)، $ZrSiO_4$ (زرکون)، $NaAlSi_3O_8$ (البایت) $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ (تالک).
سلفایدها	Ag_2S (ارجنتایت)، CdS (گرنوکایت)، PbS (گالینا)، ZnS (سفالیرایت)
سلفیت‌ها	$BaSO_4$ (بارایت)، $CaSO_4$ (انهایدرایت)، $PbSO_4$ (انگلیسایت) $BaSO_4$ (سلیستایت)، $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (ایپسومایت)

۳- تصفیه فلزات

توسط عملیهٔ ریدکشن، فلزات به صورت کامل تصفیه شده نمی‌توانند. سه روش زیر مناسب‌ترین روش‌ها برای تصفیهٔ کامل فلزات می‌باشد:

(الف) تقطیر (Distillation)

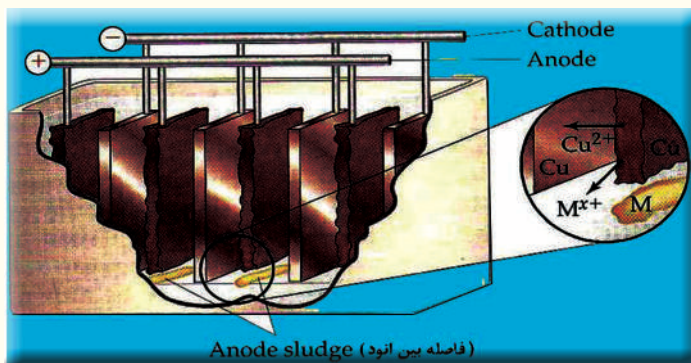
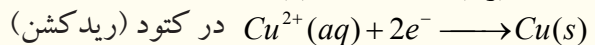
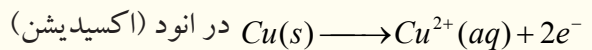
فلزات دارندهٔ نقاط غلیان پایین؛ مانند: Mg, Hg, Zn توسط تقطیر تدریجی جدا می‌گردند. یک روش شناخته شده، روش موند (L.Mond) که به نام پروسهٔ جدا سازی Ni توسط کاربن دای کساید یاد می‌شود، به کار رفته است. جریان کار این روش طوری است که گاز CO را در $70^{\circ}C$ با مواد ناخالص دارندهٔ Ni یکجا نموده، Ni از ناخالصی‌ها با تشکیل مرکب تتراکاربونیل نیکل (که یک مرکب نهایت زهری است) جدا می‌گردد، مرکب تتراکاربونیل نیکل را در حدود $200^{\circ}C$ حرارت داده (تقطیر تدریجی نموده) گاز CO از نیکل جدا و دوباره به جریان پروسهٔ تصفیه سازی رجعت داده می‌شود:



(ب) تجزیهٔ برقی (Electrolysis)

روش دیگر خالص ساختن فلزات الکترولایز می‌باشد. مس را از مخلوط فلزات دیگر؛ به طور مثال: از مخلوط Zn, Fe, Ag و Au توسط این طریقه طور زیر به دست می‌آورند:

مس ناخالص به حیث انود و مس خالص به حیث کتود و H_2SO_4 به حیث مادهٔ الکترولیت در ظرف استحصال مس (ظرف الکترولیز) به کار برده می‌شوند، در اثر جریان برق فلزات فعال که بامس مخلوط اند، در انود اکسیدایز می‌گردند؛ به طور مثال: Zn, Cu و Fe در محلول الکترولیت مس اکسیدایز شده و به کتود منتقل و مس در آنجا ارجاع شده؛ اما آیون‌های Zn^{2+} و Fe^{2+} بنابر خاصیت الکتروپوزی티브 ضعیف شان، در محلول ارجاع نمی‌گردند، Ag و Au در انود اکسیدایش نگرديده در ظرف ته نشین می‌شود، به این روش 99.5% مس خالص به دست می‌آید، معادلهٔ تعاملات در انود و کتود قرار زیر است:



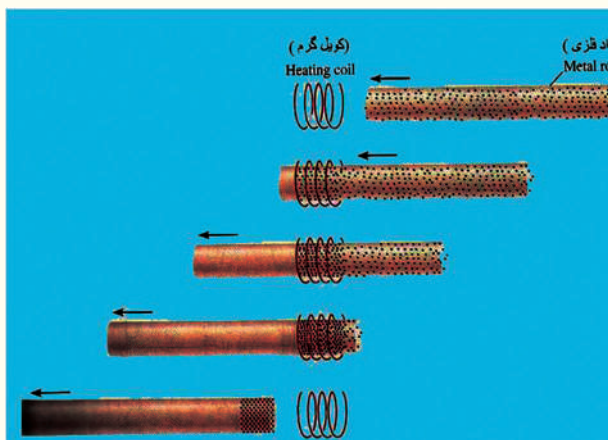
شکل (9 - 1) تصفیهٔ مس توسط الکترولیز

به اساس این عملیه فلز قیمتی طلا نیز به دست می آید.

(ج) تصفیه ساحوی: برای تصفیه فلزات از روش تصفیه ساحوی زیاد استفاده به عمل می آید، در این روش میله های ناخالص فلزات را داخل سیم برقی مارپیچ (مثل چوریهای پیوسته) نموده،

حرارت این سیم زیاد بوده و فلز را ذوب می سازد.

(شکل 9 - 2) راد (میله) فلز ناخالص را از راست به طرف چپ حرکت می دهد، که در این صورت در فلز ذوب شده، مواد ناخالص نیز حل می باشد. با سرد شدن مواد ذوب شده، کرستل های فلز به عقب ساحه ذوب شده تشکیل می گردد، اگر این عملیه برای چندین بار تکرار گردد، فلز 99.99% خالص به دست می آید.



شکل (9 - 2) طریقه تصفیه ساحوی برای خالص ساختن فلزات

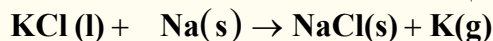
۹-۲: فلزات گروپ اول اصلی

عناصر گروپ I اصلی رابه نام عناصر فلزات القلی نیز یاد می نمایند؛ زیرا از هایدریشن اکساید های آن ها قلوی (Bases) بسیار قوی تشکیل می گردد، ساختمان قشر خارجی آنها ns بوده که در آن n نمبر پریرود شان را مشخص می سازد. این عناصر از پریرود دوم با لیتیم شروع و به پریرود هفتم ختم می شوند. مشخصات و خواص فزیکتی آنها در جدول زیر ارائه می گردد:

جدول (9 - 2) خواص فزیکتی عناصر گروپ I اصلی

عناصر / مشخصات فزیکتی	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
درجه ذوبان	$108.5^{\circ}C$	$97.8^{\circ}C$	$64.7^{\circ}C$	$38.9^{\circ}C$	$28.7^{\circ}C$	$27^{\circ}C$
درجه غلیان	$1340^{\circ}C$	$892^{\circ}C$	$160^{\circ}C$	$688^{\circ}C$	$690^{\circ}C$	-
الکترونیگاتیوتی	1	0.9	1	0.8	1	1
کتله اتمی	6.9	22.9	39.1	85.37	85.47	223
ساختمان الکترونی	$1s^2 2s^1$	$Ne 3s^1$	$Ar 4s^1$	$Kr \cdot 5s^1$	$Xe 6s^1$	$Rn 7s^1$
کثافت	0.53	0.9	0.86	1.53	1.9	-
نمبر اتمی	3	11	19	37	55	87

طوری که در جدول بالا مشاهده می‌گردد، خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر گروپ اول اصلی تابع میل الکترون دهنده گی شان است، تمام عناصر این گروپ در قشر خارجی خود دارای یک الکترون بوده و ولانس آن‌ها یک می‌باشد. تمام عناصر گروپ I اکسیدی شده؛ بنابراین هیچ یک از آنها در طبیعت به شکل خالص یافت نمی‌شوند و می‌توان آن‌ها را توسط ارجاع شونده‌های قوی از دیگر مواد جدا ساخت. فلز خالص این گروپ را می‌توان به اساس الکترولیز نمک‌های مربوط شان به دست آورد. پوتاشیم را می‌توان از تعامل بخارات سدیم با KCl قرار معادله زیر به دست آورد:

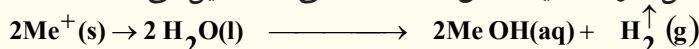


با وجودی که پوتاشیم نسبت به سدیم اکسیدی شونده بوده و باید تعامل از راست به طرف چپ ادامه پیدا می‌کرد؛ چون نسبت به سدیم مفر بوده، بنابراین تعامل از چپ به طرف راست ادامه پیدا می‌نماید. تمام عناصر این گروپ نرم اند. لیتیم با وجودی که سخت ترین عنصر این گروپ است؛ اما نسبت به سرب نرم تر است، با زیاد شدن نمبر اتمی شان انرژی آیونیزیشن، درجه غلیان، انجماد و ذوبان آن‌ها به ترتیب کم می‌گردد. بعضی از الیاژهای سدیم و پوتاشیم حالت مایع را دارا بوده؛ زیرا اتم‌های آن‌ها شبکه متراکم را تشکیل کرده نمی‌تواند. این نوع الیاژ هارا به حیث ماده سرد کننده در دستگاه‌های نیروی اتمی به کار می‌برند؛ زیرا هدایت حرارتی آن‌ها بالا العاده بلند است و در نتیجه تابش تشعشعات مواد رادیواکتیف تجزیه نشده، ثابت باقی می‌ماند.

تا سال 1450 لیتیم مورد استعمال قرار نمی گرفت؛ اما در این سال‌ها از آن به حیث ماده سوخت در بمب اتمی هایدروجنی استفاده به عمل می‌آورند. چون مقدار انرژی آیونیزیشن آن‌ها کم بوده؛ از این سبب به حالت آیون‌ها در مالیکول‌ها موجود می‌باشند.

۹-۲-۱: تعاملات عناصر گروپ اولی با آب

عناصر گروپ اول اصلی با آب تعامل نموده، هایدروجن را آزاد و القلی را تشکیل می‌دهد:

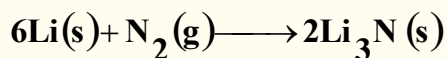


سرعت تعامل عناصر اصلی از بالا به طرف پائین زیاد شده، تعامل Rb و Cs با آب انفجاری است، تعامل سدیم نسبت به پوتاشیم و لیتیم نسبت به سدیم بطی است. شکل (9-3) تعامل سدیم را با آب و تولید H_2 را نشان می‌دهد.

شکل (9-3) تاثیر سدیم بالای آب:

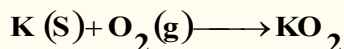
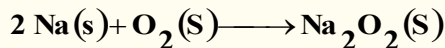
۹-۲-۲: تعاملات عناصر گروپ I با عناصر غیر فلزی

تمام فلزات القلی با بیشتر غیر فلزات تعامل نموده مرکبات را تشکیل می‌دهد؛ اما نایتروجن صرف با لیتیم تعامل نموده، با دیگر فلزات القلی تعامل نمی‌کند:

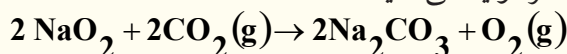


آکسیجن نیز با فلزات القلی تعامل نموده، اکسایدهای مربوط شان را تشکیل می دهند؛ اما میل ترکیبی فلزات القلی با آکسیجن متفاوت بوده و مربوط به شعاع اتمی و آيون های آنها است.

لیتیم اکساید (Li_2O) رنگ سفید را دارا بوده و لیتیم پر اکساید (Li_2O_2) رنگ زرد را دارا است:

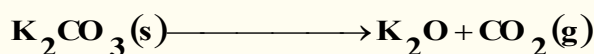


قسمت زیاد پوتاشیم تولید شده در جهان به همین هدف به مصرف رسیده است. سودیم پر اکساید نیز همین تعامل را انجام داده؛ لیکن آکسیجن را کمتر تولید می نمایند:



لیتیم پر اکساید (Li_2O_2) نیز مشابه به تعامل بالا، تعامل را انجام داده و چون کتله اتمی آن بسیار کوچک است؛ بنابراین آکسیجن را به خوبی از خود جدا ساخته، روی همین علت است که در سفینه های فضایی از آن غرض تولید آکسیجن و جذب CO_2 استفاده به عمل می آورند.

اکسایدهای عناصر گروپ اول اصلی را مستقیماً بدست نه می آورند؛ بلکه از کاربونیتهای آنها اکساید شان را استحصال می نمایند؛ به طور مثال:



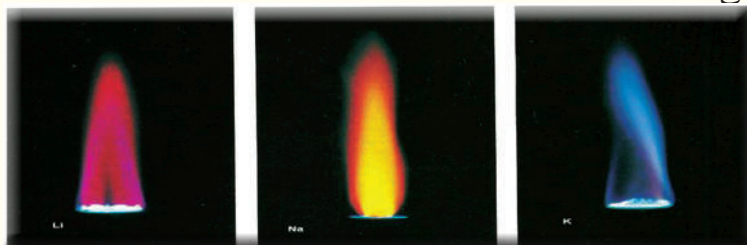
اکسایدهای فلزات با آب تعامل نموده، هیدروکساید را تولید می کند. در سال های اخیر مقدار استعمال لیتیم به خاطر زیاد گردیده است که از آن در تولید سرامیک، مواد هدایت دهنده وسایل میخانیکی و در طبابت به شکل کاربونیته به مقدار کم در معالجه امراض روانی، از قبیل افسرده گی روانی (Manic depressive syndrome) به مصرف می رسد.

کلوراید های عناصر گروپ (I) اصلی

گراف های مقدار مصرف مواد غیر عضوی نشان می دهد که مصرف مرکب $NaCl$ نسبت به H_2SO_4 نیز زیاد گردیده است، این مرکب را از معادن استخراج و یا از آب به دست می آورند.

پوتاشیم یکی از عناصر اصلی نموی نباتات بوده و نباتات به اشکال مختلف آن را جذب می نماید؛ اما Na را که در آب زیاد حل است، ریشه نبات جذب نمی کند.

یکی از خواص فیزیکی جالب عناصر القلی سپکتر (Specter) انتشار آنها است. زمانی که خلای برقی در بخارات این فلزات ایجاد گردد و یا یک مقدار نمک آنها را بالای شعله چراغ گازی قرار دهیم، نمک لیتیم رنگ قرمزی یا قوتی و نمک سودیم رنگ زرد را دارا می باشد و نمک پوتاشیم رنگ بنفش را ایجاد می کند:



شکل (9-4) رنگ های شعله های بعضی فلزات گروپ اول اصلی

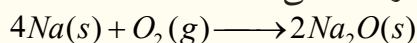
به حیث نماینده فلزات القلی عنصر سدیم را با مرکبات مهم آن تحت مطالعه قرار می‌دهیم.

۲-۳: سدیم (Sodium)

عنصر سدیم در گروپ اول و در پریود سوم قرار دارد که در گروپ خویش عنصر فلزی فعال کیمیای به درجه سوم است. نسبت فعال بودن در طبیعت به شکل آزاد یافت نمی‌شود. مرکبات سدیم عبارت اند از نمک طعام ($NaCl$) است که در آب بحر و به شکل احجار نمکی در ترکیب قشر زمین موجود می‌باشد. منابع مهم دیگر آن شوره چیلی ($NaNO_3$)، سودای آش (SodaAsh) (Na_2CO_3)، سودای نان ($NaHCO_3$) و نمک گلاوبر ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) است. منرال‌های مهم آن کریولایت (Na_3AlF_6)، بورکس ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) یا $Na[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ و البایت است.

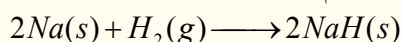
خواص کیمیای سدیم

1 - سدیم با اکسیجن هوا تعامل نموده؛ جلای فلزی خود را از دست می‌دهد:

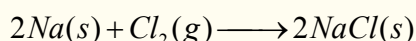


در حالیکه لیتیم با اکسیجن هوا Li_2O و پوتاشیم سوپر اکساید (KO_2) خود را می‌سازند.

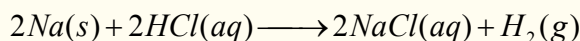
2 - سدیم در موجودیت حرارت با هیدروجن تعامل نموده، سدیم هایدراید رامی سازد:



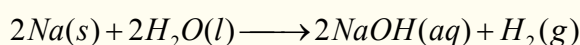
3 - سدیم با هلوجن‌ها تعامل نموده، هالیدهای القلی (نمک فلزات القلی) را می‌سازند:



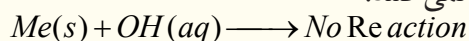
4 - سدیم با تیزاب‌ها تعامل نموده نمک‌ها را ساخته و گاز هایدروجن را آزاد می‌سازد:



5 - سدیم با آب تعامل نموده، القلی را تشکیل و گاز هایدروجن را آزاد می‌سازد:



6 - سدیم و فلزات دیگر این گروپ با القلی‌ها تعامل نمی‌کنند:



فعالیت



تعامل سدیم با آب

سامان و مواد مورد ضرورت: تشت پر از آب،

سدیم فلزی، چاقو و پنس.

طرز العمل: دو یا سه توتۀ کوچک سدیم را توسط

چاقو قطع کرده و آن را توسط پنس داخل تشت

پر از آب بیندازید، شعله ور شدن و تعامل سریع

سدیم را مشاهده نموده، در این مورد معلومات

دهید.



شکل (9-5) تعامل سدیم با آب

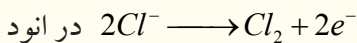
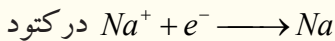
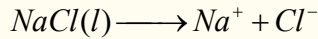
استحصال سودیم

فلزات القلی از جمله سودیم را از الکترولایز مذابۀ هایدروکسایدها و هالیدهای آن‌ها به دست می‌آورند.

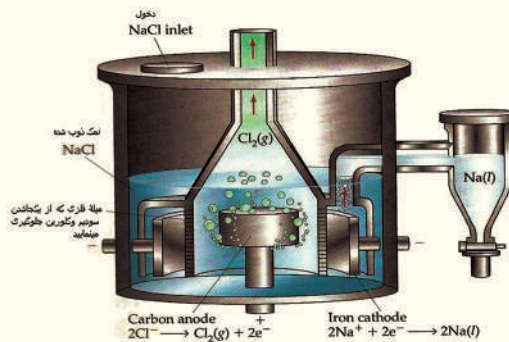
سودیم را بار اول عالمی به نام دایوی (Sir Humphry Davy) در سال 1807 از الکترولایز مذابۀ $NaOH$ به دست آورد، این روش را به نام میتود پروسس نزولی (Down's Process method) یا حجرۀ پایین (Down's Cell) یاد می‌کنند.

امروز به عوض $NaOH$ از $NaCl$ استفاده می‌نماید. در $801^{\circ}C$ ذوب می‌گردد، جهت پایین آوردن نقطۀ ذوبان آن سه بار $CaCl_2$ را بالای آن به نسبت 2:3 علاوه می‌کند تا نقطۀ ذوبان را به $600^{\circ}C$ پایین بیاورند.

انود از گرافیت و کتود از آهن تشکیل گردیده است، از مجرای بالایی $NaCl$ مایع را علاوه می‌کند. گاز کلورین در انود گرافیت آزاد می‌گردد و سودیم فلزی در کتود آهنی جمع می‌شود. تعاملات الکترولیز مذابۀ سودیم کلوراید قرار زیر است:



در این طریقه عنصر سودیم 99.5% خالص به دست می‌آید، مواد اولیه ($NaCl$) بسیار ارزان و مواد محصول به خصوص Cl_2 بسیار قیمتی است.



شکل (9 - 6) طریقه جریان پائین

مرکبات سودیم

۱ - سودیم کلوراید $NaCl$

سودیم کلوراید به نام نمک معمولی (نمک طعام) نیز یاد گردیده، کرستل‌های آن در $801^{\circ}C$ ذوب و در $1465^{\circ}C$ به غلیان می‌آید.

3% در آب بحر موجود بوده؛ باخلوص 96% از آب بحر آن را طوری به دست می‌آورند که نخست آب بحر را در یک حوض جاداده تا خاک و مواد اضافی آن ته‌نشین گردد؛ سپس آن را به حوض دیگر انتقال داده که زیر آن کانکریت باشد تا آب آن به آسانی تبخیر گردد و یا اینکه توسط جریان



هوا خشک می نمایند.

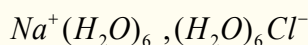
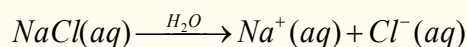
منبع دیگر سودیم کلوراید سنگ‌های نمکی است که معادن آن صدها متر ضخامت دارد. به منظور خالص ساختن، این سنگ‌ها را در آب حل می نمایند تا مواد اضافی آن جدا گردد.

مصارف سالانه $NaCl$ در حدود 150 میلیون تن تخمین گردیده است. از جمله 50%

آن برای به دست آوردن H_2, Cl_2, Na و $NaOH$ ، 17% برای پاک کردن شاهرها و

سرک‌ها از برف و یخک، 12% در پروسس مواد غذایی در قطی‌ها، تصفیة آب آشامیدنی، تهیه رنگ‌ها و روغن‌ها و صنایع رابرسازی، کاغذ سازی و منسوجات، 10% برای تهیه Na_2CO_3 ، 4% برای تغذیة حیوانات، 3% در طعام و 4% برای محصولات دیگر کیمیاوی به مصرف میرسد.

در وقت حل شدن در آب به اطراف آیون‌های Na^+ و Cl^- مالیکول‌های دو قطبی آب جمع می گردد؛ از این سبب محلول آبی و هم مذابۀ آن هادی خوب برق می باشد:



۹-۳: عناصر گروپ II اصلی (عناصر القلی زمینی)

تمام عناصر گروپ اصلی دوم فلزات بوده و از لحاظ کیمیاوی فعال می باشند؛ از این سبب در طبیعت به حالت خالص یافت نمی شوند. جدول زیر بعضی از خصوصیات فیزیکی این عناصر را نشان می دهد: جدول (9-3) خواص عناصر گروپ IIA

عناصر						خواص
Ra	Ba	Sr	Ca	Mg	Be	
$[Rn]7s^2$	$[Xe]6s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Ne]3s^2$	$[He]2s^2$	ساختمان الکترونی
226.03	137.33	87.62	40.08	24.31	9.01	کتلهٔ اتمومی
-	222	215	197	160	112	شعاع اتمومی به pm
148	135	113	99	65	31	شعاع آیونی به pm

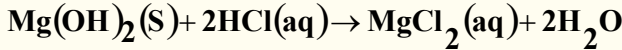
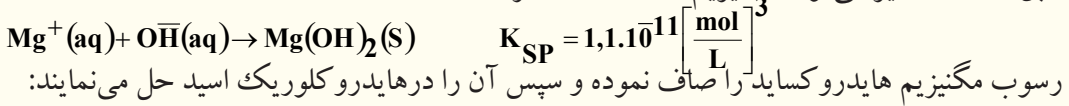
509	502	548	590	738	899	انرژی آیونیزیشن به kJ/mol
979	958	1058	1145	1450	1757	
0.9	0.9	1.0	1.0	1.2	1.5	منفیت برقی
5.5	3.5	2.6	1.55	1.74	1.86	کثافت g/cm ³
700	714	770	838	650	1280	نقطه ذوبان به °C
1527	1640	1383	1484	1107	2770	نقطه غلیان به °C

مشهورترین سنگ معدنی بیریلیم به نام (Beryl) بوده که متشکل از بلورهای ($3\text{BeO}, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) است. بعضی از این بلورها تا چندین تن کتله دارد. زمرد نیز از جمله انواع بریل می باشد که رنگ سبز آن مربوط به موجودیت ناخالصی های (Cr^{+}) است.

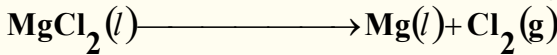
مگنیزیم (Mg) در سنگ های معدنی دریایی به نام $\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$ Dolomite موجود بوده و نیز به شکل کلوراید مضاعف باپوتاشیم به نام کارنالیت ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$) (Cornalite) موجود می باشد. کلسیم و مگنیزیم قشر خارجی زمین را تشکیل داده، گچ (Gypsum) ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و کاربونیت ها به اشکال مختلف از کلسیم ساخته شده اند که مثال آن را می توان مرمر و لیمستون (Limston) ارائه کرد. کلسیم و مگنیزیم به شکل آیون ها در آب دریاها یافت می شوند. مواد بیالوژیکی هم موجود است که جزاساسی آن Mg و یا Ca می باشد، سلفات های باریوم، سترانسیوم (Sr) و هم کاربونیت های آن ها در طبیعت موجود است. رادیم (Ra) به شکل ناخالص در سنگ های معدنی یورانیم پیچبلند (pitchblend) موجود می باشد. رادیوم مانند یورانیم رادیواکتیف بوده و نصف طول عمر آن 1622 سال است. مگنیزیم و بیریلیم به حالت عنصری فلزی خالص نگهداری شده می تواند؛ اما متباقی عناصر این گروه فعال بوده به شکل خالص پیدانمی شود. از بیریلیم راکت ها و سفینه ها ساخته شده و از هسته آن در تعاملات رادیواکتیف هستوی استفاده به عمل می آید. اگر بیریلیم کلوراید الکترولیز گردد، در نتیجه بیریلیم خالص حاصل می گردد که آنرا با مس به مقدار بسیار کم مخلوط کرده، الیاژ مستحکم آن ها حاصل شده و از آن در دستگاه های برقی استفاده به عمل می آورند.

مگنیزیم فلز سفید رنگ مشابه به نقره بوده، از آکسیجن هوا متأثر شده، اکساید آن تولید می گردد. کثافت کم مگنیزیم سبب استعمال آن در طیاره سازی گردیده است.

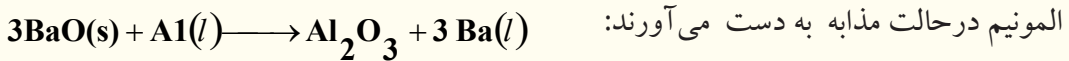
طبق معادلات زیر می توان مگنیزیم را استحصال کرد:



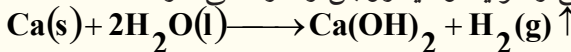
بالاخره MgCl_2 را خشک کرده سپس به شکل مذابه الکترولیز می گردد:



کلسیم، سترانشیم و باریم را هم به روش الکترولیز املاح مذابه آن ها و یا ارجاع اکساید آن ها توسط



عناصر القلی زمینی در قشر خارجی خود دو الکترون (ns^2) در اوربیتال S خود دارا بوده و انرژی آیونیزیشن هر دو الکترون آن ها کم می باشد. از هایدریشن اکساید های این عناصر القلی حاصل شده و عناصر این گروه آب را ارجاع ساخته، القلی را تولید و هایدروجن را آزاد می سازد:

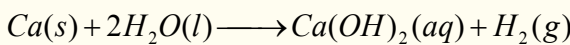


اما بی ریلیم حتا اگر آنرا تا رنگ قرمزی هم حرارت دهیم، آب را ارجاع کرده نمی تواند.

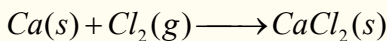
۱-۲-۹: کلسیم (Calcium)

کلسیم در گروه دوم و پر یود چهارم جدول دوره یی قرار دارد. در قشر زمین از 4% - 3 از نگاه کتله موجود است. کلسیم به شکل CaCO_3 به نام های سنگ چونه، کلسایت، تباشیر و مرمر دولومایت ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)، جیپسوم ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و کلسیم فلوراید (CaF_2) با عناصر دیگر یافت می شود. نمک های سلیکاتی، سلفیتی و فاسفیتی آن نیز در زمین موجود است.

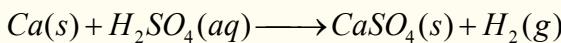
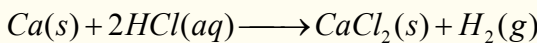
کلسیم با آب سرد تعامل کرده، هایدروکساید و هایدروجن راتشکیل می کند که تعامل آن با آب نسبت به تعامل فلزات القلی با آب به کندی صورت می گیرد:



کلسیم با گاز کلورین تعامل نموده، کلسیم کلوراید راتشکیل می دهد:



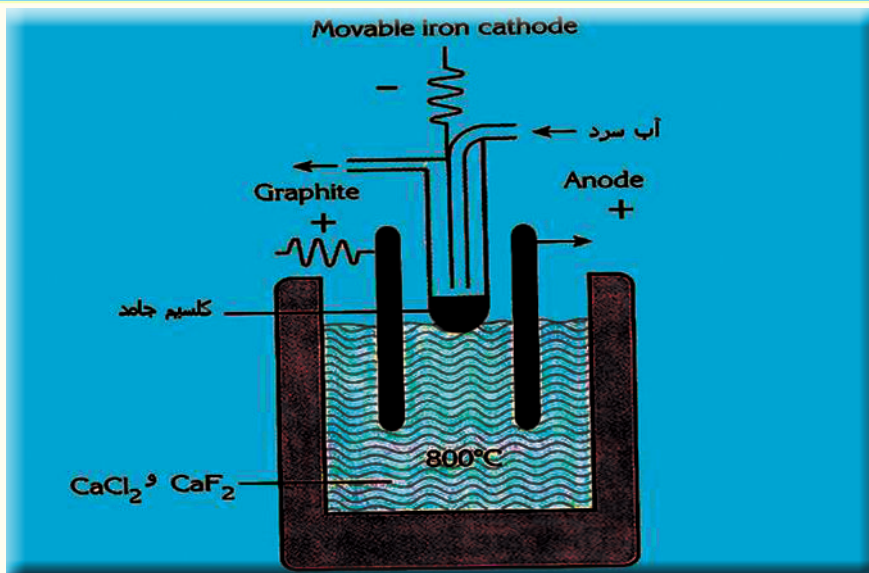
همچنان کلسیم با تیزاب ها تعامل نموده گاز هایدروجن را آزاد می نماید:



استحصال کلسیم

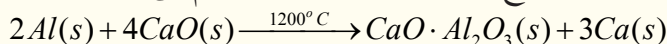
کلسیم را از الکترو لایز مذابه مخلوط CaCl_2 با CaF_2 (درجه ذوبان آن از درجه ذوبان Ca فلزی یعنی 840°C پایین آورده شود.) به دست می آورند.

طبق شکل (8 - 9) Ca در کتود آهنی و گاز کلورین در انود گرافیتی جمع شده که یک گاز قیمتی می باشد.



شکل (9 - 8) دستگاه تهیه کلسیم فلزی

طریقه دیگر به دست آوردن کلسیم عبارت از ارجاع اکساید آن توسط فلز آلومینیم می باشد:

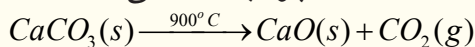


از فلز کلسیم در ساختن بعضی الیازها استفاده می نماید.

مرکبات کلسیم

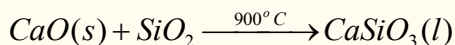
کلسیم اکساید یا چونه زنده (CaO)

چونه در ساختن سمنت به کار رفته و این مرکب را از حرارت دادن سنگ چونه به دست می آورند:



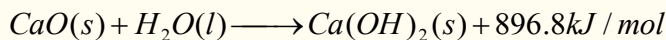
چونه به درجه حرارت بالاتر از $900^\circ C$ با ریگ ترکیب گردیده، کلسیم سلیکیت را تولید می نماید

که ناپاکی موجود در سنگ است:



CaO ماده سفید و بی شکل (amorphous) می باشد.

چونه با آب تعامل نموده، آب چونه (چونه مرده) را تولید می نماید:



مخلوط $CaO(s) + NaOH(s)$ به نام سودالایم (Sodalime) یاد می شود.

مورد استعمال چونه زنده (CaO)

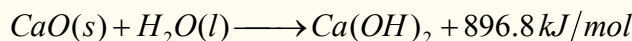
- 1- برای نرم کردن آب سخت.
- 2- برای ساختن پودر بلیچنگ (پاک کننده) $Ca(ClO)_2$
- 3- چونه برای سفید نمودن شیره بوره به کار می رود.
- 4- به حیث آب جذبان در گازها و الکلها استعمال می شود
- 5- چونه در تولید سمنت، شیشه و $CaCl_2$ استعمال گردیده و مخلوط ریگ، چونه و آب را به

نام چونه سخت، ضد رطوبت و عایق یاد می‌کند، اگر سمنت با چونه یکجا گردد، ماده ای حاصل می‌گردد که واترپروف (عایق آب) است.

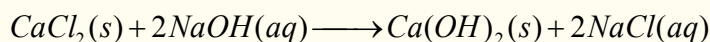
6 - چونه سفید در لابراتوار به حیث ماده تشخیص کننده CO_2 استعمال می‌گردد.

کلسیم هایدروکساید یا چونه مرده $Ca(OH)_2$

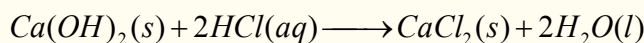
چونه با آب تعامل نموده، چونه مرده به دست می‌آید:



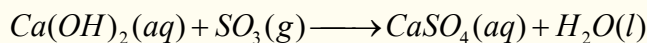
به همین ترتیب از تعامل $CaCl_2$ و $NaOH$ نیز کلسیم هایدروکساید تشکیل می‌گردد:



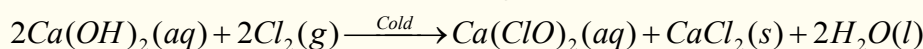
کلسیم هایدروکساید با تیزابها تعامل نموده نمک و آب را تولید می‌نماید:



کلسیم هایدروکساید با اکساید تیزابی تعامل می‌نماید، نمک و آب را تشکیل می‌دهند:



کلسیم هایدروکساید در سردی با گاز کلورین تعامل می‌کند:



کلسیم کاربونات $CaCO_3$

کلسیم به شکل سنگ چونه $CaCO_3$ ، مرمر $CaCO_3$ ، صدف ها $CaCO_3 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ و دولومایت $(CaCO_3 \cdot MgCO_3)$ پیدا می‌شود.

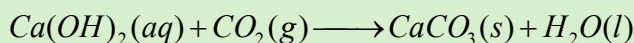
فعالیت



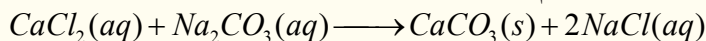
استحصال $CaCO_3$ از چونه مرده و CO_2

سامان و مواد مورد ضرورت: CO_2 ، آب، بیکر، تیوب شیشه‌یی.

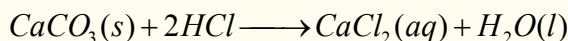
طرز العمل: مقدار کمی $Ca(OH)_2$ را در آب مقطر در یک بیکر اضافه نمایید تا حل گردد، محلول حاصله را هوادهی نماید، در این صورت کلسیم کاربونات رسوب می‌نماید، قسمی که در نخست محلول شیر مانند حاصل گردیده و سپس در زیر رسوب تشکیل می‌شود:



از تعامل $CaCl_2$ و سودیم کاربونات، کلسیم کاربونات تولید می‌شود:



تیزابها، سنگ چونه را منحل می‌سازد:



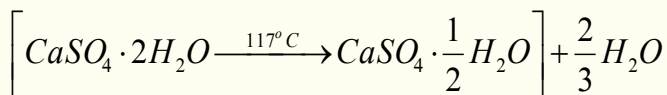
آب باران با CO_2 اضافی اتموسفر تعامل نموده، سبب تولید تیزاب کاربن $H_2CO_3(aq)$ می‌گردد. این تیزاب توسط زمین جذب گردیده، سنگ های $CaCO_3$ را به شکل نمک‌های منحل تولید می‌نمایند که در داخل زمین سبب تشکیل ساختمان‌های به نام شفشاهنگ (*Stalactite*) و گل فهشنگ (*Stalagmite*) می‌گردند:



شکل (9 - 9) شفشاهنگ و گل فهشنگ

کلسیم سلفیت دای هایدریت (گچ) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

کلسیم سلفیت بدون آب $CaSO_4$ (Anhydrite) به نام پلستر سوخته مرده یاد می شود که توان جذب آب را ندارد. اگر پلستر پاریس با آب به نسبت کتلوی $\frac{1}{3}$ مخلوط گردد، در مدت 5-15 دقیقه به گچ تبدیل شده، سخت می گردد. علاوه کردن کمی نمک طعام سرعت سخت شدن را سریع و علاوه کردن بورکس کم می سازد. تبدیلی گچ به پلستر پاریس و پلستر مرده قرار تعامل زیر صورت می گیرد:



Gypsum

Plaster of Paris



DeadburntPlaster

پلستر پاریس برای قالب بندی استخوانهای شکسته بدن انسانها، در طب دندان در قالب بندی و ساختن دندانها استعمال می گردد.

فورمول پلستر پاریس را به شکل $2CaSO_4 \cdot H_2O$ نیز می نویسند.

۴-۹ : عناصر گروپ III اصلی

عناصر گروپ III اصلی دارای ساختمان الکترونی قشرولانسی $ns^2 np^1$ بوده و بورون اولین عنصر این گروپ است که خواص غیر فلزی را دارا می باشد. اکساید و هایدروکساید آن خاصیت تیزابی را دارا بوده و با هایدروجن مرکبات مختلف دو عنصری را تشکیل می دهد.

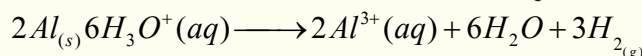
جدول زیر خصوصیات فیزیکی عناصر این گروپ را نشان می دهد:

جدول (9 - 4) خصوصیات فیزیکی عناصر این گروه III اصلی

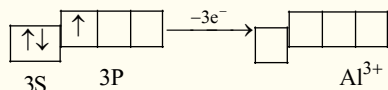
5 B 10.811 2079 2550 2.0 He 2s ² 2p ¹ 3	13 Al 26.982 660.37 2467 1.5 Ne 3s ² 3p ¹ 3	31 Ga 69.723 29.78 2403 1.8 Ar 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ 3	49 In 114.82 156.6 2080 1.5 Kr 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ 3	81 Tl 204.38 303.5 1457 1.4 Xe 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ 3
--	--	--	--	---

الومینیم (Aluminium)

الومینیم عنصر دومی این گروه بوده، خواص فلزی مشخص را دارا می‌باشد و خواص غیرفلزی آن کمتر محسوس است، تنها در مقابل تیزاب‌های قوی والقلی‌های قوی خواص امفوتریک را از خود نشان می‌دهد؛ از این سبب با شبه فلزات وجه مشترک دارد:



الومینیم در ترکیب قشر زمین به مقدار فراوان موجود بوده؛ اما با آن هم غلظت آن در سنگ‌های معدنی کم است. الومینیم در ترکیب قشر زمین 7.5% از نگاه کتله موجود است. در مرکبات نمبر اکسیدیشن 3+ را دارا است، در این حالت الومینیم ساختمان الکترونی گاز نجیب Ne را اختیار می‌نماید. الومینیم کامپلکس‌های با عدد کواردینیشن 4 را می‌سازند؛ زیرا چهار اوربیتال خالی را به شکل آیون دارا است:



منبع مهم پیدایش آن در سنگ بوکسیت (Bauxite) بوده که در صنعت الومینیم را از همین سنگ استخراج می‌نمایند، این سنگ نوعی از سنگ‌های آیدار نا خالص بوده که از آن Al_2O_3 را به دست آورده و سپس آن را در کریولیت (Na_3AlF_6) ذوب شده حل می‌نمایند و به شکل مذابه الکترولیز می‌گردد. الومینیم به شکل خالص فلزی در طبیعت موجود نیست. سنگ مهم آن بوکسایت ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) و منرال‌های دیگر آن ارتوکلاز ($KAlSi_3O_6$)، بیریل ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$)، کریولایت (Na_3AlF_6) و کورندم (Al_2O_3) اند.



Ruby
(یاقوت سرخ)



Sapphire
(یاقوت سبز)

اگر مقداری از کرومیم در ساختمان کرسтели کورندم مخلوط باشد، کرستل به رنگ سرخ معلوم شده و به نام لعل یاد می‌شود. بعضی از کرستل‌های کورندم دارای عنصر کوبالت می‌باشد که آن را یا قوت آبی گویند.

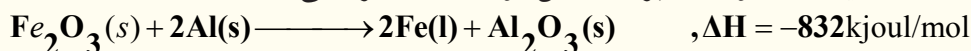
از ارجاع الومینیم ($Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$) در موجودیت یک امپیر برق در مدت 80 ساعت یک مول (27g) الومینیم تولید می‌گردد. یک

شکل (9 - 10) لعل و یاقوت

قطی کو کاکولا ویا فانتا همین مقدار کتله را دارا بوده که بعد از صرف و نوشیدن آن، قطی‌ها دوباره جمع آوری گردیده و غرض به دست آوردن الومینم دوباره ذوب می‌شوند.

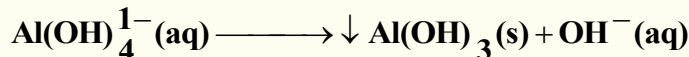
الومینیم، فلز سبک بوده و هادی خوب برق و حرارت می‌باشد. با وجودی که پوتنسیال آن $E_0 = -1.66V$ است و قاعدتاً باید به آسانی به کتیون مبدل گردد؛ اما چون به آسانی سطح آن را اکساید فرا گرفته و از این عمل آن کاسته می‌شود.

الومینیم یک فلز سبک بوده و مقاومت آن زیاد است، در طبیعت به مقدار زیاد یافت می‌شود و در صنعت از آن به مقدار زیاد استفاده به عمل می‌آید. انواع الیازهای آن با فلزات از قبیل مس، سیلینیم در کارهای ساختمانی و در انتقال برق از یک ساحه به ساحه دیگر استفاده به عمل می‌آوردند. خاصیت دیگر الومینیم عبارت از ارجاع فلزات دیگر؛ به طور مثال: آهن بوده که توأم با آزاد شدن انرژی صورت می‌گیرد، در این صورت از اکساید فلزات؛ به طور مثال: اکساید آهن، فلز خالص را تولید می‌نمایند که از اکساید آهن در نتیجه ارجاع آن توسط الومینیم مذاب آهن حاصل شده و آن را در ولدنگ کاری و یا اتصال لوله‌های بزرگ آهن مورد استفاده قرار می‌دهند:



اکسایدهای الومینیم

الومینیم اکساید (Al_2O_3) که به نام الومین نیز یاد می‌گردد، به طریقه بایر (Bayer) از بوکسیت به دست می‌آید، طوری که بوکسیت ناخالص را در محلول آبی سودیم هایدروکساید حل نموده، در نتیجه الومین و سیلیکان با داشتن خاصیت امفوتریک در این محلول حل می‌گردد و دیگر ناخالصی‌ها؛ به طور مثال: نمک‌های آهن به شکل گل سرخ رنگ رسوب می‌نمایند، سپس آن را توسط CO_2 غرض کم شدن (OH^-) اسیدی نموده؛ در این صورت آیون‌های الومینات تجزیه گردیده، حال آنکه سیلیکات‌ها به شکل منحل باقی می‌ماند:



الومینیم هایدروکساید خنثی رسوب کرده، بعد از خشک کردن و صاف نمودن به حرارت $1200^\circ C$ به الومین خالص مبدل می‌گردد.

الومینیم به شکل خالص و جامد دارای الوتروپی‌های بلوری مختلف بوده، الوتروپی α آن ماده سخت به رنگ بنفش تیره است و شکل γ آن دارای کثافت کمتر بوده و فعالیت کیمیای آن بیشتر است که به حیث ماده آب جذب عمل نموده و در کروماتوگرافی از آن استفاده به عمل می‌آید. انواع ناخالص الومین به حیث سنگ‌های قیمتی در جواهر به مصرف می‌رسد. اگر ناخالصی در الومین Cr^{3+} باشد، به نام یاقوت و یا لعل یاد شده و اگر آیون‌های Ti^{4+} و Fe^{3+} در الومین موجود باشد، به نام یاقوت سرخ لاجوردی یاد می‌گردد. در صورتیکه تنها Fe^{3+} با الومین مخلوط باشد، به نام یاقوت زرد مشهور است.

الومینات‌ها (الون‌ها)

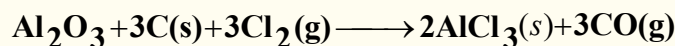
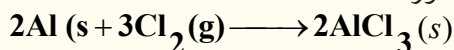
اگر Al_2O_3 با H_2SO_4 تعامل نمایند، الومینیم سلفیت حاصل می‌شود. الومینیم سلفیت یا الون را در صنعت کاغذ سازی برای لخته کردن الیاف سلولوز و تبدیل آن به ورقه‌های سخت به کار می‌برند. الون واقعی که نام الومینیم از آن اشتقاق یافته است. نوع سلفیت

است که فورمول عمومی آن $\text{Me}^+(\text{Al}^{3+})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ می باشد. در اینجا Me^+ می تواند K و (NH_4^+) باشد $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ و $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ است که به نام زمچ نیز یاد می شوند.

مرکب $\text{Al}(\text{OH})_3$ خاصیت جذب قوی را دارا بوده و نا خالصی های موجود در آب را به خود جذب می نماید که در روی صافی های تصفیه آب باقی می ماند.

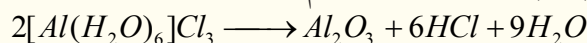
مرکبات هلوجن دار آلومینیم

آلومینیم کلوراید از جمله کتلت های مهم بوده که در صنعت آن را از تعامل مستقیم کلورین و آلومینیم و یا تعامل کلورین با آلومین (Al_2O_3) به دست می آورند:



آلومینیم کلوراید مرکب جامد آیونی بوده که در آن کتیون Al^{3+} توسط شش آیون کلوراید (Cl^-) احاطه گردیده است. بلور های (AlCl_3) به حرارت 192°C تصعید نموده و بخارات آن به شکل Al_2Cl_6 دیده می شود و مشابه به **Dimer** بورون کلوراید و دای میر بورون بروماید است. چون آلومینیم بروماید و آلومینیم آیواید زیاد تر قطبی بوده؛ بنابراین در حالت جامد و یا مایع نیز به شکل مالیکولی دایمیر مشاهده شده و پایدار می باشند.

تعامل آلومینیم کلوراید با آب نوع تعامل **Exothermic** بوده، زمانی که این مرکب در هوای مرطوب قرار گیرد، بخارات هایدروکلوریک از آن متصاعد می گردد. به صورت عموم آلومینیم کلوراید در بلورهای مالیکولی خود شش مالیکول آب بلوری را دارا است که فورمول جمعی آن $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ بوده و فورمول کامپلکس آن $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ است، ازین مرکب به حیث ادویه کشنده بکتیریا و ماده ضد بوی نا مطبوع استفاده می گردد. اگر $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ حرارت داده شود، در نتیجه آلومینیم کلوراید خشک حاصل نشده؛ بلکه تجزیه آن صورت گرفته Al_2O_3 و HCl حاصل خواهد شد؛ زیرا رابطه $\text{Al}-\text{O}$ نسبت به رابطه $\text{Al}-\text{Cl}$ مستحکم است:

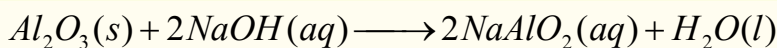


مصارف سالانه آلومینیم در جهان به 25 تن بالغ می گردد.

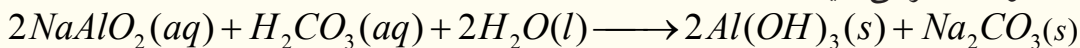
استحصال آلومینیم

آلومینیم را از تجزیه برقی Al_2O_3 به دو طریق استحصال می نمایند که هر روش دو مرحله دارد، در مرحله اول استحصال Al_2O_3 از بوکسیت ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و در مرحله دوم استحصال Al فلزی از Al_2O_3 است. در بوکسیت به اندازه 50-60% آلومینیم اکساید و باقیمانده آن SiO_2 و اکساید های Zr , Ti و V می باشند.

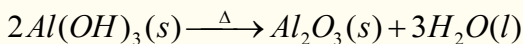
در مرحله اول بوکسیت را به اساس روش بایر (**Bayer Process**) از سنگ معدنی آن جدا می سازد، بعد از آن بوکسیت حاصله را تحت فشار زیاد و حرارت $150-170^\circ\text{C}$ با محلول NaOH مخلوط می نمایند. اکساید های اضافی تشکیل شده توسط عملیه فلتر جدا شده و اکساید آلومینیم به سودیم میتا آلومینیت تبدیل می گردد:



در محیط تیزابی سودیم میتا المونیت به المونیم هایدروکساید غیر منحل تبدیل شده، بعد از آن مخلوط را فلتر می‌نماید:

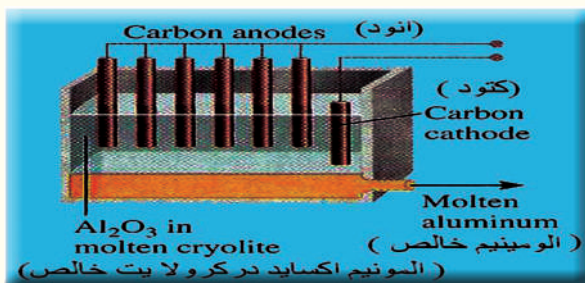
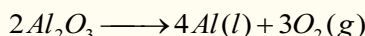
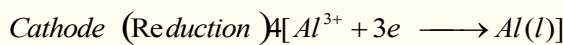
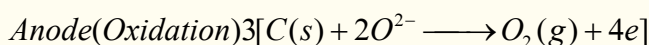


المونیم هایدروکساید حاصل شده را حرارت می‌دهند تا به Al_2O_3 تبدیل گردد:



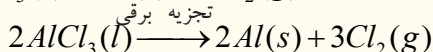
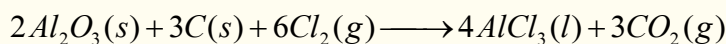
در مرحله دوم المونیم اکساید خالص را تجزیه برقی می‌نماید. این روش را به نام روش مارتین هال (Martin Hall) یاد می‌کند.

الکترودهای حجره مارتین هال از کاربن ساخته شده و محلل آن کریولایت (Na_3AlF_6) بوده که درجه ذوبان المونیم اکساید را از $2045^\circ C$ به $1000^\circ C$ پایین می‌برد:



شکل (9 - 11) استحصال المونیم از تجزیه برقی

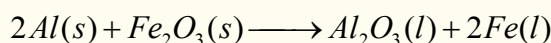
روش دوم استحصال المونیم نسبت به روش اول (روش بالا) 70% ارزاتر بوده؛ زیرا در این روش بوکسیت بدون آب را به کمک کاربن با گاز کلورین تعامل داده و آن را به $AlCl_3$ تبدیل می‌نماید، المونیم کلوراید ذوب شده را الکترولیز می‌نماید:



خواص کیمیاوی المونیم

۱- تعامل المونیم با اکساید آهن

پودر المونیم با اکساید آهن (III) (Fe_2O_3) تعامل نموده، $3000^\circ C$ حرارت را تولید می‌کند؛ از این رو به نام تعامل ترمیت یاد می‌شود:



از این تعامل در ولدنگ نمودن فولاد و آهن استفاده می‌کنند.

۲- تعامل المونیم با تیزابها

المونیم با تیزابهای رقیق HCl و H_2SO_4 در شرایط عادی تعامل نموده، هایدروجن را آزاد می‌سازد و با غلیظ آن در موجودیت حرارت تعامل می‌نماید و هایدروجن را آزاد نمی‌نماید:



فعالیت

تعامل المونیم با تیزاب رقیق نمک

سامان و مواد مورد ضرورت: تست تیوب‌ها، تست تیوب دانی، سیم المونیم خالص و تیزاب رقیق HCl .

طرز العمل: در یک تست تیوب یک مقدار HCl را انداخته، در آن سیم المونیمی را داخل نمایید، انتظار بکشید تا تغییراتی رونما و شما آن را دیده نموده بتوانید، مشاهده‌های تان را بعد از اجرای عملیه تعامل به شکل گروهی یادداشت و در کتابچه‌های تان بنویسید.



شکل (9 - 12): تعامل المونیم با تیزاب نمک

۹-۵: فلزات انتقالی (Transition metals)

عناصر جدول دوره یی که سویه‌های فرعی d و f آن‌ها توسط الکترون‌ها در حالت پر شدن است. 68 عنصر در بین گروپ 2 و 3 اصلی قرار دارند، 40 عنصر که در داخل جدول اند، اوربیتال‌های سویه فرعی d و از 28 عنصر که در قسمت پایانی جدول قرار دارند، اوربیتال‌های سویه فرعی f آن‌ها توسط الکترون‌ها در حالت پر شدن قرار دارند.

جدول (9 - 5) یک عده خصوصیات عناصر انتقالی پر یود چهارم

عناصر										خواص
Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	v	Ti	Sc	
$[Ar]4s^23d^{10}$	$[Ar]4s^13d^{10}$	$[Ar]4s^23d^8$	$[Ar]4s^23d^7$	$[Ar]4s^23d^6$	$[Ar]4s^23d^5$	$[Ar]4s^13d^5$	$[Ar]4s^23d^3$	$[Ar]4s^23d^2$	$[Ar]4s^23d^1$	ساختمان الکترونی
63.39	63.54	58.69	58.93	55.84	54.93	51.99	50.94	47.88	44.95	کته اتومی
138	128	124	125	126	135	130	134	147	162	شعاع اتومی به pm
-	72 -	60 -	75 64	77 60	80 66	85 64	88 74	99 77	$-M^{2+}$ $8m^{3+}$	شعاع آیونی به pm
906.4	745.5 1958 3578	736.7 1751 3393	758.8 1645 3231	759.4 1561 2956	717.5 1509 3250	652.8 1591 2986	650.3 1413 2828	6581 1309 2650	631 I 1235 II 2389 III	انرژی آیونایشن به kJ/mol
1.65	1.90	1.91	1.88	1.83	1.55	1.66	1.63	1.54	1.36	منفیت برقی
7.14	8.96	8.9	8.9	7.86	7.43	7.19	6.1	4.51	30	کنافت g/cm^3
419.5	1083	1453	1495	1536	1245	1875	1900	1668	1539	نقطه ذوبان به $^{\circ}C$
906	2595	2730	2900	3000	2150	2665	3450	3260	2730	نقطه غلیان به $^{\circ}C$

عناصر انتقالی انواع مختلف نمبرهای اکسیدیشن را اختیار می کنند.

جدول (9 - 6) نمبرهای اکسیدیشن ممکنه عناصر انتقالی

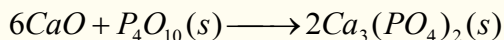
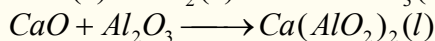
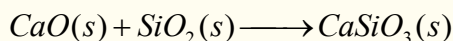
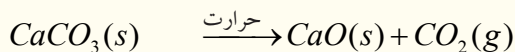
گروپ‌های عناصر انتقالی									
III B	IV B	VB	VI B	VII B	VIII B			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+2 +3 +4	+1 +2 +3 +4 +5	+2 +3 +6	+2 +3 +4 +6	+2 +3 +4 +6	+1 +2 +3	+2 +3	+1 +2	+2
y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+3	+2 +3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5 +6 +7 +8	+2 +3 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +5 +6 +7 +8	+1 +2 +3 +4 +5 +6	+2 +3 +4	+1 +2 +3	+2
La	Hf	Te	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+3	+3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5 +6	+3 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +5 +6 +8	+1 +2 +3 +4 +5 +6	+2 +3 +4 +5 +6	+1 +3	+1 +2



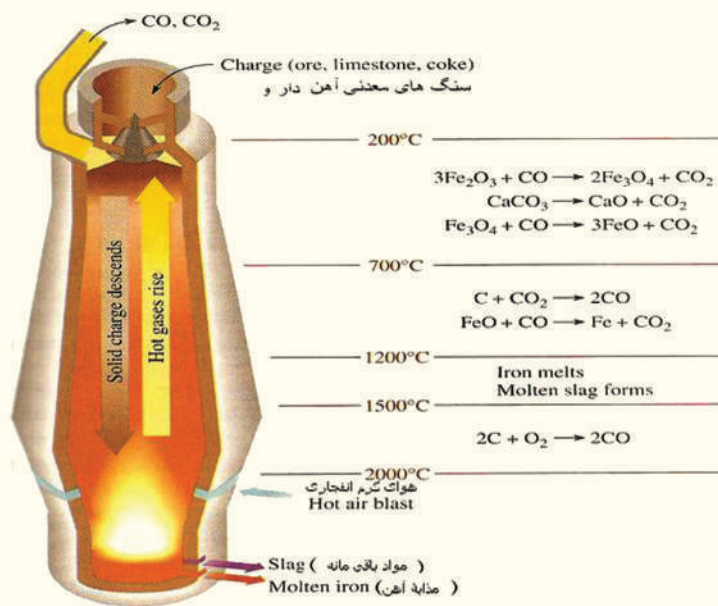
شکل (9 - 13) اشکال بعضی از فلزات انتقالی

۹-۵-۱: آهن (Ferrium)

آهن نسبت به تمام فلزات انتقالی مورد استعمال زیاد تر داشته و بعد از آلومینیم فراوان ترین عنصر قشر زمین است که 4.7% قشر زمین را تشکیل می‌دهد. سنگ معدنی مشهور آهن عبارت از هماتیت (Fe_2O_3)، مگنیت Fe_3O_4 و پیریت آهن سلفاید FeS_2 بوده و سنگ پیریت را به نام طلا دیوانه نیز یاد می‌نمایند؛ زیرا از لحاظ جلا و رنگ با طلا مشابه است. از پیریت، آهن را استحصال نمی‌نمایند؛ زیرا سلفر به حیث ماده ناخالص در آن موجود بوده؛ اما هماتیت و مگنیت را در کوره‌های بلند همراهی سنگ آهک و ذغال سنگ پر و آن‌ها را در هوای آزاد ارجاع نموده، در نتیجه کلسیم اکساید را از سنگ آهک به دست می‌آورند که ناخالصی‌های سنگ معدنی را طبق معادلات زیر از بین می‌برند:



مخلوط مرکبات مختلف در درجه بلند کوره ذوب شده همه به شکل مذابه بوده، چون نسبت به آهن



سبک اند؛ بنابراین بالاتر

از مذابه آهن قرار دارند.

ارجاع آهن توسط کاربن

مونواکساید و معادله تعامل

آن در قسمت‌های مختلف

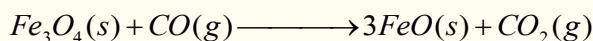
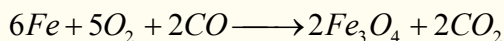
کوره قرار زیر است:

در قسمت بلند کوره Fe_2O_3

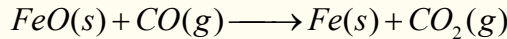
به Fe_3O_4 مبدل می‌گردد:

شکل (9-14) کوره بلند تخلیص آهن و تعاملاتی در آن

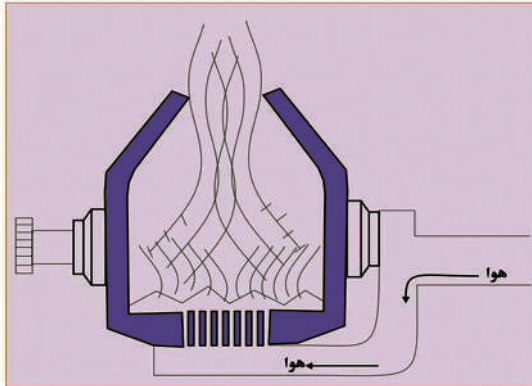
در قسمت پایین کوره:



درنواحی وسط کوره به حرارت $1000^{\circ}C$ اکساید آهن FeO به آهن تبدیل می‌گردد:



در قسمت پایینی کوره چدن خام که 5% کاربن و دیگر ناخالصی در آن موجود است، جمع می‌گردد. اولین مرحله ساختن فولاد تخلیص چدن است. از ناخالصی‌های موجود چدن (علاوه از کاربن) می‌توان سلیکان، فاسفورس و سلفر را نام برد.



شکل (9 - 15) دستگاه تبدیل کننده مدرن بسمر:

روش جدید که به نام میتود بسمر (Bessemer) یاد شده است، توسط یک دستگاه تبدیل کننده صورت می‌گیرد، این تبدیل کننده عبارت از ظرف فلزی استوانه‌شکل بزرگ است که بالای محور خود الی 180° چرخش را انجام داده می‌تواند. جدار داخلی آن در نخست توسط مواد مقاوم و بعد از آن توسط موادی دارای خاصیت قلوی؛ به طور مثال: دولومیت کاربونیست مضاعف Ca و Mg پوشانده شده است.

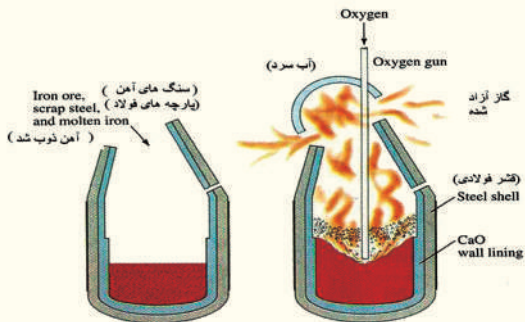
گنجایش مواد در این ظرف در حدود 25 تن است،

در نتیجه عمل حرارت دولومیت تجزیه شده و اکسیدهای MgO و CaO حاصل می‌شود.

از مخلوط آهن مذاب هوای متراکم شده و گرم عبور داده شده که در نتیجه ناخالصی‌های آهن سلفر، فاسفور و سلیکان در نخست به اکسیدهای مربوط شان مبدل گردیده سپس با CaO و MgO تعامل نموده، نمک‌های را تشکیل می‌دهند که نسبت به آهن سبک بوده و در مذاب آهن شناور شده

و در سطح آن قرار می‌گیرند. شکل (9 - 16)

دستگاه تبدیل کننده مدرن بسمر را نشان می‌دهد روش جدیدی به عوض روش بسمر به میان آمده که در این روش از سیستم کوره با قلب باز (Open-hearth furnace) استفاده به عمل می‌آید.

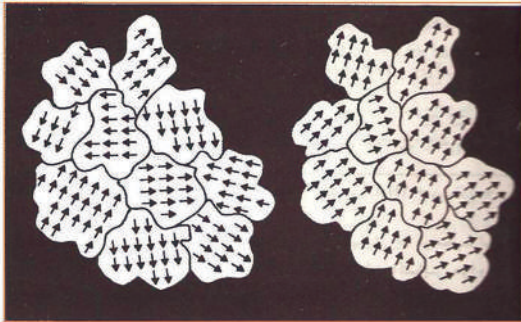


شکل (9-16) کوره تخلیص آهن با قلب باز:

کف و دیواره این تبدیل کننده از مواد ناسوز CaO و MgO پوشانده شده است و داخل آنرا با آهن ناخالص خارج شده از کوره بلند و Fe_2O_3 و بالاخره سنگ آهک ($CaCO_3$) پر می‌نمایند.

هوای بسیار گرم و مخلوط گازهای گرم را بروی این مواد عبور می‌دهند مجموعه‌یی این مخلوط را به شکل مذاب تبدیل می‌نمایند، در این صورت اکسیدهای تیزابی با CaO تعامل نموده و ناخالصی‌های آهن توسط Fe_2O_3 به اکساید مربوط تبدیل گردیده و کاربن موجود در آهن به CO_2 مبدل

می‌گردد که به شکل حباب‌ها از سطح ماده مذابه خارج می‌شود و هم پوش ناسوز قسمت پایین کوره (کف کوره) با ناخالصی‌های دیگر آهن تعامل نموده و به شکل مواد گداخته شده سبک در سطح بالایی آهن ذوب شده قرار گرفته، جدا می‌گردد. روش یادشده طولانی تر از روش بسمربوده که 8 الی 10 ساعت طول کشیده؛ اما فولاد با کیفیت حاصل می‌گردد. کندی عمل روش بالا را با زیاد شدن حجم مواد می‌توان جبران کرد؛ به طور مثال: در هر مرتبه پخت 200 تن آهن خالص حاصل می‌گردد. در صورتی که فلزات دیگر از قبیل کوبالت، کرومیم، ونادیم و تنگستن علاوه گردد، فولاد با کیفیت حاصل می‌گردد. فیصدی اجزای فولاد ضد زنگ عبارت از 72% آهن، 19% کرومیم و 9% نیکل است.



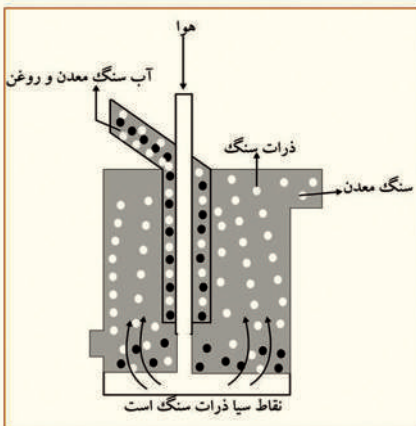
شکل (9-17) شکل ایجاد خاصیت مقناطیسی در آهن.

آهن فلزی خالص چندان سخت نبوده اما الیاز آن با کاربن به آن سختی میبخشد و مقاومت آن مقابل فرسایش زیاد تر می‌گردد. فولاد خاصیت فیرومقناطیسی را دارا بوده؛ زیرا در آن الکترون‌های هم جهت و همزمان به کمیت زیاد در حال حرکت می‌باشد که ساحه مقناطیسی را به میان می‌آورند و موجودیت الکترون‌های طاقه دراوریتهال‌های افشار آن دیده شده می‌تواند:

پروسه ساختن فولاد طوری است که فلزات چون: Cr , Mn و Ni بالای آن به اساس خواص فیزیکی، کیمیاوی و میخانیکی علاوه می‌سازند. فولاد با ارزش فولاد ضد زنگ یا الیاز (Steel) نام دارد که $Cr, 18-20\%$ و $Ni, 8-12\%$ را دارا باشد.

۹-۵-۲: مس (Copperium)

مس فعالیت کیمیاوی کمتر را دارا بوده و بالای بعضی از صخره‌ها به شکل آزاد موجود می‌باشند؛ اما بخش زیاد مس کره زمین به شکل سلفایدها موجود است که سنگ معدنی آنرا به نام چالکوپریت

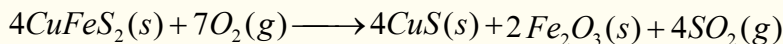


شکل (9-18) دستگاه جدا ساختن سنگ‌های معدنی

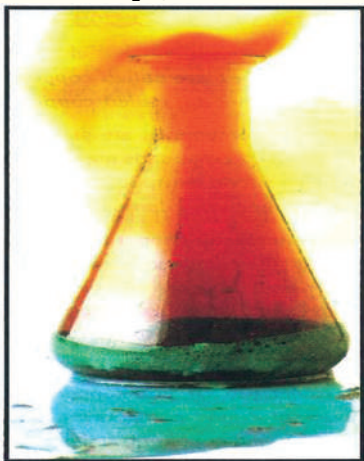
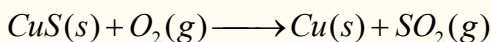
($CuFeS_2$) یاد می‌نمایند و به روش ریگ شوی آن را از این سنگ جدا می‌سازند، طوری که سنگ معدن دارنده مس را خورد ساخته و به پودر مبدل می‌سازند، سپس آن را در مایعات شناور نموده تا مس از سنگ معدنی جدا گردد، در این مخلوط کمی روغن را نیز علاوه می‌نمایند و سپس هوا را از داخل مخلوط عبور می‌دهند. سنگ معدن به شکل شناور در قسمت بالای خاک و سنگ‌های سنگین در قسمت تحتانی ظرف قرار می‌گیرند و سنگ‌های معدنی با هوا و روغن از سوراخ‌های بالایی خارج می‌گردد، در این محل سنگ‌ها نسبتاً خالص شده به دست می‌آید. شکل زیر دستگاه تخلیص سنگ‌های مس را نشان می‌دهد:

مس از ناخالصی‌ها:

مس را از سنگ‌های معدنی خالص شده مطابق عملیۀ قبلی با دو روش می‌تواند به دست آورد. که عبارت از روش *Pyrometallurgy* و دیگر آن *Hydro metallurgy* یعنی انحلالیت در محلول آبی می‌باشد. در روش اول سنگ‌های معدنی را با هوا مخلوط می‌نمایند:



در این صورت مقدار زیاد SO_2 حاصل می‌گردد که در هوا منتشر گردیده و عواقب خطرناکی را برای زنده گی و محیط زیست در کره زمین به بار می‌آورد؛ بنابراین باید این گاز به سلفوریک اسید مبدل گردد. سلفاید مس CuS حاصل شده توسط ارجاع کننده‌های قوی؛ به طور مثال: O_2 ارجاع و به شکل خالص عنصری جدا می‌گردد:

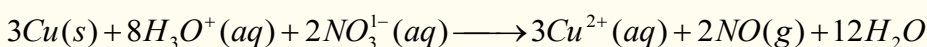


در روش دوم، هایدرو میتالورژی، سنگ معدنی را در سلفوریک اسید حل نموده سپس آن را با ارجاع کننده‌ها که پتانسیال آن پایین از $\frac{Cu^{2+}}{Cu}$ است، یک جا نموده در این صورت مس خالص عنصری به دست می‌آید. به روش الکترولیز نیز می‌توان مس را از مرکبات آن بدست آورد.

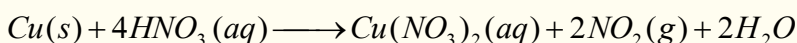
مس هادی خوب برق بوده و از آن سیم‌های هادی برق را تهیه می‌نمایند. الیاژ خوب مس و قلعی را به نام برنز یاد می‌نمایند؛ به طور مثال: بیشترا در تیزاب‌ها به حالت عادی حل نمی‌گردد؛ اما در اسیدهای قوی غلیظ انحلالیت آن ممکن است:

شکل (9-19) تعامل مس با تیزاب شوره غلیظ و

استحصال نایتروجن دای اکساید.



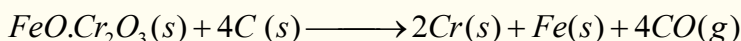
مس با تیزاب غلیظ شوره تعامل نموده، گاز NO_2 را تشکیل می‌دهد:



سطح خارجی مس اکسیدی شده رنگ سبز را به خود اختیار نموده که باقی قسمت‌های آن را از اکسیدیشن در امان نگهداری می‌کند.

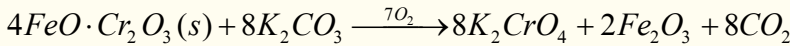
۹-۵-۳: کرومیم

نخستین عنصر گروپ ششم فرعی کرومیم بوده، این عنصر رنگ زرد درخشان را دارا است که مقابل فرسایش مقاومت دارد. سنگ معدنی آن اکسیدهای مضاعف آهن و کرومیم بوده که ارجاع آن در قوس برقی به کمک کاربن قرار زیر صورت می‌گیرد:

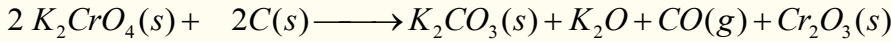


به دست آوردن کرومیم طوری است که سنگ معدنی را در محیط القلی خشک و در موجودیت هوا

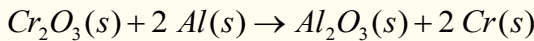
قرار می دهند:



پوتاشیم کرومیت حاصل شده به خوبی در آب حل گردیده، درحالیکه Fe_2O_3 در آب غیرمنحل بوده، بدین اساس اکساید آهن از K_2CrO_4 جدا می گردد، دراین صورت Cr_2O_3 را از ارجاع آن توسط کاربن طبق معادله زیر به دست می آورند:

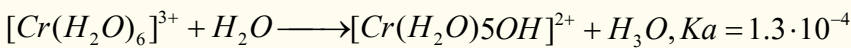


بالاخره Cr_2O_3 را توسط الومینیم ارجاع نموده Cr حاصل می گردد:

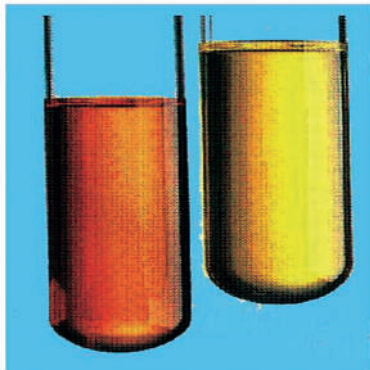


فلز کرومیت درحالت پودرازلحاظ ترمودینامیکی خاصیت ارجاعی را دارا بوده و به صورت کامل با سرعت زیاد با آکسیجن تعامل نموده؛ اما درحالت فلزی سطح خارجی آن را اکساید پوشانیده و قسمت های داخلی آن را از اکساید شدن نگهداری می نمایند، دراین حالت درمقابل فرسایش مقاوم می باشد.

آیون های Cr^{3+} کرومیت درحالت محلول آبی مرکب کامپلکس هایدراتی را به شکل زیر تشکیل داده که قوه تیزابی آن نسبت به اسیتیک اسید بیشتر است:



اگر آیون های Cr^{3+} را با تمامی آیون های فلزات d به شکل M^{3+} مقایسه نماییم. $Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$

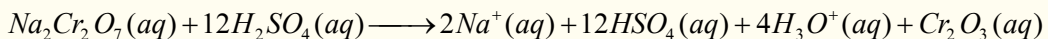


دو کتیون اول سمت چپ آیون Cr^{3+} خاصیت ارجاع کننده را دارا بوده؛ اما سه کتیون طرف راست آن خاصیت اکسیدی کننده قوی را دارا می باشد؛ لکن بعضی اوقات کروم خاصیت اکسیدی کننده قوی و بعضاً حالت ارجاع کننده را دارا می باشد.

اگر محلول CrO_4^{2-} را با اسید تعامل دهیم، رنگ زرد آن به رنگ تیره سرخ مبدل گردیده و منجر به تشکیل دای کرومات $(Cr_2O_7^{2-})$ می گردد:

در صورتی که نمک های کرومات $(Na_2Cr_2O_7)$ باتیزاب H_2SO_4 غلیظ تعامل داده شود، طبق معادله زیر Cr_2O_3 تشکیل می گردد:

شکل (9-20) تشکیل سدیم دای کرومیت (راست) و تشکیل پوتاشیم دای کرومیت (چپ)



از محلول حاصل شده بالا در شستشوی ظروف لابراتواری استفاده به عمل می آورند؛ زیرا قدرت اکسید کننده گی آن زیاد بوده، چربی ها را در خود حل می نماید.

نمک $PbCrO_4$ را به روش های مختلف به دست آمده و از آن در رنگ های روغنی استفاده به عمل می آورند، از این رنگ ها در جاده های موتورها در چهاراهی ها غرض روشنی آن در شب استفاده به عمل می آید، در این صورت جاده موتو رو مشخص می گردد.



خلاصه فصل نهم

- فلزات جلای فلزی داشته، بیشتر آن‌ها جامد و کرس‌تلی اند، قابلیت تورق و سیم ساختن را دارا است.
- بیشتر فلزات به شکل ترکیبی در طبیعت یافت می‌شوند، روش خالص ساختن و به دست آوردن آن را متالورژی گویند. متالورژی سه مرحله را دربر می‌گیرد: (1) تهیه کردن یا استخراج سنگ معدنی فلز، (2) استحصال فلز، (3) تصفیه فلز.
- منرال‌های مهم فلزات، کاربونیت‌ها، هالیدها، اکساید‌ها، فاسفیت‌ها، سلفایدها و سلفیت‌ها می‌باشند.
- روش‌های عمومی برای تصفیه فلزات، تقطیر، تجزیه برقی و روش ساحة تصفیه می‌باشد.
- عناصر گروه I اصلی را به نام القلی‌هانیز یاد می‌نمایند؛ زیرا از هایدریشن اکساید‌های آن‌ها قلوی (Bases) بسیار قوی تشکیل می‌گردد.
- سودیم کلوراید به نام نمک معمولی (نمک طعام) نیز یاد گردیده، کرس‌تل‌های آن در 801°C ذوب و در 1465°C به غلیان می‌آید.
- مرکبات مهم سودیم، کاستک سودا (NaOH)، سودای خاکستر یا Soda Ash (Na_2CO_3) و اشنگ سودا ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) و شوره چیلی (NaNO_3) اند.
- مرکبات مهم کلسیم، چونه (CaO)، سنگ چونه (CaCO_3)، کلسیم هایدروکساید (Ca(OH)_2)، گچ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و پلستر پاریس ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) اند.
- فلزات انتقالی عناصری اند که سویه‌های فرعی d و f آن‌ها در حالت تکمیل شدن باشد. بخش دوم آن را انتقالی داخلی نیز گویند.
- آهن در تخنیک حیثیت ستون فقرات دارد و مس بعد از آهن مقام خاص دارد.
- مس فعالیت کیمیاوی کمتر را دارا بوده و بالای بعضی از صخره‌ها به شکل آزاد موجود می‌باشند؛ اما بخش زیاد مس کره زمین به شکل سلفایدها موجود است.
- نخستین عنصر گروه ششم فرعی کرومیم بوده، این عنصر رنگ زرد درخشان را دارا بوده و مقابل فرسایش مقاومت دارد.

سؤال‌های فصل نهم

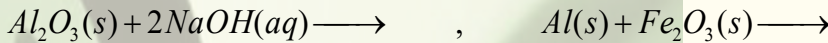
سؤال‌های چهار جوابه

- 1 - متالورژی فلزات ---- مرحله دارد.
الف) 1 (ب) 3 (ج) 4 (د) 5
- 2 - کورندم از جمله اکساید‌های ---- است.
الف - المونیم ب - کلسیم ج - آهن د - سودیم
- 3 - عناصر گروه I اصلی را به نام ---- نیز یاد می‌نمایند؛
الف - القلی زمینی ب - القلی ج - معادن ساز د - انتقالی

- 4- از تعامل سودیم با هایدروجن ----- حاصل می گردد.
- الف - کاستک سودا ب - سودیم هایدرایت ج - سودیم هایدراید د - هیچکدام
- 5- در تجزیه برقی $NaCl$ مذابه، Na در..... و Cl_2 در..... جمع می گردد.
- الف- کتود، انود ب - انود و کتود ج - انود د - کتود
- 6- فورمول سودا..... می باشد.
- الف - $NaOH$ ب - $CaCO_3$ ج - $NaNO_3$ د - $2CaSO_4 \cdot H_2O$
- 7- به نام شوره چیلی یاد می شود.
- الف - $NaOH$ ب - NH_3 ج - $CaCO_3$ د - $NaNO_3$
- 8- $2CaSO_4 \cdot H_2O$ فورمول کدام ماده است؟
- الف- گچ ب- پلستر ج- پلستر پاریس د- سنگ چونه
- 9- المونیم را از کدام منرال به دست می آورند؟
- الف- کوردنم ب- بوکسایت ج- $AlCl_3$ د- المونیم هایدروکساید
- 10- سنگ معدنی مشهور آهن عبارت از ----- است.
- الف- هماتیت (Fe_2O_3)، ب - مگنیت (Fe_3O_4) ج- پیریت آهن سلفاید FeS_2
- د- تمام جوابات درست است

سوالات تشریحی

1- معادلات زیر را تکمیل نمایید.



- 2- تعاملات کوره بلند را به صورت فشرده شرح کنید.
- 3- در مورد خواص کیمیاوی سودیم معلومات به صورت فشرده ارائه کنید.
- 4- چگونه چه نوع مرکب است؟ واز آن در کدام عرصه های صنعتی استفاده می شود؟
- 5- سه طریقه استحصال کلسیم را توسط معادله توضیح کنید.
- 6- فولاد را چه طور به دست می آورند؟ در مورد معلومات ارائه بدارید
- 7- طریقه استحصال مس و کاربرد آنرا توضیح نمایید.
- 8- کرومیم چه نوع عنصر است؟ کاربرد مرکبات آن را به صورت فشرده توضیح بدهید.
- 9- عناصر گروپ اول را چرا به نام القلی و عناصر گروپ دوم اصلی را چرا به نام القلی زمینی یاد می کنند؟ در باره معلومات ارائه بدارید.
- 10- در مورد خواص و استحصال سودیم و کلسیم معلومات ارائه بدارید.

غیر فلزات



عناصر غیر فلزات در طبیعت نقش اساسی را دارا بوده که در عرصه‌های مختلف صنعت امروزی به کار می‌رود. این عناصر سبب تشکیل مرکبات مختلف شده و مرکبات آن‌ها در حیات موجودات حیه نقش ارزنده را دارا اند؛ به طور مثال: کاربن عنصری است که در ترکیب تمامی مرکبات عضوی شامل می‌باشد. در کیمیای صنف هشتم راجع به غیر فلزات معلومات فشرده حاصل نمودید. در این فصل راجع به غیر فلزات معلومات مفصل ارائه می‌شود. با مطالعه این فصل می‌آموزید که غیر فلزات کدام نوع عناصر اند؟ در جدول پریودیک عناصر در کدام قسمت موقعیت دارند؟ دارای کدام خواص خاص اند؟ در کدام موارد صنعتی و حیاتی به کار می‌روند؟ چگونه می‌توان عناصر غیر فلزی را به دست آورد؟ مرکبات مهم این عناصر کدام‌ها اند و چگونه به دست می‌آید؟ نقش مرکبات عناصر مذکور در صنعت و حیات به کدام شیوه است؟

۱۰-۱: خصوصیات خاص عناصر غیر فلزی

غیر فلزات عنصری اند که اوربیتال‌های سوپراکسی آخری انرژی p آن‌ها توسط الکترون‌ها در حالت پر شدن بوده و با گرفتن الکترون‌ها سوپراکسی انرژی آخری خویش را به هشت الکترون پوره می‌نمایند. غیر فلزات به طرف راست جدول دوره یی موقعیت دارند.

غیر فلزات 20 فیصد عناصر جدول دوره یی را تشکیل نموده است. در گروپ سوم بورون در گروپ چهارم کاربن، سیلیکان و جرمانیم، در گروپ پنجم به استثنای Bi دیگر همه غیر فلزات بوده و عناصر گروپ‌های ششم، هفتم و هشتم جدول پریودیک همه غیر فلزات می‌باشند. عنصری که دارای خواص مضاعف اند، به نام شبه فلزات یاد شده اند.

هر غیر فلز در پیوند مربوطه خود از عناصر طرف چپ خویش منفیت برقی بیشتر را داشته و در تعاملات کیمیایی الکترون‌های آن‌ها را به طرف خود کش می‌نمایند.

از جمله غیر فلزات هایدروجن در گروپ فلزات القلی قرار گرفته؛ مگر غیر فلز فعال می‌باشد، علما نظر دارند که هایدروجن را در گروپ هفتم اصلی قرار دهند. اکسیدهای غیر فلزات خاصیت تیزابی دارند و با فلزات مرکباتی را تشکیل می‌دهند که به نام نمک یاد شده و رابطه آیونی را برقرار می‌نمایند. غیر فلزات حالت گاز و یا جامدات شکننده را دارا بوده که هدایت برقی و حرارتی آن‌ها کم است. در زیر عناصر غیر فلزی و گروپ‌های عناصر غیر فلزی را مطالعه می‌نمایم.

۱۰-۲: عناصر گروپ VII اصلی

این گروپ عناصر به نام گروپ هلوژن‌ها (Halogens) نیز یاد می‌شوند. هلوژن به معنای سازنده نمک بوده که نمک طعام (Table Salt) یکی از مثال‌های آن می‌باشد. جدول زیر عناصر گروپ VII اصلی را با بعضی از خواص فیزیکی شان ارائه می‌دارد:

جدول (10 - 1) بعضی از خواص فیزیکی عناصر گروپ VII اصلی

عناصر مشخصات	فلورین F 9	کلورین Cl 17	برومین Br 35	آیودین I 53	استاتین At 85
ساختمان الکترون	$1S^2 2S^2 2P^5$	$Ne 3S^2 3P^5$	$Ar 3d^4 4S^2 4P^5$	$Kr 4d^5 5S^2 5P^5$	$xe 4f^{14} 5d^6 6S^2 6P^5$
درجه غلیان	-188.1	-34.7	58	989.08	-
درجه ذوبان	-219.6	-101.0	217	449.5	254
کته ائومی	18.99	35.53	79.9	126.9	210
کثافت	1.11	1.56	4.79	6.24	9.2
شعاع ائومی A	-	-	1.4	1.6	1.76
نمبر اکسیدشن	-1	-1, 1, 3, 5, 7	+1, 4, 5, -1,	-1, 1, 3, 5, 7	-

فلورین، کلورین، برومین و آیودین از جمله عناصر غیر فلزی بوده و نسبت فعالیت بیشتر شان به شکل ترکیبی یافت می‌شوند. عناصر این گروه کما بیش خواص مشابه بایک دیگر دارند؛ اما اختلاف جزئی در فعالیت کیمیای و یا پوتانشیال Oxidation و Reduction آن‌ها دیده می‌شود. فلورین الکترونیگاتیف‌ترین عنصر (قوی‌ترین الکترون گیرنده) طبیعت بوده که صرف نمبر اکسیدیشن (-1) را در مرکبات دارا می‌باشد، که کلورین، برومین و آیودین نیز الکترونیگاتیف بوده؛ اما با آن هم نمبر اکسیدیشن منفی و مثبت را در مرکبات کیمیای به خود اختیار کرده می‌توانند. تمام عناصر این گروه اکسیدی کننده بوده؛ اما با افزایش نمبر اتمی شان خاصیت اکسیدیشن شان کم می‌گردد. هلوجن‌ها در حالت عنصری به شکل مالیکولی یافت شده که فلورین به حالت گاز و کلورین نیز گاز بوده، برومین به حالت مایع و بالاخره آیودین به حالت جامد یافت می‌شود. گسترش فلورین و کلورین در طبیعت نسبت به هلوجن‌های دیگر بیشتر است، فلورین بیشتر به شکل CaF_2 (Spath fluor) AlF_3 (Cryolithe) موجود می‌باشد.

چون فلورین اکسیدی کننده قوی است، صرف به طریق الکترولیز KHF_2 یا به شکل محلول از HF مایع حاصل می‌گردد.

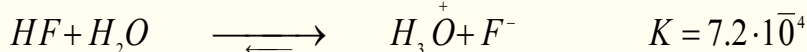
مرکبات هایدروجن هالایدها و اکسایدهای هلوجن‌ها را زیر مطالعه قرار می‌دهیم.

هایدروجن هالایدها: در جدول زیر خواص فزیکایی هایدروجن هالایدها با مشخصات ترمودینامیکی شان ارایه گردیده است.

جدول (10 - 2) خواص فزیکایی هایدروجن هالایدها:

هالاید	HF	HCl	HBr	HI
مشخصات فزیکایی				
نقطه ذوبان	$-83.1^{\circ}C$	$-83.1^{\circ}C - 114.8$	$-86.9^{\circ}C$	-50.7
نقطه غلیان	$19.5^{\circ}C$	$-83.1^{\circ}C - 84.9$	$-66.8^{\circ}C$	35.4
تبخیر به	$30.3^{\circ}C$	16.1	17.6	19.8
kJ/mol				

در بین هایدروجن هالایدها، HF اسید ضعیف بوده و ثابت تفکیک آن قرار زیر است:



علت ضعیف بودن خاصیت تیزابی HF عبارت از موجودیت رابطه هایدروجنی بین مالیکول‌های آن

است که مالیکولها را با هم متصل ساخته و پولیمر $(HF)_n$ را به وجود آورده است. ثابت تعادل تعامل اتصال آیونهای F^- به HF را می توان به شکل زیر مشاهده کرد:

$$F^- + HF \rightleftharpoons HF_2^- \quad K = 5.1$$

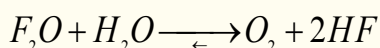
قدرت اسیدی دیگرهایدروجن هالیدها با افزایش نمبراتومی اتوم هلوجن آنها زیاد ترمی گردد.

اکسایدهای هالیدها: اکسایدهای مهم و شناخته شده عناصر گروپ VII اصلی در جدول زیر نوشته شده است:

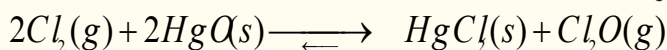
جدول (10 - 3) اکسایدهای مهم عناصر گروپ VII اصلی

اکسایدهای آیودین	اکسایدهای برومین	اکسایدها کلورین	اکسایدهای فلورین
-	Br_2O	Cl_2O	F_2O
-	BrO_2	ClO_2	F_2O_2
I_2O_5	BrO_3	Cl_2O_5	-
-	-	Cl_2O_7	-

بیشتر اکسایدهای بالا هلوجنها فعال و ناپایدار بوده و به فازهای مختلف موجود می باشند. به حرارت عادی به حالت گاز و یا مایع موجود بوده، صرف I_2O_5 به حالت جامد یافت می شود. با ثبات ترین این اکسایدها F_2O بوده؛ اما با آن هم به ساده گی اکسیدی و یا ارجاع می گردد؛ به طور مثال:

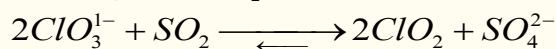


اکسایدهای ناپایدار عناصر این گروپ Cl_2O بوده که در نتیجه تأثیر کلورین با اکسایدهای فلزات (HgO) طبق معادله زیر حاصل می گردد:

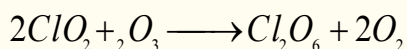


مرکب Cl_2O در اثر حرارت تجزیه شده و گازهای O_2 و Cl_2 را تشکیل می دهد.

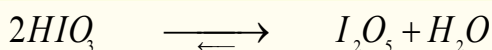
اگر آیونهای کلوریت (ClO_3^-) با SO_2 تعامل داده شود، در نتیجه مرکب ClO_2 حاصل می شود:



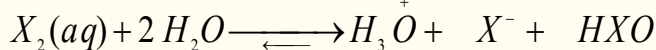
مرکب ClO_2 ماده انفجار کننده بوده و اوزون بالای آن عمل نموده، در نتیجه مرکب Cl_2O_6 تولید می گردد:



خواص فیزیکی و کیمیاوی اکسایدهای برومین به درستی تشخیص نگردیده و روش به دست آوردن آنها ساده است، اکساید آیودین I_2O_5 را از حرارت دادن HIO_3 قرار زیر به دست می آورند:



تیزاب‌های آکسیژن دار هلوجن‌ها نیز موجود بوده که مهم‌ترین آن‌ها هایدرو هلوجنیت‌ها و هایدرو هلوجنیت بوده، این مرکبات از عمل آب بالای X_2 حاصل می‌گردند:



ثابت تعادل تعامل بالا برای هلوجن‌های مختلف قرار زیر است:

$$K_{(HOI)} = 2 \cdot 10^{-13}, \quad K_{(HOBr)} = 7,2 \cdot 10^{-9}, \quad K_{(HOCl)} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

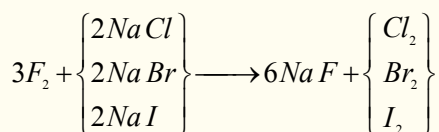
جدول زیر تیزاب‌های مختلف آکسیژن دار هلوجن‌ها را ارائه می‌دارد:

جدول (10 - 4) تیزاب‌های مختلف آکسیژن دار هلوجن‌ها

فلورین	کلورین	برومین	آیودین
	$HClO$	$HBrO$	HIO
ندارد	$HClO_2$	$HBrO_2$	-
	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
	$HClO_4$	-	HIO_4

هایپوهلوجنیت‌ها نوعی از اسیدهای ضعیف بوده که ثابت تفکیک آن‌ها عبارت است از:
 $K_{HClO} = 2 \cdot 10^{-8}$, $K_{HBrO} = 2 \cdot 10^{-9}$, $K_{HIO} = 10^{-11}$ است.

فعالیت کیمیاوی هلوجن‌ها از بالا به طرف پایین (از فلورین به طرف آیودین) در جدول دوره یی کم می‌گردد، یا به عبارتی دیگر فلورین می‌تواند تا هلوجن‌های دیگر را از نمک‌ها بی‌جا نمایند. به همین ترتیب هر عنصر هلوجن عناصر پایینی خویش را بی‌جا ساخته و برعکس عنصر پایینی هلوجن نمی‌تواند تا عنصر بالای گروپ مربوط را تعویض نمایند:



$Cl_2 + 2NaF \longrightarrow$ تعامل نمی‌کند

۱۰-۲-۱: کلورین

کلورین در حرارت اتاق به حالت گاز بوده و دارای رنگ سبز مایل به زرد می‌باشد، بنابر داشتن فعالیت کیمیاوی زیاد تر به شکل خالص یافت نمی‌شود، مرکبات آن در زمین زیاد است. نمک‌های مهم آن $NaCl$ (نمک طعام)، KCl ، $CaCl_2$ و $MgCl_2$ بوده که در قشر زمین و آب‌های طبیعی یافت می‌شوند.

کلورین در سال 1774 توسط شیلی کیمیادان سویدنی کشف شده است. نمبر اکسیدیشن آن در مرکبات از 1- الی 7+ تغییر می‌نماید. جدول (10 - 5) نمبرهای اکسیدیشن و مرکبات عنصر کلورین

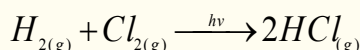
شماره	نمبرهای اکسیدیشن	مرکبات	ملاحظات
1	+7	$HClO_4$	
2	+6	$6Cl_2O_6$	
3	+5	$HClO_3$	
4	+4	ClO_2	
5	+3	$HClO_2, KClO_2, Cl_2O_3, \dots$	
6	+2	-----	
7	+1	$HClO, Cl_2O, NaClO, \dots$	
8	0	Cl_2	
9	-1	$HCl, NaCl, CaCl_2, MgCl_2$	

ایزوتوپ‌های طبیعی آن عبارت از ^{35}Cl (75.53%) و ^{37}Cl (24.47%) بوده و ایزوتوپ‌های مصنوعی و رادیو اکتیف آن $^{33}Cl, ^{34}Cl, ^{36}Cl, ^{38}Cl, ^{39}Cl$ نیز استحصال گردیده اند. مالیکول کلورین دو اتمی بوده، جهت جدا کردن اتم‌های آن $243Kj/mol$ انرژی و بلند تر از $1000^\circ C$ حرارت ضرورت است.

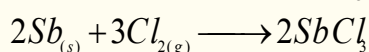
کلورین عامل قوی اکسیدیشن بوده، با فلزات و غیر فلزات (به استثنای O_2, N_2 و گازات نجیب) فعالانه تعامل می‌نماید، مرکبات مغلق را به آسانی اکسیدایز می‌نماید. خاصیت ارجاعی را در مقابل فلورین و مرکبات اکسیجن دار نیز از خود نشان می‌دهد.

خواص کیمیاوی کلورین

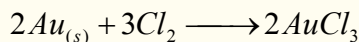
کلورین در موجودیت نور با هایدروجن تعامل نموده، گاز هایدروجن کلوراید (HCl) را تشکیل می‌دهد:



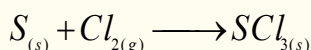
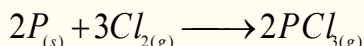
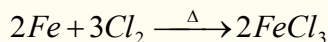
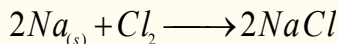
اگر پودر انتیمونی (Sb) بالای گاز کلورین انداخته شود، به زودی آتش افروخته شده، کلوراید‌های سه ولانسه و چهار ولانسه انتیمونی ($SbCl_4, SbCl_3$) حاصل می‌گردد:



کلورین با فلزات نجیبه نیز تعامل نموده، آنها را اکسیدایز می‌نمایند؛ به طور مثال: با طلا تعامل نموده و کلوراید سه ولانس طلا را می‌سازد:

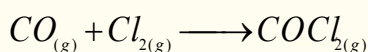


کلورین با فلزات و غیر فلزات دیگر طبق معادلات زیر تعامل می‌نماید:

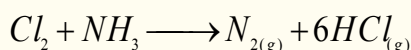


تعامل کلورین با مرکبات مختلف

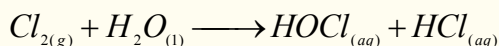
کلورین با کاربن مونو اکساید (CO) تعامل نموده، در نتیجه گاز زهری فوسجین را می‌سازد:



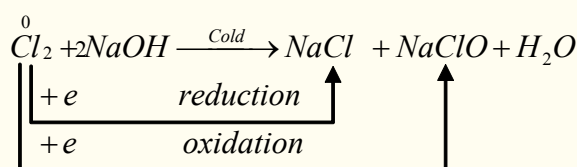
کلورین با آمونیا به سرعت تعامل کرده، گاز نایتروجن تولید می‌گردد:



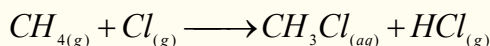
کلورین با آب تعامل نموده، هایپو کلورس اسید و هایدرو کلوریک اسید را می‌سازد:



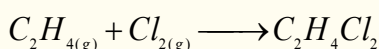
نمبر اکسیدیشن کلورین در هایپو کلورس اسید + 1 می‌باشد. کلورین با هایدروکسایدها تعامل نموده در نتیجه هم ارجاع و هم اکسیدیشن می‌گردد؛ به طور مثال: با سودیم هایدروکساید تعامل کرده، نمک طعام، سودیم هایپو کلورایت و آب را می‌سازد:



کلورین با مرکبات عضوی مشبوع تعاملات تعویضی و با مرکبات عضوی غیر مشبوع تعاملات جمعی را انجام می‌دهد:

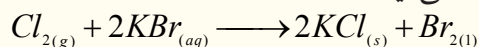


Methane Methylchloride



Ethylene 1,2-dichloroethane

کلورین با پوتاشیم بروماید تعامل نموده برومین به دست می‌آید:



استحصال کلورین

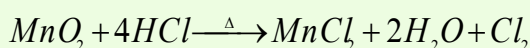
از اکسیدایز تیزاب نمک توسط اکسیدانت‌های قوی؛ از قبیل: CaO ، $K_2Cr_2O_7$ ، $KMnO_4$ ، MnO_2 و Pb_3O_4 کلورین را به دست می‌آورند، معمول‌ترین اکسیدانت‌ها در این تعامل $KMnO_4$ و MnO_2 شناخته شده‌اند:

فعالیت



استحصال کلورین از تیزاب نمک

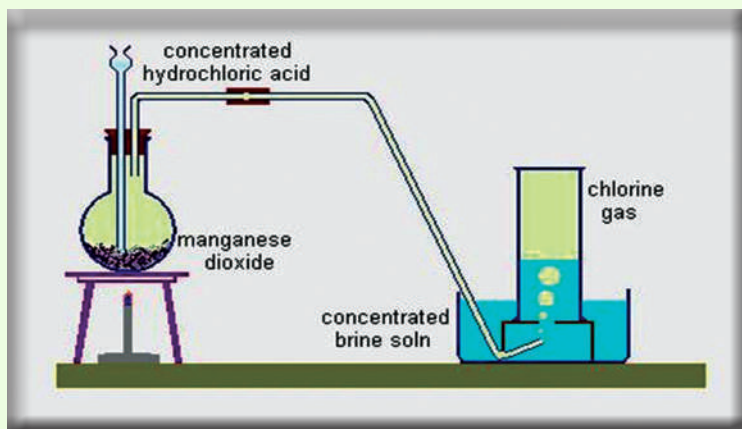
سامان و مواد مورد ضرورت: پایه باگیرا، فلاسک، سرپوش رابری سوراخدار، قیف و تیوب رابری، جالی فلزی، منبع حرارت، بوتل برای ذخیره کردن کلورین، گوگرد، MnO_2 و HCl .
طرز العمل: دو قاشق MnO_2 را در فلاسک مطابق شکل (10-1) انداخته و توسط قیف HCl را بالای آن علاوه کنید، منبع حرارت را روشن نمایید. کلورین تولید شده جای هوا را در بوتل می‌گیرد زیرا کلورین نسبت به هوا تقریباً 2.44 مرتبه سنگین‌تر است:



گاز کلورین را با رنگ و هم چنان با برگ سبز امتحان نمایید.

رنگ کلورین چه نوع رنگ است؟

در برگ سبز چه تغییراتی رخ می‌دهد؟



شکل (10-1) استحصال کلورین از هایدرو کلوریک اسید

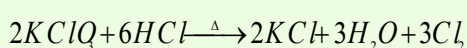


فعالیت

استحصال کلورین از تیزاب نمک و پتاشیم کلورایت

سامان و مواد مورد ضرورت: پایه باگیرا، فلاسک، سرپوش رابری سوراخدار، قیف و تیوب رابری، جالی فلزی، منبع حرارت، بوتل برای ذخیره کردن کلورین، گوگرد HCl و $KClO_3$.

طرز العمل: مطابق شکل (10 - 2) در فلاسک دو قاشق $KClO_3$ را انداخته، بالای آن توسط قیف HCl علاوه نمایید. منبع حرارت را روشن نمایید. استحصال کلورین طبق تعامل زیر صورت می گیرد.



موجودیت کلورین را مطابق به تجربه گذشته امتحان نمایید.

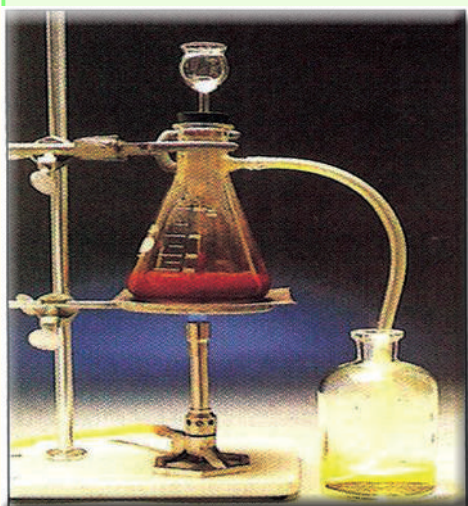
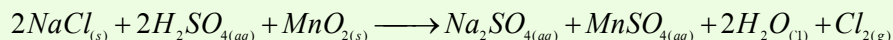


فعالیت

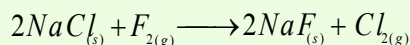
استحصال کلورین از $NaCl$

سامان و مواد مورد ضرورت: پایه باگیرا، فلاسک، سرپوش رابری سوراخدار، قیف و تیوب رابری، جالی فلزی، منبع حرارت، بوتل برای ذخیره کردن کلورین، گوگرد، نمک طعام، تیزاب گوگرد و منگان دای اکساید.

طرز العمل: مطابق شکل (10 - 2) می توانیم نمک طعام را با MnO_2 مخلوط نموده و تیزاب گوگرد را به آن علاوه نمایید، منبع حرارت را روشن کنید و محصولات تعامل و گاز Cl_2 را امتحان نمایید:



از تعامل $NaCl$ با فلورین نیز کلورین حاصل می گردد؛ طوری که در نتیجه تعامل، فلورین کلورین را تعویض و گاز کلورین آزاد می گردد:



شکل (10 - 2) استحصال کلورین از نمک طعام

استحصال کلورین از تجزیه برقی نمک طعام

کیمیادان بریتانوی اچ. دیوی (H.Davy) در سال 1800 در بطری ساخت خودش سودیم کلوراید مایع را توسط جریان برق تجزیه نموده و کلورین را به دست آورد در عصر حاضر به این روش فلزات را تهیه می نمایند که در استحصال سودیم فصل نهم مطالعه شد.

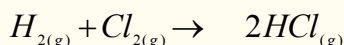
مرکبات مهم کلورین

هایدروجن کلوراید (HCl) و هایدر و کلوریک اسید

اگر گاز هایدروجن کلوراید در محلول آبی حل شده باشد، آن را به نام هایدر و کلوریک اسید یاد می نمایند؛ ولی در شرایط عادی گاز مذکور بی رنگ با نقطه غلیان 84.9°C - و نقطه انجماد 114.2°C - است. هایدروجن کلوراید به مقدار خیلی کم در گازات که از مناطق آتش فشان آزاد می گردد، پیدا می شود.

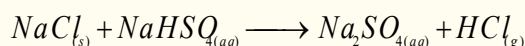
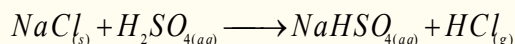
استحصال هایدروجن کلوراید

از عمل مستقیم تعامل هایدروجن و کلورین گاز حاصل شده، هایدروجن کلوراید می باشد:

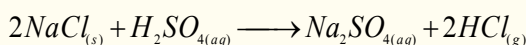


توجه: تعامل مذکور باید با احتیاط لازم صورت گیرد و در معرض روشنی یا حرارت صورت نگیرد.

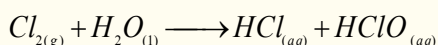
از تعامل کلوراید ها؛ به طور مثال: از سودیم کلوراید و تیزاب غلیظ گوگردنیز هایدروجن کلوراید حاصل می گردد:



تعامل را می توان در یک مرحله نیز نوشت:



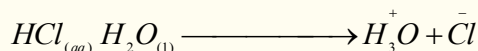
هرگاه گاز کلورین از بخارات آب عبور داده شود (با آب مخلوط گردد)، در نتیجه تیزاب نمک و تیزاب هایپو کلورس اسید حاصل می گردند:



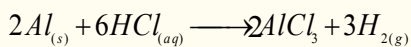
در یک حجم آب 450 حجم گاز HCl حل شده می تواند که محلول مذکور به نام تیزاب نمک یاد می شود.

خواص هایدروجن کلوراید و هایدر و کلوریک اسید

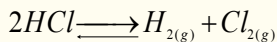
گاز بی رنگ، مخرش و آب جذبان است که در هوای مرطوب غبار یا ابر سفید رنگ را می سازد. از حل شدن آن در آب تیزاب نمک حاصل می شود که در این حالت به آیون ها تجزیه می شود:



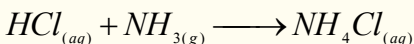
انحلالیت هایدروجن کلوراید در آب زیاد بوده و تیزاب قوی را تشکیل می‌دهد، این تیزاب به پیمانۀ زیاد در صنعت، طبابت، لابراتوار و غیره استعمال می‌گردد. عصارهٔ معده 0.4-0.5% HCl را دارا است، تیزاب نمک می‌تواند بعضی از فلزات؛ به طور مثال: مس و المونیم را در خود حل کند:



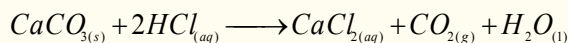
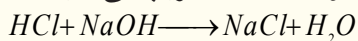
تیزاب نمک در حرارت بلند تر از $1500^\circ C$ تجزیه می‌گردد:



تیزاب نمک با گاز امونیا تعامل نموده نوسادر (امونیم کلوراید) تشکیل می‌گردد:



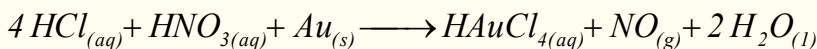
تیزاب نمک، القلی‌ها را خنثی نموده و بالای کاربونیت‌ها و سلفیدها اثر نموده، آن‌ها را تخریب می‌نماید:



موارد استعمال تیزاب نمک

برای به دست آوردن کلوراید‌ها از تیزاب نمک استفاده می‌کنند. برای تولید PVC (پولی وینایل کلوراید) به کار می‌رود. برای تجارت به طور معمول با غلظت 38% تهیه می‌گردد.

سه حجم آن با یک حجم تیزاب شوره به نام تیزاب سلطانی یاد می‌شود که فلزات نجیبه را می‌توانند در خود حل نمایند:



۱۰-۳: عناصر گروپ VIA جدول دوره یی

این گروپ عناصر را به نام عناصر تشکیل کنندهٔ سنگ‌های معدنی (Chalcogens) یا د می‌نمایند.

عناصر این گروپ اکسیجن (O)، سلفر (S) و سلنیم (Se) غیر فلزات، تیلوریم (Te) و پلونیم (Po) شبیه فلزات اند.

سلنیم Se اکساید‌های تیزابی، تیلوریم اکساید امفوتیرو پلونیم اکساید بسیار ضعیف قلوبی دارد. هزارها مرکب سلنیم خواص زهری دارند کرویات سرخ خون حاوی مرکب حیاتی است که هر مالیکول آن چهار اتم Se دارا می‌باشد.

در سال 1898 مادیم کیوری و پیری کیوری در وقت مطالعهٔ ذرات رادیواکتیف عنصر Po را کشف و 27 ایزوتوپ بسیار فعال رادیواکتیف را نیز معلوم نمود و پیشنهاد کرد که ایزوتوپ 210 پلونیم در آلوده گی طبیعی برگ‌های تنباکو نقش داشته که باعث شیوع سرطان در اشخاصی که سگرت و تنباکو استعمال می‌نمایند، می‌گردد.

طوری که در گروپ‌های مطالعه شدهٔ قبلی مشاهده گردید، عناصر سبک هر گروپ با عناصر سنگین

همان گروه خواص یکسان و مشابه را دارا نمی‌باشند، این اختلافات خواص بین عناصر گروه VI اصلی زیاد تر به مشاهده می‌شود:

جدول (10 - 6) خواص خاص عناصر گروه VI اصلی

عناصر	اکسیجن	سلفر	سلیسیم	تلوریم	پولونیم
مشخصات					
ساختمان الکترون	$He2S^2 2P^4$	$Ne 3S^2 3P^4$	$Ar 3d^4 4S^2 4P^4$	$K 4d^5 5S^2 5P^4$	$xe4f^{14} 5d^6 6S^4 P^4$
درجه غلیان	$-183 C^\circ$	$444.6 C^\circ$	$685 C^\circ$	$989.08 C^\circ$	-
درجه ذوبان	$-218.8 C^\circ$	$119 C^\circ$	$217 C^\circ$	$449.5 C^\circ$	$254 C^\circ$
كتله اتمی	15.99	32.06	78.9	127.6	210
كثافت	1.14	2.07	4.79	6.24	9.2
شعاع اتمی A	0.73	1.27	1.4	1.6	1.76
درجه اکسیدیشن	-2	-2 و 6 الی 1	c-2,6,4	-2,6,4	4 و 2

خاصیت استثنایی این گروه عناصر طوری است که با نمایندهٔ گروه خود (اکسیجن) تعامل نموده، نمبر اکسیدیشن مثبت را اختیار می‌نمایند. خاصیت مشترک این عناصر در ساختمان الکترونی آن ($ns^2 np^4$) می‌باشد. این عناصر با داشتن دو الکترون تاق در سوئیۀ p دو ولانسه عمل می‌نمایند، اکسیجن یک غیر فلز تیییک است که 21% اتموسفیر، 45.5% زمین و 65% کتله بدن انسان را تشکیل داده، با تمامی فلزات و غیرفلزات به استثنای هیلیم، نیون و آرگون، تعامل نموده اکساید های مربوطه را تولید می‌نمایند.

۱۰-۳-۱: آکسیجن (Oxygen)

آکسیجن، فراوان ترین عنصر طبیعت بوده، به شکل مرکب با بیشتر عناصر موجود بوده، تنها با گازات نادره زمین مرکبات را تشکیل کرده نمی‌تواند. با کاربن تعامل نموده میلیون‌ها مرکب عضوی را تشکیل داده است. آکسیجن مهم ترین عنصر گروه ششم بوده و به شکل مالیکولی یافت می‌شود که 21 فیصد اتموسفیر را تشکیل داده است. این عنصر اکساید های عناصر را تشکیل می‌دهد و در اکساید ها نمبر اکسید یشن (-2) را به خود اختیار می‌کند. در پراکساید ها آکسیجن نمبر اکسیدیشن غیر عادی (-1) را دارا است. آکسیجن در طبیعت به دوشکل الوتروپی ملاحظه شده که عبارت از آکسیجن مالیکولی (O_2) و اووزون (O_3) می‌باشد. انرژی تفکیک آکسیجن مالیکولی نسبتاً زیاد بوده

$$E_D(O-O) = 494 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ است.}$$

اکسیجن دارای سه ایزوتوپ ثابت ($^{18}\text{O}, 0.24\%$)، ($^{17}\text{O}, 0.03\%$) و ($^{16}\text{O}, 99.759\%$) است. مالیکول اکسیجن پارامگنتیک است؛ یعنی در ساحت مغانطیسی جذب شده و خطوط ساحت مغانطیسی از آن عبور می نماید.

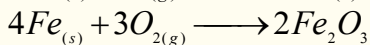
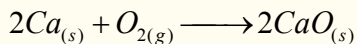
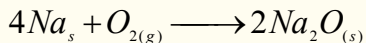
اکسیجن در سال 1774 توسط پرستلی (انگلیسی) شناخته شده و نام آن را لاوزیه (فرانسوی) گذاشته است. اکسیجن مایع در 219°C جامد و در 183°C به غلیان می آید. با نمبرهای اکسیدیشن زیر تولید مرکبات را می نماید.

جدول (10 - 6) نمبرهای اکسیدیشن و مرکبات، عنصر اکسیجن

شماره	نمبرهای اکسیدیشن	مرکبات	ملاحظات
1	+2	OF_2	
2	0	O_2, O_3	
3	$-\frac{1}{2}$	KO_2	
4	-1	$\text{H}_2\text{O}_2, \text{Na}_2\text{O}_2, \text{BaO}_2$	
5	-2	$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{OH}^-, \text{CO}_2, \text{CO}_3^{2-}, \dots$	

خواص کیمیاوی اکسیجن

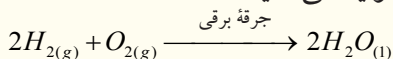
تعامل اکسیجن با فلزات: اکسیجن با تمامی فلزات تعامل نموده، اکساید های فلزی مربوط را تشکیل می دهد و با فلزات القلی پراکسیدها را نیز تولید می نماید:



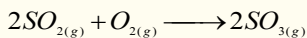
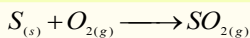
اکسیدهای فلزی خاصیت القلی داشته و یک عده آن ها خاصیت امفوتیر را دارا اند.

تعامل اکسیجن با غیر فلزات: اکسیجن به استثنای He، Ne و Ar با غیر فلزات تعامل نموده، اکسیدهای عناصر مربوطه را تشکیل می دهد.

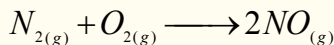
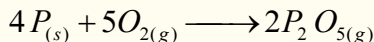
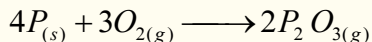
توسط جرقه برقی اکسیجن با هایدروجن تعامل نموده، آب را تولید می نماید:



اکسیجن با سلفر تعامل نموده اکسیدهای مختلف سلفر را تولید می نماید:

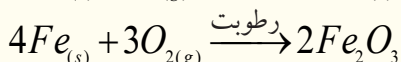
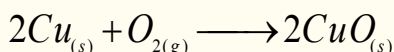
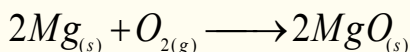
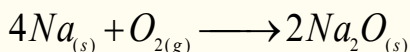


اکسیجن با فاسفورس و نیتروجن تعامل و اکسایدهای مختلف را تولید می‌کند:



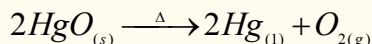
تعامل اکسیجن با فلزات القلی

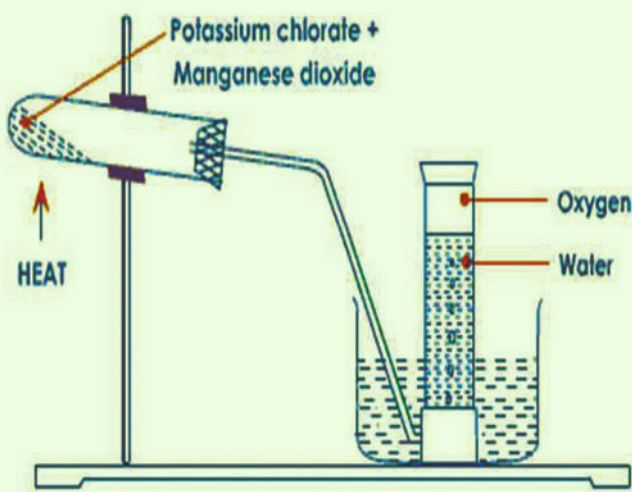
فلزات القلی در حرارت اتاق با اکسیجن تعامل نموده، در حالی که فلزات انتقالی به سختی و یا در موجودیت رطوبت با اکسیجن تعامل می‌نمایند:



استحصال اکسیجن

اکسیجن را از تقطیر تدریجی هوای مایع به دست می‌آورند؛ زیرا اکسیجن در $183^\circ C$ - به غلیان می‌آید و N_2 که جز اساسی هواست، در $33.4^\circ C$ - به غلیان می‌آید. در لابراتوار اکسیجن را از تجزیه $KClO_3$ در موجودیت MnO_2 به دست می‌آورند. از تجزیه اکساید سیماب هم اکسیجن به دست می‌آید:





فعالیت

استحصال اکسیجن از پتاشیم کلورایت

سامان و مواد مورد ضرورت

فلاسک، کاک سوراخدار، نل زانوخم، پایپ رابری، $KClO_3$ ، تشت آب، تست تیوب ها، تست تیوب دانی، آب، گوگرد و منبع حرارت.

طرز العمل: یک مقدار $KClO_3$ را با MnO_2 مخلوط نموده، در فلاسک بیاندازید، دستگاه را مطابق شکل (10 - 3) عیار نموده

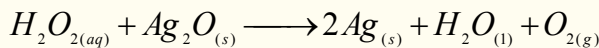
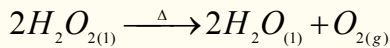
شکل (10 - 3) استحصال اکسیجن از پتاشیم کلورایت

و منبع حرارت را روشن نمایید، تست تیوب را پر از آب نموده و آن را داخل تشت آب معکوس گذاشته، از اکسیجن پر نماید. توسط آتش خاموش شده چوب گوگرد موجودیت اکسیجن را امتحان کنید. طوری که چوب گوگرد قوغ شده را به دهن تست تیوب نزدیک نموده دوباره مشتعل شدن چوب گوگرد را ببینید.

چرا شعله آتش خاموش شده دوباره روشن می‌گردد؟
معادله تعامل را بنویسید.

استحصال اکسیجن از هیدروجن پراکساید

اگر به هیدروجن پراکساید حرارت داده شود، به اکسیجن و آب تجزیه می‌گردد:



فعالیت



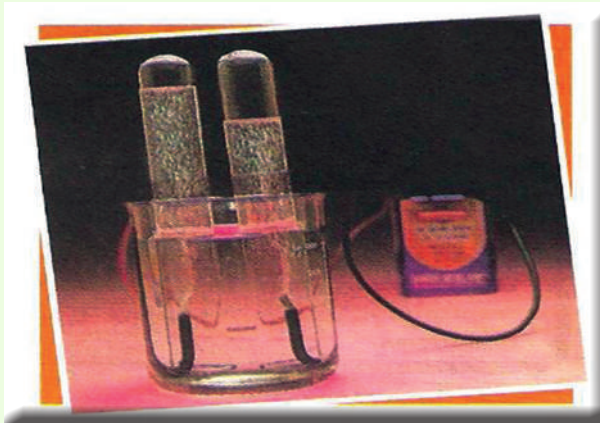
تجزیه برقی آب

سامان و مواد مورد ضرورت: بطری، دو عدد الکتروود کاربنی مع لاین برقی دو عدد تست تیوب، تشت آب و گوگرد.

طرز العمل: الکتروودها را داخل تست

تیوب‌های جداگانه نموده، در حالیکه تست تیوب‌های پر از آب به طور معکوس در تشت پر از آب گذاشته شده باشد، داخل نمایید. الکتروودها را با بطری وصل نمایید. هیدروجن و اکسیجن حاصله در تستیوپ را توسط گوگرد امتحان نمایید.

چرا حجم هیدروجن دو برابر اکسیجن می‌باشد؟
معادله تعامل را بنویسید.



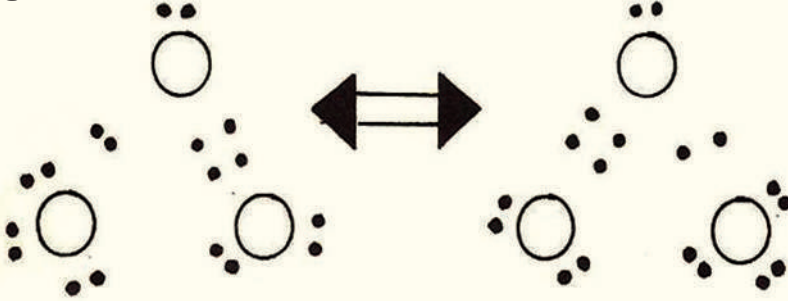
شکل (10 - 4) تجزیه برقی آب

مورد استعمال اکسیجن

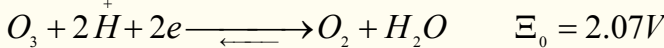
بدون اکسیجن زنده گی حیوانات و نباتات ممکن نیست، در جاهای که اکسیجن نباشد، اکسیجن خالص را غرض تنفس به آن جا با خود می‌برند؛ به طور مثال: به فضای بلند و زیر آب بحر اکسیجن را در بالون‌ها انداخته و از آن در تنفس استفاده می‌نمایند، به مریضانی که اکسیجن هوارا به طور عادی تنفس کرده نمی‌توانند، برای آن‌ها اکسیجن خالص به طور مصنوعی داده می‌شود. در چراغ‌های اکسی اسیتلین غرض قطع نمودن فلزات و ولدینگ کاری به کار می‌رود. محلول الکل با اکسیجن را به حیث مواد سوخت اقمار مصنوعی در فضا به کار می‌برند.

اوزون (O₃)

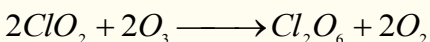
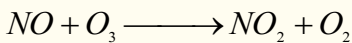
اوزون گاز آبی رنگ روشن بوده که در $111.3^{\circ}C$ - غلیان می‌نماید و زیاد زهری است. اوزون به شکل سه اتمی که یک شکل الکتروپی اکسیجن می‌باشد. در نزدیکی ماشین‌های تولید برق و جایی که الماسک واقع شده باشد، بوی تخریش کننده اوزون به مشام می‌رسد. طول رابطه در مالیکول اوزون معادل طول رابطه در مالیکول‌های سوپر اکسایدها (O_2^-) است وحد وسطی بین رابطه ساده و روابط دوگانه است که در این مالیکول موجود است. ساختمان ریزونانس زیر مطلب بالا را توضیح می‌نمایند:



اوزون در محلول‌های آبی اکسیدی کننده عمل نموده و پوتانشیال ستندرد آن 2.07 ولت است:



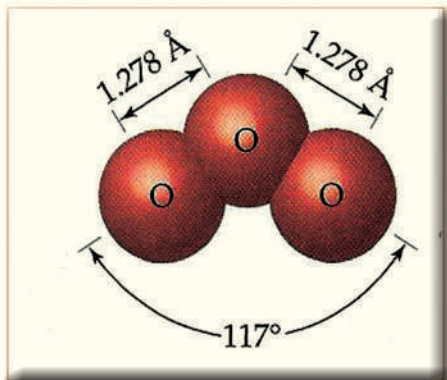
اوزون در فاز گاز نیز تعاملات سریع را با مواد دیگر انجام می‌دهد:



اوزون در سال 1787 توسط وان موسم (Van Masum) کشف شده، در ارتفاع $50 - 100km$ بلند تر از سطح زمین به ضخامت $15 - 24km$ واقع شده و یک طبقه تصفیه شعاعات ماورای بنفش آفتاب را تشکیل نموده است.

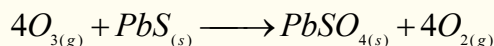
تشعشعات ماورای بنفش، اکسیجن مالیکولی را به اوزون تبدیل می‌نماید که برای ترکیب یک مول آن 326.8 KJ/mol انرژی به مصرف می‌رسد: $3O_{2(g)} \longrightarrow 2O_{3(g)} + 326.8 \text{ KJ/mol}$

ثبات اوزون نسبت به مالیکول اکسیجن کمتر است. زاویه روابط بین اتم‌ها در مالیکول آن 117° است.

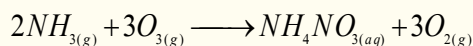


شکل (10 - 5) طول روابط در مالیکول اوزون

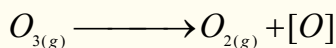
اوزون اکسیدایز کننده قوی بعد از فلورین است؛ به طور مثال: اوزون سلفایدهای بیشتر فلزات را به سلفیت‌های فلزات مربوطه تبدیل می‌نماید که در این جا $8e^-$ را از هر اتم سلفر در ترکیب سلفایدها جدا می‌سازد:



اوزون امونیا را به امونیم نایتريت تبدیل می‌نماید:

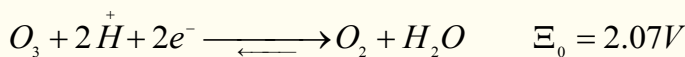


اوزون به آسانی تجزیه شده، اکسیجن مالیکولی و اکسیجن اتمی (نوزاد) را تولید می‌نماید:

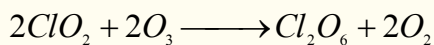
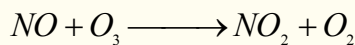


از اوزون در تصفیه کردن آب آشامیدنی، تصفیه و پاک کردن هوای شفاخانه به شکل سپری استفاده می‌نمایند، تصفیه آب‌های فاضل آب‌ها و بی‌رنگ ساختن موم‌ها، تیل‌ها و منسوجات توسط اوزون صورت می‌گیرد. اوزون از جریان اکسیجن مالیکولی در سرکیت برقی با شدت زیاد و تراکم O_2 مالیکولی به حرارت $77K$ ($-196^\circ C$) حاصل می‌گردد. اوزون خاصیت انفجاری را دارا بوده و خطرناک می‌باشد.

اوزون در محلول‌های آبی اکسیدی کننده عمل نموده و پوتنسیال استاندارد آن 207 ولت است:



گاز اوزون (O_3) تعاملات سریع را با مواد دیگر انجام می‌دهد:



مرکبات مهم دیگر اکسیجن عبارت از سوپراکسیدها بوده که مثال آن را میتوان BaO_2 ارائه کرد. این مرکبات با اسیدهای رقیق تعامل نموده، هایدروجن پراکساید را تشکیل می‌دهند. هایدروجن پراکساید مایع غلیظ بوده که درجه غلیان آن $150^\circ C$ است و به $-0.89^\circ C$ منجمد می‌گردد. درجه اکسیدیشن اکسیجن در این مرکبات (1-) است.

۱۰-۳-۲: سلفر (Sulfer)

سلفر در طبیعت به صورت سلفایدهای فلزات و هم به شکل عنصری موجود می‌باشد و به شکل‌های مختلف

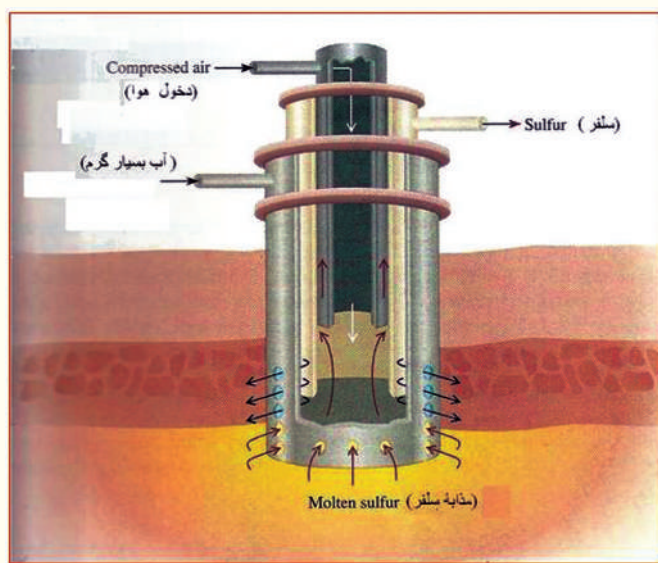
الوتروپی به مشاهده می‌رسد که ساختمان بعضی از الوتروپی‌های آن تاحال مشخص نگردیده است. دونوع بلور معمولی سلفر به نام اورتورامبیک (orthorambic) (راست کنجی) و مونوکلینیک (MonoClynic) (شکل خاص) موجود است که متشکل از مالیکول‌های S_8 بوده و این مالیکول ساختمان زنجیر حلقوی را قرار شکل زیر دارا است:

شکل (10 - 6) ساختمان زنجیری مالیکول S_8

سلفر مستقیم با فلزات تعامل نموده سلفایدهای مربوط را تشکیل می‌دهد. سلفایدهای عناصر فلزی القلی و القلی زمینی دارای خواص نمک‌های آن‌ها بوده، فلز به حیث کتیون و سلفر به حیث انیون خود را تبارزمی دهد که در آب منحل اند. هایدرولیز نمک‌های مذکور امکان پذیر است. اگر بالای سلفایدهای فلزات، تیزاب علاوه گردد، گاز هایدروجن سلفاید آزاد شده که سمی بوده و سبب برآشفتگی و خستگی انسان می‌شود.

استحصال سلفر

سالانه به مقدار 15 میلیون تن سلفر را به اساس روش فرسج استخراج می‌کنند. روش کار در این روش



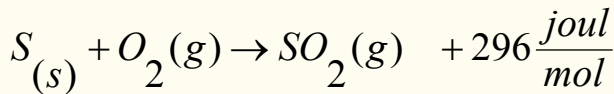
شکل (10 - 7) استخراج سلفر به روش فرسج

طوری است که آب را تا $160^\circ C$ حرارت داده و همزمان فشار زیاد بالای آن وارد می‌گردد تا از غلیان آب جلوگیری گردد، آب مذکور را توسط پایپ داخل سلفر نموده، سلفر ذوب شده توسط پایپ خارج می‌گردد که با هوای آزاد شکل ایمولیشن را اختیار می‌نماید، چون کثافت شکل ایمولشن سلفر نسبت به آب کم است؛ بنابراین در سطح آب قرار می‌گیرد که توسط پایپ وسطی آن را جدا می‌سازند.

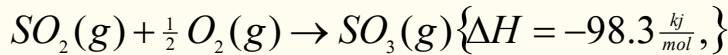
در ایالات متحده آمریکا 60% سلفر را به شکل عنصری آن به روش بالا از ایالات تکزاس و لوزیانا (Texas and Louisiana) از زیر زمین استخراج می کنند و 40% باقیمانده سلفر را از فوسیل ها مواد سوختی قبل از آن که سوختانده شوند، به دست آورده وهم SO_2 حاصل شده از سوخت مواد سوختی را به شدت ارجاع می نمایند.

اکسایدهای مهم سلفر

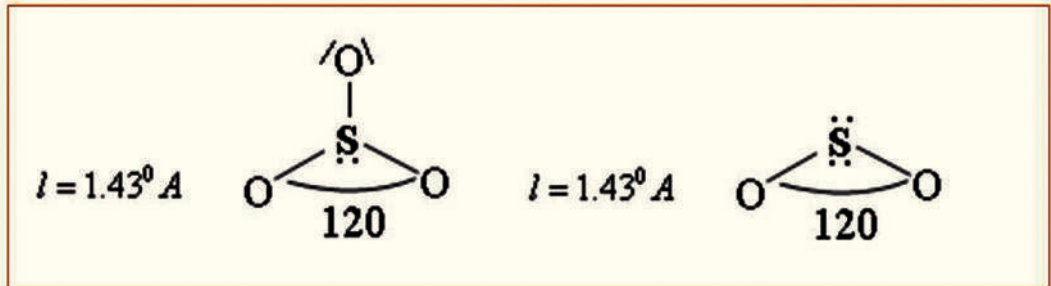
اکسایدهای مهم سلفر عبارت از SO_2 و SO_3 بوده که SO_2 به حالت گاز است که به حرارت $10^\circ C$ غلیان نموده و از احتراق سلفر در موجودیت هوا حاصل می گردند:



مشخصات ترمودینامیکی بالا نشان می دهد که SO_2 نسبت به مواد اولیه آن با ثبات است؛ اما تبدیل شدن آن به SO_3 نیز نوع تعامل اکزو ترمیک بوده و خود به خودی می باشد:



چون تعامل SO_2 با آکسیجن غرض تشکیل SO_3 بسیار بطی است؛ بنابراین اگر ونادیم ویاپلاتین به حیث کاتلیست به کار برده شود، تعامل به سرعت صورت می گیرد.

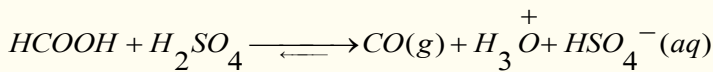


فعالیت

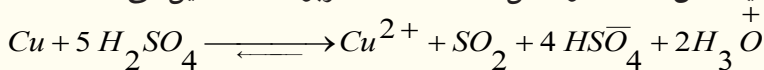
مالیکول سلفر دای اکساید دارای چند اتوم بوده والکترون های ولانسی در آن به چند عدد بالغ می گردد؟

سلفر دارای تعداد زیاد تیزاب های نوع $H_2S_2O_8, H_2SO_3, H_2SO_4$ (پراکسی سلفوریک اسید) و غیره بوده و تعامل آن با آب مرکب مایع غلیظ H_2SO_4 و $H_2S_2O_7$ را تشکیل می دهد، $H_2S_2O_7$ را پیش از این به نام pyrosulphoric acid یاد می کردند و در صورت رقیق ساختن آن با آب H_2SO_4 حاصل می شود. تعامل آن با آب Exothrrmic بوده و خطرناک است، باید احتیاط صورت گیرد.

سلفوریک اسید (H_2SO_4) آب جذب آن است؛ به طور مثال:



سلفوریک اسید در حرارت زیاد مس را در خود حل ساخته، نمک مربوط را تشکیل می‌دهد:

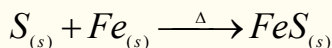


باید یاد آور شد این که H_2SO_4 در محلول رقیق خاصیت اکسیدی خود را از دست داده در این صورت Cu را اکسیدی کرده نمی‌تواند.

اکسایدهای سلفر خواص تیزابی داشته و سلفوریک اسید تیزاب قوی می‌باشد.

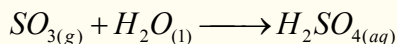
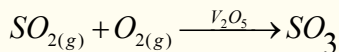
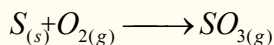
خواص کمیایوی سلفر

تعامل سلفر با فلزات:

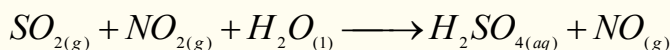


سلفوریک اسید یا تیزاب گوگرد

تیزاب گوگرد قوی ترین تیزاب بوده و دو اساسه (دو پروتون را تولید می‌نماید) می‌باشد. سلفوریک اسید در صنعت کمیایوی اهمیت جهانی دارد. در صنعت آن را از سوختاندن سلفر در هوای آزاد به دست می‌آورند. در مرحله اول SO_2 تشکیل گردیده، سپس با سطح بیرونی ونادیم اکساید (V_2O_5) تماس حاصل نموده، به SO_3 تبدیل می‌گردد؛ از این رو این روش را به نام طریقه تماس (Contact Process) یاد میکنند، SO_3 در آب حل گردیده و در لابراتوارها سلفوریک اسید را با کثافت $1.84 \frac{g}{m^3}$ (98%) و غلظت 18M تهیه می‌نماید:



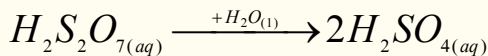
سلفوریک اسید را به طریقه نایتروزیشن (اطاق سربی یا Lead Chamber) طوری به دست می‌آورند که سلفردای اکساید (SO_2) را توسط NO_2 تا SO_3 اکسیدایز می‌نماید، در نتیجه NO_2 به NO تبدیل و بعداً دوباره توسط اکسیجن هوا به NO_2 مبدل و دوباره در پروسه شامل می‌گردد:



در ایالات متحده آمریکا 60% سلفوریک اسید را به طریقه تماس و 40% را به روش نایتروزیشن تهیه می‌نمایند.

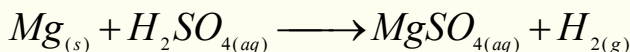
سلفر ترای اکساید به مقدار زیاد در آب منحل بوده، از این خاصیت آن برای مقاصد تجارتي سلفوریک اسید استفاده میکنند و با علاوه کردن آن در آب به غلظت‌های معین سلفوریک اسید را تهیه می‌نماید، چنین محلول غلیظ به نام اولیوم (Oleum) یاد می‌گردد. فورمول اولیوم $H_2O \cdot nSO_3$

می‌باشد، به طور مثال: اگر $n = 2$ باشد، طور زیر دو مالیکول تیزاب گوگرد از آن تهیه می‌گردد:

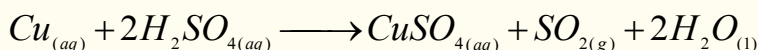


خواص کیمیاوی سلفوریک اسید

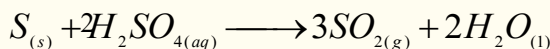
سلفوریک اسید با فلزاتی که در ردیف ولتاژ بلندتر از هایدروجن قرار دارند، تعامل نموده، هایدروجن آزاد می‌گردد:



اما سلفوریک اسید غلیظ با فلزاتی دارای مشخصات بالا تعامل نموده، گاز سلفردای اکساید، آب و سلفیت فلزات مربوطه را تشکیل می‌دهد:



تیزاب گوگرد غلیظ غیر فلزات را نیز اکسیداز می‌نمایند:



استعمال سلفوریک اسید

استعمال سلفوریک اسید قرار زیر خلاصه می‌گردد:

- 1- سلفوریک اسید را در تهیه نمک‌های تیزابی به کار می‌برند و هم در صنایع پترول و فولاد برای برطرف کردن کثافت استعمال می‌شود.
- 2- در بطری‌های ذخیره‌بی (سربی) سلفوریک اسید را به حیث ماده الکترولیت به کار می‌برند. در صنایع رابر، پلاستیک، ابریشم مصنوعی، منسوجات، ادویه، رنگ‌ها و مواد انفلاقیه مورد استعمال دارد.
- 3- در استحصال کود کیمیاوی (سوپر فوسفیت کلسیم و امونیم فوسفیت) از سلفوریک اسید استفاده می‌شود.
- 4- به حیث مواد آب جذبان در مواد لابراتواری (به حیث دیترجنت). استفاده می‌گردد.

۱۰- ۴: عناصر گروپ VA جدول دوره بی

این گروپ عناصر که شامل نایتروجن (N)، فاسفورس (P)، آرسنیک (As) اتیمونی (Sb) و بیسموت (Bi) می‌باشند، دارای پنج الکترون ولانسی اند.

در حرارت اتاق نایتروجن گاز بی رنگ، فاسفورس موم مانند (سفید، سرخ و سیاه) آرسنیک جامد فولادی خاکی، اتیمونی جامد سفید آبی و بیسموت جامد گلابی روشن با جلای فلزی بوده که N و P غیر فلزات تیسیک As و Sb شبیه فلزات و Bi فلز است. ساختمان الکترونی قشر خارجی این گروپ عناصر $ns^2 np^3$ بوده، در مرکبات نمبرهای اکسیدیشن 5+ الی 3- را اختیار می‌نمایند. با گرفتن سه الکترون حالت گاز نجیبه پریود خویش و با دادن 5 الکترون حالت گاز نجیبه پریود قبلی خود را اختیار می‌نمایند.

ساختمان الکترونی و بعضی از خواص فیزیکی عناصر گروپ پنجم در جدول زیر درج گردیده است:

جدول (10 - 8) یک عده خصوصیات عناصر گروپ VA جدول دوره بی.

عنصر	7N	15P	33As	51Sb	83Bi
ساختمان الکترونی	$He2s^2 2p^3$	$Ne3s^2 3p^3$	$Ar3d^{10} 4s^2 4p^3$	$Kr4d^{10} 5s^2 5p^3$	$Xe5d^{10} 6s^2 6p^3$
شعاع	115	171	212	222	76
ایونی به (pm)	(N^{3-})	$1012^{(P)^{3-}}$	$947^{(As)^{3-}}$	$834^{(Sb)^{3+}}$	$703^{(Bi)^{3+}}$
انرژی آیونیزیشن به KJ/mol	1402 2856	1903 2910	1797 2836	1590 2443 1610	
منفیت برقی	3.0	2.1	2.0	1.9	
کثافت g/cm^3	0.879	1.823	5.778	6.697	9.808
نقطه ذوبان به K	63	317.1	1089	903.7	544.4
نقطه غلیان به K	77.2	553.5	888	1860	1837

۱-۴-۱: نایتروجن (Nitrogen)

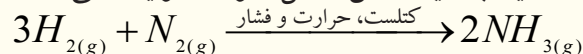
نایتروجن عنصر اول گروپ پنجم بوده، دو سویه انرژی داشته، با داشتن سه الکترون در 2P خود مالیکول مستحکم ساخته را دارای سه رابطه اشتراکی ($N \equiv N$) می باشد؛ از این رو به نام گاز تنبل (Azote) یاد می گردد. نمبرهای اکسیدیشن نایتروجن در مرکبات 3 - الی 5 + بوده می تواند. نایتروجن در طبیعت دارای دو ایزوتوب $^{14}_7N$ (99.635%) و $^{15}_7N$ (0.365%) می باشد. 78% هوای اتموسفیر و 35% کتله بدن انسان را نایتروجن تشکیل داده است. نایتروجن گاز بی رنگ، بی بو و بی ذایقه است.

نایتروجن در طبیعت به شکل مالیکولی یافت شده و انرژی رابطوی آن 942 KJ/mol می باشد که بعد از CO_2 قرار دارد.

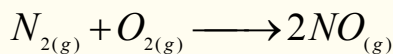
خواص کمیایوی

تعامل نایتروجن با غیر فلزات

نایتروجن در موجودیت کتلت، حرارت و فشار زیاد با هایدروجن تعامل نموده، امونیا را می سازد:

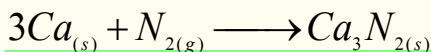
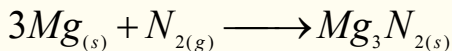


نایتروجن با اکسیجن نیز تعامل نموده نایتروس اکساید (نایتروجن (II) اکساید) را می‌سازد:



تعامل نایتروجن با فلزات

نایتروجن با Ca و Mg تعامل نموده، نایترایدها را می‌سازد:



فعالیت



استحصال نایتروجن از امونیم نایترایت

سامان و مواد مورد ضرورت: امونیم نایترایت، ستیند با گیرا دوپایه، ترمومتر تیوب رابری

نل زانوخم، تشت پر از آب، تست تیوب دوعدد و منبع حرارت (چراغ الکولی).

طرز العمل: دستگاه را قرار شکل زیر آماده ساخته و در یک بالون یک مقدار امونیم نایترایت

را علاوه نمایید، دهن بالون را توسط کارک دوسوراخه مسدود ساخته، در یک سوراخ آن ترمومتر

و در سوراخ دومی آن نل زانوخم که به نل

زانوخم دیگر وصل است، قرار دهید، نل

دومی را به داخل تشت پر از آب که بالای

آن دو تست تیوب پر از آب قرار دارد، به

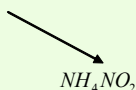
دهن این تست تیوب‌ها قرار دهید، محتوای

داخل بالون را حرارت دهید، مشاهده‌ها

تان را در اجرای این فعالیت عملی نوشته و

گازاتی که در تست تیوب‌ها جمع می‌گردد،

مشخص و معادله تعامل را بنویسید.

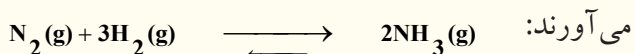


شکل (10 - 8) استحصال نایتروجن از امونیم نایترایت

امونیا

تمام عناصر گروپ پنجم با هایدروجن تعامل نموده، مرکبات را تشکیل می‌دهند که مرکب مهم

آن امونیا است، فورمول آن NH_3 است، امونیا را از تعامل مستقیم نایتروجن و هایدروجن به دست

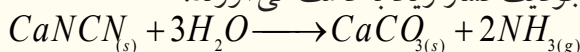


می‌آورند: امونیا اولین مرکب هایدروجن دار عناصر گروپ پنجم است که از تعامل مستقیم عناصر تشکیل

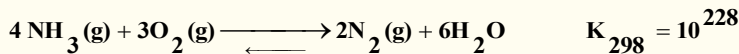
دهنده آن قرار معادله بالا حاصل می‌گردد، این تعامل تحت فشار $100-1000 atm$ و حرارت

$400-550^\circ C$ در موجودیت کتلست ها؛ مانند: Fe_2O_3 صورت می‌گیرد. در صنعت امونیا را از

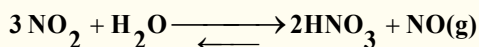
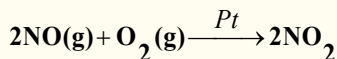
تعامل کلسیم سیانواماید با بخارات آب در موجودیت فشار زیاد به دست می‌آورند:



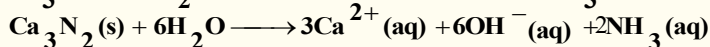
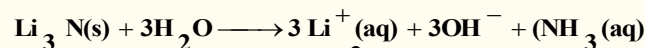
اگر امونیا اکسیدیشن گردد، در نتیجه NO حاصل شده و این تعامل در موجودیت کتلت صورت میگیرد:



با وجود اینکه ثابت تعادل تعامل اول به مراتب بزرگتر از ثابت تعامل دوم است؛ ولی کتلت پلاتین تشکیل و سمت تعامل دوم را در حرارت $100K$ سرعت میبخشد:



نایترایدها: نایتروجن مرکبات نایترایدها را با فلزات تولید می نمایند که ممکن به اساس رابطه یونی و یا کووالانسی این مرکبات را تشکیل دهند؛ مثال آنها می توان Zn_3N_2 ، Li_3N ، نایترایدهای فلزات القلی زمینی و غیره ارائه کرد که در نتیجه هایدرولیز این مرکبات امونیا تشکیل می گردد.



نایترایدهای عناصر گروپ های III, IV و V ؛ به طور مثال: BN ، Si_3N_2 و P_3N_5 بیشتراً رابطه کووالانسی را دارا اند.

اکسایدهای نایتروجن

جدول زیر بعضی از اکسایدهای نایتروجن را با خواص و مشخصات آنها ارائه می دارد.

جدول (10 - 9) مشخصات فیزیکی اکسایدهای نایتروجن

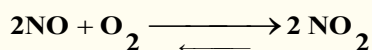
N_2O_5	NO_2	N_2O_3	NO	N_2O	نوع اکساید مشخصات
$30^\circ c$	-	-102	-163.6	-98.8	نقطه ذوبان
$27^\circ c$	-	50.4	-151.8	5.-88	نقطه غلیان
+5	+4	+3	+2	+1	نمبر اکسیدیشن

در این اکسایدها، نایتروجن نمبر اکسیدیشن 1 + الی 5 + را دارا بوده؛ اما نوع اکساید دیگری نیز موجود است که فورمول تجربی یا بسیط نوع (NO_3) را دارا و مواد بسیار فعال است، فقط به واسطه سپکتر موجودیت آنها مشخص می گردد. تمام اکسایدهای نایتروجن را می توان از تجزیه

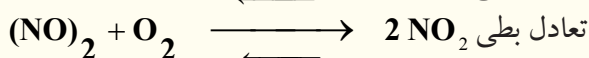
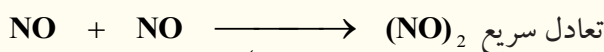
حرارتی امونیم نایتريت به دست آورد: $NH_4NO_3 \rightleftharpoons N_2O(g) + 2H_2O(g)$ این اکساید (N_2O) گاز بی رنگ بوده و فعالیت کیمیایی آن کم و زهری بودن آن نسبت به

دیگراکسایدهای نایتروجن کم می‌باشد. به حرارت $500^{\circ}C$ تجزیه آن امکان پذیر بوده، در نتیجه نایتروجن مونواکساید و نایتروجن و آکسیجن از آن حاصل می‌گردد.

نایتروجن مونواکساید با آکسیجن به آسانی تعامل نموده و گاز قهوه‌ای رنگ NO_2 را تولید می‌نماید:



سرعت تعامل بالا مستقیماً متناسب به فشار و غلظت $[NO]$ و $[O_2]$ بوده؛ بنابراین میخانیکیت تعامل احتمالاً باید قرارزیر بوده باشد:

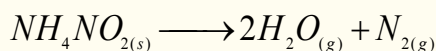


مرکبات هالیدهای نایتروجن

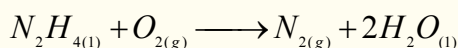
نایتروجن چهارنوع مرکبات هالید را تشکیل می‌دهد که عبارت از NF_3 ، N_2F_2 ، N_2F_4 ، NCl_3 می‌باشد. مرکب NF_3 و N_2F_2 در نتیجه الکترولیز محلول NH_4F با هایدروفلوریک اسید خالص حاصل می‌شود. N_2F_4 در موقع تخلیه برقی در NF_3 در موجودیت بخارات سیماب حاصل می‌گردد. نایتروجن برای فلوراید گاز پایدار بوده و ساختمان مشابه امونیا را دارا می‌باشد.

استعمال نایتروجن

نایتروجن را از هوای مایع توسط عملیه تقطیر تدریجی به دست می‌آورند، قسمی که هوا را مایع ساخته نایتروجن در $196^{\circ}C$ - و اکسیجن در $183^{\circ}C$ - به غلیان می‌آیند. در لابراتوار نایتروجن را از تجزیه امونیم نایترایت به دست می‌آورند.



از هایدرازین هم نایتروجن را به دست می‌آورند:

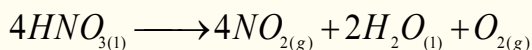


استعمال نایتروجن

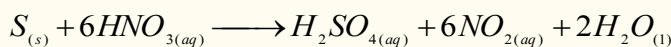
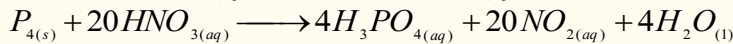
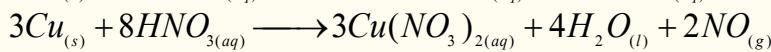
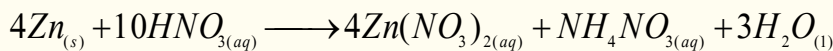
نایتروجن در ساختن انواع کودهای کیمیاوی و مواد انفلاقیه (Trinitro tulven)، TNT و دینامت استعمال می‌گردد. در ترکیب موادی که در بدن انرژی را تولید می‌نماید، سهم عمده دارد. همچنان در ترکیب تیزاب‌های هستوی DNA و RNA (که مسؤولیت انتقال خواص ارثی و ساختن پروتین در حجره را دارند)، پروتین‌ها و ویتامین‌ها موجود اند.

تیزاب شوره یا نایتریک اسید

فورمول آن HNO_3 بوده و یک تیزاب غیر عضوی مهم می‌باشد. به غلظت 68% تهیه شده می‌تواند (که کثافت کتلوی آن $1.42 \frac{g}{cm^3}$ باشد). نایتریک اسید مایع بوده طبق معادله زیر تجزیه می‌گردد:

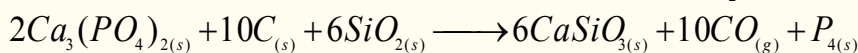


نایتریک اسید خواص اکسیداینز کننده قوی داشته، فلزات قبل از هیدروجن و بعد از هیدروجن (سلسله ولتاژ فلزات) و بعضی از غیر فلزات را اکسیداینز می نمایند:



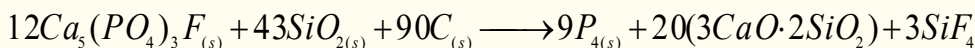
۱۰-۴-۲: فاسفورس Phosphorus

فاسفور نیز در گروه VA قرار دارد که در طبیعت به شکل منگ های معدنی، چون کلسیم فاسفیت $(Ca_3(PO_4)_2)$ و فلورواپایت $(Ca_5(PO_4)_3F)$ یافت می شود. فاسفورس عنصری را از کلسیم فاسفیت در موجودیت ریگ (SiO_2) و کوک (زغال) به دست می آورند:

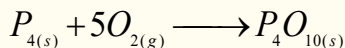


فاسفورس سه الوتروپی داشته که عبارت از فاسفورس سفید (P_4) زیاد فعال بوده، در هوا شعله ور می گردد. چون در آب حل نمی شود؛ از این سبب آن را در آب نگهداری می نمایند. فاسفورس سیاه زیر فشار زیاد از فاسفورس سفید و سرخ تهیه می شود.

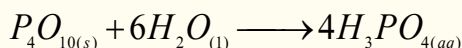
فاسفورس سفید را از فلورواپایت در موجودیت زغال و ریگ به دست می آورند:



فاسفورس را در هوا می سوزانند تا P_4O_{10} تشکیل شود:



سپس آن را با آب یکجا نموده، فاسفوریک اسید (اورتوفاسفوریک اسید) را می سازند:



فاسفورس برای نموی نباتات ضروری می باشد؛ از این رو کودهای کیمیاوی از جمله مرکبات فاسفیت ها است. افزون بر این در ساختن ادویه و مواد پاک کننده ها استعمال می گردد.

۱۰-۵: عناصر گروه IVA

عناصر شامل این گروه کاربن (C)، سلیکان (Si)، جرمینیم (Ge) قلعی (Sn)، سرب (Pb) و عنصر (114) می باشد.

کاربن و سلیکان غیر فلز اند. مرکبات کاربن از بیست میلیون زیاد است. کاربن و سلیکان اهمیت صنعتی نیز دارند. جرمینیم شبیه فلز بوده سنگ های معدنی آن کم یاب اند. قلعی و سرب فلزات اند در مرکبات نمبرهای اکسیدیشن 2+ و 4+ را اختیار می کنند. ساختمان قشر خارجی الکترونی این گروه عناصر عبارت اند از: nS^2nP^2 است.

در جدول زیر یک عده خصوصیات عناصر گروه IVA را مشاهده نماید.

جدول (10-10) مشخصات عناصر گروپ IV اصلی

عناصر و نمبر اتمی	6C	14Si	32Ge	50Sn	82Pb
مشخصات فیزیکی					
كتله اتمی	12	28.086	72.59	118.69	207.19
ساختمان الکترون	$2\text{S}^2 2\text{P}^2$	$\text{Ne } 3\text{S}^2 3\text{P}^2$	$4\text{S}^2 4\text{P}^2$	$5\text{S}^2 5\text{P}^2$	$6\text{S}^2 6\text{P}^2$
شعاع اتم به nm	-	0.134	0.139	0.158	0.175
درجه غلیان به $^{\circ}\text{C}$	830	2680	2830	2270	17.25
درجه ذوبان به $^{\circ}\text{C}$	3727.8	1410	927.4	231.9	327.9
كثافت g / cm^3	2.26	1.33	5.32	7.30	7.30

به حیث نماینده این گروپ کاربن را مطالعه می‌نمایم:

کاربن Carbon

کاربن دارای ساختمان الکترونی $1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^2$ بوده، تعداد مرکبات آن زیاد و بااهمیت می‌باشد و بخش مهم کیمیای عضوی را تشکیل داده است. در مرکبات اتم کاربن به حالت تحریک قرار داشته و ساختمان الکترونی $1\text{S}^2 2\text{S}^1 2\text{P}^3$ را دارا است؛ اما در بعضی از مرکبات غیرعضوی کاربن را می‌توان به شکل C^{4-} هم ببینیم کرد؛ به طور مثال: $\text{Al}_4\text{C}_3^{+4}$ ، Be_2C^{-4} و غیره.

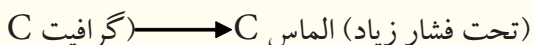
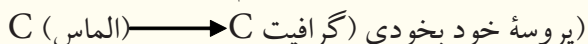
کاربن مرکباتی با نمبر اکسیدیشن‌های 4 - الی 4 + را دارا است. خصوصیات ویژه آن اینست که اتم‌های شان بین خود نیز مرتبط و مرکبات عضوی را تشکیل می‌دهند. مرکبات غیر عضوی کاربن CO ، CO_2 ، تیزاب کاربن، کاربایدها و کاربونیتم می‌باشند که به شکل منرال‌ها در ترکیب قشر زمین سهم دارد. اساس مرکبات عضوی و 18% کتله بدن انسان را کاربن تشکیل نموده است. به صورت عموم اتم‌های کاربن رابطه کولانسی را برقرار نموده که بیشتر زنجیرهای طویل و یا حلقه‌های کوچک و بزرگ را تشکیل می‌دهند، در این زنجیرها و یا حلقه‌های بین اتم‌ها رابطه یک گانه، دو گانه و یا سه گانه به چشم دیده می‌شود، حتا رابطه 1.5 نیز مشاهده شده که آن را می‌توان در بنزین

به حالت ریزونانس نیز دید. سلیکان و سلفرنیز روابط به شکل $C-C$ - برقرار کرده می‌تواند که ناپایدار می‌باشد و مرکبات آن‌ها نسبت به مرکبات کاربن بی‌ثبات است. انرژی روابط این سه عنصر برای تشکیل زنجیر $X-X-X$ - در زیر به مشاهده می‌رسد. $\Sigma(C-C) = 360 \text{ KJ/mol}$

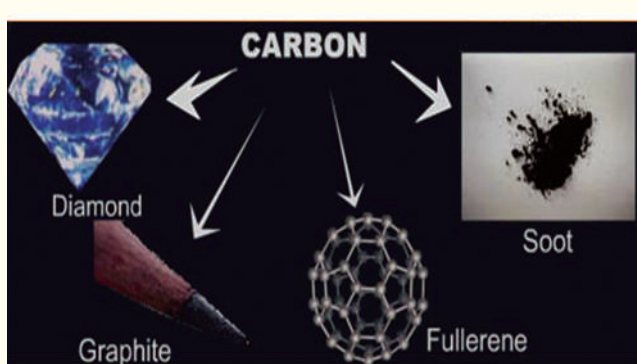
$$\Sigma(\text{Si-Si}) = 176 \text{ KJ/mol}$$

$$\Sigma(\text{S-S}) = 213 \text{ KJ/mol}$$

دو الوتروپی کاربن خیلی با ارزش بوده که عبارت از گرافیت و الماس می‌شود و گرافیت زیر حرارت و فشار زیاد در وقت کم به الماس مصنوعی تبدیل می‌گردد.

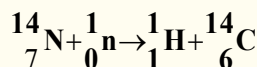


شکل جدید الوتروپی کاربن در سال 1985 توسط گروه تحقیق کننده‌های انگلیسی تحت رهبری هنری کرو تو در سنگ‌های قدیمی کشف گردید که در آن 60 کاربن با هم یکجا مالیکول C_{60} را تشکیل نموده و شکل توپ فوت بال یا توپ ساکر را داشته که به نام فولیرین یاد شده است. به اثر کشف فولیرین این گروه دانشمندان جایزه نوبل سال 1996 را گرفتند.

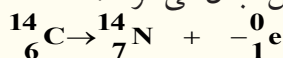


شکل (10 - 9) الوتروپی‌های کاربن

کاربن طبیعی دارای دو ایزوتوپ $^{12}_6\text{C}$ و $^{13}_6\text{C}$ بوده که فیصدی انتشار شان در طبیعت به ترتیب 98.89% و 0.11% است؛ لیکن در طبیعت ایزوتوپ $^{14}_6\text{C}$ نیز موجود است که در طبقات بلند اتموسفر در نتیجه تعامل هستوی زیر تشکیل می‌گردد:

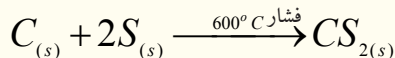
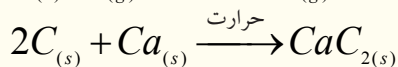
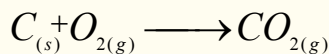


نصف طول عمر $^{14}_6\text{C}$ 5730 سال است و در نتیجه تشعشع β^- به نایتروجن مبدل می‌گردد:



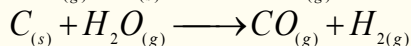
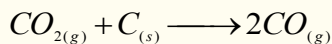
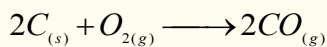
در مرکبات موجودات حیه ایزوتوپ $^{12}_6\text{C}$ و $^{14}_6\text{C}$ در حالت تعادل بوده و نسبت تعادل آن 10^{-12} $\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}$ ثابت است؛ اما اگر موجودات حیه اعم از نباتات و حیوانات با طبیعت قطع رابطه نمایند. نسبت تعادلی بالا برهم خورده، تجزیه و کاهش $^{14}_6\text{C}$ صورت گرفته، حیوانات و نباتات به مرگ مواجه شده و مقدار آن از بین می‌رود، از این خاصیت آن برای تعیین نصف طول عمر اشیا چوبی یا جسد انسان‌ها یا حیوانات که از 15 تا حد اعظمی 30 هزار سال قبل الی اکنون زنده گی داشته اند، با دقت 10% می‌توان استفاده کرد.

مرکبات کاربن با نمبرهای اکسیدیشن مختلف کاربن در طبیعت پیدا می‌شود؛ از این رو به استحصال لابراتواری آن ضرورت نمی‌باشد. کاربن با فلزات و غیر فلزات تعامل می‌کند و هم فلزات را از سنگ‌های معدنی آن ارجاع می‌نماید:



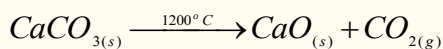
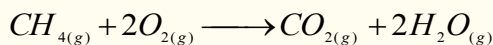
کاربن مونو اکساید

گاز بی رنگ، بی بو، بی ذایقه و زهری بوده، از انجن موترها، کباب پزی و احتراق زغال کاربن مونو اکساید در منقل‌ها و سوختن نامکمل زغال در بخاری‌ها تولید می‌گردد. با هیموگلوبین خون مرکب کاربوآکسی هیموگلوبین را ساخته، از انتقال اکسیجن توسط خون به بدن جلوگیری می‌کند؛ از این رو سبب خفگی و مرگ می‌گردد:

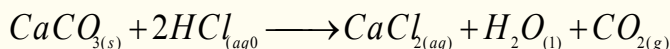


کاربن دای اکساید

گاز بی رنگ، بی بو و بی ذایقه بوده، در هوا 0.04% موجود است، از سوختن مواد عضوی و ساختن چونه تولید می‌گردد:

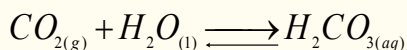


از تاثیر تیزاب‌ها بالای کاربونیت‌ها نیز کاربن دای اکساید حاصل می‌گردد:

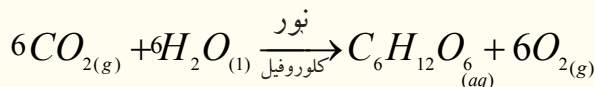


کاربن دای اکساید جامد شده را یخ خشک یا به نام (DryIce) یاد می‌کند، در آب به خوبی حل می‌شود و این محلول را آب سودا می‌نامند.

کاربن دای اکساید خاصیت تیزابی داشته، با آب تعامل نموده، کاربونیک اسید را می‌سازد:



کاربن دای اکساید با آب در عملیه فوتو سنتیز گلوکوز را تشکیل می‌دهد:





خلاصه فصل دهم

- غیر فلزات عناصری اند که اوربیتال‌های سوئیۀ آخری انرژیکی آنها توسط الکترون‌ها در حالت پرشدن بوده و با گرفتن الکترون‌ها سوئیۀ انرژیکی آخری خویش را به هشت الکترون پوره می‌نمایند.
- عناصر گروپ هفتم اصلی به نام گروپ هلوجن‌ها (Halogens) نیز یاد می‌شوند. هلوجن به معنی (سازنده نمک) بوده که نمک طعام (Table Salt) یکی از مثال‌های آن می‌باشد و عناصر I, Br, Cl, F و At اند.
- عناصر گروپ ششم اصلی را به نام عناصر تشکیل کننده سنگ‌های معدنی (Chalcogens) یاد می‌نمایند و عبارت از O, S, Se, Te و Po می‌باشد.
- اوزون در سال (1787) توسط وان موسم (Van Masum) کشف شده، در بلندی 50-100km بلند تر از سطح زمین به ضخامت 15-24km واقع شده و یک طبقه تصفیه شعاعات ماورای بنفش آفتاب را تشکیل نموده است.
- ساختمان الکترونی قشر خارجی عناصر گروپ پنجم اصلی $ns^2 np^3$ بوده، در مرکبات نمبرهای اکسیدیشن 5+ و 3- را اختیار می‌نمایند.
- تمام عناصر گروپ پنجم با هایدروجن تعامل نموده، مرکباتی را تشکیل می‌دهند که مرکب مهم آن امونیا است.
- در گروپ چهارم عناصر C, Si, Ge, Sn و Pb شامل است.
- دو الکتروپی کاربن خیلی با ارزش بوده که عبارت از گرافیت و الماس می‌باشد و گرافیت زیر حرارت و فشار زیاد در وقت کم به الماس مصنوعی تبدیل می‌گردد.

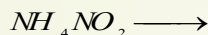
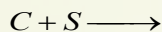
تمرین فصل دهم

سوالات چهار جوابه

- 1- $ns^2 np^3$ ساختمان آخرین قشر الکترونی عناصر گروپ --- می‌باشد.
(الف) چهارم (ب) ششم (ج) هفتم (د) پنجم
- 2- الماس یکی از الکتروپی‌های --- است.
(الف) فاسفورس (ب) المونیم (ج) کاربن (د) آهن
- 3- فاسفورس سفید در هوای مرطوب ----- می‌گردد.
(الف) متراکم (ب) منفلق (ج) گاز (د) مایع
- 4- نمبر اکسیدیشن سلفر در H_2SO_4 ----- می‌باشد.
(الف) 5 (ب) 4- (ج) (4+) (د) 6+
5. فورمول فوسیجن می‌باشد.
(الف) $COCl_{2(g)}$ (ب) $CO_{(g)}$ (ج) $Cl_{2(g)}$ (د) هیچکدام

6. $H_2O \cdot nSO_3$ به نام یاد می شود.
- الف) اولیوم (ب) (Oleum) (ج) اور (د) پاسخ الف وب هر دو درست است.
7. عناصر گروپ پنجم نمبر اکسیدیشن را دارا اند.
- الف) 5 + (ب) 3 + (ج) 3 - (د) تماماً
8. سیانایدها مواد قوی اند.
- الف) سمی (ب) زهری (ج) الف وب (د) هیچکدام
9. هلوجن ها معنای زیر را دارد:
- الف) نمک ساز (ب) نمک (ج) غیر نمک ساز (د) تولید کننده سنگ های معدنی.
10. محصول تعامل $P_4O_{10(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow$ مرکب زیر می باشد:
- الف) H_3PO_3 (ب) H_3PO_4 (ج) P_4 (د) هیچ کدام.
11. محصول تعامل $CO_{(g)} + Ca(OH)_{2(ag)} \rightarrow$ عبارت از --- است.
- الف) $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$ (ب) $CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)}$ (ج) $Ca(HCO_3)_{2(ag)}$ (د) هیچ کدام
12. CaC_2 به نام ----- یاد می گردد.
- الف) کلسیم دای کارباید. (ب) کاربایدها (ج) کلسیم کارباید. (د) الف وب صحیح اند.

سؤال های تشریحی



1. معادلات زیر را تکمیل نمایید:

- 2 - در مورد خصوصیات خاص غیر فلزات معلومات فشرده ارائه بدارید.
- 3 - الومینیم را به طور فشرده معرفی و استحصال آن را توسط یک معادله توضیح کنید.
- 4 - ساختمان الکترونی $4f^{14} 5d^1 6s^2 6p^5$ را به شکل تکمیل شده تحریر دارید.
- 5 - خواص هایدر و کلوریک اسید را توسط یک معادله توضیح کنید.
- 6 - خاصیت استثنایی عناصر گروپ ششم را با تفصیل بادلائل بیان داشته و نماینده گروپ (اکسیجن) را معرفی بدارید.
- 7 - ساختمان مالیکولی اوزون را نوشته و در مورد روابط آن مناقشه نمایید.
- 8 - خصوصیات خاص عناصر گروپ پنجم را به طور فشرده توضیح نمایید.
- 9 - نایتروجن در موجودیت کتلت، حرارت و فشار زیاد با هایدر و جن کدام مرکب را تشکیل می دهد؟ معادله کیمیاوی آن را بادر نظر داشت شرایط آن بنویسید.
- 10 - در مورد خصوصیات الوتروپی های کاربن معلومات به طور فشرده ارائه بدارید.

عناصر شبه فلزات



در صنف دهم راجع به مشخصات عناصر کیمیاوی معلومات حاصل نمودید و دانستید که عناصر به سه نوع اند که عبارت از فلزات، غیرفلزات و شبه فلزات میباشند. در فصل نهم این کتاب فلزات و در فصل دهم غیر فلزات توضیح گردید. آیا عناصری هم موجود خواهد بود که هر دو خواص (خاصیت فلزی و غیر فلزی) را دارا بوده باشند؟ اگر موجود اند، اینها کدامها اند؟ به اساس کدام مشخصات می توان آنها را به این نام یاد کرد؟ چطور می توان این عناصر را شناخت؟ این عناصر در کدام قسمت جدول مندلیف موقعیت دارند؟ به صورت مشخص این عناصر کدامها اند و دارای کدام مشخصات می باشند؟ در این فصل در مورد شبه فلزات معلومات ارائه می گردد و با مطالعه مطالب تحریری این فصل به پرسش های بالا پاسخ لازم دریافت خواهید کرد.

۱۱- ۲: خواص و ساختمان عناصر شبه فلزات

بعضی از عناصر کیمیای بنابر داشتن ساختمان الکترونی خاص شان نظر به شرایط دارای خواص دوگانه (Amphotric) بوده، طوری که در بعضی حالت خواص فلزی و در حالات دیگر خواص غیر فلزی را از خود نشان می دهند. عناصری که دارای خواص امفوتریک اند، در وسط جدول پریودیک قرار داشته و دارای نمبر اکسیدشن متحول اند، در صورتی که نمبر اکسیدیشن بلند مثبت را در مرکبات به خود اختیار نمایند، در حقیقت خاصیت غیر فلزی را از خود تبارز داده و ارجاع کننده می باشند؛ به طور مثال: عنصر کرومیم نوع عنصر شبه فلزی بوده، با داشتن نمبر اکسیدیشن +6 در مرکبات خواص غیر فلزی را از خود تبارز داده؛ در حالی که با نمبر اکسیدیشن +3 در مرکبات خاصیت امفوتریک را از خود نشان داده، با القلی های قوی خاصیت ارجاعی و با تیزاب های قوی خاصیت اکسیدی کننده را نشان می دهد.

عناصر شبه فلزات تمایل دارند تا مرکبات کووالانسی را با دیگر عناصر تشکیل دهند و تولید کتیون ها (Me^{n+}) را کرده نمی توانند.

فعالیت



منگان (Mn) نمبرهای اکسیدیشن +7، +6، +4 و +2 را در مرکبات به خود اختیار کرده می تواند، در کدام نمبرهای اکسیدیشن خاصیت غیر فلزی و در کدام نمبر اکسیدیشن خاصیت شبه فلزی و در کدام نمبر اکسیدیشن خاصیت فلزی را از خود نشان می دهند؟ برای توضیح مطالب بالا جدول ترتیب داده و مثال مرکبات آن را ارائه بدارید.

بورون و سیلیکان نیز از جمله عناصر شبه فلزات اند، در این فصل راجع به خواص، ساختمان و غیره مشخصات آن ها معلومات ارائه می گردد.

۱۱- ۲: عنصر بورون

عناصر گروپ III اصلی دارای ساختمان الکترونی قشرولانسی $ns^2 np^1$ بوده و بورون نخستین عنصر این گروپ است که خواص عناصر شبه فلزی را دارا می باشد. ساختمان الکترونی آن ($1s^2 2s^2 2p^1$) است. جدول زیر بعضی از مشخصات این عنصر را نشان می دهد:

جدول (11-1) بعضی از مشخصات عنصر بورون.

$\frac{M^{3+}}{M}$	پوتانشیل الکتروود	انرژی آیونیزیشن			شعاع آیونی ppm	شعاع اتمی ppm	غلیان	ذوبان	مشخصات عنصر
		سومی Kj/mol	دومی Kj/mol	اولی Kj/mol					
-	-	3657	2422	801	-	80	2550	2300	بورون

اکسایدها و هایدروکساید آن خاصیت تیزابی را دارا بوده و با هایدروجن مرکبات مختلف دو عنصری را تشکیل می‌دهد. $3.10^{-4}\%$ قشر زمین را تشکیل داده است. سنگ‌های معدنی بورون عبارت از بورات‌ها از قبیل کرنالیت $(Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O)$ ، بورکس $(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$ ، کولماتیت $(Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O)$ و والکسیت $(CaNaB_5O_9 \cdot 4H_2O)$ است، بورون متبلور خالص را از ارجاع مرکب BBr_3 به وسیله هایدروجن بالای رشته‌های فلز تنگستن داغ $(1500^\circ C)$ به دست می‌آورند:

$$2BBr_3(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2B(s) + 6HBr(g)$$

بلورهای که بالای سطح تنگستن تشکیل می‌گردد، دارای رنگ سیاه بوده و جلای فلزی را دارا می‌باشد.

ساختمان سه نوع الوتروپی بلوری بورون شناخته شده است که یک نوع دیگر آن نیز کشف گردیده است. در هر یک از بلورهای آن 12 اتم بورون شامل است که در بیست وجهی‌های منظم (شکل‌های سه بعدی هر یک با بیست وجه مثلث متساوی الاضلاع) ترتیب گردیده است. شکل (11-1) را مشاهده نمایید.

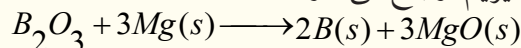
۱۱-۲-۱: مرکبات بورون

بورون به حرارت‌های بلند (حدود $2000^\circ C$) بالای بیشتر فلزات تأثیر انداخته و بورونایدها را تشکیل می‌دهد، این اجسام بسیار سخت و با ثبات می‌باشند. در ساختمان کرستالی بعضی بورونایدهای فلزات اتم‌های بورون در داخل شبکه‌ها قرار می‌گیرند. مگنیزیم بوروناید (MgB_2) برخلاف دیگر بورونایدها هایدرولیز شده، مرکبات مختلف هایدراید را تشکیل می‌دهد.

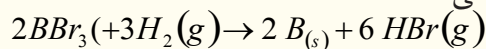
شکل (12-8) ساختمان بلوری الوتروپی بور که به اساس انگیزه‌های 12 اتمی ساخته شده است.

سنگ‌های معدنی بورون به نام Borax و کرنالیت (Kernalite) $(Na_2B_4O_7 \cdot xH_2O)$ یاد می‌شود که در آنها X می‌تواند قیمت 10 و یا 7 را داشته باشد. این سنگ‌ها در نواحی آتش فشان یافت می‌شوند.

بورون را طوری به دست می‌آورند که سنگ‌های معدنی آن را به کمک تیزاب‌ها به اکساید بورون تبدیل نموده و بعد از آن اکساید بورون را توسط مگنیزیم ارجاع می‌سازند:



روش دیگر استحصال آن طوری است که مرکبات هلوجن دار آن را با هایدروجن از سیستم‌های کرم مقاوم؛ به طور مثال: تنکستن به حرارت بلند عبور می‌دهند:



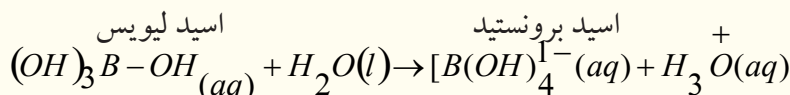
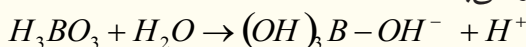
بورون دارای چندین نوع الوتروپی بوده، بعضی از الوتروپی آن دارای رنگ خاکستری جامد اند و نقطه ذوبان آن بلند می‌باشد و بعضی دیگر آن به شکل پودر قهویی تیره بوده که شبکه بلوری آن از 12 اتم ساخته شده است.

الیاف بورون را در مواد پلاستیکی قرار می دهند که مقاومت آن را حتی از فولاد بیشتر می سازد و به مراتب از الومینیم سبک تر است و این مواد در ساختن بدنه طیاره و سفینه های فضایی استعمال می گردند.

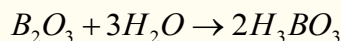
۱۱-۲-۱: اکسیدهای عنصر بورون

چون بورن شبه فلز بوده، اکساید آن خاصیت تیزابی را دارا می باشد، بعد از بورون، الومینیم در گروپ III قرار دارد، که اکسیدهای آن خاصیت امفوتریک را دارا است. اکسیدهای الومینیم از اهمیت خاص برخوردار بوده؛ زیرا الومینیم خالص از آن ها به دست می آید.

بوریک اسید (H_3BO_3) را می توان از انحلالیت سنگ بورکس در تیزاب گوگرد به دست آورد. این مرکب بلور سفید جامدی است که در $171^\circ C$ ذوب می گردد. مالیکول $B(OH)_3$ با جذب جوره الکترون آزاد مالیکول آب به حیث اسید لیویس عمل نموده و کامپلکس را تشکیل می دهد که خاصیت اسید برونستید را دارا می باشد:

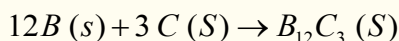


بوریک اسید مانع از پیشرفت شعله در مواد چوبی؛ به طور مثال: کاغذها می گردد، برای پایین آمدن خطر آتش سوزی از 5% بوریک اسید در خمیره کاغذ و یا در مواد عایق حرارتی منازل استفاده می شود. اکسیدهای غیر فلزات را به نام تیزاب های بدون آب (آنهایدراید اسید) (*Anhydride*) یاد می نمایند. اگر اکسیدهای غیر فلزات هایدریشن گردد، تیزاب های مربوط آن ها حاصل می گردد:



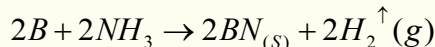
۱۱-۲-۲: مرکبات مهم دیگر عنصر بورون

۱- بورن کارباید: اگر عنصر بورن به حرارت بلند با عنصر کاربن تعامل داده شود، بورن کارباید ($B_{12}C_3$) حاصل می گردد. این مرکب اجسام جامد سخت با درجه ذوبان بلند را تشکیل داده است:

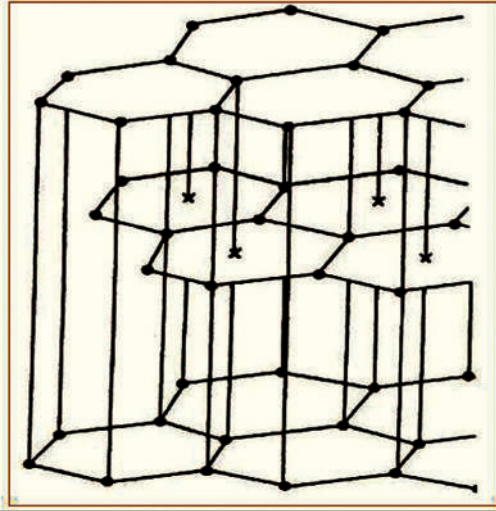


ساختمان فضایی بورن کارباید مشابه ساختمان فضایی B_{12} بوده که در آن اتوم های کاربن فضای خالی بین اتوم های B را اشغال نموده است.

اگر عنصر B را با آمونیا الی تبارز رنگ سفید حرارت دهیم، مرکب بورون نایتراید (BN) حاصل می شود. که پودر سفید رنگ است:



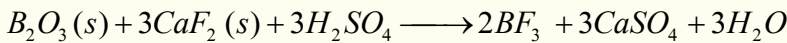
ساختمان فضایی مرکب BN مشابه به گرافیت بوده و شش وجهی می باشد که در بین دو اتوم بور یک اتوم نایتروجن قرار دارد. برخلاف گرافیت BN رنگ سفید رادار بوده و عایق برق می باشد. شکل زیر ساختمان فضایی BN را نشان می دهد. این جسم در اثر فشار زیاد به بلورهای مشابه به الماس مبدل شده که به نام (*Borazon*) یاد می گردد:



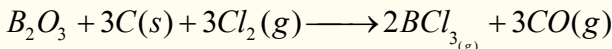
شکل (2 . 11) شکل فضایی (Borazon)

۲ - هالیدهای عنصر بورون

هالیدهای بورون در نتیجه سنتز مستقیم B و هلوجن‌ها حاصل می‌گردد، طوری که عنصر B را در حرارت بلند با هلوجن‌ها تعامل می‌دهند، در نتیجه هالیدهای آن حاصل می‌گردد. مهم‌ترین هالید بور BF_3 است که به حیث کتلست از آن استفاده به عمل می‌آید، این مرکب را قرار معادله زیر به دست می‌آورند:



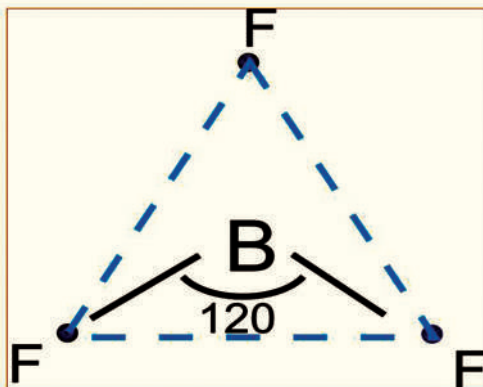
بورترای کلوراید (BCl_3) را قرار معادله زیر به دست می‌آورند:



مالیکول‌های هالیدهای بور مثلی بوده که در آنها اوربیتال خالی $2P$ عمود بالای سطح مالیکول قرار دارد، این اوربیتال خالی خاصیت اسید لیویس رابه مرکب بخشیده است.

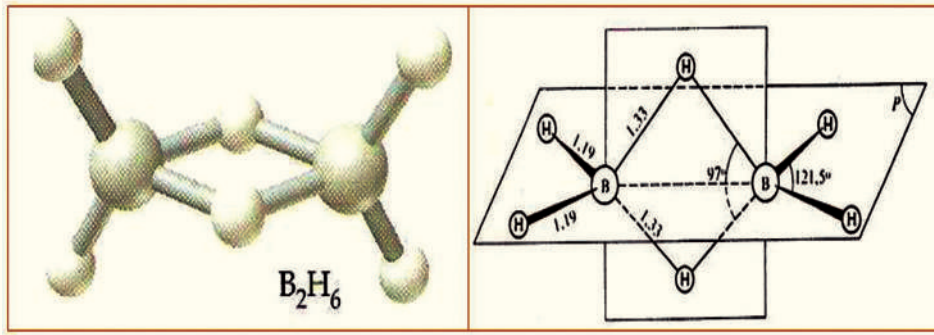
ساختمان بورون فلوراید

مالیکول BF_3 ساختمان مسطح پیوسته را دارا بوده، طوری که اتوم‌های فلورین با فاصله‌های مساوی در رأس یک مثلث متساوی الاضلاع قرار داشته و اتوم بور در مرکز آن با زاویه 120° از هر سه اتوم فلورین قرار گرفته است. در شکل (11-3) وضعیت اتوم‌های فلورین نسبت به اتوم بورون در مالیکول BF_3 در یک سطح نشان داده شده است:



همین ساختمان مسطح در مرکبات دیگر گروپ (III) اصلی (Ti, In, Ga, Al) نیز به چشم می‌خورد شکل (11-3): وضعیت اتوم‌های فلورین در مالیکول BF_3

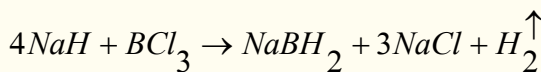
وهم در مالیکول مرکبات اکسیجن دار؛ به طور مثال: $(BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3^{2-})$ دیده می شود. در مرکبات BH_3 ، BCl_3 و BF_3 در حالت گازی به دو مالیکول های دای میر (Dimer) پیدامی شود. بعضی به شکل B_2F_6 ، B_2Cl_6 ، B_2H_6 ملاحظه می گردد. کواردینیشن اتم های هایدروجن یا کلورین و یا فلورین در اطراف اتم بورون چهار وجهی غیر منظم است. شکل های زیر ساختمان مالیکول (B_2H_6) بور را در حالت گازی نشان می دهد:



شکل (11 - 4) سویه های انرژیکی اوربیتالها فلورین، بور و اوربیتال های مالیکولی B_2H_6

هایدرایدهای عنصر بورون

علاوه از مرکب دایمیر $(BH_3)_2$ یعنی B_2H_6 ، مرکب $B_{10}H_{12}$ که به نام دیکا بورون هایدراید یاد می شود، نیز موجود است، این مرکبات به شکل آیون نیز موجود بوده که مهم ترین آن عبارت از BH_2^- ، شکل $NaBH_2$ موجود می باشد، این مرکب جامد بلوری سفید رنگ است و از تعامل NaH و BCl_3 حاصل می شود:



فعالیت

معادلات کیمیاوی تعاملات زیر را بنویسید.

الف - B_2O_3 با Mg در موجودیت حرارت ب - BBr_3 با H_2 در موجودیت حرارت

ج - B و N_2 در موجودیت حرارت

۱۱-۲-۲: عنصر سیلیکان

عنصر سیلیکان (*Silican*) با عنصر کاربن (*Carbon*)، عناصر سب گروپ جرمنیم (*Germanium*)، قلعی (*Tin*) سرب (*Lead*) یک جا در گروپ IV اصلی قرار دارد که جدول زیر خواص

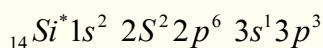
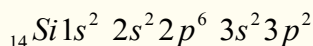
فیزیکی و مشخصات آن را به خوبی ارائه می‌دارد:

جدول (11 - 4) مشخصات عناصر گروه IV اصلی

عنصر	Si	Ge	Sn	Pb
مشخصات				
نمبر اتمی	14	32	50	82
كتله اتمی	28.086 C	72.59	118.691	207.19
ساختمان الکترون	Ne3s ² 3p ²	Ar3s ² 4p ²	Kr3d ¹⁰ 5s ² 5p ²	Xe4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
نمبر اکسیدیشن	+4	+4	+4 +2	+4 +2
درجه غلیان	2680C°	3830C°	2270C°	1725C°
درجه ذوبان	1410C°	1410C°	231.9C°	327.4C°
كثافت	1.33	5.32	7.30	11.4

طوری که از این پیش گفته شد، عناصر اول هر گروه دارای خواص متفاوت از عناصر دیگر همان گروه است. کاربن که عنصر اول گروه IV اصلی است دارای خواص متفاوت از عناصر دیگر همین گروه است؛ به طور مثال: بین اتم‌های کاربن رابطه دوگانه $C=C$ { موجود بوده، در حالی که این نوع رابطه بین اتم‌های Si دیده نمی‌شود. CO_2 گاز پایدار بوده که در موقع تنفس آزاد می‌گردد، در حالیکه SiO_2 متشکل از روابط $O-Si-O$ و ماده جامد معدنی بوده که قشر زمین را تشکیل داده است.

ساختمان الکترونی سیلیکان در حالت عادی و تحریک قرار زیر است:



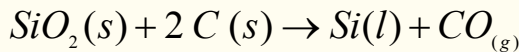
قشر خارجی (ولانسی) عنصر سیلیکان $3s^2 3p^2$ بوده و هر چهار الکترون روابط چهارگانه را که عین ارزش رابطه یی را دارا اند، با اتم‌ها برقراری سازند. دو عنصر اول این گروه رابطه چهارگانه برقرار نموده در حالی که عناصر متباقی این گروه الکترون‌های اوربیتال‌های S شان میل تشکیل رابطه را ندارند؛ زیرا به هسته نزدیک اند؛ چون نمبر اتمی در عناصر عین گروه از بالا به طرف پایین زیاد شده، اختلاف انرژی اوربیتال‌های S و P دیده می‌شود، الکترون‌های S تمایل کمتری برای تشکیل رابطه از خود نشان می‌دهند.

سیلیکان عنصر شبه فلز بوده که رنگ سبز تیره مایل به آبی را دارا است، این عنصر در سیاره‌ها زیاد یافت شده و در طبیعت بیشتر به شکل اکساید (SiO_2) یافت می‌گردد و یک ماده سخت و شکننده می‌باشد، این اکساید دارای درجه غلیان بلند و یک ماده مهم در صنعت شیشه سازی بوده، سیلیکان

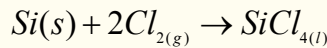
نیمه هادی برق است.

شیشه‌های معمولی (شیشه‌های کلکین ها) از ذوب نمودن سیلیکان با چونه آب نارسیده (CaO) و سودیم کاربونات (Na₂CO₃) به دست می‌آید. شیشه پیرکس (ضد حرارت) را طوری به دست می‌آورند که سیلیکان را با بورون اکسی ارسیناید (B³O₃)₃A_s، الومینیم اکساید و سودیم اکساید یک جا ساخته، الیاژ شیشه پیرکس ساخته می‌شود. شیشه پیرکس نسبت به شیشه معمولی دارای مقاومت زیاد است.

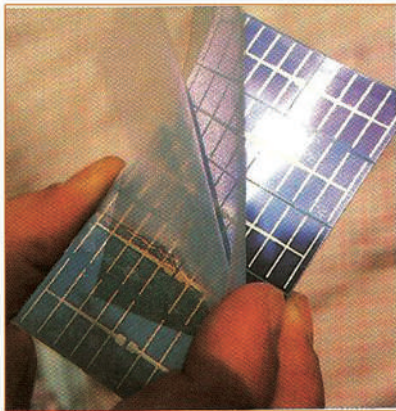
سیلیکان به شکل ترکیبی در زمین زیاد بوده که به شکل سیلیکات‌ها در صخره‌ها و به شکل SiU₂ در روی زمین به ملاحظه می‌رسد. سیلیکان خالص را از ارجاع کوارتزیت و کوارتز دانه دار ذوب شده در موجودیت کاربن به دست می‌آورند:



محصول خالص سیلیکان (Si) را توسط کلورین به سیلیکان تتراکلوراید مبدل می‌سازند:



محصول حاصله را تقطیر نموده و آن را با هایدروجن ارجاع می‌نمایند که سیلیکان خالص حاصل می‌گردد. از این عنصر در ساختن ترانزیستورهای برقی استفاده به عمل می‌آورند؛ همچنان از سیلیکان در ساختن حجره‌های آفتابی غرض استحصال انرژی آفتاب استفاده می‌نمایند. سیلیکان که برای این منظور به کار می‌رود، باید از 1ppm ناخالص در آن کمتر باشد.

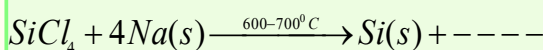
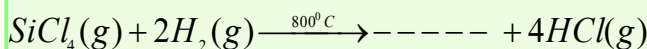
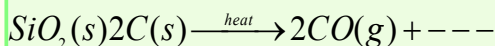
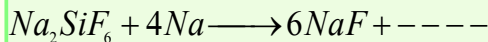


شکل (3-5) حجره‌های آفتابی غرض استحصال انرژی آفتاب



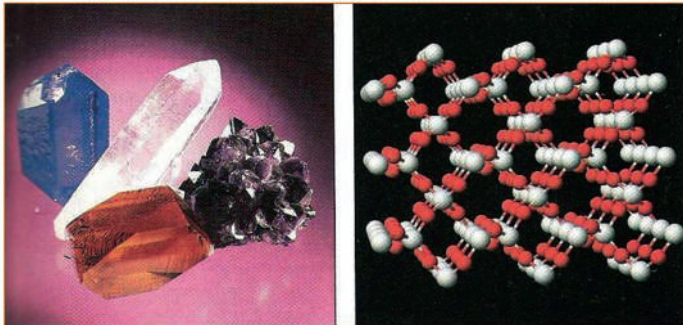
فعالیت

یکی از محصولات تعاملات زیر مجهول است، آن را دریافت و در معادله مربوطه علاوه نماید.



اکساید سیلیکان (SiO₂): این اکساید به حالت جامد با شبکه سه بعدی بالا العاده پایدار بوده، در شبکه بلوری (SiO₂)، سیلیکان عین حالت اتوم‌های کاربن را که کاربن آن را در الماس دارد، دارا بوده، با این تفاوت که بین هر دو اتوم Si یک اتوم اکسیجن قرار دارد. ساختمان بلوری کوارتز شکل شناخته شده

(SiO_2) بوده؛ زیرا با کمی تفاوت ساختمان الماس را دارا است. SiO_2 به حرارت $1983C^\circ$ مطلق ذوب می گردد. در موقع سرد شدن شکل بلوری نداشته و مانند شیشه



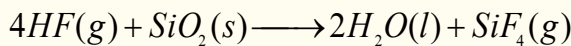
شکل (11-6) ساختمان بلوری کوارتز و استقرار اتم‌های سیلیکان و اکسیژن در مالیکولهای آنها

امورف (بی شکل) است. نسبت استحکام رابطه اکسیژن و سیلیکان در SiO_2 فعالیت کیمیاوی آن کمتر است و تنها هایدروکلوریک اسید و گاز فلورین به حرارت بلند بالای آن تاثیر انداخته می تواند. SiO_2 عایق برق بوده، ضریب انبساط آن کم است، اشعه X و اشعه ماورای بنفش به آسانی از آن عبور می نمایند.

سیلیکان دای اکساید به چندین شکل در طبیعت موجود بوده که به نام‌های سنگ آتش افروز (سنگ چقمق)، عقیق، پشم، عقیق رنگارنگ، ریگ و کوارتز می باشند. گرچه سیلیکان دای اکساید خاصیت اسیدی دارد؛ اما کدام تیزابی از آن ساخته نشده است، این اکساید به طور مستقیم بالای آب تاثیر نمی نماید؛ در صورت اسیدی نمودن محلول آبی سیلیکات‌ها محلول آبدار SiO_2 تشکیل می گردد.

خواص کیمیاوی

سیلیکان دای اکساید در آب ویا اسیدها حل نمی گردد. سیلیکان دای اکساید با هیدروجن فلوراید تعامل نموده، سیلیکان تترافلوراید و آب را تولید می نماید.

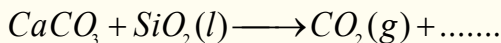
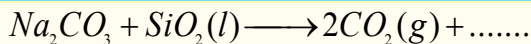


سیلیکات‌ها را می توان از حرارت دادن اکساید‌های فلزی و کار بونیت‌های فلزی با SiO_2 به دست آورد. بعضی از سیلیکات‌ها به ویژه سیلیکات‌های عناصر گروپ اول اصلی در آب منحل اند. انواع مختلف اجسام سیلیکات‌ها در طبیعت موجود است که پایه اساسی تشکیل دهنده ساختمان آن را SiO_4^{2-} چهار وجهی تشکیل داده است. آيون ساده SiO_4^{2-} در بعضی از معادن (به طور مثال: زیر کون $ZrSiO_4$) موجود می باشد.

فعالیت

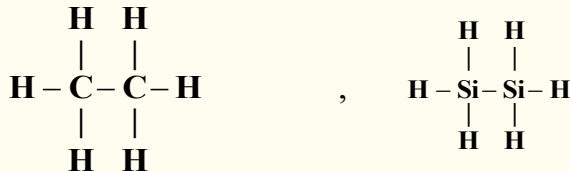


معادلات کیمیاوی زیر را تکمیل نموده و خواص کیمیاوی سیلیکان دای اکساید را در آنها توضیح نمایید:

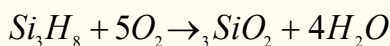


هایدراید سلیکان

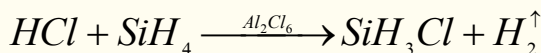
هایدراید سلیکان به نام سیلان (Silane) یاد شده که به هایدروکاربن‌ها مشابه می‌باشد:



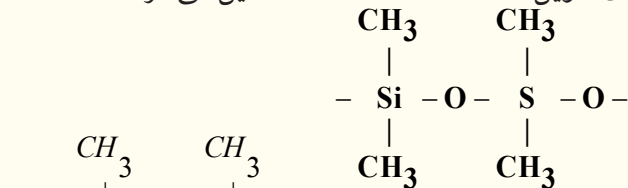
سیلان‌ها دارای فورمول عمومی $(Si_n H_{2n+2})$ بوده که با فورمول هایدروکاربن‌های مشبوع $(C_n H_{2n+2})$ مشابهت دارد؛ اما با این تفاوت که در هایدروکاربن‌های مشبوع n می‌تواند هر قیمت را دارا باشد؛ لیکن در سیلان‌ها n الی 6 قیمت گرفته و $Si_6 H_{14}$ را تشکیل کرده می‌تواند؛ زیرا رابطه Si-Si ضعیف بوده و مرکبات بزرگ را تولید کرده نمی‌تواند و هم رابطه دوگانه و سه گانه بین اتم‌های Si برقرار شده نمی‌تواند. سیلان‌ها مواد بی‌رنگ بوده و فعال می‌باشد، در موجودیت هوا احتراق می‌نمایند:



سیلان‌ها به شکل تعامل انفجاری با هلوجن‌ها تعامل می‌نمایند. در صورتی که Al_2Cl_6 به حیث کاتلیست در محیط موجود باشد، تعامل آن با هایدروکلوئریک اسید قابل بازرسی بوده و کلورسیلان مشابه به کلورو میتان را تولید می‌نماید:



الکان‌ها نیز می‌توانند اتم‌های هایدروجن سیلان را تعویض نمایند و مرکبات $(CH_3)_3SiH$ و غیره را تولید نمایند، این نوع مرکبات در صنعت از اهمیت خاص برخوردار بوده؛ زیرا هایدرولیز $(CH_3)_2SiCl_2$ آن‌ها مالیکول‌های بزرگ را تشکیل می‌دهد که به نام سلیکون یاد شده؛ به طور مثال: از هایدرولیز $(CH_3)_2SiCl_2$ زنجیرهای طویل $-Si-O-Si-O-$ تشکیل می‌گردد:



از هایدرولیز $(CH_3)_2SiCl_2$ زنجیرشبه که در دو بعد تشکیل می‌گردد $-O-Si-O-Si-O-$ و هایدرولیز $(CH_3)_3SiCl$ زنجیرشبه که در سه بعد تشکیل می‌گردد $-O-Si-O-Si-O-$ می‌گردد:

تمام سلیکون‌ها عایق و مانع از نفوذ آب شده و فعالیت کمیابوی نداشته و به حیث پوشش محافظه وی در کارهای ساختمانی به مصرف می‌رسند.



خلاصه فصل یازدهم

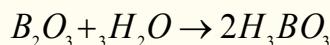
* بعضی از عناصر کیمیای بنابر داشتن ساختمان الکترونی خاص شان نظر به شرایط دارای خواص دوگانه (Amphotric) بوده، طوری که در بعضی حالت خواص فلزی و در حالات دیگر خواص غیر فلزی را از خود نشان می‌دهند.

عناصری که در وسط جدول پریودیک قرار داشته و دارای نمبر اکسیدیشن متحول اند، دارای خواص امفوتریک میباشند و به نام شبه فلزات نیز یاد می‌شوند.

* بورون اولین عنصر گروپ III است که خواص عناصر شبه فلزی را دارا می‌باشد و ساختمان الکترونی آن ($B 1s^2 2s^2 2p^1$) است.

* اکسایدها و هایدروکساید بورون خاصیت تیزابی را دارا بوده و با هایدروجن مرکبات مختلف دو عنصری را تشکیل می‌دهد. $3 \cdot 10^{-4}\%$ قشر زمین را تشکیل داده است. سنگ‌های معدنی بورون عبارت از بورات‌ها از قبیل کرنالیت ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)، بورکس ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)، کولماتیت ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) است.

* اگر اکسایدهای شبه فلزات و غیر فلزات هایدریشن گردد، تیزاب‌های مربوط آن‌ها حاصل می‌گردد.



* عنصر سیلیکان (Silican) در گروپ IV اصلی قرار دارد که از جمله عناصر شبه فلزی است. شیشه‌های معمولی (شیشه‌های کلکین‌ها) از ذوب نمودن سیلیکان با چونه آب نارسیده (CaO) و سودیم کاربونات (Na_2CO_3) به دست می‌آید.

* SiO_2 به حرارت $1983^\circ C$ مطلق ذوب می‌گردد. در موقع سرد شدن شکل بلوری نداشته و مانند شیشه امورف است. نسبت استحکام رابطه اکسیجن و سیلیکان در SiO_2 فعالیت کیمیای آن کمتر است و تنها هایدروکلوریک اسید و گاز فلورین به حرارت بلند بالای آن تاثیر انداخته می‌تواند.

* سیلان‌ها دارای فورمول عمومی ($Si_n H_{2n+2}$) بوده که با فورمول هایدروکاربن‌های مشبوع ($C_n H_{2n+2}$) مشابهت دارد.

* الکان‌ها نیز می‌تواند اتم‌های هایدروجن سیلان را تعویض نمایند و مرکبات (CH_3) $_2$ SiH_2 و غیره را تولید نمایند.

سوالات فصل یازدهم

سوالات چهار جوابه

- 1 - عناصر شبه فلزات تمایل دارند تا مرکبات ----- را بادیگر عناصر تشکیل دهند
الف - آیونی ب - کووالانسی ج - کواردینیشن د - هیچکدام
2 - ساختمان الکترونی بورون ----- است.
 - الف - $B 1s^2 2s^2 2p^1$ ب - $B 1s^2 2p^3$ ج - $B 1s^2 2s^2 3d^1$ د - تماما"
3 - کدام یکی از فورمول‌های زیر مربوط به کرنالیت Kernalite است ؟
الف - $(CH_3)_2 SiCl_2$ ب - $(CH_3)_3 SiCl_2$ ج - $(Na_2B_4O_7) \cdot XHO$ د - Si_6H_{14}
4 - یکی از محصولات تعامل $SiO_2(r) + 2 C (s) \rightarrow Si(l) + \dots$ عبارت است از :
الف - $CO_{(g)}$ ب - $CO_{2(g)}$ ج - $SO_{2(g)}$ د - $SO_{3(g)}$
5 - سلیکات‌های عناصر گروپ اول اصلی در آب ----- اند
الف - غیر منحل ب - کم منحل ج - منحل د - اصلاً سخت و هیچ حل نمی‌شوند
6 - شیشه‌های معمولی (شیشه‌های کلکین‌ها) از ذوب نمودن ----- با چونه آب نارسیده
(CaO) و سودیم کاربونات (Na_2CO_3) به دست می‌آید.
الف - الومینیم اکساید ب - سلیکان ج - آب د - الومینیم هایدروکساید
7 - یکی از محصول تعامل $Si_3H_8 + 3 O_2 \rightarrow 3 SiO_2 + \dots$ عبارت از --- است.
الف - $4H_2O$ ب - $2H_2O$ ج - H_2O د - H_2O_2
8 - گرچه سلیکان دای اکساید دارای خاصیت اسیدی است اما هیچ ----- از آن ساخته نه شده است.
الف - تیزابی ب - تیزابی‌های مختلف ج - القلی د - نمک
9 - تمام سلیکون‌ها عایق و مانع از نفوذ آب شده و فعالیت ----- ندارد.
الف - فیزیکی ب - کیمیاوی ج - حیاتی د - تماما" درست است
10 - الکان‌ها نیز می‌تواند اتم‌های هایدروجن سیلان را تعویض نمایند و مرکبات --- را تولید نمایند.
الف - $(CH_3)_2 SiH$ ب - $(CH_3) SiH_2$ ج - $(CH_3)_3 Si$ د - تماما"
- ### سوالات تشریحی
- 1 - ساختمان B_2H_6 تحریر و توضیح نمایید.
2 - آیونیزیشن بوریک اسید را توسط معادله نشان دهید.
3 - یکی از مرکبات بورون دارای 22.2% بورون و 77.8% فلورین را دارا است. کتله $280mL$ آن مساوی په 1.22g است، فورمول مالیکولی آن را دریافت نمایید.
4 - یکی از هایدرایدهای بورون 81.2% بورون دارد، کتله بک نمونه آن به حجم 25mL در شرایط ستندرد 1.22g است، فورمول مالیکولی آن را دریافت نمایید.
5 - SiC چه قسم مرکب است.
6 - هایدرایدهای سلیکان را توضیح نمایید.
7 - کدام خواص‌های سلیکان نشان دهنده خواص شبه فلزات آن است.

مآخذ

- 1 - Eksi Bulent Year, Aydin Muhammet, Celik Mecdet. Chemical Reacrins and Compounds. Zambak. Turkey, 2006.
- 2- Patli Ugur Hulusi, Nazli Ayhand and others. Metals. Zambak. Turkey, 2003.
- 3 - Raymond chang. Gernal Chmistry (third edition).McGraw Hill Companies,. U.S.A., 2003.
- 4 - Zumdahl Steven S. Chemisrty (third edition) U.S.A., 1993.
- 5 - King G.Brooks, William E. Caldwell, Max B.Williams. College Chemistry(seventh edition) D. Van Nostrand Company. New York, 1977.
- 6 - Akhmetov N. S. General and Inorganic Chemistry(third Edition). Mir Publishers. Moscow , 1987.
- 7 - Bown Theodore L., H. Eugene LeMay,Jr. Chemistry, The Central Ccience(eight edition). Printice-Hall. New Jersrey, 2000.
- 8 - Oxtoby David W., Wade A. Freeman. Chemistry, Science of Change(third edition). Emily Barrose. U.S.A., 1998.
- 9 - Ebbing Darrel D., Mark S.Wrighton. General Chemistry(fifth edition). Mifflin Company. U.S.A., 1996.
- 10 - Kotz John C., Paul Treichel, Jr. Chemistry and chemical Reactivity(fourth edition). Harcourt Barace and Company.U.S.A., 1999.
- 11- William L.Masterton, Gecile N. Hurley. Chemistry(Principles and Reactions) Saunders College Publishing. U.S.A., 1989.
- 12- David Goldberg E., Fundamental of Chemistry. McGraw- Hill Companies. U.S.A., 2001.
- 13- Hill John W., Kolb Dorisk. Chemistry For Changing times (seventh edition). U.S.A., 1979.
- 14 - علوم تجربی. محمودامانی، غلام علی محمود زاده، نعمت الله ارشدی و دیگران. سال سوم دوره راهنمای تحصیلی، تهران، 1386.
- 15 - کیمیای عمومی. مولف: پوهندوی دیلوم انجنیر عبدالمحمد عزیز، پوهنتون کابل، سال 1387.