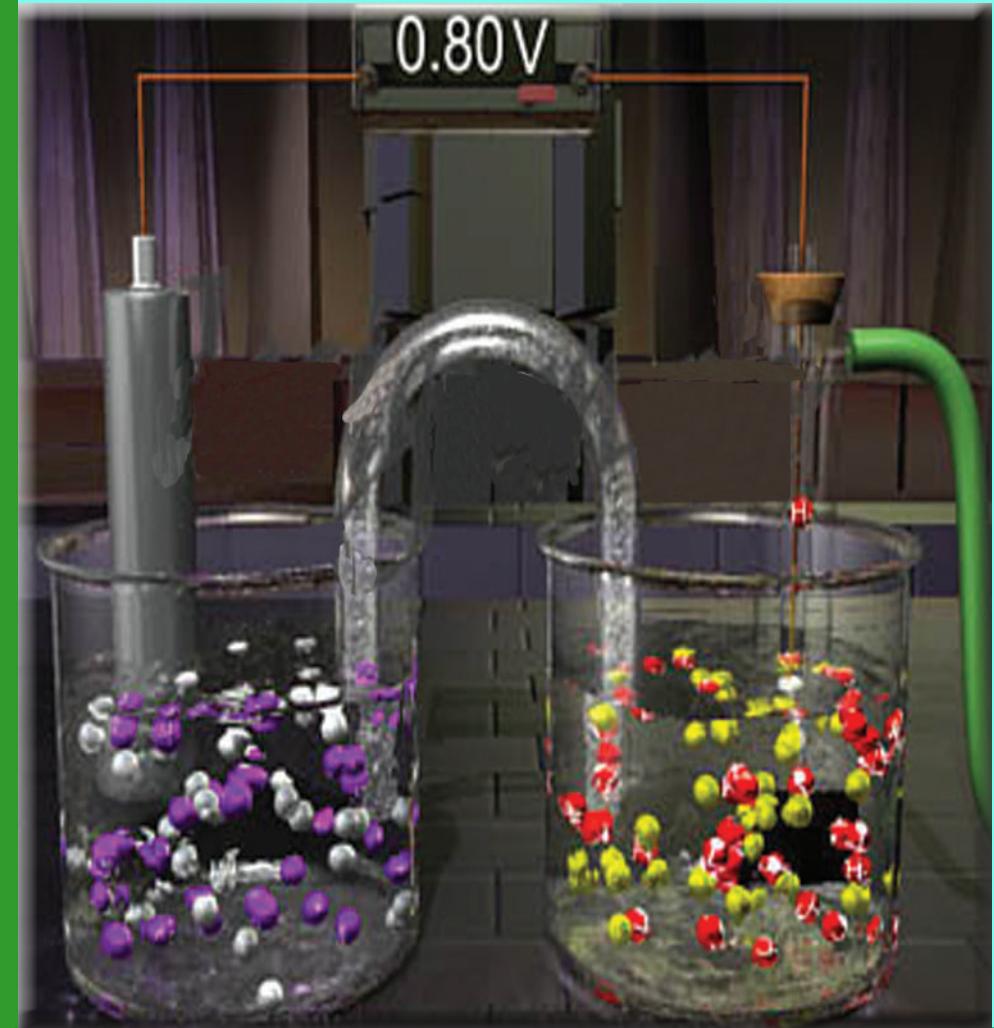
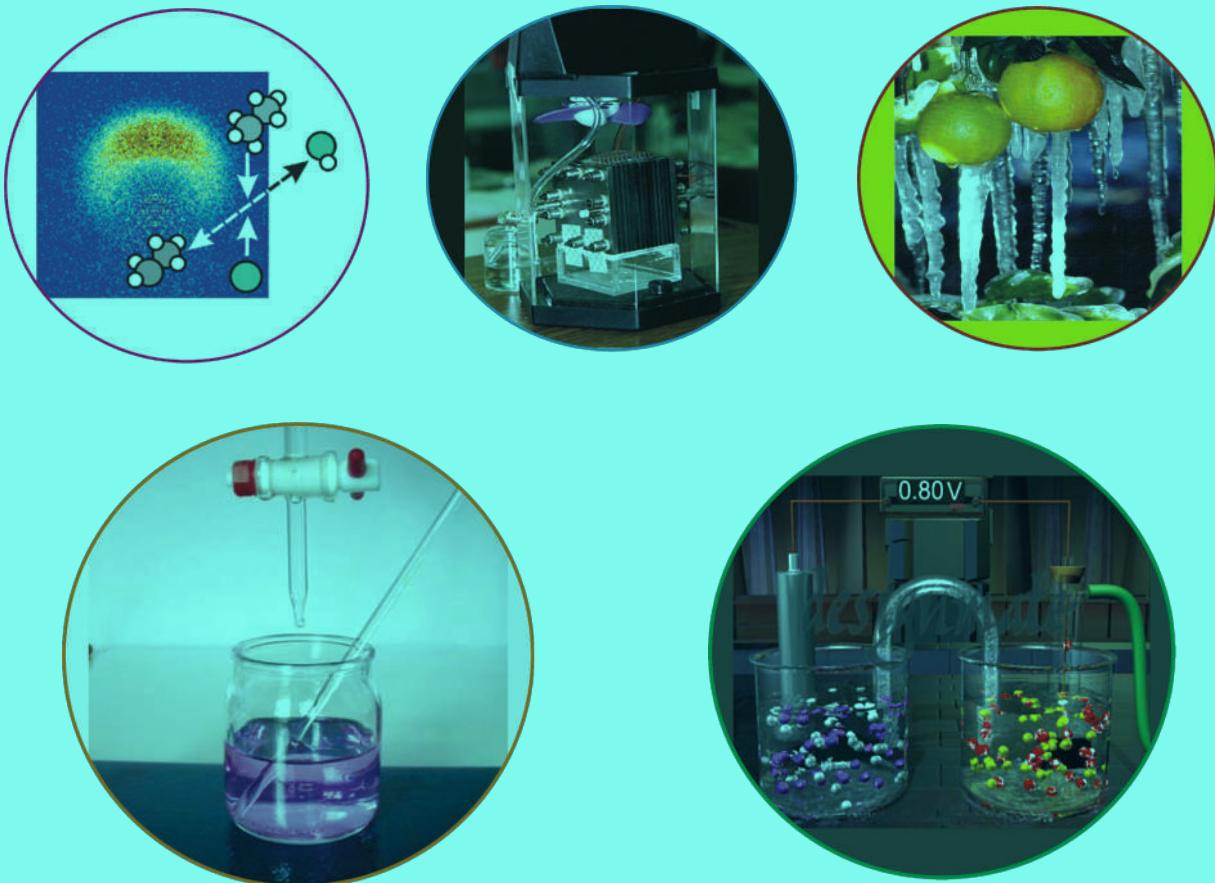


کیمیا

صف ۱۱



کیمیا
صف ۱۱





سرود ملی

دا عزت د هر افغان دی	دا وطن افغانستان دی
هر بچی یې قهرمان دی	کور د سولې کور د توري
د بلوخو د ازبکو	دا وطن د ټولو کور دی
د ترکمنو د تاجکو	د پښتون او هزاره وو
پامیریان، نورستانیان	ورسره عرب، گوجردی
هم ايماق، هم پشه ٻان	براھوي دی، فزلاش دی
لكه لمر پرشنه آسمان	دا هېواد به تل حليري
لكه زره وي جاويдан	په سينه کې د آسيا به
وايو الله اکبر وايو الله اکبر	نوم د حق مو دی رهبر

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



کیمیا

صنف یازدهم

سال چاپ: ۱۳۹۸ ه. 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

اقرأ باسم ربک

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

چنانچه بر همه گان هویداست، 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 عرصه‌های مختلف خواهد بود؛ معلم، معلم، کتاب، مکتب، اداره و شوراهای والدین، از عناصر شش گانه و اساسی نظام معارف افغانستان به شمار می‌روند که در توسعه و اکشاف آموزش و پژوهش کشور نقش مهمی را ایفا می‌نمایند. در چنین برهه سرنوشت‌ساز، رهبری و خانواده بزرگ معارف افغانستان، متعهد به ایجاد تحول بنیادی در روند رشد و توسعه نظام معاصر تعلیم و تربیت کشور می‌باشد.

از همین رو، اصلاح و اکشاف نصاب تعلیمی از اولویت‌های مهم وزارت معارف پنداشته می‌شود. در همین راستا، توجه به کیفیت، محتوا و فرایند توزیع کتاب‌های درسی در مکاتب، مدارس و سایر نهادهای تعلیمی دولتی و خصوصی در صدر برنامه‌های وزارت معارف قرار دارد. ما باور داریم، بدون داشتن کتاب درسی باکیفیت، 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 می‌گردد 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 پژوهش نسل فعال و آگاه با ارزش‌های 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، متمن و معماران افغانستان توسعه یافته و شکوفا خواهند شد.

همچنین از دانش آموزان خوب و دوست داشتنی به مثابه ارزشمندترین سرمایه‌های فردای کشور می‌خواهم تا از فرصت‌ها غافل نبوده و در کمال ادب، احترام و البته کنجدگاوی علمی از درس معلمان گرامی استفاده بپردازند و خوش 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 مجданه شبانه روز تلاش نمودند، ابراز قدردانی کرده و از بارگاه الهی برای آن‌ها در این راه مقدس و انسان‌ساز 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



فهرست عناوین

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۲	فصل اول: غلظت محلول ها
۳	۱ - تعریف مخلوط
۵	۱ - 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 ماقوٰق مشبوع
۹	۱ - ۷: عمل متقابل ماده منحله 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	۱-۲: خواص کالیگاتیف
۳۱	۲-۱: 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 کیمیاوی
۴۰	۳ - ۱: سرعت تعاملات کیمیاوی
۴۲	۳ - ۲: اندازه گیری سرعت تعاملات
۴۳	۳-۳: معادله سرعت تعاملات
۴۴	۴-۳: درجه تعامل
۴۵	۳ - ۵ : عوامل مؤثر در سرعت تعاملات کیمیاوی
۴۸	۳ - ۶ تأثیر حرارت بالای تعاملات کیمیاوی
۴۹	۳ - ۷: معادله ارنهینوس
۵۲	۳ - ۸: نظریه (Collision) یا تصادم ذرات در مواد تعامل کننده
۵۵	۳ - ۹: کتلتست ها
۵۶	۳ - ۹-۱: انواع کتلتست ها
۵۸	خلاصه فصل سوم
۵۹	تمرین فصل سوم
۶۱	فصل چهارم: تعادل کیمیاوی Chemical Equilibrium
۶۲	۴ - ۱: تعاملات رجعی و حالت تعادل



صفحه	عنوان
۶۵	۴-۲: قانون عمل کتله و تعادل
۶۷	۴-۳: عوامل موثر در تعادل (اصل لی شاتلیه Lechtelier's Principle)
۷۳	۴-۴: تعادل آیونی (Ionic Equilibria)
۷۸	۴-۵: تأثیر آیون مشترک (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	۱-۱: تعریف تیزاب‌ها و القلی‌ها
۹۳	۱-۲: خواص تیزابی و القلی آب
۹۵	۱-۳: pH - معیار تیزابیت
۹۷	۱-۴: قوت تیزاب‌ها و القلی‌ها
۱۰۱	۱-۵: تفکیک تیزاب‌های ضعیف
۱۰۸	۱-۶: ثابت‌های تفکیک و آیون‌ایزیشن القلی‌ها
۱۱۰	خلاصه فصل پنجم
۱۱۱	تمرین فصل پنجم
۱۱۴	فصل ششم: تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها
۱۱۵	۲-۱: تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها و تشکیل نمک‌ها
۱۱۷	۲-۲: تعامل خنثی سازی تیزاب‌ها و القلی‌ها و تشکیل نمک‌ها
۱۲۱	۲-۳: تیتریشن یا عیار سازی (Titration)
۱۲۵	خلاصه فصل ششم
۱۲۶	تمرین فصل ششم
۱۲۸	فصل هفتم: تولید برق از تعاملات کیمیاوی
۱۲۹	۳-۱: هادی‌ها و غیر هادی‌ها
۱۳۰	۳-۲: تعاملات کیمیاوی که باعث تولید برق می‌شوند
۱۳۱	۳-۳: پیل برقی کیمیاوی
۱۳۳	۳-۴: قوه محرکه پیل (Electro motive Force)
۱۳۴	۳-۵: پتانشیل الکترود ستاندارد
۱۳۹	۳-۶: پیل‌های تر و خشک (بتری‌های تجاری)
۱۴۱	۳-۷: تاثیرات غلظت بالای ولتاژ پیل
۱۴۲	خلاصه فصل هفتم
۱۴۳	تمرین فصل هفتم
۱۴۶	فصل هشتم: تجزیه برقی (Electrolysis)



۱۴۷	۱-۸ : پیل های الکتروولیتیکی
۱۴۸	۲-۸ : الکتروولیز مذابه نمک طعام
۱۴۹	۳-۸ : تعاملات الکتروولیز در محیط های آبی
۱۵۱	۴-۸ : الکتروولیز نمک طعام
۱۵۲	۵-۸ : الکتروولیز محلول سلفوریک اسید
۱۵۶	۶-۸ : ملمع کاری و محافظت کتوندهای فلزی زیرزمینی
۱۵۷	۷-۸ : قانون مقداری الکتروولیز 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 دوره‌یی
۲۱۱	۴-۱۰ : عناصر گروپ VA جدول دوره‌یی
۲۱۶	۵-۱۰ : عناصر گروپ IVA
۲۲۰	خلاصه فصل دهم
۲۲۱	تمرین فصل دهم
۲۲۲	فصل یازدهم: عناصر شبه فلزات
۲۲۳	۱۱-۲ : خواص و ساختمان عناصر شبه فلزات
۲۲۳	۱۱-۲ : عنصر بورون
۲۲۴	۱۱-۲-۱ : مرکبات بورون
۲۲۷	۱۱-۲-۲ : عنصر سلیکان
۲۳۲	خلاصه فصل یازدهم
۲۳۳	تمرین فصل یازدهم
۲۳۴	ما آخذ



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 فرآگیری بخش‌های مختلف کیمیا بوده و بیشتر شاگردان را در عرصه فرآگیری 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 اندازه گیری غلظت محلول‌ها را توضیح می‌دارد.

فصل دوم خواص محلول‌ها را توضیح نموده و راجع به خواص کولیگاتیف محلول، محلول‌های الکتروولیت، غیر الکتروولیت، الکتروولیت قوی و ضعیف را توضیح می‌نماید. فصل سوم در مورد سرعت تعاملات کیمیاوی بحث نموده، تأثیر شرایط و غلظت مواد تعامل کننده را توضیح نموده و هم نقش کتلتست‌ها را در سرعت تعاملات کیمیایی بیان می‌دارد.

فصل چهارم در مورد تعامل کیمیاوی 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 کیمیاوی ارائه داشته و چگونه گی تعاملات ریدوکس را با انواع پیلهای برقی ارائه می‌کند.

فصل هشتم الکتروولیزهای الکتروولیتیکی 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 سوالات حل ناشده تحریر گردیده تا با مطالعه خلاصه فصل‌ها شاگردان درس را مروز نموده و حل سوالات آن در آموزش شاگردان متمرث واقع می‌گردد.

محلول‌ها



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 عددی دیگر محلوط‌ها اند؛ به طور مثال: بوره یک مادهٔ خالص است؛ مگر وقتی که بوره با ریگ یکجا شود، در آن صورت محلوت را تشکیل می‌دهد، به همین شیوه، از یک جاستختن بوره و آب نیز یک محلوت تشکیل می‌گردد؛ لیکن این دو محلوت از هم‌دیگر فرق دارند. در محلوت ریگ و بوره اجزای محلوت به طور مساویانه در تمام قسمت‌ها به ملاحظه نه رسیده، این نوع محلوط‌ها به نام محلوط‌های غیر متجانس یاد می‌گردند. از حل ساختن بوره در آب محلوطی به وجود می‌آید که در آن مالیکول‌های بوره در بین مالیکول‌های آب قرار گرفته و یک محلوطی را تشکیل داده است که اجزای آن در تمام قسمت‌ها یکسان و مساویانه تقسیم شده اند. این نوع محلوط‌ها نوع محلوط‌های متجانس بوده و محلول‌ها نامیده می‌شوند. محلوت 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 مشبع، غیر مشبع و مابالا مشبع چه است؟ چه طور غلظت محلول‌ها اندازه می‌شود؟ به همچو سوال‌ها در این فصل جواب ارائه می‌گردد.

۱ - آ: تعریف مخلوط

یکجا شدن دو یا چند نوع ماده به یک نسبت غیر معین و کمی 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، الکول و آب، بوره و آب وغیره نوعی از مخلوطها اند.

مخلوطها دو نوع اند که عبارت از مخلوطهای متجانس (Homogen) و مخلوطهای غیر متجانس (Heterogen) می باشد.

مخلوطهای غیر متجانس (Heterogen)

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 فزیکی و کیمیاوی مختلف می باشد.



شکل (۱ - ۱): 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، الکول و آب وغیره. 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 فزیکی بوده باشد.

کامپنینت (Component): اجزای تشکیل دهنده سیستم را به نام کامپنینت 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 منحله Solutes و محلول Solvent» تشکیل گردیده اند:

Solution=Solute+ Solvent

حل کننده + حل شونده = محلول

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



انواع مخلوطها

سامان و مواد: بیکر 150 ملی لیتره چهار عدد، گل رس، محلول نوشابه رنگه، 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

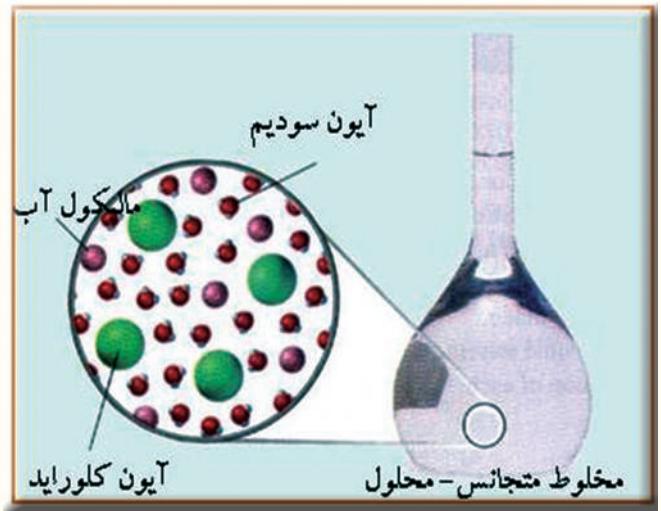
ج - 10mL نوشابه رنگه

د - 10mL روغن

2 - هر مخلوط را با میله شیشه‌یی شور داده و مشخصات آن‌ها را مشاهده کنید.

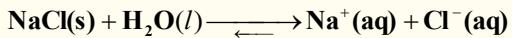
3 - کدام یکی از مخلوط‌های بالا متجانس است؟

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



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

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



در این صورت تمام آیون‌های سودیم 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

باشد، به نام محلول یاد می‌کنند. در یک محلول، اтом‌ها، مالیکول‌ها و آیون‌ها کاملاً از یک دیگر تجزیه می‌گردند.

۱-۲: اجزای محلول

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

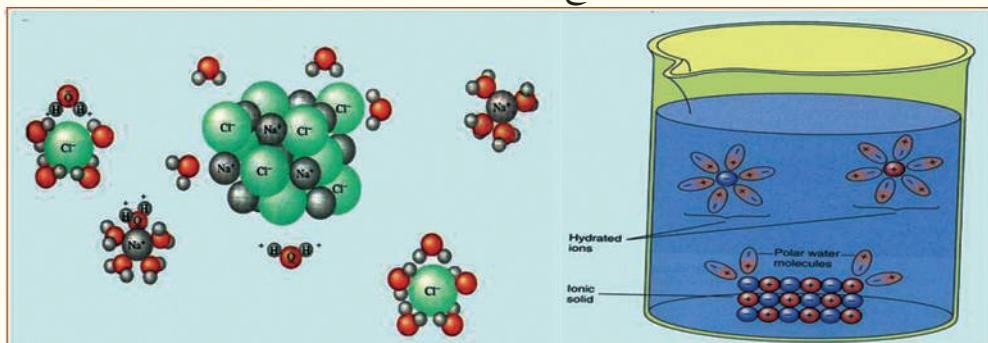
در یک محلول ایتایل الکول و آب که متشکل از 20g ایتایل الکول و 80g آب باشد، ایتایل الکول در محلول مذکور ماده منحله و آب محلل است. بعضی اوقات تعیین محلل و ماده منحله در یک محلول کار آسان نیست؛ به طور مثال: در یک محلول 50% آب و الکول، بسیار مشکل است که بگوییم کدام آن محلل و کدام آن ماده منحله است. در یک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

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

ماده محلل (solvent): آن جز محلول است که قابلیت حل نمودن ماده منحله 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، اтом‌ها در مالیکول‌ها توسط رابطه‌های کیمیاوى با هم دیگر متعدد 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 وغیره می‌باشد. شما همچنان می‌دانید که در بعضی مالیکول‌ها رابطه‌ها اشتراکی قطبی اند که مثال آنرا میتوان مالیکول NH_3 و H_2O ارائه کرد؛ در حالیکه در مالیکول CH_4 وغیره رابطه غیر قطبی است. اگر محلل در حالت مایع باشد، موجودیت قوای ضعیف بین مالیکول‌های آن موجود بوده و نوعیت این قوّه بین مالیکولی تابع قطبیت (Polarity) مالیکول‌ها می‌باشد.



شکل ۱-۳: انحلالیت کرستل‌های سودیم کلوراید $NaCl$ در آب

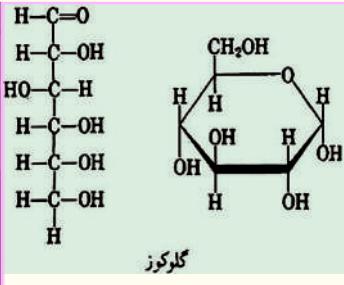
بعد از تشکیل محلول، ذرات ماده منحله به طور متجانس در بین ذرات محلل تقسیم شده و این تقسیمات تابع قوای جذب بین ذرات (مالیکول‌ها یا آیون‌های) ماده منحله و ذرات محلل می‌باشد؛ به طور مثال: در مالیکول $NaCl$ قوه قوی بین آیون‌های Cl^- و Na^+ در شبکه کرستلی آن‌ها موجود است؛ اما با آن هم، وقتی که کرستل‌های $NaCl$ در یک گیلاس آب انداخته شود، سودیم کلوراید در آب حل گردیده و آیون‌های Cl^- و Na^+ از همدیگر جدا می‌گردند. منع انرژی که باعث جدا ساختن آیون‌های Cl^- و Na^+ می‌گردد، کدام است؟ طوری که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است، مالیکول‌های قطبی آب بالای کرستل $NaCl$ عمل نموده، قطب منفی مالیکول‌های آب به طرف آیون‌های Na^+ کرستال نمک حرکت می‌نمایند. از جانب دیگر، اтом‌های هایدروجن مالیکول‌های آب که چارچ مثبت دارند، به طرف آیون‌های منفی حرکت می‌نمایند. قوای جذب بین مالیکول‌های آب و آیون‌های Cl^- و Na^+ بالای قوای جذب بین آیون‌ها در شبکه کریستال غلبه حاصل نموده و در نتیجه آیون‌ها از کرستل 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) (مركب آیونی) در آب (محلل قطبی) حل می‌شود؛ لیکن در مرکبات غیر قطبی مانند: کاربن تترات‌کلوراید (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 اтом‌های H ، O و C بین همدیگر رابطه اشتراکی دارند. اتحالیت گلوکوز در آب به خاطر موجودیت گروپ‌های هایدروکسیل (OH) در محلل (آب) و ماده منحله (گلوکوز) است که منجر به تشکیل رابطه هایدروجنی بین مالیکولی‌های آب و گلوکوز شده و باعث جدا شدن مالیکول‌های گلوکوز از کتله جامد آن گردیده و محلول را تشکیل می‌دهد.

۱-۴: انواع محلول‌ها

محلول‌ها به سه حالت فزیکی گاز، مایع و جامد موجود بوده می‌توانند. تمام محلل‌ها و ماده منحله دارنده حالت‌های مختلف (گازات، مایعات و جامدات) که باعث تشکیل محلول‌ها می‌گردند در جدول ۱-۱ نشان داده شده است. در هر مثال، یک جزء به حیث محلل و جزء دیگر آن بحیث ماده منحله در نظر گرفته شده است. بسیاری الیاژها مانند: برنج (از مس و جست ساخته شده است) یک محلول جامد است که در آن اتم‌های دو یا زیاد تر فلزات به صورت یکنواخت مخلوط گردیده اند. یک الیاژ (محلول جامد) بیشتر از اجزای تشکیل دهنده خود خواص متفاوت را دار می‌باشد؛ به طور مثال: الیاژهای آهن نسبت به آهن خالص استحکام زیاد و مقاومت بیشتر را در مقابل زنگ خورده گی دارند. الیاژ طلا با نفره استحکام و درجه سختی آن را بیشتر می‌سازد.



شکل (۱-۴-۱) ساخته مالیکول گلوکوز



به منظور اهمیت محلول‌های آبی (که ماده منحله آن گاز، مایع یا جامد باشد) در تعاملات کیمیا وی و بیالوژیکی، این نوع مخلوط‌ها به صورت مکمل مطالعه خواهد شد.
به صورت عموم محلول‌ها (۹) نوع اند که عبارت اند از:
جدول (۱ - ۱) انواع محلول‌ها

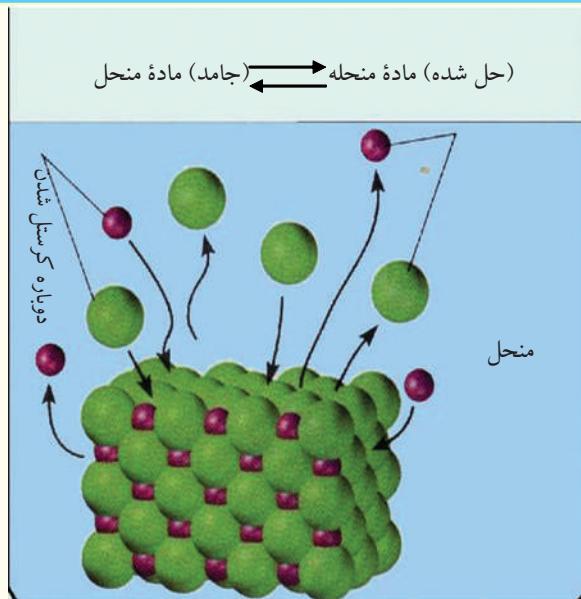
شماره	ماده منحله	محلل	مثال محلول
۱	گاز	گاز	هوا(مخلوط گازات)
۲	گاز	مایع	کوکا کولا
۳	گاز	جامد	هایدروجن در پلاتین
۴	مایع	مایع	الکول در آب
۵	مایع	گاز	بخارات آب در هوا
۶	مایع	جامد	آب کرستالی
۷	جامد	جامد	الیاژها
۸	جامد	مایع	نمک در آب
۹	جامد	گاز	کاربن در دود

۱-۵: محلول‌های مشبوع و غیر مشبوع

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

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

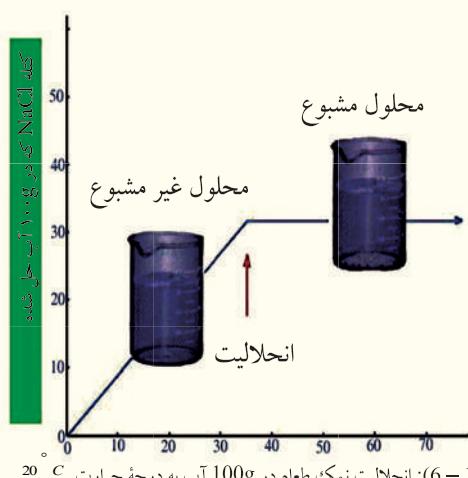
وقتی که نمک طعام جامد ($NaCl$) در آب انداخته می‌شود، آیون‌های Na^+ و Cl^- سطح کرستل‌های نمک طعام را ترک کرده و به صورت اختیاری در محلل حرکت می‌کنند. بعضی از این آیون‌های منحله با سطح کرستل‌ها تصادم نموده و در آنجا باقی می‌مانند. وقتیکه مواد جامد بیشتر حل گردد و غلظت آیون‌های منحله افزایش یابد، تصادمات بین آیون‌ها و کرستل‌ها زیاد می‌گردد. بالاخره ما به حالتی می‌رسیم که سرعت آیون‌های که سطح کرستل‌ها را ترک نموده به محلول می‌روند، مساوی به سرعت آیون‌های 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 ۱ - ۵)



شکل (۱-۵) : حالت تعادل بین ماده محلول مایع و ماده منحله جامد در محلول مشبوع

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

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



مقدار معین ماده منحله که برای به دست آوردن محلول مشبوع به درجه حرارت معین به کار برد 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 (۱-۶) ارائه شده است.

۱-۶: محلول مابالا مشبوع

طوریکه در جدول (۱ - ۲) دیده می‌شود، شکل (۱-۶) انحلالیت نمک طعام در 100g آب به درجه حرارت

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 منحله 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 منحله از آن جدا نگرددیه و محلول مابالا مشبوع را تشکیل می‌دهد؛ بنابراین، محلول مابالا مشبوع عبارت از محلولی است که مقدار ماده منحله آن نسبت به محلول مشبوع تحت عین شرایط زیاد باشد.

۱ - ۷: عمل متقابل ماده منحله 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 می گردند؛ به طور مثال: هایدروکاربن‌های نفتالین در بنزین به خوبی حل می گردد؛ اما در الکول‌ها به خوبی حل نمی گردد، مرکبات نفتالین در آب به کلی حل نمی گردد، یعنی مواد مشابه در یکدیگر منحل اند. موبایل در پترول حل می گردد، هر دو ماده یاد شده غیر قطبی بوده که بیشتر در ترکیب آن هایدروجن و کاربن موجود است. از جانب دیگر، روغن با آب مخلوط نه می گردد؛ زیرا آب یک ماده قطبی است، در حالیکه روغن قطبی نیست. چرا مواد مشابه در همدیگر نظر به مواد غیر مشابه زیاد حل می گردد؟ کدام عوامل در انحلالیت تأثیر دارد؟

انحلالیت یک ماده در ماده 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 ماده منحله موجود بوده؛ مگر قوای جذب بین ذرات ماده منحله و محلل ضعیف باشد، در این حالت، قوای جذب قوی تازمانی که ذرات ماده منحله و محلل مخلوط نشوند، باقیمانده و کمترین انرژی را سیستم ماده منحله و محلل خواهد داشت.

فعالیت: محلول‌های مشبوع و غیر مشبوع



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

طرز العمل

- 1 - آب 100mL را در یک بیکر 250mL انداخته و آنرا الى C^{80} حرارت دهید.
- 2 - سودیم استیت را تازمانی در آب گرم علاوه و محلول را همزمان 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 درجه 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 عملیه رسوب محلول مشبوع به دست می آید؟

۱ - ۸: محلول‌های آیونی

انحلالیت مرکبات آیونی در آب به طور قابل ملاحظه از همدیگر فرق دارند؛ به طور مثال: انحلالیت نمک طعام به درجه حرارت C^{25} در 100mL آب 36g می باشد، در حالی که انحلالیت کلسیم کاربوئیت به عین درجه حرارت 0,00070g در 100mL آب است. در حقیقت انحلالیت مرکبات آیونی در آب تابع دو عامل یعنی ماهیت ماده منحله و حرارت می باشد. انحلالیت بعضی مرکبات در آب به درجات حرارت مختلف در جدول (۱ - ۲) ارائه شده است. اگر به جدول دقیق شویید،

خواهید دید که انحلالیت نظر به ماهیت ماده منحله و درجه حرارت تغییر می‌نماید. در این جدول شما به آسانی دیده می‌توانید که انحلالیت سودیم نایتریت و نایتریت نقره زیاد می‌باشد؛ زیرا هر دو ماده مرکبات آبیونی بوده و آب هم یک ماده قطبی است. لیکن، تمام مرکبات آبیونی 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 آب 100g در آب به 20°C حارست است) علت انحلالیت کم $Ca(OH)_2$ در آب مربوط به قوی بودن قوای جذب بین آبیون‌های Ca^{2+} نسبت به قوای جذب بین آبیون‌ها 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 درجه حرارت تغییر می‌کند؟ آیا انحلالیت تمام مواد در جدول (1-2) با ازدیاد درجه حرارت زیاد می‌گردد. به صورت عموم گفته می‌توانیم که انحلالیت تمامی جامدات با ازدیاد درجه حرارت یکسان نیست؛ به طور مثال: 128g KI در آب 100g در آب به درجه حرارت 0°C حل گردیده و 35.7g آن در آب 100g به درجه حرارت 20°C حل می‌گردد؛ در حالیکه $NaCl$ به درجه حرارت 0°C و به حرارت 35.9g 20°C بالغ می‌گردد. انحلالیت یک تعداد کم جامدات با ازدیاد درجه حرارت کم می‌گردد که مثال آن را میتوان Li_2CO_3 معرفی کرد.

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

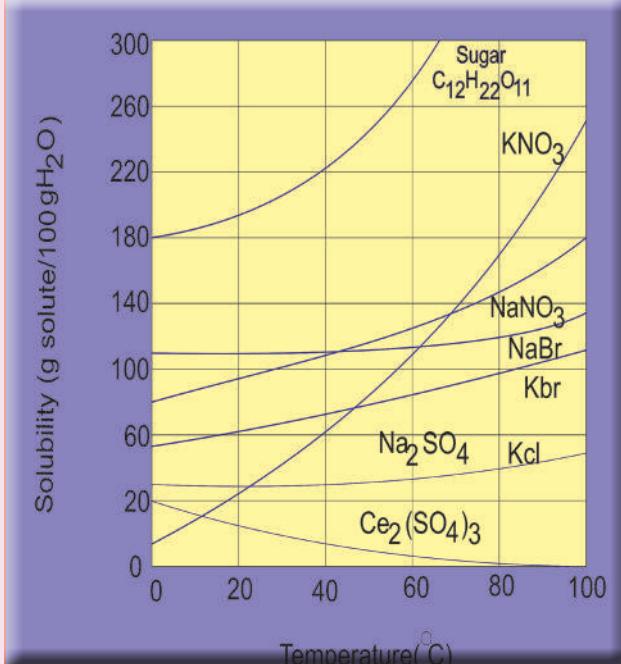
مرکب	مشخصات					
	درجه حرارت به °C	مقدار مواد به g گرام در 100g آب	100°C	60°C	20°C	0°C
$AgNO_3$		733	440	216	122	
$Ba(OH)_2$		-	20.94	3.89	67 .1	
$C_{12}H_{22}O_{11}$		487	287	204	179	
$Ca(OH)_2$		0.07	0.121	0.173	.0.89	
KCl		56.3	45.8	34.2	28,0	
KI		206	176	144	128	
$LiCl$		128	98.4	83.5	69.2	
Li_2CO_3		0.85	1.01	1.33	1.54	
$NaCl$		39.2	37.1	35.9	35.7	
$NaNO_3$		180	122	87.6	73	

حل کنید

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

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

2 - اگر بخواهید محلول مشبوع سودیم نایتریت رابه حرارت های 80°C , 40°C , 0°C تهیه نمایید، در هر درجه حرارت بالا به کدام مقدار سودیم نایتریت را در 100 گرام آب حل مینمایید؟



شکل (1 - 7): گراف اتحالیت نمک‌ها در 100 گرام آب:

حرارت بالا به کدام مقدار سودیم نایتریت را در 100 گرام آب حل مینمایید؟

۱-۹: غلظت محلول‌ها (Concentration)

مقدار ماده منحله 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 منحله، n مول ماده منحله، 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:

۱- 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 منحله و محلول CaCl_2 را دریافت نمایید. کتله مالیکولی مساوی به 111 بوده و محلول آن آب است:

حل:

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

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:

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

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{مثال: ۱۰۰g NaOH در ۵۰۰g آب حل گردیده است، سهم کتلوی } H_2O \text{ و } NaOH \text{ را در این} \\
 \text{ محلول در یافت نماید} \\
 m_{NaOH} = 100g \\
 m_{H_2O} = 500g \\
 W_{NaOH} = ? \\
 W_1 + W_2 + \dots + W_i = 1
 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l}
 W_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{m_{NaOH} + m_{H_2O}} = \frac{100g}{100g + 500g} = \frac{1}{6} = 0.1667 \\
 W_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{NaOH}} = \frac{500g}{500g + 100g} = \frac{500g}{600g} = 0.833
 \end{array}$$

سهم فیصدی کتلولی: عبارت از نسبت کتله یکی از اجزای محلول بر مجموعه کتله های اجزای تشکیل دهنده محلول ها ضرب در عدد 100 است:

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

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

حل:

$$= \text{کتله ماده منحله (گلو کوز)} = 15.0g$$

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

$$= \frac{15.0g}{150g} \cdot 100 = 10.0\%$$

مثال: چطور شما 500.0g محلول آبی 4.5% سودیم هایدرو اکساید را تهیه می نمایید؟

حل:

$$= \text{کتله سودیم هایدرو اکساید (NaOH)} = 500.0 \cdot 0.045 = 22.5g$$

$$\begin{aligned} & \text{کتله سودیم هایدرو اکساید} - \text{کتله محلول} = \text{کتله آب (H}_2\text{O)} \\ & 1.5 \div 100 = 0.045 = 500.0g - 22.5g = 477.5g \end{aligned}$$

محلول مذکور در اثر حل ساختن 22.5g سودیم هایدرو اکساید در 477.5g آب تهیه می گردد.

۳ - غلظت مولاریتی: محلولی دارای غلظت مولاریتی را می توان چنین توضیح کرد. غلظت مولاریتی عبارت از مقدار مول های ماده منحله در فی واحد حجم محلول است:

واحدهای پیماش غلظت مولاریتی می تواند $\frac{mol}{m^3}$, $\frac{mol}{dm^3}$, $\frac{mol}{L}$ باشد.

در صورتیکه مقدار مول های ماده منحله در یک لیتر محلول موجود باشد، این نوع غلظت را به نام مولر (moler) یاد می نمایند.

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

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

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

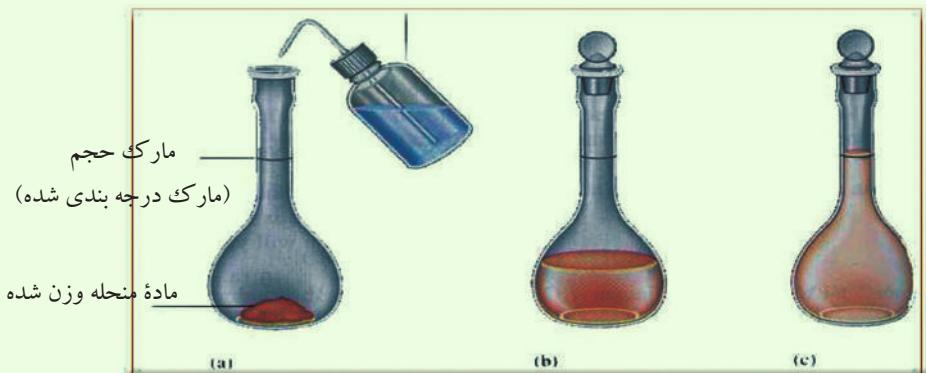


فعالیت

تهیه محلول یک موله

مواد مورد ضرورت: نمک طعام، آب مقطر، بالون ژوژه و واش بوتل

طرز العمل: محلول یک مولار نمک طعام دارای یک مول NaCl در یک لیتر محلول است و به شکل 1M NaCl نوشته می شود که M سمبل 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 یک محلول یک مولار (1M) سودیم کلوراید را نشان می دهد:

(a) NaCl 58.5g 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:

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

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

$$\left. \begin{array}{l} m = 196g \\ V = 4L \\ M = 98 \end{array} \right\} \quad C_M = \frac{m \cdot 1000mL \cdot molar}{M \cdot V}$$

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

حل:

$$C_M = ?$$

۴- غلظت نارملتی

غلظت نارملتی، عبارت از مقدار معادل - گرام(g-Eq) ماده منحله 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 - گرامهای ماده منحله 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 منحله در یک لیتر محلول حل گردیده باشد محلول دارای غلظت یک نارمل و اگر $g-Eq = 0.1N$ ماده منحله در یک لیتر محلول حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت یک $0.1N$ یا یک دیسی نارمل (1dcN) می باشد:
غلظت نارمل را می توان به اساس نسبت تناسب و یا فورمول زیر محاسبه کرد:

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

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

حل :

$$\left. \begin{array}{l} V = 500mL \\ m = 196g \\ M = 98 \\ C_N = ? \end{array} \right\} \quad \begin{aligned} Eq - g &= \frac{M_{H_3PO_4}}{\Sigma H^+} = \frac{98}{3} = 32.6 \\ C_N &= \frac{m \cdot 1000 mL \cdot Normal}{Eq - g \cdot v} \\ C_N &= \frac{196 \cdot 1000 mL \cdot Normal}{32.6g \cdot 500 mL} = 12N \end{aligned}$$

۵- غلظت مولالیتی: غلظت مولالیتی، عبارت از مقدار مولهای ماده منحله در فی واحد کتله محلل است:

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

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

در صورتیکه مقدار مولهای ماده منحله در فی کیلو گرام محلل حل گردیده باشد، این غلظت را به

صورت مشخص به نام مولال (molal) یاد می‌کند:
 اگر یک مول ماده منحله در فی کیلو گرام محلل حل گردیده باشد، محلول دارای غلظت یک مول
 بوده، در صورتیکه دو مول ماده منحله در فی کیلو گرام محلل حل گردیده باشد، محلول دارای
 غلظت دو مول..... و اگر 0.1 mol ماده منحله در فی کیلو گرام محلل حل گردیده باشد، محلول
 دارای غلظت یک دیسی مول است.
 غلظت مولالی را می‌توان به اساس نسبت، تناسب و یا فورمول زیر محاسبه کرد:

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

در این فورمول C_m غلظت مول، m کتله ماده منحله، m' کتله محلل و M کتله مالیکولی ماده منحله را افاده می‌نمایید.

مثال: اگر 140 g تیزاب سرکه در 500 g آب حل گردیده باشد، کتله مالیکولی تیزاب سرکه -
 باشد، غلظت مولال آن را در یافت نماید.

حل:

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

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

۶- غلظت تیتر: غلظت تیتر (titer) عبارت از مقدار گرام‌های ماده منحله در فی ملی لیتر محلول است:

مثال: محلول KOH ، 2 molar دارای کدام غلظت تیتر خواهد بود؟
 کتله مالیکولی KOH مساوی به 54 است

$$C_t = ?$$

$$m = ?$$

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

$$M = 56$$

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

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{M \cdot V \cdot C_M}{1000mL \cdot molar} \\ m &= \frac{56\text{ g} \cdot 1000\text{ mL} \cdot 2\text{ molar}}{1000\text{ mL}} = 112\text{ g} \\ C_t &= \frac{112\text{ g}}{1000\text{ mL}} = 0.112\text{ g/mL} \end{aligned} \right\}$$

حل:



خلاصه فصل اول

- محلول یک مخلوط متجانس ماده منحله در محلل می باشد.
- 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 می گردد.
- در محلول مشبوع ماده منحله با جامد در حالت تعادل است.
- در محلول متابala 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.
- واحدات غلظت نسبت مقدار ماده منحله در محلول و یا نسبت ماده منحله در محلل را نشان می دهد.
- مولاریتی عبارت از تعداد مول های ماده منحله در فی واحد حجم محلول است.
- غلظت نارملتی عبارت از مقدار معادل - گرام ($Eg-g$) ماده منحله در فی واحد حجم محلول است.
- مولال عبارت از تعداد مول ماده منحله در $1kg$ محلل است.
- مول فرکشن ماده منحله یا محلل: عبارت از تعداد مول های ماده منحله یا محلل تقسیم مجموع تعداد مول های محلول است.

سؤالات فصل اول

- 1 - یک مثال از هر کدام، محلول های گازی، محلول های مایع و محلول های جامد را ارایه کنید.
- 2 - محلول مشبوع چیست چه را مشاهده می کنید؟ و چه مشاهده قابل دید نشان می دهد که یک محلول مشبوع است؟
- 3 - کدام قاعدة ساده برای پیشینی انحلالیت یک ماده در ماده دیگر مفید است؟
- 4 - جدول زیر را برای انحلالیت $AgNO_3$ به درجات مختلف حرارت در نظر بگیرید:

$g AgNO_3 / 100g H_2O$: انحلالیت	درجة حرارت (°C)
122	0
216	30
311	40
440	60
585	80
733	100

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

- ب - اگر 300g نایتریت نقره در 100g آب به درجه حرارت 30°C علاوه شود، آیا محلول تشکیل شده مشبوع است یا غیر مشبوع؟
- ج - چه واقع خواهد شد، اگر 100g نایتریت نقره در 100g آب به درجه حرارت 40°C علاوه شود؟
- 5 - چطور یک محلول 6.5% سودیم سلفیت (Na_2SO_4) را که 45.0g سودیم سلفیت در آن موجود است تهیه میکنید؟
- 6 - کتله محلولی را که دارای 5.00% پتاشیم آیودید (KI) است در آن 258mg پتاشیم آیوداید موجود است، محاسبه کنید.
- 7 - مولاریتی هر یک از محلول های زیر را محاسبه کنید.
- الف - 5.623g سودیم بای کاربونیت (NaHCO_3) را که در 250.0mL محلول حل شده است.
- ب - 184.6g نمونه پتاشیم دای کرومیت ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) در 500.0mL محلول حل شده است.
- ج - 2.5mol سودیم 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 سودیم هایدورکساید در 2.00L محلول به وجود می آید، چند است؟
- 9 - چند گرام ماده منحله برای ساختن 500.0mL 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 سودیم هایدرورکساید (NaOH) در 1.50Kg آب حل شده است.
- الف - ماده منحله 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 منحله 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



بستر خواص محلول‌ها مربوط به ماده منحله و محلل آن‌ها است؛ به طور مثال: اگر محلول دارای طعم ترش بوده باشد، این خواص مربوط به ماهیت ماده منحله و یا محلل آن می‌باشد، اما بعضی از خواص محلول‌ها نه مربوط به ماده منحله و نه مربوط به محلل آن بوده و این خواص محلول‌ها مربوط به غلظت و حرکات ذرات در محلول‌ها می‌باشد. این خواص عبارت از عملیه آسموس و فشار آسموتیک، تنزیل فشار بخار محلول‌ها، درجه غلیان و درجه انجماد محلول‌ها است.

در این فصل دانسته خواهد شد که نفوذ و انتشار، عملیه آسموس و فشار آسموتیک، تنزیل فشار بخار محلول‌ها، درجه غلیان و درجه انجماد محلول‌ها چیست و مربوط به کدام پارامتر محلول‌ها است؟ محلول‌های الکتروولیت و محلول‌های غیر الکتروولیت کدام نوع محلول‌هاند؟ و خواص کولیگاتیف (غلاظتی) آن‌ها از هم چی فرق دارد؟

۲ - ۱: خواص کولیگاتیف (Colligative Properties) محلول‌ها

بعضی از خواص محلول‌ها مربوط به خواص ماده منحله و یا محلل آن‌ها نبوده، بلکه مربوط به غلظت و حرکت ذرات آن‌ها است که توسط واحدهای کنیتیکی (حرکی) اندازه می‌گردد، این خواص را به نام کولیگاتیف یاد می‌نمایند و عبارت از عملیه آسموس و فشار آزموتیک، تنزیل فشار بخار محلل در محلول، درجه انجاماد 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 منحله 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 طورمثال: پوتاشیم پرمنگنات به طبقات بالای محلول تا زمانی حرکت می‌نمایند که غلظت‌ها در تمام قسمت ظرف محلول مساوی گردد. ناگفته باید گذشت که همیشه دیفوژن از غلظت زیاد به طرف غلظت کم آن مواد صورت می‌گیرد. شکل (۱-۲) عملیة دیفوژن محلول‌ها را نشان می‌دهد:



شکل (۱-۲) عملیة انتشار ماده منحله در محلل.

($KMnO_4$) در آن منتشر گردیده و در تمام قسمت‌های سیستم محلولی پخش می‌گردد.



فعالیت

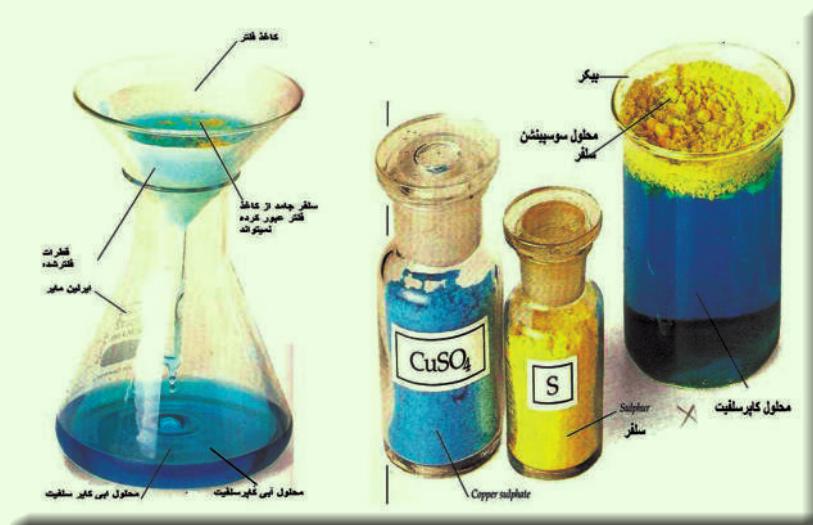
انتشار مواد منحله در محلل و سرعت انتشار آن

سامان و مواد مورد ضرورت: یکر، میله شورده‌نده، قیف، کاغذ فلترا، نیل توتیا، آب مقطر و پودر سلفر

طرز العمل: یک یکر 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 خوب‌تر نفوذ خواهد گرد؟ بعد از مدتی مواد محتویات یکر را فلترا نماید، مشاهدات خود را در کتابچه‌های خود

تحریر نموده و به پرسش زیر پاسخ بدهید:

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



شکل (2 - 2): سرعت و چگونه گی 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 کوچک‌اند.

۱-۱: 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 می‌نمایند. خاصیت غشای نیمه قابل نفوذ طوری است که ذرات کوچک را اجازه عبور داده؛ اما ذرات بزرگ را متوقف می‌سازد. در حقیقت عملیه آسموس عبارت از انتشار یک طرفه می‌باشد.

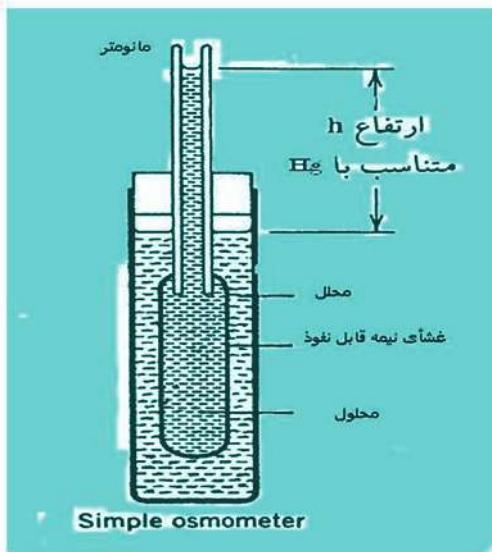
فشار آسموتیک: قوه که عبور محلول را از غشای نیمه قابل نفوذ به سمت محلول غلیظ مجبور می‌سازد، دارای همان خواص است که عبور گازات را از ظرف تحت فشار زیاد به ظرفی دارای فشار کم مجبور می‌سازد. همین قوه وارده فی واحد سطح را در محلول‌ها به نام فشار آسموتیک یاد می‌نمایند.

آلله مخصوصیکه که توسط آن فشار محلول را اندازه می‌نمایند، به نام آسمو متر (Osmometer) یاد می‌شود. آسمو متر متشکل از یک آلله ممبران دار بوده که دارای سرپوش کارکی سوراخ دار است، از سوراخ سرپوش یک نل شیشه یی زانو خم عبور داده شده است. این نل توسط تیوب شیشه یی به مانو متر سیمابی وصل گردیده است، در آله ممبران دار آسمو متر محلول مورد پیمایش را که فشار اسموتیک آن مطلوب باشد، علاوه می‌نمایند. مانومتر می‌تواند مستقیماً در سرپوش کارکی نصب گردد؛ مانند شکل (2 - 3) آسمو متر را در داخل تست پر از آب خالص قرار داده، دراین

صورت در آغاز پروسه محلول خالص از تشت به آسمو متر به مقدار بیشتر نسبت به خروج محلل از محلول نفوذ می‌نماید؛ بنابراین سطح مایع در تیوب آسمو متر بلند رفته و در آن فشار هایدروستاتیک که به تدریج ازدیاد می‌یابد، به میان می‌آید، در نتیجه فشار ایجاد شده، هایدروستاتیک، سرعت دیفیوژن در داخل آسمومتر وخارج آسمومتر مساوی گردیده و تعادل دینامیکی (حرکی) برقرار می‌گردد، در همین وقت بلند شدن مایع به تیوب آسمو متر متوقف گردیده و فشار آسموتیک را که ما نو متر درجه دار آسمومتر نشان می‌دهد، عبارت از فشار محلول مورد تجربه می‌باشد.

فشار آسموتیک نه خواص ماده منحله بوده و نه از محلول می‌باشد، این پدیده در سیستم ایجاد می‌گردد که متشکل از محلول‌های با غلظت‌های مختلف بوده و آن‌ها توسط یک غشاء نیمه قابل نفوذ از همدیگر جدا گردیده باشد. برای محاسبه فشار آسموتیک محلول‌های رقیق وانت هووف (J.H.van't Hoff) معادلات وقوایین گازات را در مطابقت به قانون اووگدرو پیشنهاد و نظریه زیر را ارائه کرد: حجم‌های مساوی محلول‌ها 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 می‌تواند. در این فرمول P فشار آسموتیک محلول‌ها، V حجم محلول، n تعداد مول‌های ماده منحله، T حرارت واردہ بالای محلول‌ها و R ثابت محلول است که در گازات نیز به کاررفته است.

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

شکل (2 - 3) دستگاه آسمومتر

در محلول‌های الکترولیت تعداد ذرات در فی واحد حجم محلول بیشتر بوده؛ ازین سبب فشار آسموتیک آن‌ها زیاد می‌باشد. فرمولی که به اساس آن فشار آسموتیک محلول‌های الکترولیت را می‌توان محاسبه کرد، قرار زیر است:

$$P_{os} = iCRT$$

درین فورمول ۱ ضریب وانت هوف بوده و به درجه انفکاک محلولها رابطه دارد که این رابطه را می‌توان قرار زیر توضیح و در یافت کرد: (در حقیقت ۱ تعداد آیونهای ماده الکتروولیت را افاده می‌کند)

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

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

فشار آسموتیک پلازمای خون ثابت بوده و در انتروال ۷۰۰-۸۰۰ 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 ۰.۵% فشار خون را نشان داده و مساوی به ۳.۹ Kpa ۳.۵Kpa است.

عملیه آسموس و فشار آسموتیک در نمو و بقای نباتات نقش اساسی را دارا است، فشار آسموتیک در نباتات از ریشه الی ساقه یک الی ۵ میگا پاسکال تغییر می‌نماید، طوری که در ریشه یک میگا پاسکال و در برگ و گل ۵ میگا پاسکال است.

محلول‌های ایزوتانیک، هایپر تانیک و هایپوتانیک

محلول‌های ایزوتانیک

محلول‌های که دارای عین غلظت و فشار آسموتیک باشند، این نوع محلول‌ها را به نام محلول‌های ایزوتانیک Isotonic با هم دیگر یاد می‌نمایند؛ به طور مثال: محلول ۰.۹٪ نمک طعام و ۵٪ 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 هایپرتوانیک

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

محلول‌های هایپوتونیک

محلول‌های که غلظت و فشار اسموتیک شان نظر به کدام محلول استندرد 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 هایپوتونیک به آن‌ها باعث Hemolysis تجزیه خون آن‌ها شده، حجرات آمامس 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 پلازمولایز و هیمولایز:

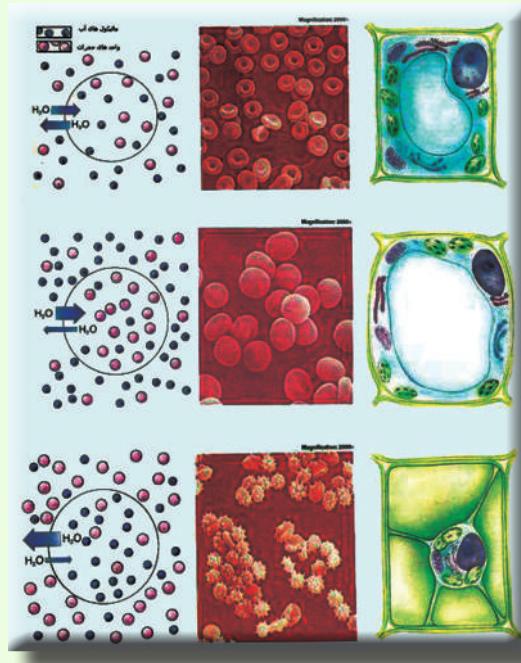
می‌آورند، این نوع محلول‌ها دارای آیون‌های K^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} می‌باشند. در طب محلول‌های هایپرتوانیک را در شستن زخم‌ها مورد استفاده قرار می‌دهند. مثلاً محلول پایودین یا تینچر، دستگاه خیلی عالی اسموتیکی گرده‌ها بوده که وظیفه مهم آن‌ها عبارت از دور نمودن محصولات نهایی پروسه میتابولیزم است و این پروسه 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 مراتبه زیاد تر از حد نورمال می‌گردد و از دیاد آن باعث کمی خروج آب از گرده‌ها می‌شود.

فعالیت

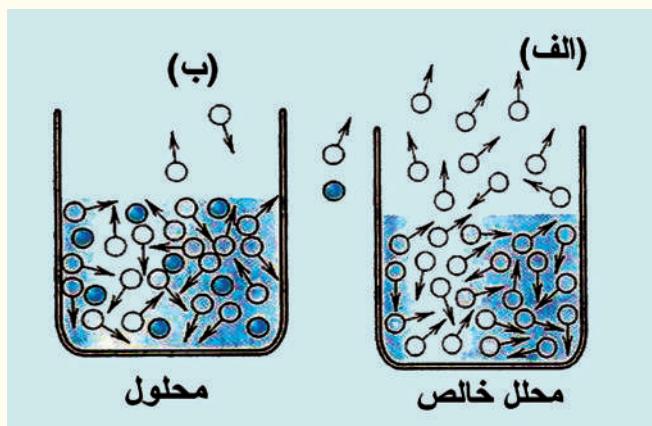


شکل های زیر را به دقت مشاهده نموده و توضیح نمایید که کدام یکی از این حجرات حیوانی و نباتی در داخل محلول های هایپر تانیک، هایپو تانیک و ایزو تانیک با آنها قرار گرفته اند؟ تغییرات حجرات مذکور را نیز مشخص سازید.



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

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



شکل (2 - 6) مقایسه فشار بخار محلل خالص و محلول آن با ماده غیرمنفر

اگر در یک ظرف یک مقدار آب انداخته شود، آب به تدریج تبخیر می نماید و فشار ناشی از موجودیت مالیکول های بخار شده قسمت بالای مایع را به نام فشار بخار یاد می نمایند. مایعات به هر درجه حرارت بخار می نماید. سرعت تبخیر مایعات به تعداد مالیکول های سطح بالای آنها ارتباط دارد. شکل (2 - 6) (الف) مالیکول های مایع خالص و

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

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

عالیمی به نام Raoult وقتی که فشار بخار محلل را در موجودیت مادهٔ منحله در محلول‌های رقیق غیر مفر مطالعه می‌کرد، در یافت نمود که فشار بخار محلل در موجودیت مادهٔ منحله غیر مفر مستقیماً متناسب به غلظت مادهٔ محلل است:

$$P = P_0 N_1$$

در رابطه بالا P فشار بخار محلل در موجودیت مادهٔ منحله، P_0 فشار بخار محلل خالص، N_1 سهم مولی محلل است، از آنجاییکه $1 = N_1 + N_2$ است؛ بنابراین $1 - N_1 = N_2$ بوده، درین صورت نوشه کرده می‌توانیم که:

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

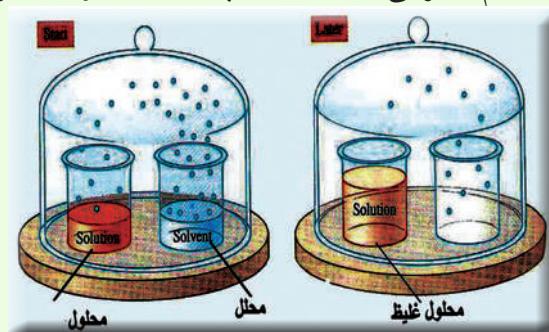
فورمول بالا توضیح کنندهٔ قانون راولت بوده و چنین بیان می‌گردد: تنزیل فشار بخار نسبی محلل در موجودیت مادهٔ منحله (فشار بخار محلول‌ها) مساوی به سهم مولی مادهٔ منحله می‌باشد.

فعالیت



الف - درسهٔ ظرف به ترتیب در هریک آب خالص، محلول یک مولربوره و دو مولربوره 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 رادر مقدار آب ملاحظه خواهد کرد؟



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

محلول دو فیصد نمک طعام دارای کدام فشار بخار بوده؟ در صورتی که محلل آن آب و کتله مالیکولی نمک طعام (NaCl) مساوی به ۵۸.۵amu باشد.

حل: در نخست سهم مولی ماده محلل یا منحله را دریافت می‌نمایم:

$$\left. \begin{array}{l} W\% = 2\% \\ m_{\text{NaCl}} = 2\text{g} \\ m_{\text{H}_2\text{O}} = 98\text{g} \\ P = ? \end{array} \right\} \quad \begin{aligned} N_{\text{NaCl}} &= \frac{m/M}{m/M+m/M} = \frac{2\text{g}/58.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{2\text{g}/58.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} + 98\text{g}/18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ N_{\text{NaCl}} &= \frac{0.0342\text{mol}}{0.034\text{mol} + 5.44\text{mol}} = \frac{0.034\text{mol}}{5.478\text{mol}} = 0.0062 \\ N_{\text{NaCl}} &= \frac{\square p}{P_0} \quad \square p = N_{\text{NaCl}} p^0 = 0.0062 \cdot 101.3\text{kpa} = 0.628\text{kpa} \\ \Delta p &= p_0 - p, p_0 - \Delta p, 101.3\text{kpa} - 0.628\text{kpa} = 100.672 \end{aligned}$$

۳-۱-۲: صعود درجه غلیان محلول‌ها

کمیت درجه غلیان محلول آن نشان می‌دهد که درجه غلیان محلول خالص پایان تر از محلول آن با ماده غیرمفرمی باشد، علت این تغییر درجه غلیان چیست؟ برای دریافت جواب درست این سوال باید دریافت کرد که چه وقت ماده به غلیان می‌آید؟

تنزیل فشار بخار نسبی محلل را که ماده منحله سبب می‌گردد، بالای درجه غلیان محلول‌های آن‌ها نیز تأثیر دارد. یک ماده وقتی غلیان می‌نماید که فشار بخار داخلی آن مساوی به فشار خارجی؛ یعنی اتموسفیر گردد. آب به فشار یک اتموسفیر به حرارت $C^{100^{\circ}}$ غلیان نموده و فشار بخار محلول بوره در آب کمتر از آب خالص است؛ از این رو برای رساندن فشار بخار به یک اتموسفیر، 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 آمد، تبخیر نمایند، در این صورت درجه 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



دربیافت نقطه غلیان محلول‌ها

سامان و مواد مورد ضرورت: پیپت، میله شور دهنده، تست تیوب، گیرا، پایه‌های فلزی، چراغ الکولی و یا چراغ بنسن، ترمومتر، تست پر از آب، پارافین مایع، محلول‌های یک مولر بوره،

NaCl و KNO_3 , CaCl_2

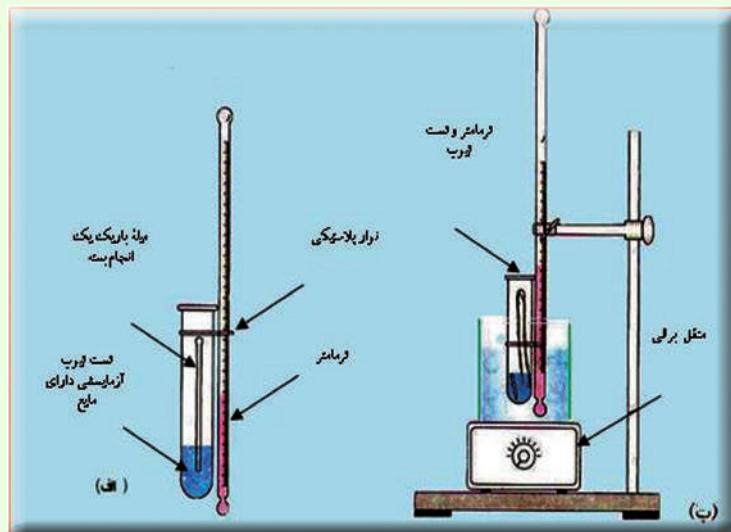
طرز العمل

۱- یک نمونه مایع و یک میله شور دهنده را که یک انجام آن بسته باشد، در یک تست تیوب طوری قرار دهید که قسمت سربسته آن میله به طرف بالا باشد.

۲- به واسطه یک پیپت به مقدار سه ملی لیتر مایع مورد تجربه را در تست تیوب علاوه نمایید و به کمک تار پلاستیکی ترمومتر را به تست تیوب طوری بسته نمایید که نقطه نهایی سیماب

ترمامتر با سطح انتهایی مایع داخل تست تیوب در یک سطح قرار گیرد، مواد یاد شده را از طریق ترمومتر 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 ترمومتر را در بیکر پارافین دار داخل نموده و آن را توسط منبع حرارت $30 - 40^{\circ}\text{C}$ 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 ترمومتر را خوانده و یادداشت نمایید، مشاهدات خود را در صنف ارائه بدارید.

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

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_b = EC_M \\ \Delta T_b = EC_m \end{array} \right\}$$

برای محلول‌های الکترولیت

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_b = iEC_M \\ \Delta T_b = iEC_m \end{array} \right\}$$

در این فرمول E ثابت ایلیوسکوپیک است.

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

$$\Delta T_b = EC_M$$

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

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

$$\Delta T_b = T_2 - T_1$$

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

حل:

فکر کنید

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

۱-۴: تنزیل درجه انجماد محلول‌ها

آب خالص در C^0 به فشار یک اتموسfer 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

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 اتموسfer یا فشار خارجی بوده باشد.

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



شکل (2-9) استفاده از سدیم کلوراید در جاده‌ها غرض پایان آوردن درجه انجماد برف و یخ آنها

$$\Delta T_f = KC_M$$

$$\Delta T_f = KC_m$$

$$\Delta T_f = iKC_M$$

$$\Delta T_f = iKC_m$$

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

مثال: محلول دومولر گلوکوز به کدام درجه حرارت غلیان خواهد کرد؟ ثابت ایلیوسکوپیک

آب مساوی به $\frac{L \cdot C}{0.52 mol}$ است.

فعالیت



برای تثیت 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 اتموسfer است):

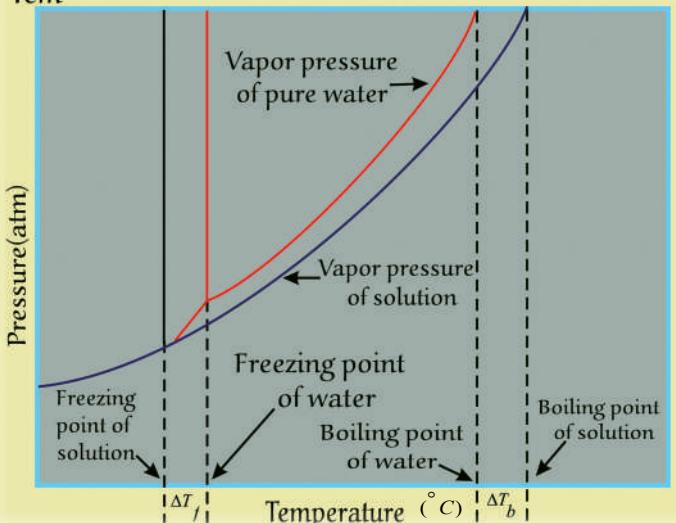
جدول (2-1) مشخصات نمونه‌ی وی بعضی محلول‌های تحت تحقیق

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

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

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

تم



ج - نقطه غلیان محلول‌های یک مولر سودیم کلوراید و دومولر شکر را مقایسه کنید و نتیجه را تحریردارید.

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

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 محلل‌ها

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

به طریقه‌های ایبلیوسکوپیک و کربوسکوپیک می‌توان کتله مالیکولی ماده منحله را دریافت کرد.
طوری که: $C_m = \frac{m \cdot 1000 g \cdot molal}{M \cdot m}$ است؛ پس:

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

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

مثال: کتله مالیکولی ماده منحله را در محلولی در یافت نمایند که 5.12 گرام ماده منحله در 100 گرام محلل حل گردیده و به حرارت $0.280 {}^{\circ}C$ منجمد گردیده باشد. $K = 1.86 \frac{{}^{\circ}C kg}{mol}$ است.

حل:

$$m = 5.12 g$$

$$m_{sol} = 100 g$$

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

$$M = ?$$

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

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 دارنده 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

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

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 وغیر الکترولیت را از هم جدا نموده 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 آب‌های برق نبوده و به نام غیر الکترولیت یاد می‌شوند و محلول شان را به نام محلول‌های غیر الکترولیت یاد می‌نمایند. محلول‌های که از حل شدن مرکبات مالیکولی غیرقطبی در آب و محلول غیرقطبی حاصل شده باشد، به نام غیر الکترولیت یاد می‌شوند، زیرا در همچو مالیکول‌ها آیون‌ها تشکیل نگردیده و جریان برق به وجود نمی‌آید.

۲-۱-۲: محلول‌های الکترولیت ضعیف و قوی

عالی به نام ارهینوس (Arrhenius) 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:

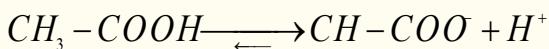
- ۱ - الکترولیتها موادی اند که در اثای حل شدن در محلول به آیون‌های چارج دار تفکیک و پارچه می‌گرددند، کمیت و چارج آیون‌ها مربوط به خواص ماده تفکیک شده می‌باشد.
- ۲ - مواد الکترولیت ممکن کاملاً به آیون‌ها تفکیک نگردد، بعضی از مالیکول‌های آن‌ها تفکیک گردیده، در حالی که عده از مالیکول‌های دیگر آن‌ها تفکیک نمی‌گرددند، درجه تفکیک (a) چگونه کیفیت الکترولیتها را توضیح می‌نمایند.

درجه تفکیک عبارت از نسبت تعداد مالیکول‌های تفکیک شده بر تعداد مجموعی مالیکول‌های ماده الکترولیت در محلول‌ها است.

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

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

محلول‌ها تصور می‌نماید. اگر ماده غیر الکترولیت باشد، $0 = \alpha$ بوده، در صورتی که $1 \Rightarrow \alpha$ تقریب نمایند الکترولیت‌ها قوی‌اند، اگر الکترولیت‌ها ضعیف باشد، $1 < \alpha < 0$ 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 α 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، طوریکه دیده می‌شود، درجه تفکیک با غلظت رابطه معکوس را دارا است. درجه تفکیک الکترولیت‌های ضعیف $1 < \alpha < 0$ 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:

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

تعداد مول‌های مجموعی حل شده

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

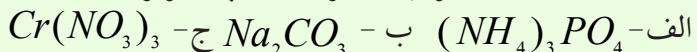
ساخت؛ علاوه بر آن موصوف ثبات گرمای هاید ریشن، گرمای خنثی سازی تیزاب‌های قوی را توسط القی‌های قوی، خواص محلول‌های بفری، انفکاک مرحلوی بعضی از الکترولیت‌ها، هایدرولیز نمک‌ها وغیره را توضیح نمود.

فعالیت



برای آموزش خود فعالیت زیر را انجام دهید:

1. معادلات تفکیک مرکبات زیر را در آب تحریر دارید:



2. کدام یکی از مرکبات زیر در محلول‌های شان به شکل مالیکولی و کدام یک به شکل آيونی بوده می‌تواند؟

(الف) میتانول ب) سودیم نایتریت ج) پوتاشیم کلوراید د) اسیتون

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

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

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

فعالیت



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

جدول (2 - 3) ثابت تفکیک بعضی الکترولیت‌ها

فورمول	نام	K_a
$HC_4H_6O_2$	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} .
$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Citric acid	7.1×10^{-4}

القلويات ضعيف

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Dimethylamine
CH_3NH_2	Methylamine
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Ethylamine
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Trimethylamine
NH_3	Ammonia
N_2H_4	Hydrazine
NH_2OH	Hydroxylamine
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Pyridine
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Aniline
PH_3	Phosphine

نام اندی	فرمول	کهون
Ammonia	NH_3	NH_4^+
Methylamine	CH_3NH_2	CH_3NH_3^+
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$
Diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$
Triethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$
Hydroxylamine	HONH_2	HONH_3^+
Hydrazine	H_2NNH_2	H_2NNH_3^+
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$

خلاصه فصل دوم



- بعضی از خواص محلول‌ها مربوط به خواص ماده منحله 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 آسموتیک، تنزیل فشار بخار محلل در محلول، درجه انجماد و درجه غلیان محلول است.
- پرسهٔ تساوی خود به خودی غلظت ماده منحله و محلل را در نتیجهٔ 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 واردۀ فی واحد سطح را در محلول‌ها به نام فشار آسموتیک یاد می‌نمایند.
- آلله مسلکی که توسط آن فشار محلول را اندازه می‌نمایند، به نام آسمو متر (Osmometer) یاد می‌کند.
- محلول‌های که دارای عین غلظت و فشار آسموتیک باشند، این محلول‌ها را به نام محلول‌های ایزوتوانیک (Isotonic) یاد می‌نمایند.
- محلول‌های هایپertonیک: 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 هایپertonیک (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 منحله (فشار بخار محلول‌ها) مساوی به سهم محلول ماده منحله می‌باشد.
- یک ماده وقتی غلیان می‌نماید که فشار بخار داخلی آن مساوی به فشار خارجی یعنی اتموسفير 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 اتموسfer یا فشار خارجی بوده باشد.
- الکتروولیت‌ها 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 الکتروولیت در محلول الکتروولیت یا به مقدار کم به آیون تفکیک می‌شود و یا این که به مقدار زیاد به آیون‌ها تفکیک می‌گردد.

تمرین: سوالات چهار جوابه

1 - پروسه تساوی خود به خودی غلظت ماده منحله و محلل را در نتیجه حرکت ذرات آنها به نام --- یاد می نمایند.

الف - نفوذ ب - دیفیوزن ج - الف و ب هردو 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 دیفوژن از غلظت --- به طرف غلظت ---- آن مواد صورت می گیرد.

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

4 - عبور آب یا کدام محلل دیگر را از غشای نیمه قابل نفوذ به نام ----- یاد می نمایند

الف - عملیه آسموس ب - فشار آسموتیک ج - الف و ب هردو د - هیچکدام

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

الف - حرارت ب - خارجی یا اتموسفیر ج - فشاروارده به آن د - فشار داخلی

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

الف) داخلی بین ذرات ب) مساوی به فشار اتموسفیر ج) الف و ب هردو 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 محلل خالص آن ----- است.

الف - پایین تر ب - زیاد تر از C^0 ج - مساوی به C^0 د - 100^0C

9 - الکترو لیتها موادی اند که در اثنای حل شدن در محلل به ---- تفکیک و پارچه می گردند.

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

10 - غیر الکترو لیتها موادی اند که در اثنای حل شدن در محلل به ---- پارچه می گردند.

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

سوالات تشریحی

1 - مرکب غیرمفر سلفونیل اماید ($C_6H_8O_2N_2S$) در اسیتون (C_3H_6O) حل می گردد. فشار بخار محلول که از 5g آن در 10g اسیتون حاصل می گردد، 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 30^0C حل گردیده است، فشار بخار محلول مذکور 31.2mmHg است. اگر در حرارت مذکور فشار بخار آب خالص 31.82mmHg باشد،

کتله مالیکولی آن را در یافت نماید.

3 - چند گرام یوریا $CO(NH_2)_2$ را باید با ۱۰۰g آب خالص علاوه نمایم تا در $0^{\circ}C$ ، فشار بخار آب به اندازه ۰,۵ Tor کم گردد.

4 - نزول نقطه انجماد محلول که از حل نمودن ۲.۴g یک ماده عضوی در ۷۵g بنزین حاصل گردیده است، مساوی به $0.975^{\circ}C$ است. فورمول مالیکولی ماده عضوی کدام است؟ در صورت که ماده عضوی مشکله از کاربن و هایدروجن باشد

5 - کتله مالیکولی هیموگلوبین خون $6.86 \cdot 10^4$ است، چقدر از هیموگلوبین در ۱۰۰ ملی لیتر محلول برای ایجاد فشار اسموتیک به مقدار ۶,۱۵ Tor به حرارت $25^{\circ}C$ ضرورت است.

6 - درجه انجماد بنزین خالص $5.4^{\circ}C$ است، زمانیکه ۱.۱۵g نفتالین در ۱۰۰گرام بنزین حل گردد، نقطه انجماد محلول حاصله مساوی به $4.95^{\circ}C$ خواهد شد، ثابت مولی (ثابت کریوسکوپیک) نزول انجماد بنزین ۵.۱۲ است، کتله مالیکولی نفتالین چقدر خواهد شد.

سرعت تعاملات کیمیاوی



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

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

۳ - ۱: سرعت تعاملات کیمیاوى

غرض بررسى انجام تعاملات کیمیاوى دو مطلب مورد نظر است، اول اينکه آيا تعامل از نظر انرژى و سایر پارامترها انجام پذير است و يا خير؟ مدت ضرورى برای انجام تعامل چقدر است؟ كنيتىك کیمیاوى (Chemical Kinetics) سرعت و میخانیكیت تعاملات کیمیاوى را تحت مطالعه قرار مى دهد؛ بنابر تعریف، سرعت تعاملات کیمیاوى تبدیل مواد اولیه رابه محصولات و مراحل مختلف تعامل را مشخص مى سازد، به عباره دیگر کنیتیك کیمیاوى سرعت تعاملات، میخانیكیت يك تعامل و مسیر تبدیل مواد اولیه را به محصولات تعیین مى کند. در معادله کیمیاوى جزئیات تبدیل مواد به يك دیگر معلوم نمى گردد؛ بلکه فقط مواد اولیه و محصولات نهايی را نشان داده مى تواند.

چرا کیمیادانها به سرعت تعاملات کیمیاوى علاقه مند اند؟

۱. کیمیا دانها مى خواهند تعاملات کیمیاوى را سرعت بخشنند تاممحصولات پر کيفيت و با كميit را در اسرع وقت به دست آورند واز مواد اولیه صرفه جويي نمایند.

۲. کیمیادانها در پى دریافت کاهش سرعت یا توقف تعاملات نا خواسته اند تا از اين طریق شرایط مناسبی را برای نگهداری و افزایش طول عمر مواد تعامل کننده در یافت نمایند.

معادله عمومی تعامل $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ سرعت متوسط (سرعت متوسط عبارت از حاصل ضرب تغيير غلظت مواد اولیه و يا مواد محصول در فی واحد وقت مى باشد) برای تعامل بالا مى توان تحریر کرد:

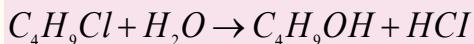
$$V = \frac{\delta [A]}{\delta t}$$

معادله بالا سرعت نسبی مواد اولیه و محصول را ارائه مى دارد.

سرعت تعاملات مربوط به مقدار مواد حاصل و يا مقدار مواد اولیه مصرف شده در فی واحد زمان در يك تعامل است که بيشتر به مولر فی ثانیه ارائه مى گردد.

مثال اول:

تعامل مرکب C_4H_9Cl و آب را در نظر مى گيريم:



اگر در ابتدا تعامل را با 0.1mol/L بیوتایل کلوراید آغاز نماییم، به تدریج از غلظت مرکب کاسته می شود. نمونه های نتایج تغيير غلظت بیوتایل کلوراید در جريان انجام تعامل اخذ و در جدول (۳-۱) درج گردیده است.

سرعت متوسط تعامل بالا در هر فاصله زمانی مثبت بوده و عبارت از تغيير غلظت مواد اولیه و يا مواد محصول در فی واحد وقت مى باشد:

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

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

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:

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

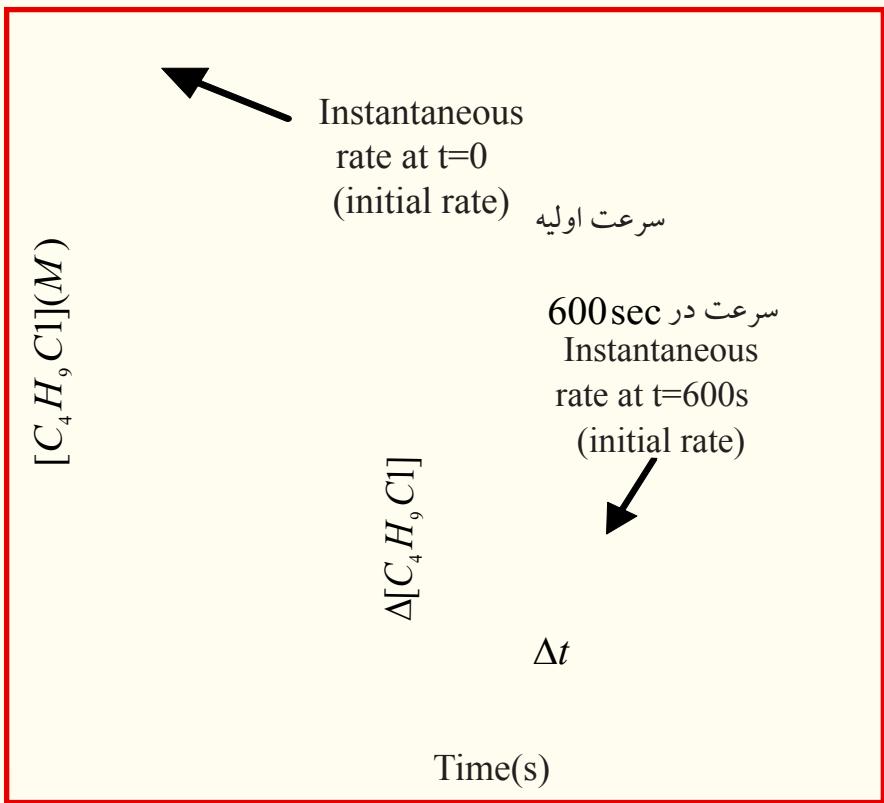
سایر سرعت‌ها نظر به تغییر وقت و غلظت مواد اولیه در جدول (3 - 1) درج گردیده است. طوریکه در جدول دیده می‌شود، سرعت متوسط با تغییر زمان و گذشت آن به تدریج کم شده و سرانجام زمانی می‌رسد که این سرعت ثابت باقی می‌ماند.

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

وقت	غلظت بیوتایل کلوراید	سرعت متوسط به مول 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 می‌توان 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 لحظی 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 می‌گردد؛ به طور مثال: برای به دست آوردن سرعت لحظی در زمان $t = 400\text{sec}$ تعامل بالا می‌توان مثلث قایم الزاویه ترسیم کرد که وتر آن خط مماس بر منحنی گراف باشد. یک ضلع آن را در حدود 400sec تا 800sec (این حدود دلخوا است) و نقاطه متناظر آن را بالای محور غلظت به ترتیب 0.042molar و 0.017molar می‌توان به دست آورد.



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

$$tg\alpha = \frac{\text{ضلع مجاور}}{\text{ضلع مقابل}} = \frac{t_2 - t_1}{[C_4H_9Cl]_2 - [C_4H_9Cl]_1}$$

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$400\text{ sec} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{0.042 - 0.017}{800 - 400} = \frac{0.025}{400} = 0.0000627 = 6.2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

۳ - ۲: اندازه گیری سرعت تعاملات

اندازه گیری سرعت تعاملات کیمیاگری ساده نبوده؛ زیرا اندازه گیری دقیق تغییرات غلظت به آسانی امکان پذیر نیست. تعاملاتی که سرعت آنها بطي باشد، می‌توان در فاصله‌های زمانی مختلف،

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

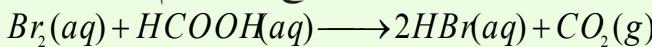
در تعاملاتی که با سرعت انجام می‌پذیرد، نمی‌توان از این اله برای اندازه گیری سرعت استفاده به عمل آورد، به علتی که در فاصله زمانی نمونه گیری و اندازه گیری غلظت، ممکن تغییراتی در غلظت آن رونما گردد، در این صورت اندازه گیری دقیق نمی‌باشد. برای جلوگیری از همچو خطاها می‌توان بعد از گرفتن مقداری از مخلوط، دفعتاً آن را به مواد دیگر تعامل داد. در تعاملات سریع، مخلوط نمودن مواد اولیه در نتایج درست نقش اساسی را دارد 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 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 دستگاه های نوری؛ مانند: حجره فوتولکتریکی و سپکتروشناختی است. علاوه‌تاً روش‌های دیگری نیز موجود است که تعیین غلظت را برحسب یک میلیونم حصة در فی ثانیه انجام می‌دهند

فعالیت

در یک تعامل دلچسپ که بین محلول برومین و فارمیک اسید به حرارت ثابت صورت می‌گیرد و جریان آن طوری است که آب برومین سرخ رنگ را بالای محلول بی رنگ فارمیک اسید علاوه می‌نمایند، محلول حاصله در ابتدا رنگ سرخ و بعداً کم رنگ می‌گردد:



بی رنگ بی رنگ بی رنگ سرخ رنگ

با پیشرفت تعامل محلول به کلی بی رنگ می‌گردد.

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 پرسش‌های زیر پاسخ دهید:

1 - سرعت متوسط را در دو حالت یادشده بالا در یافت نماید. آیا آن‌ها 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 نماید.

۳-۳: معادله سرعت تعاملات

طوری که قبل امطالعه 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 طرقه‌های تجربی به دست آورد؛ بنابراین باید بین ضریب‌ها مواد اولیه در معادله تعامل و قانون سرعت رابطه موجود باشد.

۳-۴: درجه تعامل

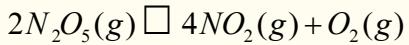
اگر توان‌های غلظت مواد اولیه در معادله سرعت تعاملات کیمیاوی با هم جمع گردد، درجه تعامل کیمیاوی حاصل می‌شود. در صورتیکه درجه تعامل نسبت به یک جز تعامل مدنظر باشد، توان عبارت از غلظت همان جز در معادله سرعت تعامل است؛ به طور مثال:



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

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

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

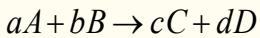


$$V = K[N_2O_5]$$



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

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



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

درجه مجموعی تعامل عبارت از $(m+n)$ است.

۳ - ۵. عوامل مؤثر در سرعت تعاملات کیمیاوی

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

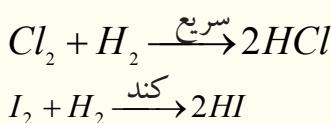
- خواص مواد تعامل کننده
- حالت‌های فزیکی مواد تعامل کننده
- غلظت
- حرارت
- کنسلت‌ها

۳ - ۵ - ۱. خواص مواد تعامل کننده

گرچه خواص مواد تعامل کننده در بهبود سرعت تعاملات کیمیاوی 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 بالفجار 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 باتفاقیص فعالیت هلوجن‌ها تحت عین شرایط تعامل بطي می‌گردد.

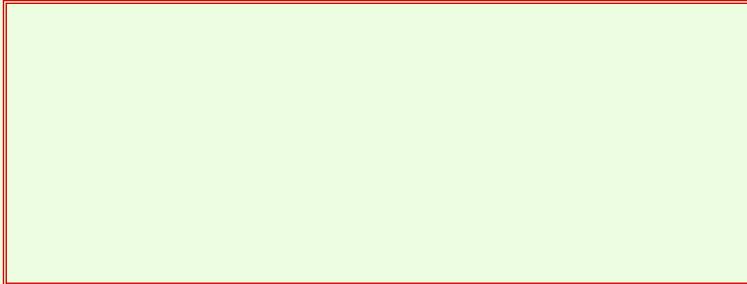
۳ - ۵ - ۲. حالت فزیکی مواد تعامل کننده (سطح تماس)

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 بطي تر است؛ به طور مثال: تعامل گاز هایdroجن با بخارات کلورین به مراتب سریع از تعامل گاز هایdroجن با آبودین جامد می‌باشد.

فعالیت



شکل های زیر سوختن چوب ها را نشان می دهند. سوختن چوب در کدام یکی از شکل های زیر سریع تر است؟ مشاهداتتان را به دلایل توضیح نمایید.

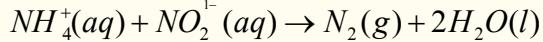


شکل (3-3) سوختن چوب ها به اندازه های مختلف.

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

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

طوری که قبل ذکر گردید، با گذشت زمان سرعت تعاملات کیمیاوی بطي شده و علت آن این است که غلظت مواد تعامل کننده کم می گردد. مطلب بالا را به اساس معادله زیر توضیح می نمایم:



چون از یک مول NH_4^+ و یک مول NO_2^- در این تعامل یک مول N_2 تولید می گردد، به اساس حجم نایتروجن آزاد شده، سرعت تعامل را می توان تعیین کرد، تعامل مواد اولیه یاد شده بالا را با غلظت های مختلف آنها انجام داده و سرعت اولیه (سرعت لحظی در زمان $t = 0$) را در چندین تجربه محاسبه و نتایج آن را در جدول درج می نماییم.

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

سرعت اولیه مشاهده شده molar / sec	غلظت اولیه NH_4^+ به molar	غلظت اولیه NO_2^- به molar	شماره تجارت
$5.4 \cdot 10^{-7}$	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 NO_2^{1-} یا NH_4^+ باعث تغییر سرعت می‌شود. از مقایسه تجربه ۱ و ۲ چنین نتیجه باید گرفت که با سه مرتبه از دیاد غلظت NO_2^{1-} و ثابت باقیماندن غلظت NH_4^+ ، سرعت تعامل سه چند افروده شده؛ پس توان NO_2^{1-} در معادله سرعت یک است.

از مقایسه تجربه ۱ و ۳ نتیجه می‌شود که اگر غلظت NO_2^{1-} ثابت باقی ماند، غلظت NH_4^+ به نست اعداد تام تغییر نه کرده، بلکه کسری می‌باشد؛ پس برای به دست آوردن توان NH_4^+ یعنی X ، میتوان چنین عمل کرد:

$$V_0 = K \left[NH_4^+ \right]^X \left[NO_2^{1-} \right]$$

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

اطراف رابطه بالا را لوگارتم گرفته، حاصل می‌شود که:

$$\log \frac{V_0(1)}{V_0(3)} = X \log \frac{\left[NH_4^+ \right]_1}{\left[NH_4^+ \right]_3}$$

$$\log \frac{5.4 \cdot 10^{-7}}{3.51 \cdot 10^{-7}} = x \log \frac{0.2}{0.13}$$

$$0.2 = X \cdot 0.2 \quad \text{یا} \quad X = \frac{0.2}{0.2} = 1$$

$$\log 1.54 = x \log 1.54$$

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

$$\text{سرعت} = K \left[NH_4^+ \right] \left[NO_2^{1-} \right]$$

$$K = \frac{\text{سرعت}}{\left[NH_4^+ \right] \left[NO_2^{1-} \right]}$$

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

در اینجا K ثابت سرعت است.

فعالیت



بادر نظر داشت ارقام تغییر غلظت مواد تعامل کننده در جدول (۲-۳) گراف‌های واپسیه 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 کیمیاوى

سرعت بیشتر تعاملات کیمیاوى با ازدیاد حرارت زیاد می شود. تأثیر حرارت را می توان در تعاملات بیالوژیکی؛ مانند: رشد و نموی نباتات و میتابولیزم حیوانات ملاحظه کرد؛ اما سؤال ایجاد می شود که چرا در یک تعامل کیمیاوى تمام مالیکول ها همزمان به محصول تبدیل نمی شود؟ چرا ازدیاد حرارت باعث ازدیاد سرعت تعامل می شود؟ چرا سرعت تعاملات مواد مختلف می باشد؟

طبق نظریه حرکی گازات، ازدیاد حرارت باعث ازدیاد انرژی حرکی متوسط مالیکول های گازات می شود؛ به این سبب گفته می توانیم که افزایش سرعت تعامل مربوط به ازدیاد انرژی حرکی مالیکول های مواد اولیه است؛ به طور مثال: در تعامل تبدیل ایزونیتریل ($\bar{C} \equiv N$) مشاهده می شود که بلند رفتن حرارت سبب افزایش سرعت تعامل می گردد. گراف این تعامل درجه اول را در شکل زیر دیده می شود:

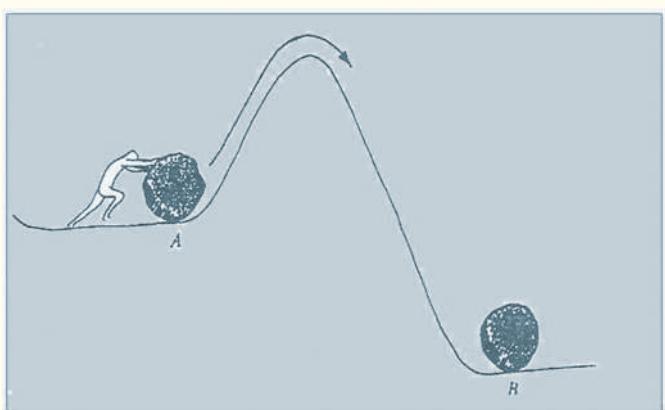
در سال 1888 ارنهینوس (Arrhenius)

پیشنهاد کرد که برای اجرای هر تعامل به یک مقدار حداقل انرژی ضرورت است.

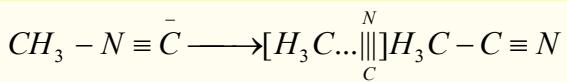
مطلوب بالا را به یک مثال ساده فزیکی توضیح می نمایم. یک پارچه سنگی که در سطح A قرار دارد، دارای انرژی پوتنسیال زیاد تر (نایابیدار تر) نسبت به سطح B است؛ اما با آن هم برای انتقال سنگ از موقعیت A به B لازم است تا از قله واقع بین این دو موقعیت قرار شکل

زیر عبور کرد: مسیر یک تعامل کیمیاوى نیز به همین گونه شکل (3-4): گراف تغییرات ثابت سرعت تعامل درجه اول تبدیل میتايل ایزونیتریل بر حسب حرارت بوده، یک مالیکول باید دارای

یک مقدار حداقل انرژی باشد تا بتواند بر قوه های بین اтомها در مالیکول اولیه غالب گردد و آنها را از هم مجزا ساخته، زمینه تعامل بعدی میسر گردد و روابط جدید بین اتمها برقرار شود؛ به طور مثال: در مالیکول میتايل ایزونیتریل ($CH_3 - N \equiv \bar{C}$) گروپ $N \equiv C$ در مالیکول آن تغییر ساختمان نمایند:



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



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

شکل (3 - 6): انرژی ضروری برای تغییر ساختمان میتاکل ایزو نیتریل

تعامل تبدیل میتاکل ایزو نیتریل به اسیتونیتریل نوع تعامل اگزوترمیک (حرارت دهنده) بوده، بنابراین محصول تعامل (استونیتریل) دارای انرژی کمتر نسبت به ماده اولیه آن می باشد؛ اما تعامل بر عکس آن (تبدیل اسیتونیتریل به میتاکل ایزو نیتریل) نوع تعامل اندو ترمیک (حرارت گیرنده) است و انرژی فعال سازی غرض تعامل رجوعی آن عبارت از $\Delta E + E_a$ است، طوریکه در گراف داده شده است.

۳ - ۷: معادله ارهینوس

ارهینوس دریافت نمود که افزایش سرعت با افزایش 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 ۳ - 4 مطابقت دارد):

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

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

↓ ↓ ↓

در معادله یادشده K ثابت سرعت، E_a انرژی فعال کننده و R ثابت گازات است. این معادله نشان می‌دهد 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 می‌باشد. با ازدیاد K کوچک شده و سرعت تعامل با ازدیاد انرژی فعال کننده E_a کم می‌شود.

در معادله ارنهینوس میل خط مساوی $\log K = \log A - \frac{E_a}{2.30 \cdot RT} = 0$ و در نقطه تلاقی $\frac{E_a}{2.30 \cdot RT}$ است؛

به این اساس می‌توان گراف $\log K$ را بر حسب $\frac{1}{T}$ ترسیم و E_a مشخص ساخت.

در صورتی که ثابت سرعت در حرارت‌های T_1 و T_2 به ترتیب K_1 و K_2 باشد؛ در این صورت نوشته کرده می‌توانیم که:

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

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

و در T_2

با تفریق $\log K_2$ از $\log K_1$ 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 می‌گردد 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 می‌توان یکی از پنج پارامتر (E_a , T_1 , T_2 , K_1 و K_2) را که چهار آن معلوم باشد، دریافت کرد.

مثال

سرعت تجزیه گاز N_2O_5 در حرارت‌های 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 می‌کند.

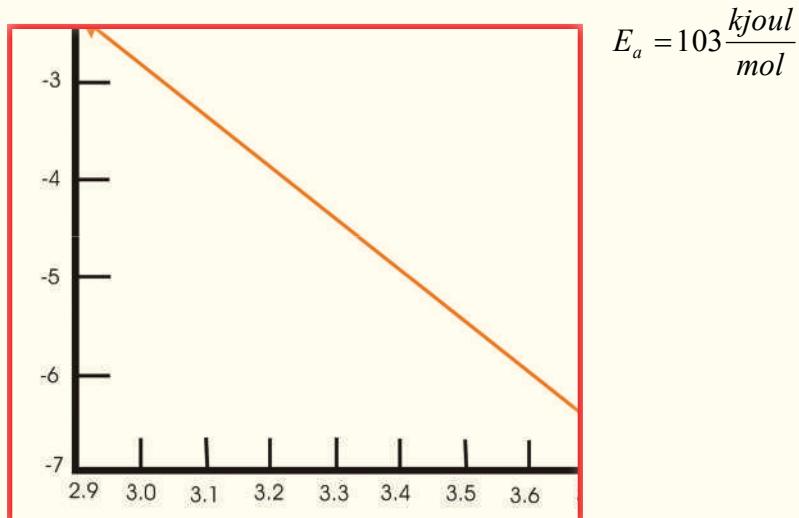
حل: ابتدا باید معکوس حرارت مطلقه و $\log K$ را به حرارت‌های مختلف دریافت نماییم و این نتایج در جدول بالا درج گردیده است.

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

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

$$E_a = 2.30 \cdot R \cdot \frac{\log \Delta K}{\Delta \frac{1}{T}} = 2.30 \cdot 8.31 \cdot mol^{-1} K^{-1} \cdot (-5.4 \cdot 10^3 \cdot k^{-1} \cdot s^{-1})$$

$$E_a = 2.30 \cdot 8.31 \cdot mol^{-1} K^{-1} \cdot (-5.4 \cdot 10^3 \cdot k^{-1} \cdot s^{-1})$$



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

مثال:

ثابت سرعت برای تعامل H_2 و I_2 جهت تشکیل HI در $C^0 = 400$ مساوی به $0.0234 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ و در $C^0 = 500$ مساوی به $0.750 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ را در این تعامل محاسبه نماید.

حل:

$$K_1 = 0.0234 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}, \quad T_1 = 400^0 C + 273 = 673 K$$

$$K_2 = 0.750 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}, \quad T_2 = 500^0 C + 273 = 773 K$$

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{Ea}{2.3R \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]} \\ E_a = \frac{2.30 \left(8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \right) \left\{ \frac{0.750 mol^{-1} S^{-1}}{0.0234 mol^{-1} S^{-1}} \right\}}{\left(\frac{1}{673} K^{-1} - \frac{1}{773} K^{-1} \right)}$$

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

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

برای انجام هر تعامل کیمیاگر 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 می‌سازد.

$$K = zfp$$

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

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 می‌گردد.

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

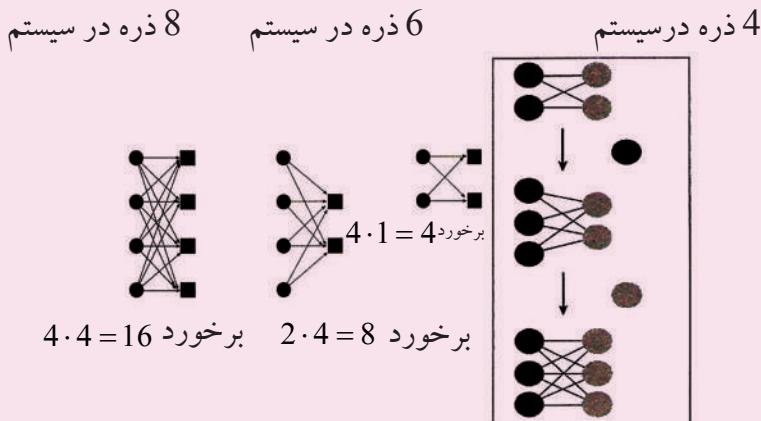
حداقل انرژی حرکتی ضروری را برای عبور از مانع انرژیکی دارا می‌باشند؛ بنابراین با زیاد شدن حرارت سرعت تعاملات کیمیاگری زیاد می‌گردد. از دیگر انرژی باعث تزاید تصادمات بین مالیکول‌ها شده و سرعت تعامل نیز تزاید حاصل می‌نماید.

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 ذره مواد تعامل کننده اولی و دومی در یک سیستم به ترتیب ۴، ۲ و ۴، ۲، ۲ بوده، تعداد تصادم‌ها را محاسبه نمایید.

حل:

چون $Z = m \cdot n$ است، پس:



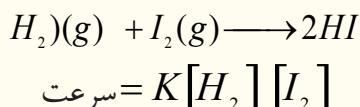
شکل (3-8) تصادم ذرات در مواد تعامل کننده

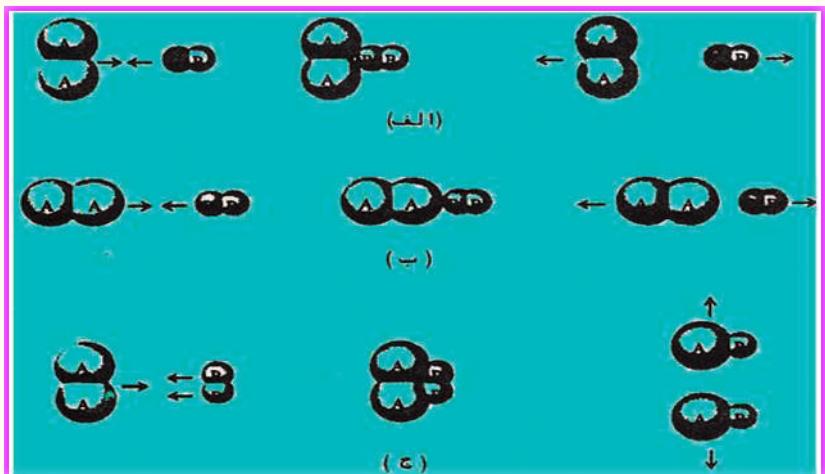
ب - سمت گیری ذرات در هنگام تصادم ها

قابل یاد آوری است این که هر تصادم منجر به تعامل کیمیاگری 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، لیکن به چشم دیده شده است که در حرارت اتاق تعامل بین H_2 و I_2 بسیار بطي 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 C^{10^0} 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 هایدروژن 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 ذرات 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 گرمای حرارت را بالای سرعت تعاملات کیمیاگری قرار زیر می‌توان تفسیر کرد:

با ازدیاد حرارت، ضمن زیادشدن تصادمات، انرژی حرکتی ذرات مواد تعامل کننده و تعداد ذرات تعامل کننده با تصادمات زیاد شده، سرعت تعامل سریع‌تر می‌شود؛ در این مورد تحت عنوان تأثیر حرارت بالای سرعت تعاملات کیمیاگری معلومات مفصل می‌توانید کسب نمایید.



شکل (3-11): توریج انرژی حرکتی برای نمونه‌های گازات به حرارت‌های مختلف

نواقص فرضیه تصادم

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

۱ - 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.

۲ - در نظریه تصادم، ذرات تعامل کننده به شکل گروپی و سخت در نظر گرفته می‌شود.

۳ - در نظریه تصادم صرف حرکت انتقالی ذرات تعامل کننده در نظر گرفته می‌شود؛ اما حرکت دایره‌یی و اهتزازی ذرات نیز در سرعت تعاملات کیمیاگری نقش دارد.

۴ - توسط نظریه تصادم ذرات نمی‌توان انرژی فعال سازی تعاملات را محاسبه کرد، ازین سبب نظریات دیگری مطرح گردید که از جمله نظریه حالت عبوری می‌باشد.

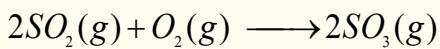
۳ - ۹: کتلست‌ها

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

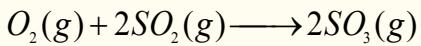
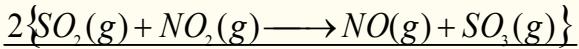
می‌گرددند. در تعاملات هایدروجنیشن الکین ها، نیکل و یا پلاتین به حیث کتلت است به کار رفته، این عناصر حرارت را جذب و دوباره آن را به شکل تشعشع آزاد ساخته که این تشعشع سبب قطع رابطه مالیکول هایدروجن شده و سبب تشکیل رادیکال ها می‌گردد و زمینه تعامل بعدی را میسر می‌سازد. گراف های شکل (3 - 12) تعاملات را در موجودیت کتلت و در غیاب آنها نشان می‌دهد. طوری که در شکل های مذکور نشان داده شده است، کتلت ها باعث تنقیص انرژی فعال سازی (انرژی مانع) گردیده و سبب سرعت تعامل می‌شود و میخانیکیت تعامل تغییر می‌نماید. ΔH تعاملات کیمیاولی در موجودیت و یا عدم موجودیت کتلت ها یکسان است)

۳-۹-۱: انواع کتلت ها

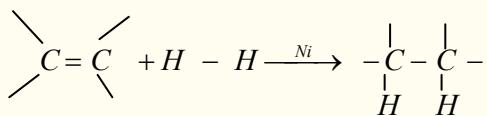
کتلت ها می‌توانند به شکل متجانس و یا غیر متجانس موجود باشند. کتلت های متجانس به شکل محلول ها با مواد اولیه موجود بوده می‌توانند؛ به طور مثال:

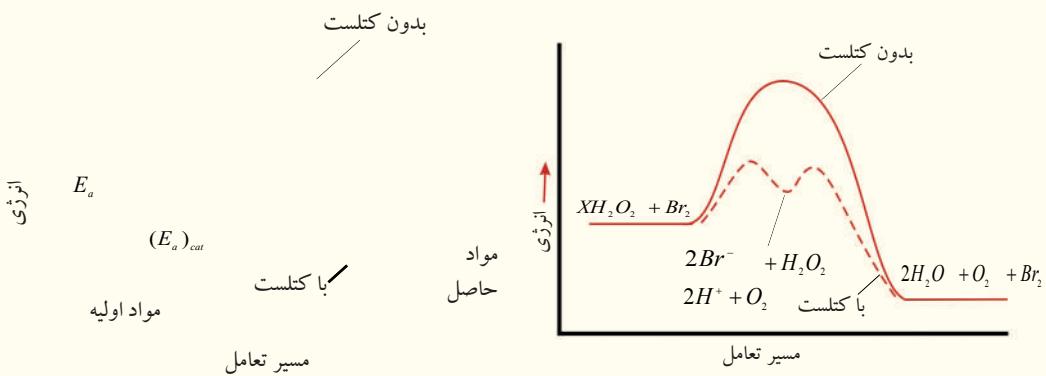


تعامل بالا در عدم کتلت ها بطي بوده؛ بنابر موجودیت سه مالیکول در تعامل و یا بنابر موجودیت مانع انرژیکی بسیار بلند تعامل یک مرحله بی بالا بسیار کند به انجام می‌رسد. افزایش گاز NO به حیث کتلت به مخلوط، تعامل را سریع ساخته و نقش NO در این تعامل قرار میخانیکیت زیر است:



کتلت های غیر متجانس بیشتر سطوح جامدات (یا یک عنصر) بوده که مواد اولیه می‌توانند در سطح آن به آسانی تر کیب گرددن. این نوع کتلت ها مواد اولیه را بالای سطح خود جذب نموده و اینها به دوقوه مواد اولیه را جذب می‌کنند که عبارت از جذب به اساس قوه واندر والس (عمل متقابل فزیکی) و جذب کیمیاولی (عمل متقابل کیمیاولی) است. طوری که از این پیش گفته شد، هایدروجنیشن الکین ها در موجودیت نیکل و دیگر فلزات صورت می‌گیرد. نیکل هایدروجن را به اساس عمل کیمیاولی بالای سطح خود جذب نموده، تشعشع آن رابطه اтом های هایدروجن را در مالیکول آن سست و قطع نموده و سرعت تعامل را زیاد می‌سازد:





شکل (3 – 12) کاهش انرژی فعال سازی در موجودیت کتالست ها:

خود را آزمایش کنید.

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

- الف - تجزیه پوتاشیم کلوریت در موجودیت MnO_2
- ب - تجزیه هایدروجن پر اکساید 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

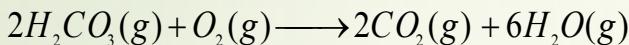
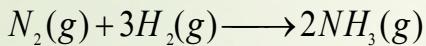
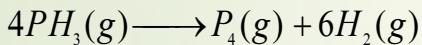
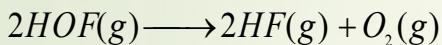
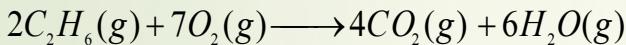
- * سرعت تعاملات کیمیاوی تبدیل مواد اولیه را به محصولات و مراحل مختلف تعامل را مشخص می‌سازد، به عباره دیگر میخانیکیت یک تعامل، مسیر تبدیل مواد اولیه را به محصولات تعیین می‌کند.
- * سرعت تعاملات مربوط به مقدار مواد حاصل و یا مقدار مواد اولیه مصرف شده در فی واحد زمان در یک تعامل است که بیشتر به مولری ثانیه ارایه می‌گردد.
- * یک روش اندازه‌گیری 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 سپکتروشناصی است. افزون براین روش‌های دیگری نیز موجود است که تعیین غلظت را بر حسب یک بر میلیونم حصة 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 فزیکی مواد تعامل کننده، - غلظت، - حرارت، - کتلتست‌ها
- * 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 زیادشدن حرارت زیاد می‌شود. تأثیر حرارت را می‌توان در تعاملات بیالوژیکی؛ مانند: رشد و نموی نباتات و میتابولیزم حیوانات ملاحظه کرد.
- * پرسه که تعامل تحت آن انجام می‌شود، به نام میخانیکیت تعامل یاد می‌گردد.
- * تعاملات کیمیاوی از نظر میخانیکیت به دو دسته عمومی تقسیم گردیده است که عبارت از تعاملات یک مرحله‌یی و چند مرحله‌یی می‌باشد.
- * کتلتست‌ها موادی اند که در تعاملات سهم گرفته، تعاملات را متغیر ساخته، اما خود به مصرف نمی‌رسند. کتلتست‌ها در یک مرحله تعامل به مصرف رسیده و در مرحله دیگر تعامل دوباره تشکیل می‌گردند.

تمرین فصل سوم

- 1 - کنیتیک 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 - از دیاد غلظت مواد تعامل کننده باعث..... سرعت تعامل می گردد.
الف - کمی ب - تساوی ج - از دیاد د - هیچ کدام
5 - تصادم‌های ذرات کدام یک از برتری‌های زیر را دارا است؟
الف - تعداد تصادم‌ها باید زیاد باشد، ب - سمت گیری ذرات باید معین باشد.
ج - انرژی ذرات هنگام برخورد باید زیاد باشد، د - تمام جواب‌ها صحت است.
6 - پروسه که تعامل تحت آن انجام می‌شود، به نام --- تعامل یاد می گردد.
الف - سرعت ب - تغییر ج - میخانیکیت د - هیچ کدام
7 - کتلست‌ها در یک مرحله تعامل به مصرف رسیده و در مرحله دیگر تعامل ----
الف - مصرف می گردند ب - دوباره تشکیل می گردند ج - ازین می‌رود د - تغییر می نماید
8 - کتلست‌های متجانس به شکل ---- با مواد اولیه موجود بوده می توانند:
الف - محلول‌ها ب - مخلوط غیر متجانس ج - الف و ب هردو 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 زیادشدن حرارت رابطه ----- را دارا نمی باشد
الف - منحنی پارabol ب - خطی ج - الف و ب هردو د - دایره

سؤالات تشریحی

- 1 - سرعت نسبتی مواد مصرف شده اولیه و تشکیل محصولات برای هریک 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 سفینه های فضایی مورد استفاده قرار می گیرد، با در نظر داشت تعامل 2 $H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$ به سؤالات ذیل جواب ارائه کنید:

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

ب - اگر سرعت مصرف $O_2(g)$ باشد، سرعت تولید چقدر است؟

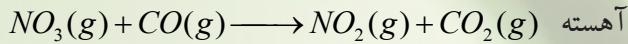
4 - انرژی فعال سازی تعامل زیر را محاسبه نمایید:



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

5 - اگر در جه حرارت یک تعامل از $300K$ به $310K$ تغییر نمایید، ثابت سرعت تعامل سه چند زیاد می گردد. 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 $65.kjoul \cdot mol^{-1}$ است، در حرارت C^{25} چقدر سریع نسبت به حرارت C^0 انجام می گردد؟

8 - غرض تعامل «محصول $\rightarrow 2A + B$ » 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	$[A] mol.L^{-1}$

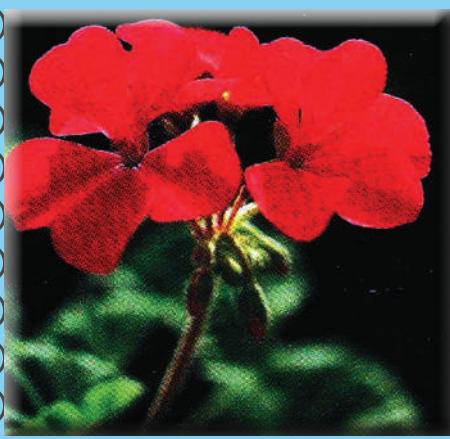
درجه تعامل را به اساس A بدست آورید.

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؟ چطور می‌توانیم ثابت نماییم که یک تعامل در حالت تعادل قرار دارد؟ چطور 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 زندگی و صنعت چیست؟ چرا بعضی تعاملات با افزایش درجه حرارت به سمت چپ و راست ادامه پیدا می‌کند؟



تأثیر آیون مشترک بالای حالت تعادل به کدام منوال است؟

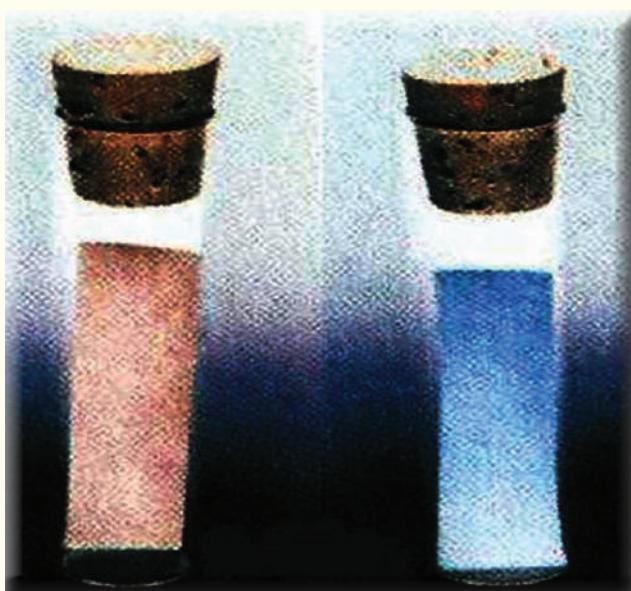
پرسش‌های یادشده را می‌توان با آموزش مطالب این فصل که حالت تعادل کیمیاوی و خصوصیت‌های آنرا توضیح می‌کنند، پاسخ داد.

۴ - ا: تعاملات رجعی و حالت تعادل

بیشتر تعاملات کیمیاوى 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 درنتیجه مواد اولی را تشکیل می‌دهند. بادانستن تعاملات رجعی می‌توان راجع به تعادل کیمیاوى 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 کریستالی 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. آیدر دهن تست تیوب رطوبت موجود است؟

ب- حالت تعادل

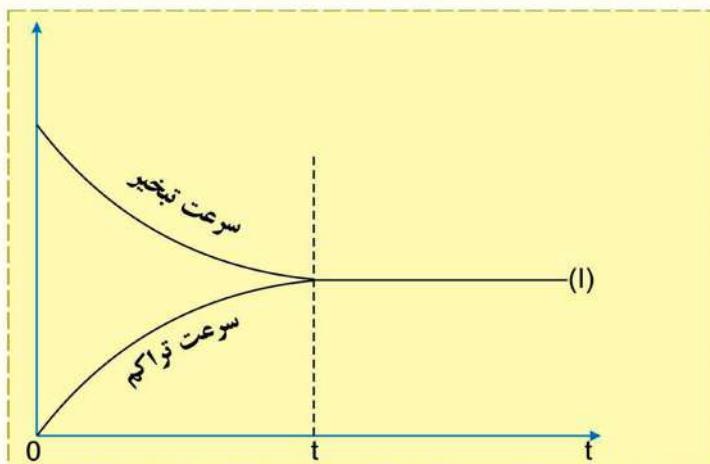
تعادل در عملیه‌های فزیکی و تعاملات کیمیاوى برقرار شده می‌تواند که هر یک را به صورت جداگانه ذیلاً مطالعه می‌نماییم:

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 سربسته با وجود آنکه عملیه تبخیر به صورت دوامدار ادامه دارد، خشک نمی‌شود، یک تعادل

فیزیک است.

در اثر تبخیر، نخست مالیکول‌های آب به صورت بخار که گاز نامیده می‌شود، به فضای ظرف سربسته 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 \longleftrightarrow و عملیه‌های غیر رجعی توسط \rightarrow نمایش داده می‌شوند:



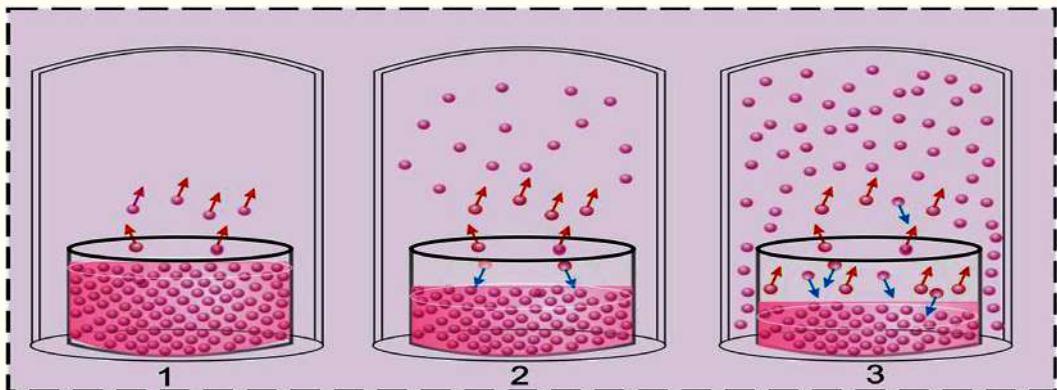
شکل (4 - 2): تساوی سرعت عملیه تبخیر با سرعت تراکم و استقرار تعادل دینامیکی

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

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 های زیر، پدیده های را نشان می دهند که بخار شدن یک مایع در ظرف سربسته به وقوع می پیوندد. به اشکال زیر دقیقاً نظر انداخته و به سؤال های مطرح شده جواب دهید:



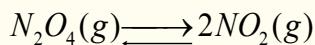
شکل (4 - 3) حالت تبخیر و تراکم آب در فواصل مختلف زمانی

- 1 - در کدام شکل سرسته در آغاز تنها عملیه تبخیر صورت می‌گیرد؟
- 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، سرسته 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 می‌ماند؛ مگر تبخیر و تشکیل مجدد آب به حالت مایکروسکوپیک همچنان ادامه می‌یابد، چنان تعادل به نام تعادل دینامیکی (Dynamic Equilibrium) یاد می‌شود.

۲- تعادل کیمیاوی (Chemical Equilibrium)

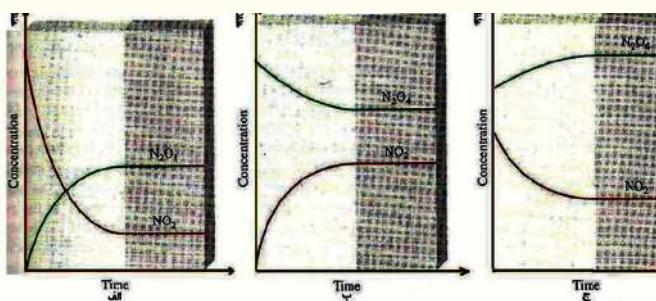
هرگاه مقدار معین نمونه N_2O_4 که یک گاز زهری و بی‌رنگ است، در یک ظرف سرسته شیشه‌یی قرار داده شود، بعد از مدت کمی محیط داخل ظرف رنگ نصواری مایل به سرخ را به خود اختیار می‌کند و این رنگ مربوط به NO_2 بوده که در داخل ظرف تشکیل گردیده است. زمانیکه مقدار کم NO_2 در ابتدا به اساس تجزیه N_2O_4 به وجود می‌آید، تعامل رجعی در سمت تشکیل محور N_2O_4 همزمان دوباره آغاز می‌شود:



نصواری بی‌رنگ

با گذشت زمان سرعت تعامل رجعی به هردو طرف با هم مساوی می‌شود، در این صورت گفته می‌شود 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 نمی‌کند:



شکل (4-4) گراف تبدلات N_2O_4 و NO_2

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

خصوصیات عمدۀ 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.

۲-۴: قانون عمل کتله و تعادل

ساینس‌دانهای کشور سکنندیا هریک گولد برگ (Guldberg) و واگ (Waage) (قاعده عمومی) را در مورد تأثیر غلظت در تعاملات رجعی و استقرار حالت تعادل، فورمول بنده نمودند، این قاعده فورمول بنده شده با (قانون عمل کتله) و یا (قانون تعادل) مسمای گردیداست که بیان می‌نماید: «سرعت یکی از اجزای مواد تعامل کننده مستقیماً متناسب به کتله فعال آن بوده و سرعت یک تعامل کیمیاوی متناسب به حاصل ضرب کتله‌های اجزای تعامل کننده است».

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

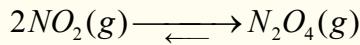
قوس [] نمایش داده می‌شود:

$[H_2]$ = غلظت و یا کتله فعال

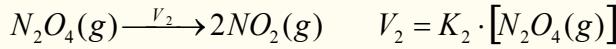
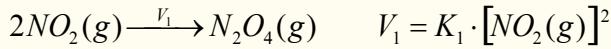
ثابت تعادل

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 معادله ها K_1 و K_2 به ترتیب ثابت‌های سرعت رفت و باز گشت تعامل رجعی بالا می‌باشند. چون

در موقع تعادل سرعت رفت و باز گشت 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:

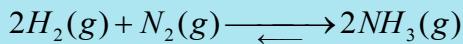
$$K = \frac{[N_2O_4(g)]}{[NO_2(g)]^2}$$

تعاملاتی که در آن‌ها یک و 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 طورمثال: تجزیه سنگ آهک $CaCO_3$ در حرارت $25^\circ C$ تجزیه نمی‌شود.

فکر کنید

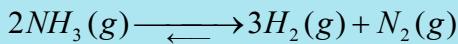


ثابت تعادل تعامل تشکیل امونیا $L^2 \cdot mol^{-1}$ است، $K = 3.6 \cdot 10^8$.



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:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

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

اگر دو مول هایدروژن با یک مول نایتروژن 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 $(NH_3(g))$ و $(H_2(g))$ را در فورمول ثابت تعادل وضع نماییم، کمیت $0.5mol^{-2} \cdot L^2$ حاصل می‌شود:

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

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

است؛ بنا براین خارج قسمت $\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2]^3}$ باشد از 0.5 به 0.27 تغییر نمایید 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 هایdroجن و نایتروجن تعادل برقرار می‌گردد. خارج قسمت تعامل معیار تعیین سمت جریان تعامل بوده، زمانی که در مخلوط، تنها مواد تعامل کننده موجود

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

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

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

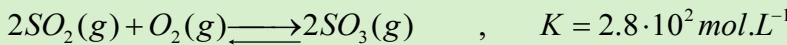
۳-۴: عوامل موثر در تعادل (اصل لی شاتلیه (Le Chatelier's Principle

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

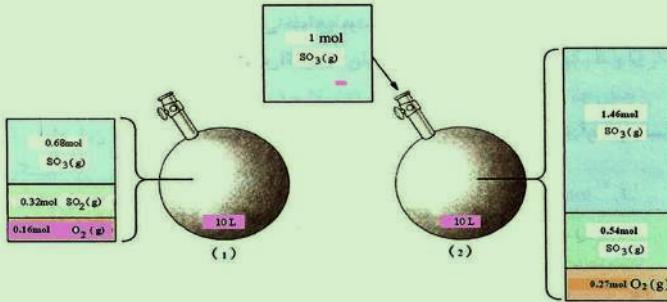
فعالیت



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



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؟

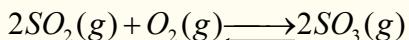
ه - سرعت تعاملات رفت و بازگشت با علاوه نمودن $SO_3(g)$ چه تغییری خواهد کرد؟ پس از برقراری تعادل جدید، سرعت تعاملات رفت و بازگشت چگونه خواهد شد؟

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.

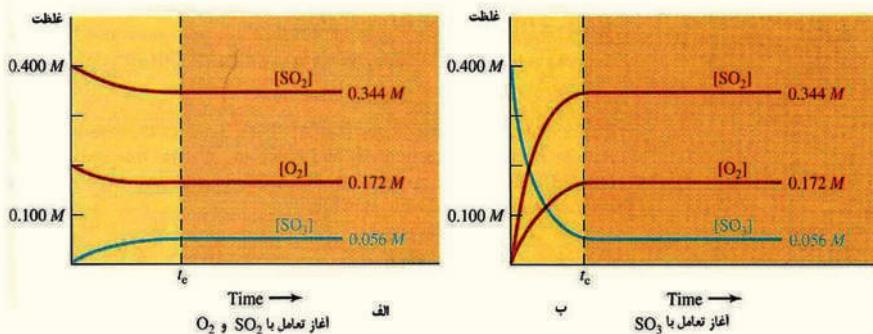
طوری که مشاهده می‌شود، تعادل در اثر تغییر غلظت از خود عکس العمل نشان می‌دهد، به این ترتیب اگر کدام عاملی موجب بر هم زدن حالت تعادلی یک سیستم شود، سیستم در جهتی جا بجا می‌شود که با عمل مزاحم مقابله کرده و اثر آن را بر طرف و یا تقلیل دهد؛ بدین ترتیب در سیستم یاد شده یک تعادل جدید برقرار می‌شود، این توضیح و توجیه را نخستین بار لی شاتلیه، کیمیادان 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 درحال 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:

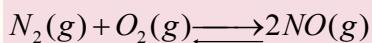


شکل (7 - 4) تأثیر علاوه نمودن SO_2 بالای حالت تعادل قبلی و استقرار حالت تعادل جدید اگر مقدار کم $SO_3(g)$ تعامل را به سمت تعامل کننده‌ها تغییر جهت دهد، در نتیجه حالت جدید تعادل بر قرار می‌شود،

بطورمثال: مخلوط گازات N_2 , O_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 3mol گاز O_2 در مخلوط علاوه گردد، بعد از مدتی تعادل جدید برقرار می‌شود:



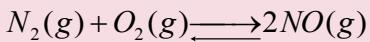
حل: نخست قیمت K_C در شرایط حاکم بر تعادل محاسبه می‌گردد. چون حجم محفظه تعامل $1L$ است، پس غلظت مولاریتی مساوی است به:

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

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

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 می‌دهد.

انتقال تعامل به سمت محصول:



	4 mol	1 mol	4 mol	$\underline{\quad}$
: اثر گذار		$+ 3 \text{ mol}$		
: تغییر	$-x$	$-x$	$+ 2x$	
(جديد)	$(4-x) \text{ mol}$	$(4-x) \text{ mol}$	$(4+2x) \text{ mol}$	

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

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

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

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

مثال: معادله کیمیاوی 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 ثبیت 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: قيمت 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 بيشتر است؛ از اين رو تعامل به سمت راست مواد تعامل کنندهها انتقال گرده است:



	$0,3\text{mol/L}$	$0,4\text{mol/L}$	$0,6\text{mol/L}$	$0,6\text{mol/L}$
: اثر گذار	-	-	-	$+x$
: تغییر وارد	$+0,1\text{mol}$	$+0,1\text{mol}$	$-0,1\text{mol}$	$-0,1\text{mol}$

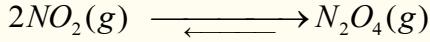
تعادل جدید : $0,4\text{mol/L} \quad 0,5\text{mol/L} \quad 0,5\text{mol/L} \quad (0,5+x)\text{mol/L}$

$$K_C = \frac{[\text{CO}_2][\text{NO}]}{[\text{CO}][\text{NO}_2]} \Rightarrow 3 = \frac{0,5 \cdot (0,5+x)}{0,4 \cdot 0,5} \Rightarrow \\ \Rightarrow 1,2 = 0,5 + x \Rightarrow x = 0,7\text{mol/L}$$

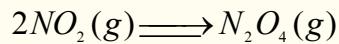
$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow 0,7 = \frac{n}{1} \Rightarrow n = 0,7$$

۲- تأثیر فشار یا تغییر حجم: تغییر وارد در حجم یک سیستم گازی که هم اجزای تعامل کننده و هم اجزای محصول تعامل گاز باشند، باعث تغییر غلظت آنها می‌شود. هر گاه 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 معادله کیمیاگری کمتر باشد، در این صورت مطابق به اصل لی شاتلیه اثر فشار کاهش یافته و حجم بزرگ می‌شود.

هر گاه از کمیت فشار وارد در یک سیستم گازی کاسته شود، تعامل به سمتی تغییر جهت داده و جریان می‌یابد که ضریب‌های مول‌های گاز در همان سمت معادله کیمیاگری 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:



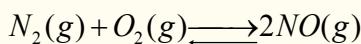
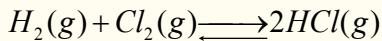
با در نظر داشت توضیحات ارائه شده بالا، وقتی که حجم سیستم کاهش می‌یابد، یعنی فشار بیشتر وارد شود، تعادل به سمت تشکیل بیشتر N_2O_4 تغییر جهت می‌دهد؛ زیرا قسمی که در معادله توزین شده بالا به مشاهده می‌رسد، ضریب محصول کوچک‌تر است.



بیرنگ نصواری

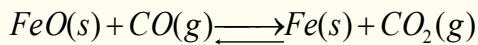
وقتی که حجم سیستم افزایش یابد، تعادل به سمت NO_2 تغییر جهت می‌دهد. در تعاملات تعادلی گازی که مجموع ضریب‌های تعامل کننده و محصولات در هر دو طرف معادله با هم مساوی باشد، تغییر حجم باعث بر هم زدن تعادل

مول‌های آن نمی‌شود؛ به طور مثال:



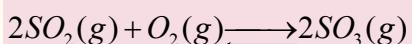
شکل (4 - 8) تأثیر فشار و تغییر حجم در حالت تعادل

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 مساوی‌اند. 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 واردہ 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 $0,1\text{mol} O_2$ ، $0,2\text{mol} SO_2$ و $0,2\text{mol} SO_3$ در یک ظرف یک لیتره موجود است.

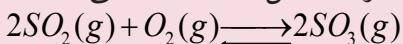
وقتی که حجم ظرف حاوی گازات بالا در حرارت ثابت افزایش یافت و تعادل جدید برقرار گردید، به تعداد $0,3\text{mol} SO_2$ در ظرف تعامل به مشاهده رسید. حجم جدید ظرف چند لیتر خواهد بود؟

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:

تفاوت مول‌ها: $+0,1\text{mol}$ $+0,05\text{mol}$ -1mol

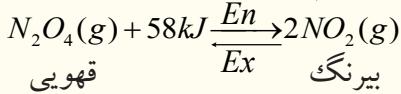
تعداد مول‌ها در تعادل دومی: $0,3\text{mol}$ $0,15\text{mol}$ $0,1\text{mol}$

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، تأثیر 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)

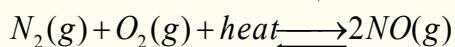
است. بر حسب اصل لی شاتلیه، اگر درجه حرارت سیستم تغییر نماید، تعادل به آن سمتی تغییر می نماید که اثر فکتور تغییر دهنده را کاهش بخشد.

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.

شکل (4 - 9) تأثیر تغییر درجه حرارت بالای تعادل در طرف مختلف تعادل بین گازات NO_2 و N_2O_4

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 بنابر 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 کتلتست‌ها

در درس‌های گذشته دانستیم که کتلتست‌ها سبب تقلیل انرژی فعال سازی شده و تعاملات کیمیاوی را سرعت می‌بخشد. در حقیقت انرژی فعال سازی تعامل مستقیم (تبديل مواد تعامل کننده به محصول تعامل) و تعامل بازگشت (تبديل محصول تعامل یه مواد اولیه) را یکسان تقلیل می‌دهد. به این اساس زمان تعادل کوتاه گردیده؛ اما در ثابت تعادل کدام تغییری وارد نمی‌گردد. تعامل زیر را تحت بررسی قرار می‌دهیم:



غلظت‌های تعادلی گازهای SO_2 , O_2 , SO_3 در موجودیت و یا عدم موجودیت کتلتست‌ها به حرارت $727^\circ C$ یکسان خواهد بود؛ اما با آنهم در موجودیت کتلتست تعادل به سرعت برقرار می‌گردد.

۴-۴: تعادل آیونی (Ionic Equilibria)

بیشتر تیزاب‌ها، قلوی‌ها و نمک‌ها در محیط آبی تعامل می‌نمایند. در محیط آبی این مركبات 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 قاعدة عام تعادلات کیمیاوی پیروی می‌کند.

افادة تعادل آیونی نه تنها در کیمیای تحلیلی؛ بلکه در بیشتر ساحات؛ به طورمثال: 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 آیون‌های‌یدروجن است که به شکل H_3O^+ و یا H_3O^+ ارائه می‌گردد. ثابت تعادل معادله آیون‌ایزیشن بین مالیکولی آن قرار زیر است:

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

این دو معادله باهم یکسان بوده؛ زیرا H_3O^+ و H^+ در محلول‌ها عین مفهوم را دارند. یک لیتر آب خالص ۵۵.۵ mol/L است

چون آب به مقدار ناچیز آیون‌ایزیشن شده و غلظت آب $[\text{H}_2\text{O}]$ تقریباً ثابت باقی می‌ماند؛ بنابرآن 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 (۵۵.۵ mol/L) آیون‌ایزیشن شده و درنتیجه $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ 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 10 آیون H^+ و 10 آیون OH^- را از یک لیتر آب در یافت نماید، 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:

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

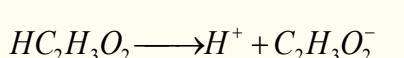
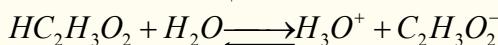
اگر در یک محلول $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ باشد محلول مذکور خنثی بوده، در صورتی که $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ باشد، محلول تیزابی و اگر $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ باشد، محلول القلی است. غلظت $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ مزدوج یک دیگر بوده باتفاقیس یکی آنها، دیگر آن زیاد شده؛ اما با آنهم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

مثال: اگر $M = 10^{-6}$ باشد، غلظت آیون OH^- قرار زیر به دست می‌آید:

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

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

ثابت آیونایزیشن: قانون عمل کتله صرف بالای تعاملات مالیکولی نه؛ بلکه بالای تعاملات آیونی نیز قابل تطبیق است؛ طوری که افادة ثابت تعادل در تعادل آیونی به نام ثابت آیونایزیشن (Ionization constant) یاد می‌شود؛ بنابراین ثابت آیونایزیشن تیزاب‌های K_a و قلویها K_b افاده می‌شود. آیونایزیشن تیزاب سرکه را که یک الکتروولیت ضعیف است در نظر می‌گیریم:



از این جا ثابت تعادل را نوشته کرده می‌توانیم که:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]}$$

در افادة بالا غلظت مولار آیون و یا مالیکول را، طوری که پیش از این نیز به آن اشاره گردید، ارائه می‌کند. کوچک بودن قیمت K_a این مطلب را به اثبات می‌رساند که غلظت آیون‌های H^+ و $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 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 آیون‌های مربوطه آن‌ها نشان می‌دهد. اندازه قیمت K_a قوت تیزایت یک تیزاب و K_b قوت قلویت یک القلی را ارائه می‌دارد.

در صورتیکه غلظت آیونها و غلظت مالیکول‌های تفکیک ناشده معلوم باشند، K_a یا K_b محاسبه شده می‌توانند.

مثال: محلول $0.1M \text{CH}_3\text{COOH}$ در $25^\circ C$ در حدود ۱.۳۴٪ تفکیک می‌شود. مطلوب است قیمت ثابت آیونایزیشن.

حل: چون از تفکیک یک مالیکول اسیتیک اسید یک آیون H^+ و یک آیون $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ تولید می‌شود؛ بنابر آن غلظت آیون‌ها در محلول با درنظر داشت فیصلی تفکیک قرار زیر است:

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

$$[\text{H}^+] = 0.1 \cdot 0.0134 = 0.00134 \text{ mol/L}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-] = 0.1 \cdot 0.0134 = 0.00134 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2] = 0.1 - 0.00134 = 0.09866 \text{ mol/L}$$

با وضع نمودن قیمت‌های آن‌ها در رابطه بالا، قیمت (K_a) زیرا تعیین و محاسبه می‌گردد:

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

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

جدول (4 - 1) ثابت تفکیک بعضی تیزاب‌های ضعیف

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

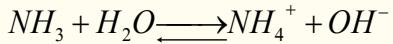
به هر اندازه که قیمت K_a زیاد باشد، به همان اندازه تیزاب مربوطه قوی است؛ طوری که در جدول بالا دیده می‌شود، ترای کلورواسیتیک اسید قوی و مونوهایدروفاسفوریک اسید ضعیف ترین تیزاب خوانده می‌شود.

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

جدول (4 - 2) ثابت انفکاک چند القلی ضعیف

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

آیون‌ایزیشن امونیا در آب به قرار زیر صورت می‌گیرد:



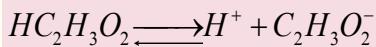
چون آب یک الکتروولیت بالا العاده ضعیف است، به مقدار ناچیز تفکیک می‌گردد؛ بنابراین از غلظت آن $[H_2O]$ در ثابت تعادل صرف نظر می‌نمایند و آن را با قمیت K_b ضمیمه ساخته اند. دیگر القلی‌های نایتروجندار نیز به صورت مشابه در نظر گرفته می‌شود. افاده K_b تعامل کیمیاوردی بالا چنین ارائه می‌گردد:

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

مثال: غلظت آیون هایدروجن در محلول $CH_3COOH 0.1M$ 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 اسیتیک اسید.

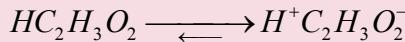


2 - ارائه رابطه افاده K_a

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

2 - ارائه رابطه افاده K_a

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



4 - غلظت اولی قبل از تفکیک $0.10M$



4 - ارائه غلظت اسیتیک اسید بعد از تفکیک در حالت تعادل، هر گاه x در نظر گرفته شود، می‌توان نوشت:



اگر قیمت‌های غلظت آیون‌های تفکیک شده و غیرتفکیک 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:

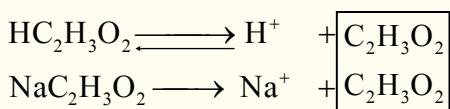
$$\frac{x^2}{0.1} = 1.8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

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

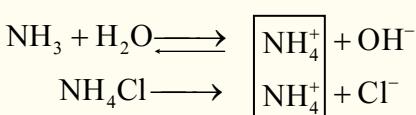
$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

رابطه بالا برای تمام غلظت‌های اسیتیک اسید قابل تطبیق است. هرگاه تعادل در اثر تغییر غلظت $HC_2H_3O_2^-$ و $C_2H_3O_2^-$ یا H^+ مختل گردد، دو جزء دیگر سیستم غلظت‌های شان را طوری عیار می‌سازند که قیمت 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 در سیستم که با یکی از آیون‌های شامل همان سیستم هم نوع باشد، به نام «آیون مشترک» یاد می‌گردد، در مثال ارایه 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 آیونایزیشن اسیتیک اسید و سودیم اسیتیت را بادقت مشاهده کنیم، می‌بینیم که غلظت آیون هایدروژن 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 عملیات‌های کیمیاوی بسیار اهمیت دارد. اساس بازرسی pH را آیون مشترک تشکیل می‌دهد.

علاوه نمودن آیون مشترک در محلول آبی یک القلی ضعیف باعث تنزیل قیمت pH در محلول می‌گردد؛ به طور مثال: اگر نمک NH_4Cl در محلول NH_3 علاوه گردد، غلظت OH^- و همچنان قیمت pH کاهش می‌یابد:

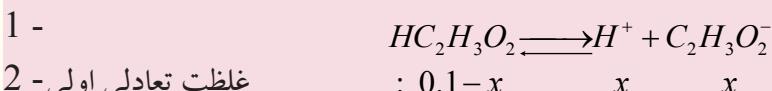


۶- محاسبات در تعادل کیمیاوى

مثال: غلظت آیون H^+ و pH محلول $0.1M$ اسیتیک اسید را در صورتی که غلظت آیون اسیتیت بعد از علاوه نمودن مرکب سودیم اسیتیت به $(1+x)$ برسد، محاسبه نمایید.

حل

۱ - ابتدا معادله تعادلی آن را می‌نویسیم. به خاطر باید داشت که کمیت آیونایزیشن $HC_2H_3O_2$ با $NaC_2H_3O_2$ یکسان نیست. نمک سودیم اسیتیت الکترولیت قوی بوده مکمل آیونایز می‌شود:



۲ - غلظت تعادلی اولی - $(0.1-x)mol/L$ $xmol/L$ $(x+1)mol/L$

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

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

از آنجایی که مقدار تفکیک شده آیون اسیتات از اسیتیک اسید ناچیز است و آن را به X نمایش داده، از جمع و تفریق نمودن X می‌توان در هر دو طرف معادله صرف نظر کرد:

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

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

$$pH = 5.75$$

طوری که دیده می‌شود، غلظت H^+ بنابر تأثیر آیون مشترک از $1.3 \cdot 10^{-8}$ به $1.8 \cdot 10^{-6}$ کم شده است.

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

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

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

حل: الف



$$2 - \text{غلهت تعادلی اولی} \quad 1.0 - x \quad x \quad x$$

$$3 - K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

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

$$\begin{aligned} x^2 &= 1.8 \cdot 10^{-5} = 18 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x = 4.2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \\ \Rightarrow [OH^-] &= 4.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow pOH = -\log(4.2 \cdot 10^{-3}) \Rightarrow \\ pOH &= 2.38 \end{aligned}$$

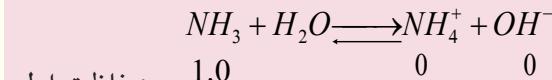
چون $pH + pOH = 14$ است؛ پس:

$$pH = 14.00 - 2.38 = 11.62$$

$$pH = 11.62$$

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:



: غلهت اولی

$$\text{تعادل اولی} : (1.0 - x) \quad x \quad x$$

$$\text{تعادل دومی} : (1.0 - x) \quad (x + 0.1) \quad x$$

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

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

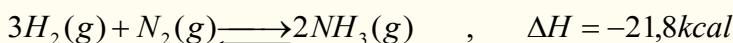
$$pOH = -\log(1.8 \cdot 10^{-4}) \text{ mol/L} = 3.74$$

$$pH = 14.00 - 3.74 = 10.26$$

$$pH = 10.26$$

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

امونیا ماده با اهمیت امروزی بوده که در تهیه کودهای کیمیاوى، مواد انفجاری و صنعت‌های دیگر کیمیاوى مورد استفاده قرار می‌گیرد. کیمیادانان کوشش نموده اند 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، (Haber Process) 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 N_2 و H_2 تغییر می‌کند. بدیهی است که در تولید صنعتی امونیا سعی به عمل می‌یابد 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 (Haber Process) (مروج بوده و مناسب ترین درجه حرارت برای تولید بیشتر امونیا $C = 400 - 500^\circ$) و فشار در حدود 200 atm ثابت 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 ۱:۳ است:

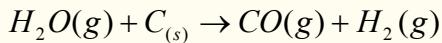
جدول (4 - ۴) تأثیر فشار و حرارت بالای تشکیل امونیا از مواد اولیه

فیصدی مولی اamonیا در مخلوط تعادلی			ثابت تعادل به $\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$	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 زیادشدن درجه حرارت الی $C = 500^\circ$ و فشار وارد در حدود 200 atm این تعادل به سرعت برقرار و تولید امونیا تقریباً ۱۷٪ در وقت بسیار کم صورت می‌گیرد؛ پس گازات تعامل کرده N_2, H_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 هایدروژن به دست آوردند. آلمان‌ها در سال 1913 امونیا را به دست آورده و مواد انفجاری را از آن تهیه نموده اند که برایشان امیدوار کنندهٔ پیروزی در جنگ اول جهانی بود. برای سنتیز امونیا، گاز نایتروژن را از تقطیر تدریجی هوای مایع و هایدروژن را از عبور دادن بخارات آب از ترکیب کاربن داغ به دست آورد:



همچنان هایدروژن را می‌توان از تقطیر نفت خام نیز به دست آورد
در صنعت امونیا را به حرارت 550°C و فشار 350 atm در موجو دیت
اکساید آهن و یا اکساید MgO و Al_2O_3 به دست آورد.



فرتس هابر



خلاصه فصل چهارم

- * بیشتر تعاملات کیمیاوى که در طبیعت به وقوع می پیوندد، رجعی (برگشت پذیر) اند.
- * تعادل در عملیه های فزیکی و تعاملات کیمیاوى برقرار شده می تواند.
- * در اثر تبخیر، نخست مالیکول های آب به صورت بخار که گاز خوانده می شود، به فضای ظرف سربسته وارد می شوند و پس از زمان معین در اثر تصادم با یکدیگر، دوباره متراکم شده و به مایع تبدیل می شوند.
- * در تعادل کیمیاوى شواهد معتبر عینی و قابل دید در استقرار حالت تعادل به مشاهده نمی رسد. این حالت در اثر تغییرات خود به خودی به وجود می آید.
- * سرعت یکی از اجزای تعامل کننده مستقیماً متناسب به کتله فعال آن بوده و سرعت یک تعامل کیمیاوى مستقیماً متناسب به حاصل ضرب کتله های اجزای تعامل کننده است.
- * تساوی سرعت ها و ثابت غلظت تا زمانی پابرجا است که کدام عاملی تعادل را برهمنزند. عوامل مؤثر عبارت از تغییر غلظت، فشار، درجه حرارت و کتلت است که سبب برهمنزدی تعادل می شوند.
- * اگر کدام عاملی موجب برهم زدن حالت تعادلی یک سیستم شود، سیستم در جهتی جا بجا می شود که با عمل مزاحم مقابله کرده و اثر آن را بر طرف و یا کم می سازد، بدین ترتیب در سیستم یاد شده یک تعادل جدید برقرار می شود.
- * تیزاب ها، قلوی ها و نمک ها در محیط آبی تعامل می نمایند، در محیط آبی این مرکبات به آیونها پارچه شده که بین آنها عمل متقابل کیمیاوى موجب همچو تعاملات می شود.
- * علاوه کردن یک آیون در سیستم که با یکی از آیون های شامل همان سیستم هم نوع باشد، به نام «آیون مشترک» یاد می گردد.
- * هرگاه در عملیه تولیدی NH_3 سیستم بیشتر حرارت داده شود، تعادل به طرف چپ یعنی تشکیل گازات N_2 و H_2 تغییر می کند.

سوال‌های فصل چهارم

پرسش‌های زیر را محاسبه نموده و توضیح دهید:

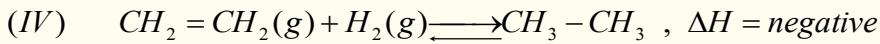
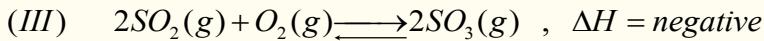
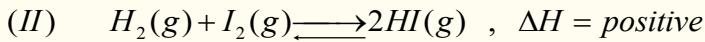
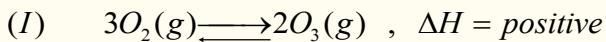
1- مقدار معین PCl_5 در یک ظرفی که $12dm^3$ حجم دارد، الى $270^\circ C$ حرارت داده می‌شود:



در ظرف در حالت تعادل $0.32mol Cl_2$ و $0.32mol PCl_3$ ، $0.21mol PCl_5$ 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 کیمیاوى 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 $0.1mol$ آریدین در ظرف تشکیل شده است. ثابت تعادل، (K_C) را محاسبه کنید.

جواب: $K_C = 0.0125$

4- قاعدة لی شاتلیه را بیان و موارد تطبیق صنعتی آن را معرفی کنید.

5- تعادل گازی $2A(g) + C(g) \rightleftharpoons 2B(g)$ 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 (*Benzoic acid*) $6,4 \times 10^{-5}$

ب - نایترس اسید (*Nitrous acid*) $4,5 \times 10^{-4}$

ج - فارمیک اسید (*Formic acid*) $1,6 \times 10^{-4}$

د - کلورس اسید (*Chlorous acid*) $1,1 \times 10^{-2}$

ه - هایپوبروم اسید (*Hypobromous acid*) $2,1 \times 10^{-9}$

تیزاب‌های داده شده را به اساس قوت شان تصنیف نمایید.

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

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

- 8 - معادله 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 کتلتست
 - b از دیاد درجه حرارت
 - c کاهش حجم ظرف تعامل
 - d تأثیر واردنمودن گاز He را در ظرف بالای غلظت CO_2 ، در صورتیکه حجم ظرف تعامل ثابت باقی بماند.

- 9 - معادلات کیمیاوی زیر را با ثابت‌های تعادل آن‌ها داده شده اند:
- $$HCN(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons CN^-(aq) + H_2O(l), K_{c_1} = 4.9 \times 10^4$$
- $$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l), K_{c_2} = 1.0 \times 10^{14}$$

قیمت K_c معادله کیمیاوی پایین را با در نظر داشت قیمت‌های داده شده بالا محاسبه کنید:

$$HCN(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CN^-(aq)$$

- 10 - تعاملات رجعی و غیررجعی چه نوع تعاملات اند؟ تجربه‌یی رانشان دهید که تعامل را رجعی سازد.
- 11 - یک محلول از 0.02M 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 آئون H^+ را در محلول محاسبه نمایید.
- 12 - پروپانویک اسید ($Propanoic acid, HC_3H_5O_2$) در محلول 0.5M خویش به اندازه 0.72% تفکیک می‌شود، ثابت تفکیک تیزاب چند است؟
- 13 - فرض نمایید که در محلول‌های داده شده زیر تفکیک ۱۰۰% صورت گرفته باشد، pH آنها را محاسبه کنید:

- a) $0.03\text{M } HNO_3$
- b) $0.001\text{N } H_2SO_4$
- c) $0.1\text{N } NaOH$
- d) $4 \cdot 10^{-4}\text{ N } Ca(OH)_2$

- 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
				$0.01\text{N } NaOH$
			$7.0 \cdot 10^{-4}$	X تیزابی
12.4				X تیزابی

محلول‌های آبی تیزاب‌ها و القلی‌ها



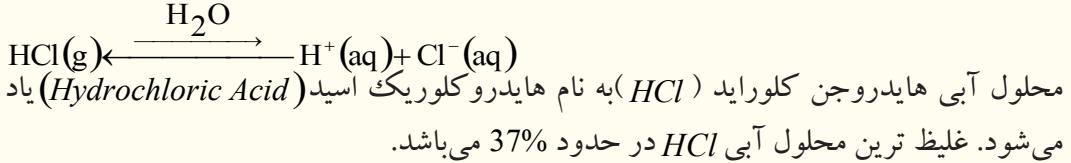
ساینس دانان از زمان‌های بسیار قدیم به اساس تجارب کیمیاگری با تیزاب‌ها و قلوی‌ها و خواص آن‌ها آشنایی حاصل نموده اند، کشف کردند که تیزاب‌ها دارای مزه ترش اند، رنگ بعضی معرف‌ها را تغییر می‌دهند؛ به طور مثال: لتمس آبی را به سرخ تبدیل می‌نماید. کلمه تیزاب (acid) از کلمه لاتین اسیدوس (Acidus) (اشتقاق یافته 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، وقتیکه 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 علمای 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؟ pH و K_b محلول‌های آبی تیزاب‌ها و القلی‌ها چطور محاسبه می‌گردد؟

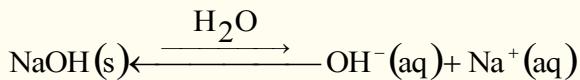
۵-۱: تعریف تیزاب‌ها و القلی‌ها

۱- تعریف تیزاب‌ها و القلی‌ها به اساس نظریه سواتن آرھینیوس (Svant Arrhenius)

کیمیادانان در زمان‌های بسیار گذشته خواص تیزاب‌ها و القلی‌ها را به ترکیب و ساختمان مالیکولی آن‌ها نسبت داده اند، به اساس نظریه آرھینیوس، تیزاب‌ها مرکباتی اند که در محلول آبی شان آیون‌هایدروجن (H^+) و القلی‌های‌هایدروکلوریک اند که در محلول‌های آبی شان آیون‌هایدروکساید (OH^-) را تولید می‌کنند؛ به طور مثال: وقتیکه گاز هایدروجن کلوراید در آب حل گردد، به آیون‌های H^+ و Cl^- پارچه می‌گردد و یا به عبارت دیگر آیون‌های هایدرویشن شده H^+ و Cl^- را تولید می‌کند:

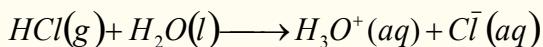


سودیم‌هایدروکساید ($NaOH$) یکی از مثال‌های القلی آرھینیوس بوده، وقتی که سودیم‌هایدروکساید (*Sodium hydroxide*) در آب حل گردد، به آیون‌های Na^+ و OH^- پارچه می‌شود:



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

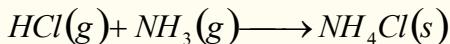
در سال 1923، جوهانس برونستید (Johannes Bronsted) کیمیادان دنمارکی و توماس لوری (Thomas Lowry) کیمیادان انگلیسی تعریف کامل تر و جامع تری را برای اسیدها و القلی‌ها با توجه به ساختمان مالیکولی و الکترونی آن‌ها ارائه کرد، بر اساس تعریف برونستید- لوری هر ماده پروتون دهنده تیزاب و هر ماده پروتون گیرنده عبارت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



Hydronium ion

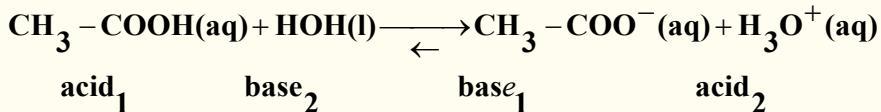
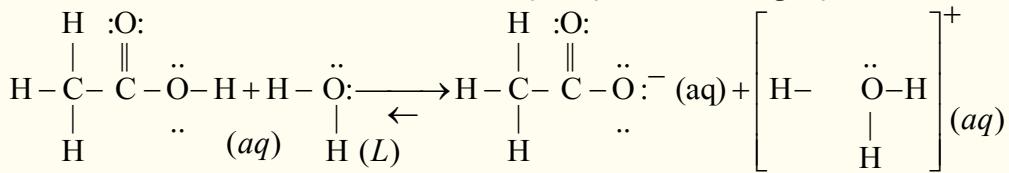
این تعریف نه تنها در محدوده محلول‌های آبی، بلکه خارج از آن نیز قابل تطبیق است؛ به طور مثال: اگر ما تعامل گاز HCl را با گاز NH_3 مورد مطالعه قرار دهیم، می‌بینیم که HCl پروتون (H^+) را به NH_3 داده و آن را می‌گیرد که در این صورت HCl پروتون دهنده و به حیث تیزاب برونستید- لوری، NH_3 پروتون گیرنده و به حیث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

نمک جامد امونیم کلوراید (NH_4Cl) را می‌سازد:



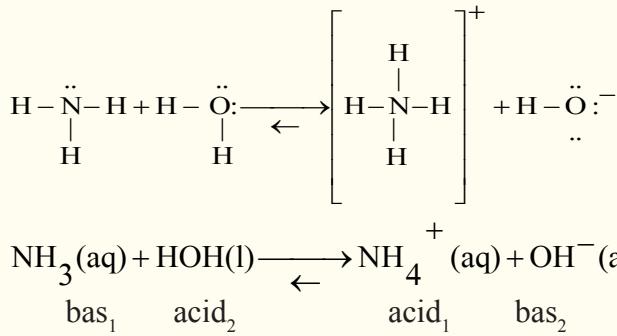
جورهای مزدوج تیزابها والقلیها: گسترش تعریف تیزابها والقلیها ی برسنید- لوری

نشان می‌دهد که تیزاب‌ها مواد پروتون دهنده والقلی‌ها مواد پروتون گیرنده می‌باشند. اینون هر تیزاب القلی مزدوج آن بوده و اگر یک تیزاب‌ها ییدروجن خود را از دست دهد، القلی مزدوج مربوطه آن به دست می‌آید. در صورتی که یک القلی مزدوج آیون‌ها ییدروجن را جذب نماید، تیزاب مزدوج آن حاصل می‌گردد. طبق نظریه بروونستید لوری هر تیزاب دارنده القلی مزدوج و هر القلی دارای تیزاب مزدوج خود می‌باشد؛ به طور مثال: آیون- Cl^- القلی مزدوج تیزاب HCl است. CH_3COO^- القلی مزدوج تیزاب H_3O^+ است. القلی مزدوج عبارت از CH_3-COO^- است که معادله آیون‌ایزیشن اسیتیک اسید قرار زیر است:



فورمول القلی مزدوج همیشه دارای یک جز اтом هایدروجن و یک یا بیشتر از یک چارج منفی را دارد، در مقابل فورمول تیزاب مزدوج یک یا چند چارج مثبت را دارایی باشد.

در معادله بالا دو جوره القلی مزدوج و تیزاب مزدوج ۱ و ۲ نشان داده شده است. آیون اسیتات (CH_3COO^-) القلی مزدوج تیزاب سرکه (CH_3COOH) است. تعریف برونستید به ما اجازه می‌دهد تا امونیا را یک مرکب القلی بگوییم؛ زیرا این مرکب پروتون گیرنده است:



دراین جا NH_4^+ تیزاب مزدوج القلی NH_3 بوده و OH^- القلی مزدوج H_2O است. به خاطر داشته باشید که اتومی را می‌توان به حیث القلی برونوستید قبول کرد که دارای جوره الکترون

آزاد بوده وايون H^+ را بالاي خود نصب نماید.

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

$$OH^- (aq) + H_3O^+ (aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$

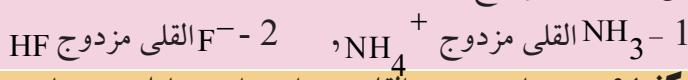
به این اساس زمانیکه ما $NaOH$ و دیگر هایدروکسایدها را القلی می نماییم، در حقیقت ما موجودیت گروپ $-OH$ را در آنها تصور نموده که از آیونایزیشن آنها به وجود می آید.

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

$$NH_3 (aq) + HF (aq) \rightleftharpoons NH_4^+ (aq) + F^- (aq)$$

حل ونتیجه گیری

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



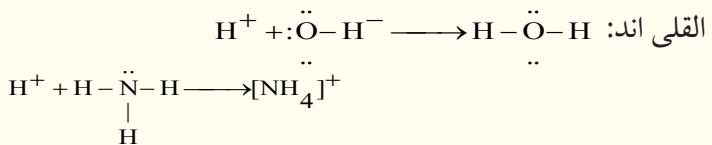
حل گنید: جورههای مزدوج القلی و تیزاب را در تعامل زیر نشان دهید :



فورمول آیون هایدرونیم (H_3O^+) نشان می دهد که این آیون متشکل از یک مالیکول آب و یک پروتون هایدرویت شده بوده و پروتونها می توانند با بیشترین مالیکول آب یکجاشده، مالیکولهای مغلق را تشکیل دهند که مثال آن را می توان $H_5O_2^+$ و $H_6O_4^+$ ارائه کرد؛ به هر صورت ما همیشه آیون هایدرونیم را به کار میبریم. برای ساده ساختن و سهولت در کار محاسبات به عوض آیون هایدرویت، H_3O^+ را تحریر مینماییم.

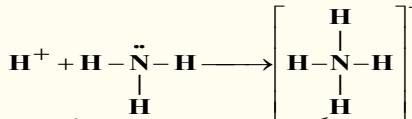
۳- تعریف تیزابها والقلیها به اساس نظریه گیلبرت نیوتون لیویس (G.N.Lewis)

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



به هر صورت اтомی که الکترون اخذ می‌نماید، دارای جوره الکترون آزاد می‌باشد. این مشخصات مربوط به خواص NH_3 ، OH^- و دیگر مواد، تعریفات برونشتید برای تیزابها والقلی‌ها است. کیمیادان امریکایی به نام لیویس (G.N.Lewis) در سال 1922 تعریف زیر را برای تیزابها والقلی‌ها فرمول بندی و طرح نمود:

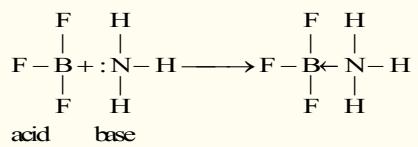
القلی‌ها موادی اند که می‌توانند جوره الکترون‌های آزاد خود را ازدست دهنند و تیزابها موادی اند که جوره الکترون‌های آزاد مواد را به خود بگیرند؛ به طور مثال: در تعامل پروتونیشن امونیا، مالیکول امونیا به حیث القلی عمل نموده که لیویس آنرا تعریف نموده و جوره الکترون‌های خود را به پروتون H^+ که از نظر لیویس به حیث تیزاب عمل می‌نماید، از دست می‌دهد:



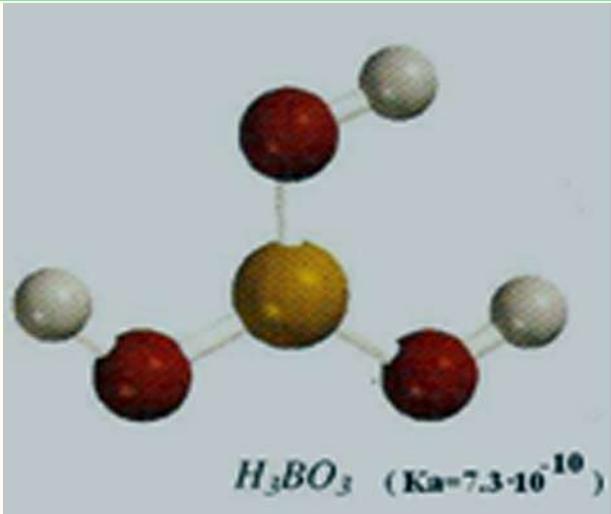
از نظر لیویس تعامل القلی و تیزاب با گرفتن و دادن جوره الکترون‌ها بایک دیگر منجر به تولید نمک و آب نمی‌گردد. تعریفات لیویس به القلی و تیزاب نسبت به تعریفات علمای دیگر بیشتر معمول بوده؛ زیرا تعامل القلی و تیزاب چندین تعامل دیگر را نیز در قبال داشته که این تعاملات در تعریفات تیزاب والقلی علمای دیگر شامل نمی‌باشد. تعامل امونیا و بورون فلوراید را به حیث مثال در زیر ملاحظه می‌نماییم:



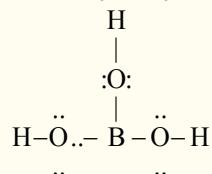
شکل (5 - 1) تعامل امونیا با بورون ترای فلوراید



در مبحث‌های دیگر ما دیدیم که اتم عنصر بورون (B) در BF_3 -hybride دارای sp²- اوربیتال خالی 2p آن جوره الکترونهای آزاد امونیا را اخذ می‌نماید؛ بنابراین به اساس تعریف لیویس فرمول BF_3 یک تیزاب بوده، با وجودیکه در ترکیب آن پروتون قابل آیونایزیشن هم موجود نیست. قابل یاد آوری است اینکه بین نایتروجن و بورون در مرکب H_3NBF_3 یک رابطه کواردینیشن موجود است.

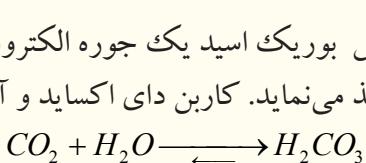


تیزاب دیگر لیویس عبارت از بوریک اسید (H_3BO_3) است، بوریک اسید (این تیزاب نوع تیزاب ضعیف بوده که در شستن چشم از آن استفاده می‌گردد). نوع اکسی اسید است که فورمول ساختمانی آن قرار زیر است:

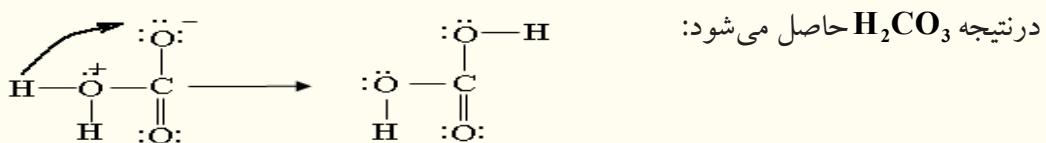


به خاطر بسپارید که بوریک اسید در

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



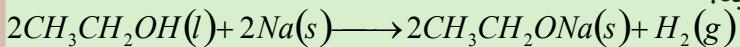
به این ترتیب H_2O القلی لیویس و CO_2 تیزاب لیویس است، در مرحله بعدی یک پروتون از اтом آکسیجن دارنده چارج مثبت جداشده و بالای آکسیجين دارنده چارج منفی مستقر می‌گردد که



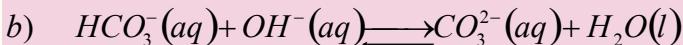
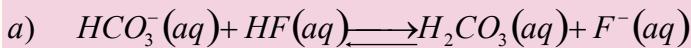
فعالیت



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



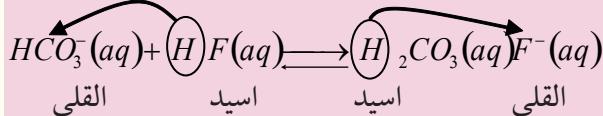
مثال اول: در تعاملات زیر نمونه‌های یک تیزاب و یک القلی را مشخص سازید:



حل: با توجه به تعریف برونسنستید-لوری که اسید عبارت از ماده پروتون دهنده و القلی عبارت از ماده 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.

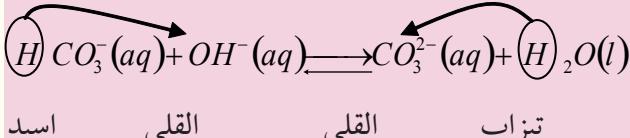
الف- در سمت چپ معادله HF و در سمت راست معادله H_2CO_3 پروتون دهنده‌اند، F^- و HCO_3^- از جمله پروتون گیرنده‌ها می‌باشند.

بنابراین، 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 F^- همچنان HF و OH^- جوره‌های مزدوج تیزاب و القلی با یکدیگر اند.

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



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

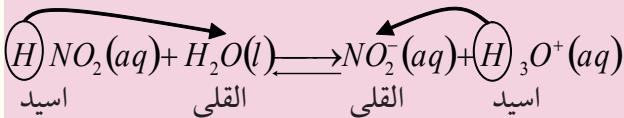


تیزاب‌ها و القلی‌ها را در هر دو طرف معادله نشانی گنید و به همین ترتیب بگویید که کدام تیزاب به حیث تیزاب مزدوج القلی واقع در سمت چپ معادله است؟

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

$$HNO_2(aq) + H_2O(l) \longrightarrow NO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

بر حسب تعریف برونسپید-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 ماده پروتون گیرنده است؛ صرف موجودیت OH^- یگانه مثال چنین القلی بوده نمی تواند.

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

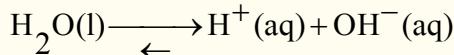
۳- تعاملات تیزاب‌ها و القلی‌ها صرف به محلول‌های آبی محدود و منحصر شده نمی‌توانند.

4- بعضی مواد در مقایسه با خصوصیات مواد تعامل کننده دیگر، هم به حیث تیزاب و هم به حیث القلی عمل می کنند.

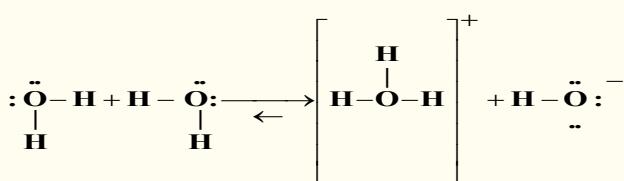
۵-۲: خواص تیزابی والقلی آب

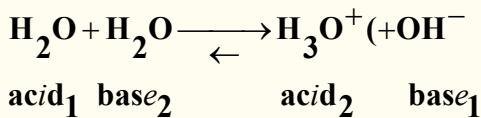
قراری که می‌دانیم آب محلل خوب مواد بوده و یکی از خواص خوب آب این است که هم به حیث تیزاب و هم به حیث القلی خود را تبارز می‌دهد. در تعامل آب با امونیا (NH_3) خاصیت تیزاب آب و در تعامل آب با HCl و CH_3COOH خاصیت القلی آب آشکار می‌گردد. آب الکتروولیت ضعیف بوده؛ از این سبب خواص هدایت برقی کمتر را دارد؛ لیکن آب یوناژیشن آب به صورت جزیی و کمتر می‌باشد:

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

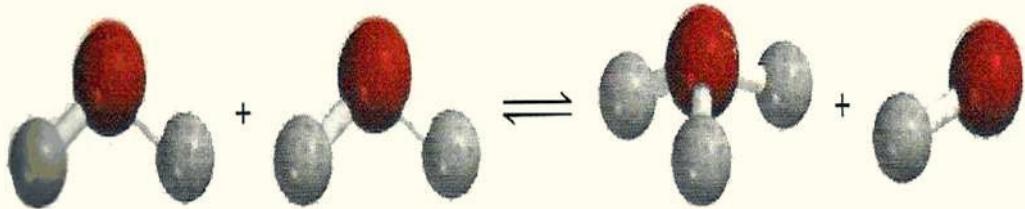


این تعامل را به نام آیونایزیشن خود به خودی (auto ionization) آب یاد می کنند. برای درک خاصیت تیزابی والقلی آب، این مرکب را در چارچوب تعریف لیویس مطالعه می نماییم و آیونایزیشن





جورهای مزدوج تیزاب والقلی آب عبارت است از:
 تیزاب H_2O^- والقلی و H_3O^+ والقلی



شکل (5 - 2) مدل مالیکولی آب در تعامل بین مالیکولی و تشکیل آیون‌هایدروژنیم و آیون OH^- در تعامل تیزاب - القلی در محلول‌های آبی مطالعه نمودیم که کمیت مهم عبارت از غلظت آیون‌هایدروژن است که به شکل H_3O^+ و یا H^+ ارائه می‌گردد. ثابت تعادل معادله آیون‌ایزیشن بین مالیکولی آن قرار زیر است:

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

چون آب به مقدار ناچیز آیون‌ایزیشن شده و غلظت آب $[\text{H}_2\text{O}]$ تاحدی ثابت باقی میماند؛ بنابرآن 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) آیون‌ایزیشن شده و درنتیجه 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^+ و یا OH^- را از یک لیتر آب در یک ثانیه در یافت نماید، ممکن دوسال 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 دریک 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 باتنقیص یکی آنها، دیگر آن زیاد شده؛ امبا آن هم حاصل ضرب شان مساوی به 10^{-14} است

مثال: اگر $[OH^-] = 10^{-6} M$ باشد، غلظت آیون $[OH^-]$ 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 آیون $[OH^-]$ در محلول خالص امونیاک خانگی 0.025 مولر است، غلظت $[H^+]$ را در محلول یادشہ 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 قلوی است، ما در مباحث گذشته در تعاملات امونیا با آب این مطلب را مطالعه نمودیم.

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

۳-۵ pH - معیار تیزابیت

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

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

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

ثبت 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 ساده ارایه غلظت آیون هایدروجن در محلولها به حرارت $25^\circ C$ است؛

بنابرآن توسط هر واحد مشخص شده می‌تواند:

در محلول تیزابی: $[H^+] > 10^{-7} M$, $pH < 7$

در محلول القلی: $[H^+] < 10^{-7} M$, $pH > 7$

در محلول خنثی: $[H^+] = 10^{-7} M$, $pH = 7$

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

pOH (توان غلظت آیون‌هایدروکساید) مشابه به pH بوده و عبارت از منفی لوگارتم غلظت آیون‌هایدروکساید $[OH^-]$ می‌باشد؛ بنابراین قرار تعريف 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 هردو طرف معادله بالا را به دست می‌آوریم:

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

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

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

قرار تعريف 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) - متر pH

جدول (5 - 1) بعضی محلول‌های معمولی pH

pH	نمونه	pH	نمونه
7.0	آب خالص	1.0 - 2.0	عصارة 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
H_2CO_3 آب درهوا با CO_2 تعامل نموده حاصل می‌شود.		4.8 - 7.5	ادرار
		5.5	آب بارانی
		6.4-6.9	لعاد دهن
		6.5	شیر

توضیح: افزایش در غلظت آیون‌هایدروجن (تنقیص pH) در نتیجه تبدیل قسمتی از ایتاپل الکول به اسیتیک اسید است و مالیکول آکسیجن با ایتاپل الکول تعامل را انجام می‌دهد.



تمرین عملی

نایتریک اسید در تولید و فلتر نمودن ادویه‌ها و مواد انفجاری به کار می‌رود؛ در صورتیکه غلظت آیون‌هایدروجن 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 آیون‌هایدروجن این آب را دریافت کنید.

حل و نتیجه گیری:

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

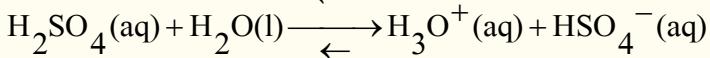
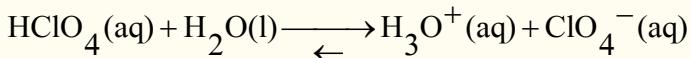
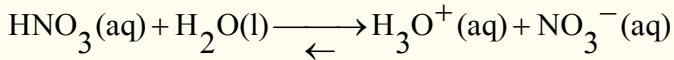
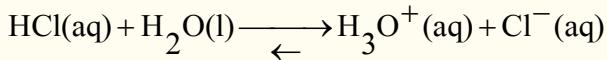
$$[\text{H}^+] = 10^{-4.82} \text{ M} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

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

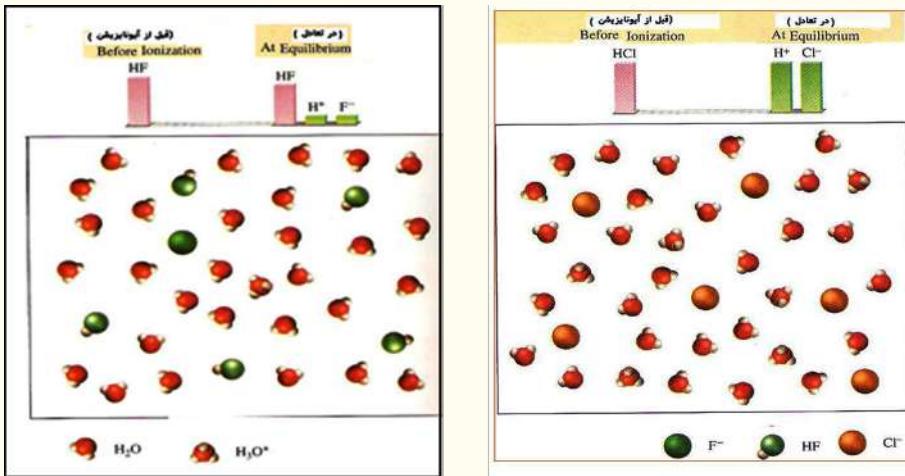
۵ - ۴: قوت تیزاب‌ها و لقلی‌ها

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

طوریکه در شکل (5 - 4) دیده می شود، به صورت مکمل در آب آیونایزیشن می گردد. 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 است، پروتون دومی آن به مشکل آیونایزیشن می گردد. مالیکول همچو تیزاب ها در مرحله دوم به مشکل آیونایزیشن می گردد.

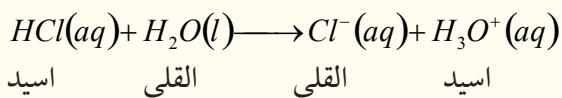


شکل (5 - 4) کمیت آیونایزیشن تیزاب های قوی؛ مانند: HCl (به طرف چپ) HF (به طرف راست) تیزاب ها به طور کل آیونایزیشن نمی گردد.

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

جدول (5 - 2): مقاسة نسبيّة قوت تباينها والقليلها

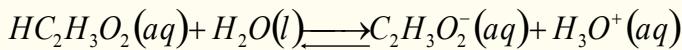
	تيزاب	القللي مزدوج
ازداد قوّة (↓)	$HClO_4^-$ (<i>perchloric acid</i>)	ClO_4^- (<i>perchlorate ion</i>)
	Hl (<i>hydroiodic acid</i>)	I^- (<i>iodid ion</i>)
	HBr (<i>hydrobromic acid</i>)	Br^- (<i>bromid ion</i>)
	HCl (<i>hydrochloric acid</i>)	Cl^- (<i>chlorid ion</i>)
	H_2SO_4 (<i>Sulphoric acid</i>)	HSO_4^- (<i>hydrogen Sulphate ion</i>)
	HNO_3 (<i>Nitric acid</i>)	NO_3^- (<i>Nitrateion</i>)
	H_3O^+ (<i>hydronium ion</i>)	H_2O (<i>water</i>)
	HSO_4^- (<i>hydrogen Sulphateion</i>)	SO_4^{2-} (<i>Sulphate ion</i>)
	HF (<i>hydrofluoric acid</i>)	F^- (<i>fluorid ion</i>)
	HNO_2 <i>Nitrous acid</i>	NO_2^- (<i>Nitrite ion</i>)
	HC – OOH (<i>farmic acid</i>)	$HC - OO^-$ (<i>farmateion</i>)
	$CH_3 - COOH$ (<i>acetice acid</i>)	$CH_3 - COO^-$ (<i>acetate ion</i>)
ازداد قوّة (↑)	NH_4^+ (<i>ammonium ion</i>)	NH_3 (<i>ammonia</i>)
	HCN (<i>syanic acid</i>)	CN^- (<i>cyanid ion</i>)



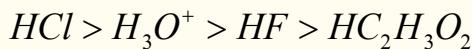
از آنجایی که رجعی بودن تعامل نهایت کم است، وکتور حالت رجعی آن در معادله نشان داده نشده است، به عبارت دیگر، تعامل تاحدی به صورت کامل به سمت راست صورت می‌گیرد و گفته می‌شود که HCl یک تیزاب قوی است؛ با آن که تعامل تاحدی به طور کامل انجام می‌شود، حالت رجعی بودن را نیز در نظر بگیرید. در حالت رجعی، آیون Cl^-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

۴-۵: تیزاب قوی و ضعیف

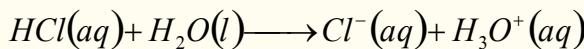
اصطلاحات قوی و ضعیف در مرور تیزاب‌ها و یا القلی‌ها صرف به صورت مقایسه‌یی به کار برده می‌شود. البته آیون H_3O^+ به صورت مقایسه‌یی یک اسید نسبتاً قوی است. آیون‌ایزیشن (Ionization) تیزاب سرکه $(HC_2H_3O_2)$ را در آب به حیث نمونه دیگری را در رابطه به این نوع موضوع مورد مطالعه قرار می‌دهیم:



تجربه و آزمایش لابراتواری نشان می‌دهد که در یک محلول $HC_2H_3O_2 0.1M$ در حدود ۱% مالیکول‌های آن آیون‌ایز می‌شوند، این نتیجه می‌رساند 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 ۳% مالیکول‌های آن در محلول آبی مربوطه اش تفکیک (dissociate) می‌شوند؛ پس در چنین صورتی گفته می‌شود 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 یادشده را بر اساس قوت شان طور زیر درجه بندی نموده می‌توانید:



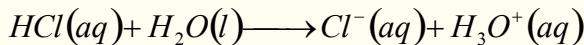
به همین ترتیب می‌توانید همان پروسه مقایسه القلی‌ها را نیز تطبیق کنید. در حقیقت القلی قوی نظره بالی ضعیف پروتون را به آسانی بالای خود نصب می‌کند. قوت قلویت آب نظر به آیون Cl^- بیشتر است؛ به این معنی که آب پروتون را به بسیار سهولت نظر به Cl^- به خود می‌گیرد. در حقیقت، خاصیت جذب کمتر پروتون را دارا می‌باشد (هرگاه میل جذب و گرفتن بیشتر پروتون را دارا می‌بود، HCl نمی‌توانست به ساده‌گی پروتون خود را از دست بدهد)؛ بنابر همین دلیل، تعامل به صورت کامل به سمت راست صورت می‌گیرد و غلظت محصولات (Cl^- و H_3O^+) نظر به غلظت مواد تعامل کننده به مراتب بیشتر است:



۵-۴-۲: القی قوی و ضعیف

تجارب نشان می‌دهد که تعامل به طرف تشکیل القی ضعیف به پیش می‌رود. در اثر مقایسه تعاملات جوره‌های مختلف القی 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 القی مزدوج آن نمی‌تواند پروتون را به خوبی اخذ نماید، به این اساس گفته می‌توانیم که تیزاب‌های قوی دارای القی‌های مزدوج ضعیف و القی‌های قوی دارای اسیدهای مزدوج ضعیف می‌باشند.

شما با استفاده از جدول (۵-۲) سمت تعامل یک اسید و القی را پیشگویی کرده می‌توانید. سمت تعامل بیشتر از طرف یک تیزاب قوی و القی قوی به طرف تیزاب ضعیف و القی ضعیف استقرار می‌یابد. با نوشته و توجه دوباره تعامل قبلی این بیان به اثبات می‌رسد:



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



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

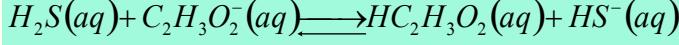
حل: هرگاه شما با توجه به جدول (۵-۲)، قوت دو تیزاب HCN و HSO_4^- را با هم مقایسه کنید، در ک خواهید کرد که HCN نظر به HSO_4^- تیزاب ضعیف‌تر و همچنان القی HSO_4^- نظر به Cl^- یک القی ضعیف‌تر است از این‌رو، تعامل به صورت نارمل از سمت راست به طرف چپ جریان می‌یابد.



القی قویتر اسید قویتر تیزاب ضعیفتر القی ضعیفتر

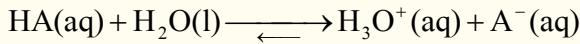
تمرین: سمت تعامل زیر را بر اساس مقایسه قوت نسبی تیزاب‌ها و القی‌های شامل در آن تعیین نمایید

(با استفاده از جدول (۵-۲)):

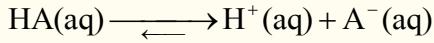


۵-۵: تفکیک تیزاب‌های ضعیف

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



به شکل ساده‌تر:



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

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

با زیاد شدن حرارت خاصیت تیزابی HA توسط کمیت مقداری بزرگ مشخص می‌گردد، در این صورت غلظت $[H^+]$ زیاد شده و عملیه آیونایزیشن آن به خوبی صورت می‌گیرد. تیزاب‌های ضعیف به صورت مکمل آیونایزیشن نمی‌گردند. جدول (5 - 3) ثابت آیونایزیشن (K_a) تیزاب‌ها را به شکل ترتیبی نشان می‌دهد. به خاطر داشته باشید که ثابت تعادل، فکتور اساسی محلول‌های آبی تیزاب‌ها می‌باشد.

جدول (5 - 3) ثابت آیونایزیشن بعضی اسید‌های ضعیف والقلی‌های مزدوج آن‌ها در $25^\circ C$

نام تیزاب	فورمول مالیکولی	ساختمان	K_a	القلی مزدوج	K_b
هایدروفلوریک اسید	HF	$H - F$	$7.1 \cdot 10^{-4}$	F^-	$1.4 \cdot 10^{-11}$
نایترس اسید	HNO_2	$H - O - N = O$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	NO_2^-	$2.2 \cdot 10^{-11}$
اسیتاکل سالیسلیک اسید (اسپرین)	$C_9H_8O_4$	$ \begin{array}{c} O \\ // \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array} $	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$C_8H_5O_5^-$	$3.3 \cdot 10^{-11}$
فارمیک اسید	$HCOOH$	$ \begin{array}{c} O \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{H} \end{array} $	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$HCOO^-$	$5.9 \cdot 10^{-11}$
اسکاربیک اسید	$C_6H_8O_6$	$ \begin{array}{c} \text{H} - \text{O} - \text{C} = \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} \quad \quad \quad \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$C_6H_7O_6^-$	$1.3 \cdot 10^{-10}$
بنزویک اسید	C_6H_5COOH	$ \begin{array}{c} O \\ // \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{O} - \text{H} \end{array} $	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$C_6H_5COO^-$	$C_6H_8O_6$
اسیتیک اسید	$CH_3 - COOH$	$ \begin{array}{c} O \\ // \\ CH_3 - \text{C} - \text{O} - H \end{array} $	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$CH_3 - COO^-$	$5.6 \cdot 10^{-10}$
هایدروسیانیک اسید	$H C N$	$H - C \equiv N$	$4.9 \cdot 10^{-10}$	CN^-	$2.0 \cdot 10^{-5}$
فیتول	C_6H_5OH	$ \begin{array}{c} O - H \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$C_6H_5O^-$	$7.7 \cdot 10^{-5}$

تیزاب‌های درج شده جدول (5 - 3) نوع تیزاب‌های ضعیف بوده؛ اما تغییرات زیاد خواص تیزابی بین گروپ‌های تیزابی دیده می‌شود؛ به طور مثال: HFK^- (۷.۱·۱۰^{-۴}) تقریباً یک و نیم میلیون مراتبه نسبت به K_a مرکب HCN (۴.۹·۱۰^{-۱۰}) زیاد است، K_a را می‌توانیم از غلظت و یا pH تیزاب محاسبه نمایم. K_a و غلظت اصلی تیزاب‌هارا می‌توانیم برای محاسبه غلظت تعادلی تمام اجزای محلول‌های تیزابی و pH محلول‌ها به کار ببریم.

در محاسبه غلظت می‌توان به نکته‌های زیر توجه کرد:

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

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

۳ - 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 آیونایز نه شده فارمیک اسید را در محلول ۰.۱ مولر آن محاسبه نماید.
حل:

مرحله اول: چون فارمیک اسید مونو پروتیک اسید است؛ یک مالیکول $HCOOH$ آیونایز شده، یک آیون H^+ و یک آیون 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 باشد؛ در این صورت تغییرات غلظت را می‌توانیم چنین خلاصه نمایم:

HCOOH(aq)	$\xrightleftharpoons{\hspace{1cm}}$	$\text{HCOO}^-(aq) + \text{H}^+(aq)$
$M\ 0.1$ <u>اولی</u>		$0.00\ 0.00$
$M\ - X$ <u>بعد از تغییر</u>		$+ X\ + X$
$M : \ 0.100 - X$ <u>تعادل</u>		$+ X\ + X$

مرحله دوم: قرار جدول (5 - 3) :

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

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

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

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

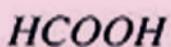
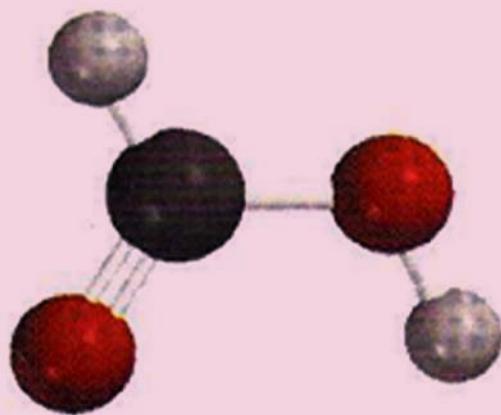
$$\frac{X^2}{0.100 - X} = 1.7 \cdot 10^{-4}$$

معادله گذشته را می‌توان 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 دارد:

$aX^2 + bX + c = 0$ معمولاً "برای حل همچو پرسش‌ها راه‌های ساده را جستجو می‌نمایم.



فارمیک اسید (HCOOH) تیزاب ضعیف بوده، اندازه آیونایزیشن آن کوچک است؛ بنابرآن قیمت X کوچک‌تر از 0.1 می‌باشد. به صورت عموم اگر مقدار ارائه شده X نسبت به غلظت حقیقی 5% تیزاب (0.1 مول) مساوی به 5% ویا کمتر از آن باشد، فیصدی غلظت حقیقی را $0.100 - X \approx 0.100$ قبول کرده می‌توانیم، 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

در یافت شده می‌تواند؛ اما اگر در حالت شک و تردید قرار داشته باشیم، ما قیمت X را به می‌توان احتمالات در یافت نموده و سپس می‌توانیم قیمت در یافت شده معادله ارائه شده را امتحان کنیم؛

طوری که:

$$\frac{X^2}{0.100 - X} 1.7 \cdot 10^{-4} \quad 0.100 - X \approx 0.100 \quad \text{بوده و سپس:}$$

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

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

بعد از گرفتن جذر مربع معادله بالا حاصل می‌شود که:

$$X = 4.1 \cdot 10^{-3} M$$

$$[H^+] = 4.1 \cdot 10^{-3} M$$

	$\text{HNO}_2(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq})$	
اولی (M)	0.052	0.00	0.00	
بعد از تغییر (M)	- X	- X	- X	
(M) تعادل	0.052 - X	X	X	

$$[\text{HCOO}^-] = 4.1 \cdot 10^{-3} M$$

$$[\text{HCOOH}] = (0.100 - 0.0041)M = 0.096M$$

برای امتحان معادله بالا قرار زیر عمل می‌نماییم:

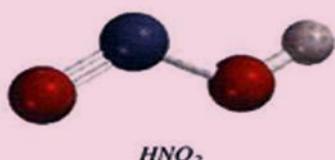
$$\frac{0.0041M}{0.100M} \cdot 100 = 4.1\%$$

قرار معادله یادشده بالا دریافت گردید که مقدار X کمتر از 5% است و نسبت به غلظت حقیقی کمتر می‌باشد؛ بنابرآن 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 آیون‌های $[\text{NO}_2^-]$ و $[\text{H}^+]$ به مول فی لیتر است. به صورت خلاصه نوشته کرده می‌توانیم که:



$$\text{مرحله دوم: از جدول (3 - 5)} \\ \text{Ka} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 4.5 \cdot 10^{-4} \\ \frac{X^2}{(0.052 - X)} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

بعد از نوشتن معادله $0.052 - X \approx 0.052$ داریم که:

$$\text{Ka} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{X^2}{(0.052 - X)} = \frac{X^2}{0.052} = 4.5 \cdot 10^{-4}$$

$$X^2 = 2.3 \cdot 10^{-5}$$

بعد از گرفتن جذر حاصل می‌شود که:

$$X = 4.8 \cdot 10^{-3} M$$

امتحان معادله قرار زیر است:

$$\frac{0.0048M}{0.052M} \cdot 100 = 9.2\%$$

معادله اخیر بالا نشان می‌دهد که قیمت X ، ۵% بوده و بیشتر از غلظت حقیقی است؛ بنابراین معادله ما درست نیست، دراین صورت برای به دست آوردن پاسخ درست، دو شیوه موجود است:

۱ - به اساس معادله درجه دوم یک مجهوله در یافت شده بالا، می‌توانیم معادله زیر را به دست آوریم:

$$X^2 + 4.5 \cdot 10^{-4}X - 2.3 \cdot 10^{-5} = 0$$

با استفاده از فرمول حل معادله 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 نتیجه آيون‌آبزیشن منفی بوده نمی‌تواند؛ بنابراین جذر به دست آمدہ قیمت مثبت داشته که عبارت است از:

$$X = 4.6 \cdot 10^{-3} M$$

۲- روش معادله متوالی: دراین روش اولاً "قیمت X را به اساس روش قبلی در یافت می‌داریم":
 $0.052 - X \approx 0.052$

دراین صورت می‌توان از معادله $(4.8 \cdot 10^{-3} M)X$ 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 معامله 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 معامله قیمت $M = 4.6 \cdot 10^{-3} M$ ما می‌توانیم دوباره قیمت $[HNO_2]$ را محاسبه نماییم و مقدار X را حاصل نماییم، دراین صورت باز هم پاسخ $M = 4.6 \cdot 10^{-3} M$ می‌باشد؛ بنابر آن از روش متوالی استفاده

باید گردد تا نتیجهٔ 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).

$$[\text{H}^+] = 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

مرحلهٔ سوم: حالت تعادل

$$\text{pH} = -\log 4.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2.34$$

توضیح: به یاد داشته باشید که $[\text{H}^+]$ در مالیکول آب ملحی 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 آیون $[\text{A}^-]$ ، $[\text{H}^+]$ و مالیکول‌های آیون ناشده $[\text{HA}]$ محلول 0.2 موله را محاسبه نمایید، در صورتیکه $\text{Ka} = 2.7 \cdot 10^{-4}$ باشد.

فیصدی آیونایزیشن

مادیدیم که بزرگی K_a خاصیت وقوت تیزاب‌ها را نشان می‌دهد. بزرگی دیگر نشان دهندهٔ قوت تیزاب‌ها عبارت از فیصدی آیونایزیشن و تفکیک می‌باشد:

$$\frac{\text{غلظت تیزاب آیونایزیشن شده در حال تعادل}}{\text{غلظت اولی تیزاب}} \cdot 100 = \text{فیصدی آیونایزیشن}$$

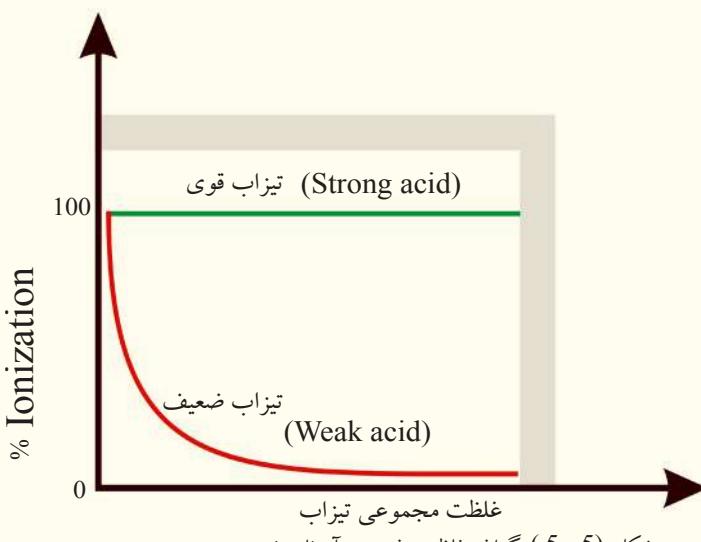
تیزاب‌های قوی دارای فیصدی آیونایزیشن بزرگ می‌باشند. برای تیزاب‌های مونوپروتیک (یک اساسه) مانند HA غلظت تیزاب قابل آیونایزیشن شده مساوی به غلظت آیون $[\text{H}^+]$ و یا $[\text{A}^-]$ در حال تعادل است؛ بنابر این می‌توانیم بنویسیم:

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} \cdot 100 = \text{فیصدی آیونایزیشن}$$

در این معادله $[\text{H}^+]$ غلظت آیون‌های درون ج در حال تعادل بوده و $[\text{HA}]_0$ غلظت عمومی تیزاب را افاده می‌کند. به خاطر داشته باشید که حل سؤال‌ها در اینجا مانند حل مثال‌های بالا است؛ بنابراین فیصدی آیونایزیشن محلول 0.1 مولر فارمیک اسید مساوی به 4.1% است.

اندازهٔ آیونایزیشن یک تیزاب ضعیف مربوط به غلظت اولی اسید است. رقیق ساختن زیاد محلول تیزابی، تنقیص فیصدی آیونایزیشن آن را نشان می‌دهد.

در صورتیکه تیزاب رقیق باشد، مقدار ذرات (مالیکول‌ها)، ذرات آیونایزیشن ناشده و مجموع آیون‌های (Le Chatelier's) در فی واحد حجم کم می‌شود. طبق معلومات قانون لی شتلی

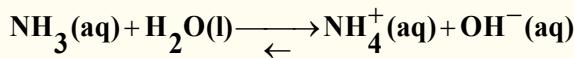


شکل (5 - 5) گراف غلظت و فیصدی آیونایزیشن

(شکل 5 - 5) برای خنثی نمودن این قوه (در محلول رقیق) برای تعادل بی ثبات از تیزاب آیونایز نشده تا تولید H^+ [والقلی مزدوج و تا تولید ذرات زیاد (آیونها) استفاده می گردد.

۵ - ۶: ثابت‌های تفکیک و آیونایزیشن القلی‌ها

عمل القلی‌های ضعیف؛ مانند: تیزاب‌های ضعیف است، زمانی که امونیا در آب حل می گردد، تعادل زیر را می‌پذیرد:



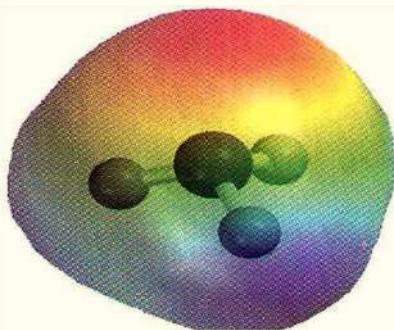
تشکیل آیون‌های $-OH^-$ در این تعامل آیونایزیشن القلی را نشان می‌دهد که به حرارت $25^\circ C$ غلظت $[H^+] > [OH^-]$ است. در مقایسه به تمامی غلظت آب، مقدار کم آن تفکیک شده؛ پس می‌توانیم غلظت آب را ثابت قبول نماییم؛ بنابراین معادله ثابت تعامل را می‌توانیم چنین بنویسیم:

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

در معادله بالا K_b ثابت آیونایزیشن القلی بوده و ثابت آیونایزیشن بعضی القلی‌های ضعیف در جدول زیر درج است. قابل یادآوری است که قلویت تمام این مرکبات مربوط به جوره الکترون‌های آزاد است که در اтом نایتروژن آنها موجود است. در حل مسایل القلی‌های ضعیف همان عملی انجام می گردد که در حل مسایل تیزاب‌های ضعیف انجام گردیده است، با این تفاوت که در تیزاب‌ها غلظت $[H^+]$ محاسبه شده؛ اما در القلی‌ها نخست غلظت $[OH^-]$ محاسبه می گردد.

جدول (5 - 4) ثابت آیونایزیشن بعضی القلی‌های ضعیف و

شکل (5 - 6) مدل مالیکول امونیا



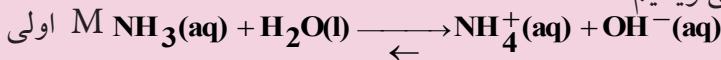
تیزاب‌های مزدوج آن‌ها در $25^{\circ}C$

نام القلی	فورمول	ساختمان	K_b	تیزاب مزدوج	K_a
ایتاپل امین	$C_2H_5NH_2$	$CH_3-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{N}-H$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$C_2H_5^+ NH_3$	$1.8 \cdot 10^{-11}$
میتاپل امین	CH_3NH_2	$CH_3-\overset{\cdot\cdot}{N}-H$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$CH_3^+ NH_3$	$2.3 \cdot 10^{-11}$
کافین	$C_8H_{10}N_4O_2$		$4.1 \cdot 10^{-4}$	$C_8H_{11}^+ N_4 O_2$	$2.4 \cdot 10^{-11}$
امونیا	NH_3	$H-\overset{\cdot\cdot}{N}-H$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	NH_4^+	$5.6 \cdot 10^{-10}$
پایریدین	C_5H_5N		$1.7 \cdot 10^{-9}$	$C_5H_5^+ NH$	$5.9 \cdot 10^{-6}$
انیلین	$C_6H_5NH_2$		$3.8 \cdot 10^{-10}$	$C_6H_5^+ NH_3$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
یوریا	N_2H_4CO	$H-\overset{\cdot\cdot}{N}-C(=O)-\overset{\cdot\cdot}{N}-H$	$1.5 \cdot 10^{-14}$	$NH_2CONH_3^+$	0.67

مثال: غلظت OH^- را در محلول امونیا 0.400M 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 $[OH^-]$ و $[NH_4^+]$ در حال

تعادل قبول نموده و می‌نویسیم که :



M بعد از تغییر	$\frac{0.400}{-X}$	0.000	0.000
M تعادل	$(0.400 - X)$	$+X$	$+X$

مرحله دوم: با استفاده از جدول (5 - 4) ثابت آيونایزیشن 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 $X \approx 0.400 - 0.400$ نوشته کرد همی توانیم 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 میتابیل امین را محاسبه نماید و از جدول (5 - 4) استفاده کنید.



خلاصه فصل پنجم

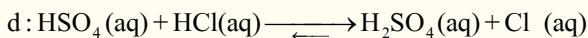
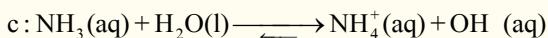
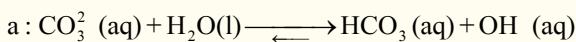
- به اساس نظریه ارهینیوس تیزاب‌ها مرکباتی اند که در محیط آبی آیون‌های درون و القلی‌ها مرکباتی اند که در محیط آبی آیون‌های درون و کساید را تولید نماید.
- به اساس نظریه برونستید تیزاب‌ها مرکبات پروتون دهنده (H^+) و القلی‌ها مرکبات گیرنده پروتون می‌باشند.
- به اساس نظریه لیویس تیزاب‌ها مرکباتی اند که جوره الکترون‌ها را اخذ می‌نمایند؛ یعنی الکترون اکسیپیتور باشند و القلی‌ها مرکباتی اند که یک جوره الکtron آزاد داشته و به ماده دیگر آن را داده بتوانند.
- باقی مانده تیزاب را القلی مزدوج همان تیزاب و باقی مانده 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.

- آیون‌هایدروژن (H^+) را در محیط آبی به شکل هایدرونیم آیون (H_3O^+) می‌نویسنند.
- ثابت حاصل ضرب غلظت آیونی آب مقطر یا آب خالص $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$ می‌باشد.
- عبارت از منفی لوگاریتم غلظت آیون‌های هایدروژن یا $pH = -\log[H^+]$ می‌باشد
یا این طور: $pH = -\log[H_3O^+]$
اگر $pH = 7$ باشد، محیط خنثی است و اگر $pH < 7$ باشد، محیط تیزابی و اگر $pH > 7$ باشد محیط القلی است.

- ثابت انفکاک تیزاب، K_a ثابت انفکاک القلی و K_b ثابت تعادل می‌باشد، یا $K_a \cdot K_b$ ثابت تعادل انفکاک القلی است.

سؤال‌های فصل پنجم

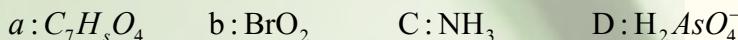
1 - جوهرهای مزدوج تیزاب-قللی را در تعاملات زیر دریابید:



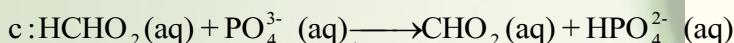
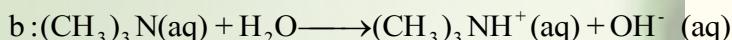
2 - القلی مزدوج تیزاب‌های زیر را بر اساس نظریه بورنستید-لوری مشخص سازید :



3 - مزدوج القلی‌های زیر بورنستید-لوری را نشانی کنید:



4 - تیزاب‌ها والقلی‌های بورنستید-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.

$$a : [\text{OH}^-] = 0.00005 \text{M} \quad b : [\text{OH}^-] = 3.2 \times 10^9 \text{M} \quad c : [\text{OH}^-] = 100$$

100 مرتبه نسبت به $[\text{H}^+]$ زیاد است.

8 - هرگاه $[\text{H}^+]$ 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 را نخست تکمیل نمایید و سپس بگویید که آیا محلول‌های مربوطه تیزابی اند و یا قلوی می‌باشند؟

تیزابی است یا قلوی؟	pOH	pH	$[\text{OH}^-]$	$[\text{H}^+]$
				7.5×10^{-10}
			$3.6 \times 10^{-10} \text{ M}$	
		8.25		
	5.70			

10 - غلظت مولار آیون OH^- را در محلول $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 0.075M محاسبه کنید. سپس H^+ محلول را نیز دریابید ($K_b = 6.4 \times 10^{-4}$).

11 - تعاملات کیمیاوی و همچنان معادلات تعامل القلی‌های زیر را با آب بنویسید:

(a) پروپایل امین؛ $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$

(b) آیون مونوهیدروجن فاسفیت (HPO_4^{2-}) ,

(c) آیون بنزویت، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$.

12 - تیزاب قوی چه نوع یک تیزاب است؟

(a) در محلول آبی مرکب HCl ، 0.500M، $[\text{H}^+]$ چند است؟

13 - pH محلولی را محاسبه کنید که از حل کردن 0.6L 2.00g LiOH محلول حاصل شده است.

14 - ثابت تفکیک بنزویک اسید $(\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2)$ مساویست به $6.3 \cdot 10^{-5}$ است هرگاه غلظت اولیه تیزاب متذکره 0.05M باشد، غلظت های H_3O^+ , $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$, $\text{H}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2^-$, $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ را در حالت تعادل محاسبه کنید.

15 - القلی‌های برونستید-لوری چه نوع ساختمان الکترونی را باید دارا باشند؟

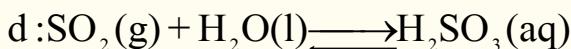
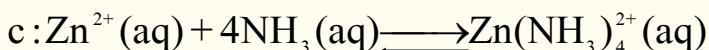
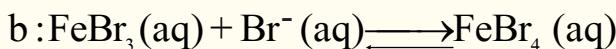
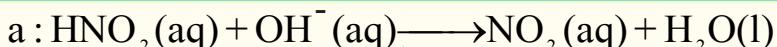
16 - معادله کیمیاوی و رابطه K_b آیونایزیش محلول آبی القلی‌های زیر را بنویسید:

(a) دای متایل امین $((\text{CH}_3)_2\text{NH})$ ؛

(b) آیون کاربونات (CO_3^{2-}) ؛

(c) آیون فارمیت (CHO_2^-) .

17 - تیزاب و القلی لیویس را در تعاملات زیر مشخص سازید:



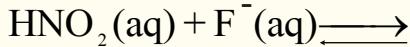
18 - پیشگویی نماید که کدام یکی از اجزای جوره‌های زیر محلول‌های آبی تیزابی را بیشتر تولید می‌کنند؟

Ca^{2+} یا K^+ یا Fe^{3+} یا Fe^{2+} یا Ga^{3+} یا Al^{3+} علت و سبب آن را تشریح کنید.

19 - تعداد آیون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ 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 بگوید 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 $12,12,5$ سنجش شده است. غلظت آیون‌های درون ج چه قدر خواهد بود؟

23 - pH محلول‌های را دریابید که غلظت آیون‌های در آن‌ها به صورت زیر باشد:

$$a: 5.25 \square 10^9 \text{M} \quad b: 8.3 \square 10^{-3} \text{M} \quad c: 3.6 \square 10^{-12} \text{M} \quad d: 2.1 \square 10^{-8} \text{M}$$

24 - pH و فیصدی تفکیک محلول $0,5\text{MHCN(aq)}$ را در 25°C دریابید. K_a تیزاب مذکور را از جدول (5 - 3) بگیرید.

25 - محلولی از اختلاط 200mL $0,2\text{MHC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{aq})$ محلول 100mL $0,1\text{MNaOH(aq)}$ تهیه شده است. pH محلول تهیه شده آخری را محاسبه کنید.

26 - ثابت تفکیک یک تیزاب ضعیف (K_a) که دارای غلظت $\text{pH} = 5 \square 0,1\text{M}$ است به کدام یکی از قیمت‌های داده شده زیر مطابقت می‌کند؟

$$a: 1 \square 10^{-10} \quad b: 1 \square 10^{-9} \quad c: 1 \square 10^{-8} \quad d: 1 \square 10^{-7} \quad e: 1 \square 10^{-5}$$

27 - کدام یکی از مرکبات زیر تیزاب قوی‌اند؟

$$a: \text{CH}_3\text{OH} \quad b: \text{NH}_3 \quad c: \text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \quad d: \text{HNO}_3 \quad e: \text{CH}_4$$

28 - کدام یکی از محلول‌های آبی مرکبات داده شده زیر کاغذ لتمس آبی را به رنگ سرخ تبدیل می‌کند؟

$$a: \text{NH}_3 \quad b: \text{NaOH} \quad c: \text{H}_2\text{S} \quad d: \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad e: \text{Al(OH)}_3$$

تعاملاط تیزاب‌ها و القلی‌ها

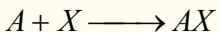


در فصل پنجم راجع به تیزاب‌ها والقلی‌ها معلومات حاصل نمودید و دانستید که تیزاب‌ها دارای کدام خواص اند و هم القلی‌ها کدام خواص اساسی را دارا می‌باشند؟ کدام مواد را می‌توان تیزاب و کدام مواد را می‌توان القلی نامید؟ در مورد تیزاب‌ها والقلی‌ها نظریات علماء را مطالعه نموده و به اساس آن تیزاب‌ها والقلی‌ها را شناختید. در این فصل باید بدانید که تعاملات چیست؟ آیا تیزاب‌ها بالقلی‌ها تعامل می‌نماید و یا خیر؟ چگونه نمک تشکیل می‌گردد؟ عملیه تیتریشن چیست؟ چطور می‌توان غلظت تیزاب و یا القلی را که نامعلوم باشد به واسطه عملیه تیتریشن توسط یک دیگر معلوم نمود؟ با مطالعه این فصل به این پرسش‌ها پاسخ لازم و درست ارائه خواهد نمود و راجع به فعل و انفعال تیزاب‌ها والقلی‌ها معلومات حاصل خواهد کرد.

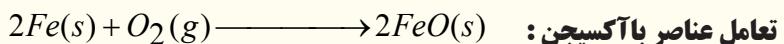
۶-۱: تعاملات تیزاب‌ها والقلی‌ها

تعاملات زیادی در ارگانیزم زنده، صنعت، ولابراتوارهای کیمیاوی صورت می‌گیرد که می‌توان آن‌ها را به اساس مشاهدات تحلیل و دسته بندی نمود، در اینجا خلاصه آن توضیح می‌گردد:

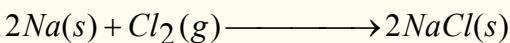
۶-۱-۱: تعاملات ترکیبی: در این نوع تعاملات دو و یا چندین مواد باهم ترکیب شده یک و یا چندین ماده را تشکیل می‌نماید، شکل عمومی معادله این تعامل قرار زیر است:



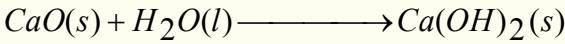
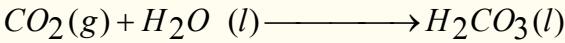
در معادله بالا X می‌توانند یک عنصر و یا مرکب باشند؛ به طور مثال:



تعامل فلزات با غیر فلزات: در این نوع تعاملات بیشتر مركبات ایونی تولید می‌گردد؛ به طور مثال: تعامل سودیم با کلورین:



تعامل ترکیبی اکساید ها: اکسایدهای غیر فلزات با آب تعامل نموده، تیزاب‌ها، و اکسایدهای 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 طور مثال:



۶-۱-۲: تعاملات تجزیه وی

تعاملات تجزیه وی معکوس تعاملات ترکیبی بوده، در این نوع تعاملات مركبات کیمیاوی تجزیه شده، از یک مرکب دو و یا چندین مرکب عنصر و عنصر، عنصر و مرکب حاصل می‌گردد:



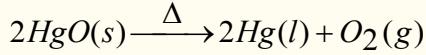
تعاملات تجزیه یی نوع تعاملات اندوترمیک بوده، به واسطه حرارت و یا برق انجام می‌پذیرد

مثال‌های تعاملات تجزیه وی قرار زیر است:

تجزیه یک مرکب به دو ماده

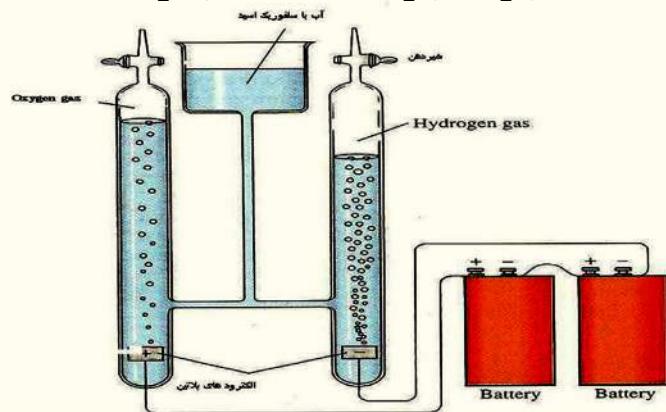
پرستلی در سال ۱۷۷۴ م مرکب HgO را حرارت داد، در نتیجه سیماپ و آکسیجن را به دست

آورد:



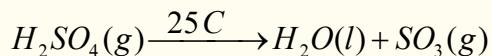
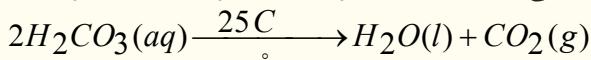
الکترولیز: تجزیه مركبات را توسط جریان برق به نام الکترولیز یاد می‌نمایند؛ به طور مثال: اگر

جريان برق را از آب عبور دهیم، آب طبق معادله زیر به هایدروجن و آکسیجن تجزیه می‌گردد:



شکل (6 - 1) : دستگاه تجزیه برقی آب

تجزیه تیزابها : بعضی از مرکبات تیزابی به اکساید غیرفلز و آب تجزیه می‌گردد که این نوع تعاملات را به نام دی‌هایدریشن (Dehydration) نیز یاد می‌کنند؛ به طور مثال: کاربونیک اسید و سلفوریک اسید مرکبات بی ثبات بوده و در حرارت اتاق قرار معادله زیر دی‌هایدریشن می‌گردد:



۱-۳: تعاملات تعویضی ساده (یگانه)

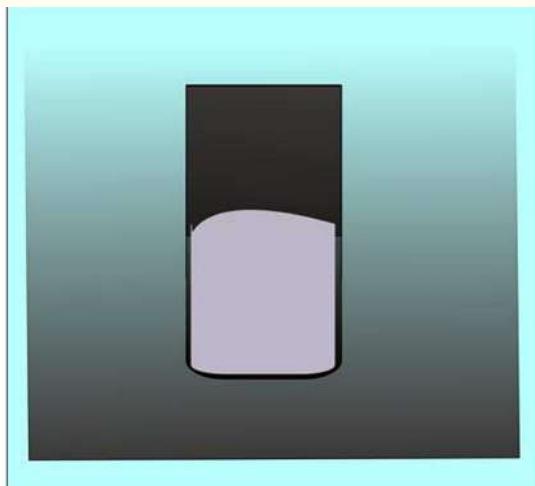
در این نوع تعاملات یک عنصر مالیکول مرکبات توسط عنصر مشابه تعویض می‌گردد. تعاملات تعویضی بیشتر در محیط‌های آب صورت می‌گیرد:



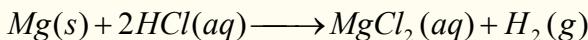
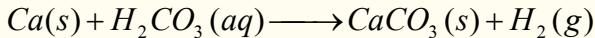
در این تعاملات عمومی بالا X, B, A و Y عناصر بوده و AX و BY مرکبات را افاده می‌کنند.

تعاملات تیزابها با فلزات

بیشتر فلزات فعال با محلول‌های تیزابی (به طور مثال: کلوریک اسید و یا سلفوریک اسید) تعامل نموده، گاز‌هایدروجن و نمک را تشکیل می‌کنند.

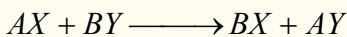


شکل (6 - 2) : دستگاه تعامل مگنیزیم با هایدروکلوریک اسید.



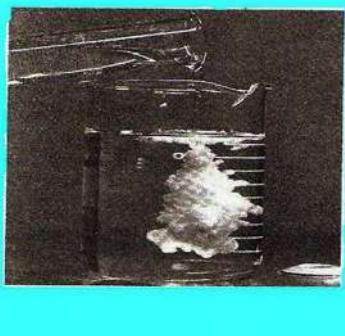
توجه: هایدروکلوریک اسید بالای فلزاتی که پوتنتیال مثبت (E^0) دارند تأثیر ندارد که مثال آن را می‌توان طلا، نقره، مس و سیماب ارائه کرد.

تعاملات تعویضی دوگانه: در این نوع تعاملات تعویضی آیون‌های دومرکب موقعیت یک دیگر را در مالیکول‌های شان تعویض نموده، مرکبات جدید را تشکیل می‌دهند. این نوع تعاملات بیشتر در محیط‌های آبی امکان پذیر است:

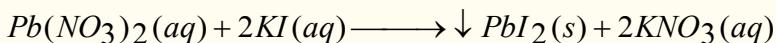


در این معادله X, A, Y و B آيونها بوده و BY و AX مرکبات آیونی یا مالیکولی اند. در زیر بعضی از مثال‌های این نوع تعاملات ارایه شده است.

تشکیل رسوبات: زمانی که یک آیون مثبت یکی از مواد تعامل کننده با آیون منفی مواد تعامل کننده دیگر یک جا شوند، مرکب جدید رسوب کننده تولید می‌گردد، مثال این نوع تعاملات را می‌توان تعامل مرکب نایتریت سرب با پوتاشیم آیداید ارائه کرد:

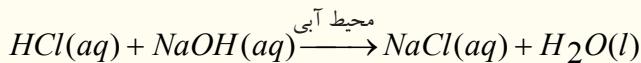


شکل (6 - 3): تشکیل رسوب زرد رنگ PbI_2 .

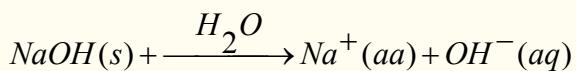
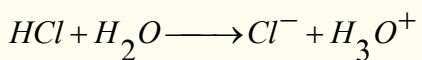


۶ - ۲ : تعامل خنثی سازی تیزاب‌ها و القلی‌ها و تشکیل نمک‌ها

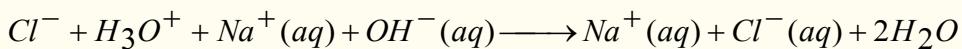
یکی از تعاملات تعویضی دوگانه بسیار مهم عبارت از تعاملات خنثی سازی تیزاب‌ها توسط القلی‌ها و بر عکس آن می‌باشد که منجر به تشکیل نمک و آب می‌گردد؛ به طور مثال:



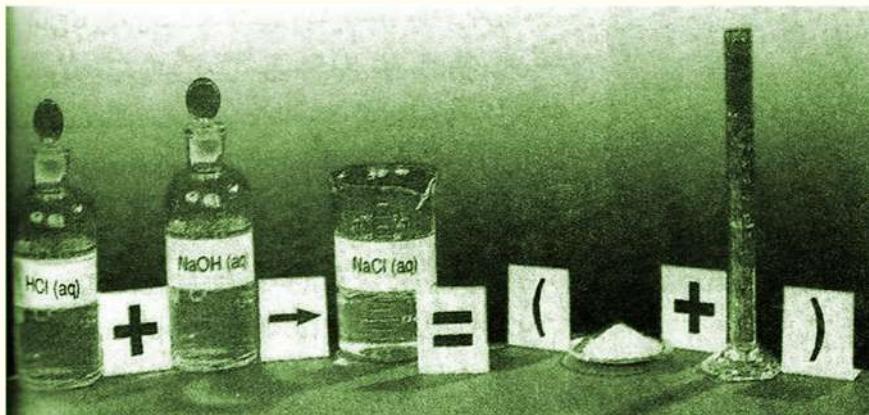
تعاملات خنثی سازی در محیط آبی صورت می‌گیرد، زمانی که تیزاب‌ها و القلی‌ها در محیط آبی قرار می‌گیرند، در آب حل گردیده و به آیون‌ها تبدیل می‌شود؛ به طور مثال:



زمانی که این دو محلول بالا باهم مخلوط شوند، تعامل زیر صورت می‌گیرد:



شکل زیر دستگاه تعامل بالا را نشان می‌دهد:



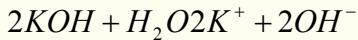
شکل (6 - 4) تعامل خنثی سازی تیزاب نمک

احیاط: 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 آیون‌هایدرونیم 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 کرستالی را تشکیل می‌دهند.

معلومات اضافی



پختن شرینی یک تعامل تیزاب والقلی است:

جوس شرین و بیکینگ پودر در نتیجه تعامل خنثی سازی تیزاب - القلی به وجود می‌آیند که از آن شرینی لطیف را به دست می‌آورند. این تغییرات چه طور به وقوع می‌پیوندد؟

جوس شرین، سودیم هایدرو کاربونیت ($NaHCO_3$) بوده که محلول آبی آن خاصیت قلوی را دارا است. زمانی که این ماده با خمیر مایه شرینی که ترکیب تیزابی دارد، مورد استفاده قرار گیرد، تعامل تیزاب - قلوی صورت گرفته و گاز کاربن دای اکساید آزاد می‌گردد. ترکیب اسیدی مایه شرینی 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 شرینی فاقد مرکبات اسیدی باشد و یا شرینی نرم تری ضرورت باشد، در این صورت از بیکینگ پودر استفاده به عمل می‌آورند. بیکینگ پودر مخلوطی از جوس شرین، یک تیزاب جامد و خشک مانند: کرومیم تارتاریک اسید و نشاپتیه 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:

- تعامل تارتاریک اسید با جوس شرین و تشکیل حباب‌های کاربن دای اکساید در خمیره
 - سودیم الومینیم سلفیت (در صورتیکه خمیره در اجاق باشد) با شربت شرین تعامل می‌نماید
- که این تعامل سبب تشکیل شرینی نرم و چاکلیت‌ها می‌گردد.

فعالیت



1- اگر در پخت شرینی مقدار شربت شرینی کم و یا اینکه زیاد باشد، چی اتفاق می‌افتد

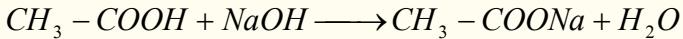
2- معادلات تعاملات بالا را تحریر دارید.

۶-۱-۲: تعاملات تیزاب‌های عضوی با القلی‌ها

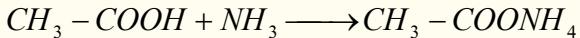
کاربوکسیلیک اسیدها مرکبات تیزابی عضوی بوده که القلی‌ها را خنثی مینمایند:



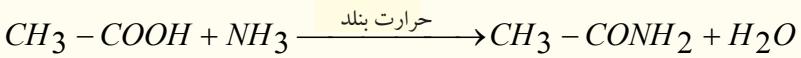
به طور مثال: استیک اسید با سودیم هایدروکساید تعامل نموده، سودیم اسیتات و آب را تشکیل می‌دهند:



استیک اسید با امونیا تعامل نموده امونیم اسیتات را تولید می‌نماید که محیط خنثی می‌گردد:



اگر تیزاب‌های عضوی با امونیا در حرارت‌های بلند تعامل داده شود، یک مالیکول آب حذف می‌گردد:

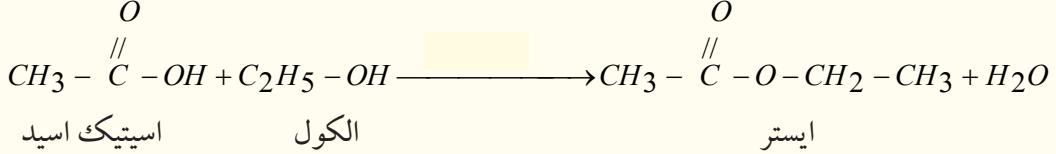


امین‌ها که القلی‌های عضوی اند، نیز با تیزاب‌های عضوی تعامل نموده، آب را تشکیل می‌دهند:



گروپ وظیفه یی - $\overset{\parallel}{C}-NH-$ را به نام گروپ پیپتایدی یاد می‌نمایند، بیشتر پولیمرهای مصنوعی، به طور مثال: نیلون و پولی میرهای طبیعی دارای همین گروپ وظیفوی اند

ایسترها نیز مرکباتی اند که از تعامل خنثی سازی تیزاب‌ها والکول‌های عضوی حاصل می‌شوند:

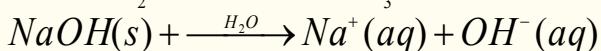


۶-۱-۳: خنثی سازی و حرارت تعامل

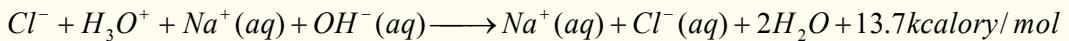
تیزاب‌ها والقلی‌ها با هم تعامل نموده، نمک و آب را تولید می‌نمایند افزون بر این مقدار حرارت و گرمای نیز آزاد می‌گردد که به نام گرمی خنثی سازی یاد می‌شود. گرمای خنثی سازی تیزاب‌های قوی والقلی‌های قوی معادل 13.7 kcalory/mol است؛ به طور مثال:



تعاملات خنثی سازی در محیط آبی صورت می‌گیرد. زمانی که تیزاب‌ها والقلی‌ها در محیط آبی فرار 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:



۳ - ۶ : عیار سازی (Titration)

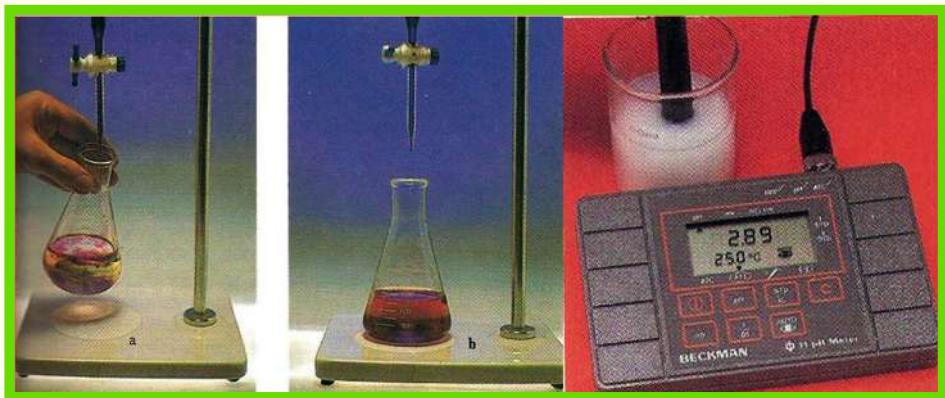
تیتریشن عبارت از علاوه نمودن تیزاب بالای القلی و بر عکس آن به شکل قطره، قطره غرض دریافت حجم و یا غلظت القلی‌ها و یا تیزاب‌ها می‌باشد.

تیتریشن یا عیار سازی عملیه‌یی 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 کیمیای تیزاب - القلی بیشتر برای دریافت حجم محلول‌ها غلظت و pH از عملیه تیتریشن استفاده به عمل می‌آورند. دو روش عمده در عملیه تیتریشن به کار می‌رود که روش اول آن استفاده از pH متر بوده، در این طریقه pH متر را در ایرلن مایر قرار می‌دهند و pH را اندازه گیری می‌نمایند، عملیه تیتریشن تازمانی ادامه پیدا می‌نماید که pH مساوی به 7 گردد.

روش دوم عبارت از استفاده از معرف‌های خاص (Indicators) در محلول‌های تیزابی و یا القلی بوده که این معرف‌ها در pH معین تغییر رنگ می‌نمایند. زمانی که معرف‌ها در نتیجه عملیه تیتریشن تغییر رنگ نماید، شیردهن بیوریت را بسته نموده که در این صورت تیترانت با حجم، غلظت و pH مشخص را خواهیم داشت. به اساس فورمول زیر می‌توان غلظت و یا حجم محلول تیزابی و یا القلی مطلوب را به دست آورد:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

در این فورمول C_1 غلظت تیزاب و V_1 حجم تیزاب، C_2 غلظت القلی و V_2 حجم القلی را افاده می‌نماید. شکل‌های زیر دستگاه عملیه تیتریشن و دو روش آن را نشان می‌دهند:



شکل (6 - 6) دستگاه pH متر شکل (6 - 7) دو دستگاه تیتریشن 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 تیتریشن

بعد از عملیه تیتریشن توسط فورمول زیر می‌توان غلظت و حجم تیزاب و یا القلی را محاسبه نمود:

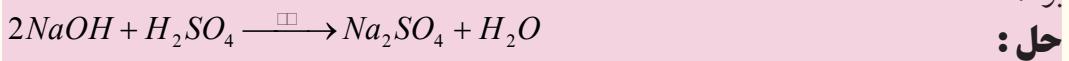
$$C_{N_1} \cdot V_1 = C_{N_2} \cdot V_2$$

دراین فورمول C_1 غلظت تیزاب و V_1 حجم تیزاب، C_2 غلظت القلی و V_2 حجم القلی را افاده می‌نماید.

مثال: اگر دریک عملیه تیتریشن برای ختنی نمودن $NaOH$ محلول $20mL$ با غلظت 0.3molar به مقدار $30mL$ محلول HCl به مصرف رسیده باشد، غلظت محلول HCl چقدر خواهد بود؟

$$\left. \begin{array}{l} CN_1 = 0.3\text{molar} \\ V_1 = 20mL \\ V_2 = 30mL \\ C_{N_2} = ? \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} C_{N_1} \cdot V_1 = C_{N_2} \cdot V_2 \\ C_{N_2} = \frac{C_{N_1} \cdot V_1}{V_2} \\ C_{N_2} = \frac{0.3\text{molar} \cdot 20mL}{30mL} \\ C_{N_2} = 0.2\text{molar} \end{array} \quad \text{حل:}$$

مثال: اگر دریک عملیه تیتریشن برای ختنی نمودن $NaOH$ با غلظت 0.3molar محلول $20mL$ به مقدار $30mL$ محلول H_2SO_4 به مصرف رسیده باشد، غلظت محلول H_2SO_4 چقدر خواهد بود؟



$$\left. \begin{array}{l} CN_1 = 0.3\text{molar} \\ V_1 = 20mL \\ V_2 = 30mL \\ C_{N_2} = ? \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} C_{N_1} \cdot V_1 = C_{N_2} \cdot V_2 \\ C_{N_2} = \frac{C_{N_1} \cdot V_1}{V_2} \\ C_{N_2} = \frac{0.3\text{molar} \cdot 20mL}{2 \cdot 30mL} \\ C_{N_2} = 0.1\text{molar} \end{array}$$

فعالیت

پوست تخم مرغ و تیتریشن



در سال‌های 1960 - 1970 در امریکا از حشره کش DDT استفاده زیاد می‌نمودند، متاسفانه این ماده داخل آب دریاهای 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 چوچه‌ها 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 تیتریشن صورت می‌گیرد.

مراحل انجام فعالیت

1 - یک فلاسک 150 ملی لیتره را خشک نموده و آن را لیبل نماید، وزن آن را پیماش 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 تیتریشن آماده ساخته به داخل آن $NaOH$ طوری جادهید که حبابات در آن ملاحظه نگردد و تا درجه صفر پر گردیده باشد.

4 - یک فلاسک 250 ملی لیتره را خشک و آماده ساخته و در آن به مقدار 25 ملی لیتر تیزاب نمک 0.1molar را علاوه نماید و بالای آن به اندازه 50 ملی لیتر آب مقتدر 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 نماید.

6 - مولاریتی $NaOH$ را محاسبه نمایید.

7 - پوست تخم مرغ خشک شده را دوباره وزن نموده و به پودر تبدیل نماید.

8 - 0.2 گرام پودر پوست تخم مرغ خشک شده را در یک فلاسک انداخته، بالای آن به اندازه 50 ملی لیتر HCl علاوه کنید و آن را برای چند دقیقه مخلوط نمایید.

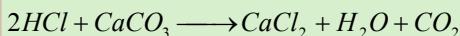
9 - محلول به دست آمده را توسط $NaOH$ تیتریشن کنید.

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:



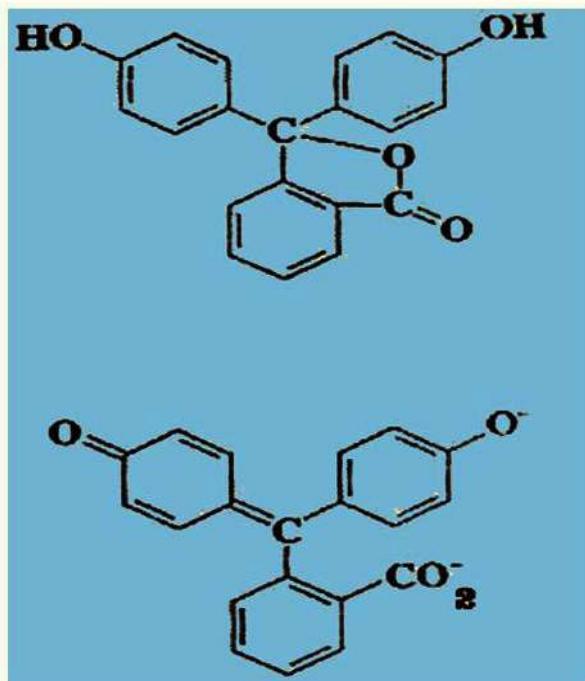
معرفهای تیتریشن

معرفهای تیزاب - القلی بیشتر مرکبات عضوی اند که به حیث اسید و یا القلی عمل می‌نمایند ورنگ این معرفهای در مقابل pH با غلظت H^+ محیط حساس می‌باشد، در محیط‌های اسیدی یا قلوی تغییر رنگ می‌نمایند، به صورت عموم معرفهای سه نوع اند که هریک را قرار زیر مطالعه می‌نمایم:

دسته اولی، معرفهای اند که در محدوده $pH = 7$ تغییر رنگ می‌نمایند که مثال آن را لتمس می‌توان ارائه کرد، این معرف در انتر وال $pH = 5.5$ تا $pH = 8$ تغییر رنگ می‌نماید. برومیم تیمول نیز از این نوع معرفهای 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 و در محیط خنثی رنگ سبز را دارا می‌باشد. از این معرف‌هادر 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 میتاپل اورنج را ارائه کرد. ازین معرفهای 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 معرفهای بوده که فورمول آن قرار زیر است:





خلاصه فصل

- * تعاملات ترکیبی: در این نوع تعاملات دو و یا چندین مواد باهم ترکیب شده یک ماده را تشکیل می‌نماید.
- * تعاملات تعزیزی معکوس تعاملات ترکیبی بوده، در این نوع تعاملات مركبات کیمیاوی تعزیزی شده از یک مركب دو و یا چندین مركب حاصل می‌گردد.
- * تعاملات تعویضی ساده: در این نوع تعاملات یک عنصر مالیکول مركبات توسط عنصر مشابه تعویض می‌گردد. تعاملات تعویضی بیشتر در محیط‌های آب صورت می‌گیرد:
- * تعاملات تعویضی دوگانه: در این نوع تعاملات تعویضی آيون‌های دومرکب موقف یک دیگر را در مالیکول‌های شان تعویض نموده، مركبات 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 بر عکس آن می‌باشد که منجر به تشکیل نمک و آب می‌گردد.
- * در تعاملات خنثی سازی آیون‌های درونیم و هایدروکساید با هم تعامل نموده، مالیکول آب را تشکیل می‌دهد.
- * تیزاب‌ها والقلی‌ها با هم تعامل نموده، نمک و آب را تولید می‌نمایند؛ افزون بر این مقدار حرارت و گرمای نیز آزاد می‌گردد که به نام گرمای خنثی سازی یاد می‌شود. گرمای خنثی سازی تیزاب‌ها قوی والقلی‌های قوی معادل 13.7 kcalory/mol است.
- * علاوه نمودن تیزاب بالای القلی و بر عکس آن به شکل قطره، قطره غرض دریافت حجم و یا غلظت القلی‌ها و یا تیزاب‌ها به نام تیتریشن یاد می‌شود.
- * تیتریشن 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 تیتریشن 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 مركبات عضوی اند که به حیث اسید و یا القلی عمل می‌نمایند ورنگ این معرف‌ها در مقابل pH^+ محیط حساس بوده، در محیط‌های اسیدی یا قلوی تغییر رنگ می‌نمایند.

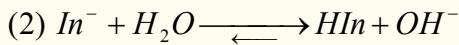
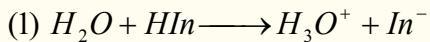
تمرین فصل ششم

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 بر عکس آن به شکل قطره، قطره غرض دریافت ---تیزاب
 ویا القلی است.
 الف - حجم ب - غلظت ج - الف و ب هردو د - هیچ کدام
- 5 - به واسطه کدام یکی از فورمولهای زیر می‌توان غلظت ویا حجم القلی یا تیزابها را در اثر عملیه تیتریشن محاسبه نمود؟
 الف - $C_2V_2 = \frac{C_1V_1}{V}$ ب - $C_1g_1 = C_2V_2$ ج - $C_1V_1 = C_2V_2$ د - ب و ج هردو
 6 - معرفها بیشترًا ---- اند .
- الف - اسیدهای ضعیف ب - تیزاب قوی ج - القلی ضعیف د - القلی قوی
- 7 - pH - 7 محلول را دریافت نماید 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 والقلیهای قوی عبارت از ---- است
- الف - $13.7kcalory/mol$ ب - $13.7kjoul/mol$ ج - $13.7kcalory/mol$ د - $13.7calory/mol$
- 9 - معرفها ای 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 بر عکس آن ----- تشکیل می‌گردد.
 الف - نمک ب - آب ج - نمک و آب د - القلی تیزابی

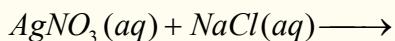
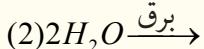
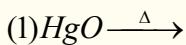
سوالات تشریحی

- 1 - تعاملات الکترولیز چی نوع تعامل است؟ در مورد معلومات ارائه کنید.
- 2 - عملیه خشی سازی چی نوع تعامل است؟ آن را با یک مثال واضح سازید.
- 3 - 200 ملی لیتر محلول 2 مولر KOH توسط 100 ملی لیتر محلول H_2SO_4 خشی می‌گردد، غلظت H_2SO_4 را دریافت نمایید.
- 4 - معادلات تفکیک معرف‌های تیزاب - القلی قرار زیر است:



ثابت تفکیک آن را دریافت نمایید.

- 5 - معادلات تعامل زیر را تکمیل و نوع تعامل آن‌ها را بنویسید:



- 6 - در یک تعامل کیمیاوی خشی سازی توسط 10 ملی لیتر محلول بنزوئیلیک اسید(C_6H_5COOH)، 25 ملی لیتر محلول KOH به غلظت 0.4 مولره خشی می‌گردد، غلظت محلول C_6H_5COOH را دریافت نمایید.

7 - تعامل تعویضی ساده را با یک مثال توضیح نماید.

- 8 - از تعامل تیزاب‌های عضوی و امین‌های عضوی کدام مواد تشکیل می‌گردند؟ معادله عمومی آن را بنویسید.

- 9 - در یک تعامل تیتریشن برای خشی نمودن 10 ملی لیتر محلول هایدروکلوریک اسید 5 ملی لیتر محلول کلسیم هایدروکساید 0.2 مولره مصرف می‌گردد. 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 اтом‌ها تشکیل گردیده و هر اтом دارای الکترون‌ها است. چون انرژی الکتریکی از جریان الکترون‌ها حاصل می‌گردد؛ پس امکان آن موجود است که انرژی کیمیاوی به انرژی برقی و بر عکس آن مبدل گردد.

در این فصل مطالعه می‌نماییم که مواد از لحاظ هدایت برقی به چندسته تقسیم شده‌اند؟ کدام مواد هادی برق و کدام مواد عایق اند؟ هادی‌ها به چندسته تقسیم شده‌اند؟ کدام محلول‌ها هادی برق اند؟ پیل‌ها چیست و از کدام نوع مواد ساخته شده‌اند؟ کدام تعاملات در پیل‌ها صورت می‌گیرد؟ پیل گلوانیک چی نوع پیل است؟

۷-۱: هادی‌ها و غیر هادی‌ها

مواد از لحاظ جریان عبور برق به دو دسته تقسیم شده اند که هادی برق و عایق برق اند:

الف- عایق برق

عبارةت از موادی اند که جریان برق از آن‌ها عبور کرده نمی‌تواند، مثال آن‌ها را می‌توان رابر، چوب خشک، تیل وغیره نام برد.

ب- اجسام هادی

اجسامی که جریان برق از آن‌ها عبور می‌نماید، به نام اجسام هادی یاد می‌شوند که به دونوع اند.

۱. هادی نوع اول: نوع هادی‌های اند که دارای الکترون‌های آزاد بوده و جریان برق از آن‌ها ملایم و یک سان عبور می‌نماید، مثال آن‌ها را می‌توان سیم‌های فلزات ارائه کرد.

۲. هادی نوع دوم: نوعی از هادی‌ها اند 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 الکتروولیت 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 سودیم به کتود و آیون‌های منفی کلوراید به انود رفته و در آن جامع می‌گردد، چنین نوع محلول‌ها را الکتروولیت و عملیه آن را الکتروولیز می‌نامند.

بیشتر بدانید

هدایت برقی به عوامل زیر ارتباط دارد:

۱. جنسیت فلزات

۲. به غلظت محلول‌ها، هرقدر که محلول رقیق باشد، به همان اندازه هدایت برقی آن زیاد است.

۳. حرارت نیز سبب زیادشدن هدایت برقی اجسام می‌گردد.

۴. زیادشدن چارچ مثبت هسته در هدایت برقی هادی‌ها نقش منفی را دارد، هر قدر که چارچ مثبت هسته زیاد باشد، الکترون‌هارا به طرف خود کش نموده و مانع جریان آن‌ها در سرکیت برقی می‌گردد. به همین ترتیب هدایت برقی الکتروولیت هانیز مربوط به سرعت حرکت آیون‌های الکتروولیت به طرف انود و کتود است.

فعالیت

توضیح نماید که:



۱- حرکت آیون‌ها به الکتروودها مربوط به کدام عامل است؟

۲- اجسام هادی نوع اول چی نوع مواد اند؟

۳- هادی‌های نوع دوم کدام خصوصیات را دارا اند؟

۴- اجسام عایق، هادی نوع اول و دوم را که در محیط ماحول خود ملاحظه می‌نماید، لست کنید.

قسمت وسیعی از مبحث الکتروشیمی مربوط به تعاملات و پروسه‌های اکسید یشن و رید کشن و مطالعه این نوع تعاملات است که رابطه انرژی برقی و تغییرات کیمیاوی را مشخص می‌سازد.

ماده ارجاع شده $\leftrightarrow ne^- +$ ماده اکسید کننده

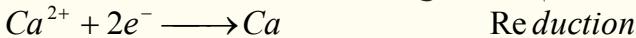
این تعاملات را تحت مطالعه قرار می‌دهیم:

۷-۲: تعاملات کیمیاوی که باعث تولید برق می‌شوند تعاملات اکسید یشن - رید کشن

یکی از تعاملات مهم کیمیاوی عبارت است از تعاملات اکسید یشن - رید کشن است، به صورت عموم تعاملات اکسید یشن 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 رید کشن یا ارجاع عبارت از نصب هایدروجن در یک تعامل کیمیاوی بوده؛ اما به صورت عموم پائین آمدن چارج مثبت و بالا رفتن چارج منفی رابه 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 اکسید یشن گردیده است؟
 $2Ca + O_2 \longrightarrow 2CaO$

حل: زمانی که کلسیم با اکسیجن تعامل می‌نماید، آیون Ca^{2+} تشکیل گردیده، در این صورت کلسیم الکترون از دست می‌دهد:
 $Ca \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$

بنابرین کلسیم اکسیدی شده و عامل ارجاع می‌باشد.

اکسیجن در این تعامل الکترون اخذ نموده و ارجاع می‌شود که عامل اکسید یشن است.

فعالیت



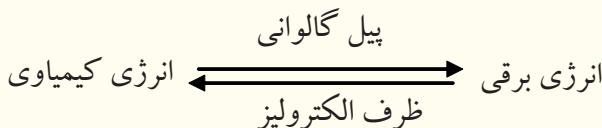
کلسیم با کلورین تعامل نموده کلسیم کلوراید را تشکیل می‌دهد، معادله تعامل را نوشتہ واکسیدی کننده و ارجاع کننده را مشخص سازید.

۷- پیل برقی کیمیاوی

پیل برقی کیمیاوی وسیله‌یی 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 والکترولیز می‌باشند.

پیل گالوانی

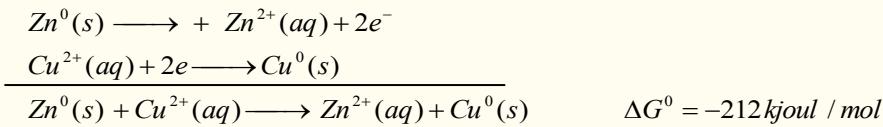
پیل گالوانی نوع پیلی است که انرژی کیمیاوی را به انرژی برقی مبدل می‌سازد و پیلی که انرژی برقی را به انرژی کیمیاوی مبدل می‌سازد، به نام پیل ظرف الکترولیز یاد می‌گردد:



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 ازین می‌رود. (آیون Zn^{2+} بی رنگ 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 یادشده بالا این مبحث 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 یک دیگر مجزا گردیده اند، میله‌های مسی و جستی به حیث الکترود در آن موجود است. در صورتیکه میله‌های فلزی مسی و جستی را با یک مدار خارجی با هم وصل نماییم، اтом‌های Zn با از دست دادن دو الکترون به آیون Zn^{2+} مبدل شده و وارد محلول می‌شود. الکترون‌های حاصل شده از دوره خارجی به الکترود مسی هدایت شده و در سطح الکترود به آیون Cu^{2+} محلول ترکیب شده

و آن را به مس عنصری تبدیل می‌نماید که بالای الکترود مسی ترسب می‌نماید. در الکترود مسی عملیه ارجاع صورت گرفته که این میله به نام کتوود یاد می‌گردد؛ زیرا میله مذکور حاوی الکترون‌ها بوده و از میله جست به آن انتقال گردیده است؛ اما در میله جستی عملیه اکسید یشن صورت گرفته؛

زیرا میله مذکور دارای خلا الکترونی بوده و الکترون‌ها را از آنیون‌های محلول اخذ می‌نماید:

$$Zn^0(s) \longrightarrow + Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

نیمه تعامل اکسید یشن در انود:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

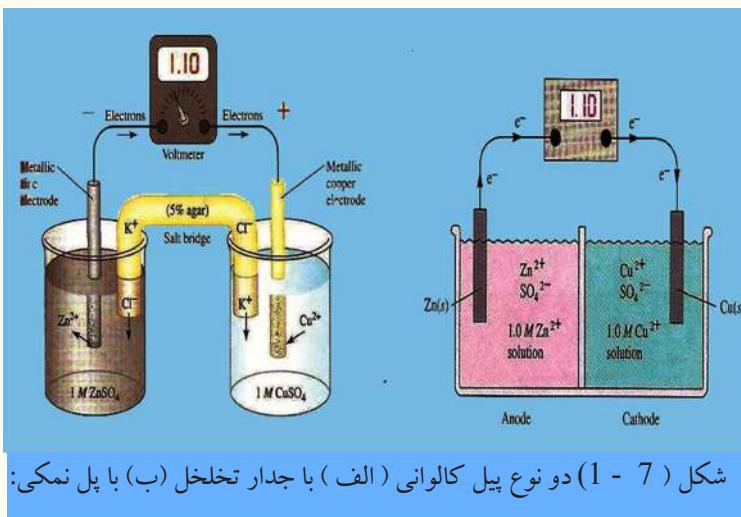
نیمه تعامل ارجاعی در کتوود:

اگر یک ولت متر (V) در درجه خارجی قرارداده شود، تفاوت پتانشیل یا ولتاژ را بر حسب ولت می‌توان اندازه گیری کرد. تفاوت پتانشیل تعامل جریان الکترون‌ها را از انود به کتوود نشان می‌دهد. اگر بخواهیم یک پیل گالوانی را به صورت مختصر نشان دهیم، از فکتورهای اساسی آن قرار زیر استفاده به عمل می‌آوریم:



پیل دارنده پل نمکی

در پارامترهای ارائه شده بالا پیل گالوانی، انود به طرف چپ و کتوود به طرف راست نشان داده شده



شکل (7 - 1) دو نوع پیل گالوانی (الف) با جدار تخلخل (ب) با پل نمکی:

است و هر نیمه پیل مربوط به یک نیمه تعامل است. هر نیمه پیل شامل یک الکترود و محلول الکترولیت 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. الکترودها می‌تواند فلزات؛ به طور مثال: Zn و Cu یا گازی باشند. الکترود هایdroوجن که به حیث الکترود ستاندارد به کار برده می‌شود، در شکل (7 - 2) ارائه شده است. توسط آلهی به نام ولت متر می‌توان تفاوت پتانشیل بین دو الکترود را اندازه گیری کرد. بیشتر جهت بررسی مسائل الکتروشیمی لازم است تا پتانشیل هر الکترود به طور جداگانه اندازه گیری گردد؛ اما طوری که تا حال دیده شده است، به خاطر این که

تغییرات و تحولات ماده را بررسی نماییم، لازم نیست تا پتانشیل هر الکترود را طور مطلق اندازه کنیم، در این صورت می‌توان الکترود استاندارد را مشخص و پتانشیل سایر الکترودها را نسبت به آن تعیین نمود، طبق قراردادهای بین المللی الکترود استاندارد هایdroجن به این منظور به کار برده می‌شود که در مورد آن در مبحث (7 - 5) معلومات کافی ارائه می‌گردد.

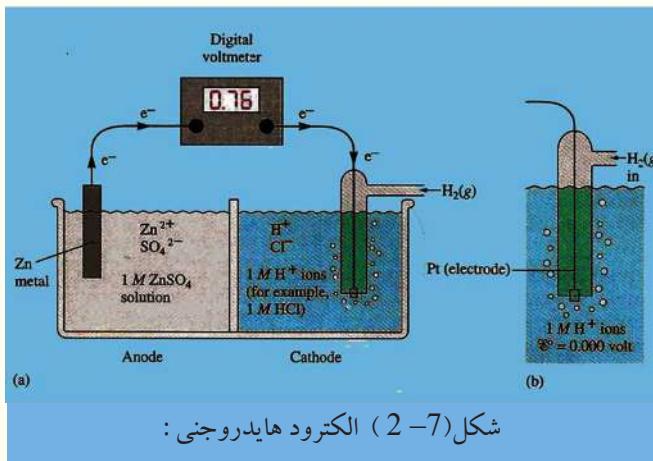
۷-۴: قوه محركه پيل (Electro motive Force)

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 الکترود) به نقطه دیگر (الکترود دیگر) مستقیماً متناسب به تفاوت پتانشیل بین آن دو نقطه است. تفاوت پتانشیل به V و مقدار کار به W نشان داده می‌شود:

$$W = q \cdot V$$

در چارچ = کار برقی
واحد سیستم بین المللی آن عبارت از:

$$\text{Joul} = \text{ Volt} \cdot \text{ Coulomb}$$


شکل(7-2) الکترود هایdroجنی :

بیشتر به حیث واحد مقدار برق فارادی (Faraday) را به کار می‌برد. عدد فارادی مقدار برقی است که معادل به چارچ یک مول الکترون و مساوی به 96500C است. چون یک مول الکترون به تعداد $F = NA \cdot e$ الکترون دارد؛ پس:

$$F = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Cb} = 96500\text{C}$$

در معادله بالا واحد چارچ 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 می‌کند، از این جا $\frac{q}{t} = I$ است. شدت جریان برق آمپیر بوده که به A افاده شده و عبارت از کولمب بر ثانیه می‌باشد. 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 الکترود ترسیب می‌دهد.

چون چارچ یک مول الکترون ($6.02 \cdot 10^{23}$ الکترون) مساوی به 96485 کولمب است و آن را یک فارادی قبول نموده اند؛ پس می‌توان از رابطه، $It = \frac{q}{96485\text{C}}$ عدد مول الکترون را با در نظرداشت معادلات نیمه تعامل (Reduction $\xleftarrow{\text{کسیدی}} ne^- \xrightarrow{\text{کننده}}$) و رابطه بین تعداد مول الکترون nF و کتله ماده تعامل کننده به دست آورد.

کار اجرا شده برای انتقال یک فارادی چارج از یک الکترود به الکترود دیگر مساوی به حاصل ضرب عدد فارادی و تفاوت پتانشیل بین آن دو الکترود است:

$$W = F \cdot \Delta V$$

تفاوت پتانشیل مگزیم (اعظمی) بین دو الکترود را در یک پیل به نام قوه محرکه پیل (emF) یاد می‌نمایند که به علامه E° پیل افاده می‌شود و مقدار آن توسط پوتنتسیومتر (ولت متر) اندازه گیری می‌گردد، قوه محرکه یک پیل عبارت از مجموعه الجبری پتانشیل کتد و انود است. (چون کمیت پوتنتسیل داده شده در جدول برای معادله ارجاع منفی است، بنابر آن به کاربردن ارجاع در انود علامه برعکس یعنی منفی را در نظر می‌گیریم)

$$\text{انود}^\circ - \text{کتد}^\circ = \text{پیل}^\circ$$

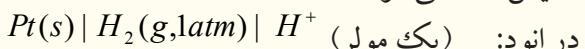
۷-۵: پتانشیل الکترود ستاندارد

چون پتانشیل یک نیمه پیل را نمی‌توان مستقیماً اندازه گیری کرد؛ بنابراین یک الکترود را به طور اختیاری به حیث مرجع انتخاب کرده و ولتاژ اختیاری صفر را برای آن در نظر می‌گیریم و سپس پتانشیل دیگر الکترودها را نسبت به آن اندازه گیری می‌نماییم.

آن الکترود را ستاندرد می‌نامند که تمامی اجزای نیمه پیل آن ستاندارد و معیاری باشد. حالت ستاندرد برای الکترودی که آیون‌های محلول و فلز آن عین نوع باشد، غلطت مولی آیون آن برای محلول آید یال در C^{25} مساوی به یک است (یا به عبارت دیگر فعالیت‌های آیون‌های محلول مساوی به یک است).

الکترود ستاندرد هایدروجن عبارت است از محلول یک مولر از آیون‌هایدروجن همراه با گازهایدروجن در فشار یک اتموسfer و به حرارت C^{25} در اطراف فلز پلاتین است که قرار زیر

نمایش داده می‌شود:



صرف به اساس یک قرارداد بین المللی پتانشیل یا ولتاژ اختیاری صفر را برای این الکترود در نظر گرفته اند. (در انود و کتد هر دو در نظر گرفته شده است) ولتاژ ستاندرد پیل را به E° نشان می‌دهند.

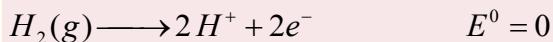
بر اساس قرارداد بین المللی $E^\circ H_2 = 0$ است و ولتاژ ستاندرد پیل عبارت است از مجموعه الجبری ولتاژ ستاندرد کتد و انود است:

$$\text{انود}^\circ + E^\circ - \text{کتد}^\circ = \text{پیل}^\circ$$

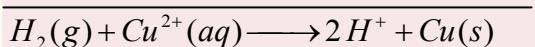
مثال: با الکترود ستاندرد مس - ایون مس و یا الکترود ستاندرد هایدروجن یک پیل را به دست می‌آوریم، ولتاژ پیل به حرارت C^{25} مساوی به ۰.۳۴ ولت است و الکترون‌ها از دوره خارجی

الکترود هایدروجن خارج می‌گردد. پتانشیل ستاندرد مس - ایون مس را مشخص سازید.

حل:



انود:



کتود:

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 می‌گیرد، پتانشیل ایجاد شده را در انود به نام پتانشیل اکسید یش یاد می‌کنند، به این ترتیب پتانشیل ایجاد شده را در کتود به نام پتانشیل ریدکشن یاد می‌کند. زمانی که پتانشیل یک الکترود تعیین گردید، به این اساس آن را به حیث پتانشیل استندرد استفاده نمود و به اساس آن پتانشیل استندرد الکترودهای دیگر را به دست می‌آورند، مجموعه‌یی این پتانشیل‌های استندرد جمع آوری شده و در جدول زیر درج گردیده است:

جدول (۷ - ۱) پوتنسیال استندرد ارجاعی تعداد از نیمه تعاملات در $25^\circ C$

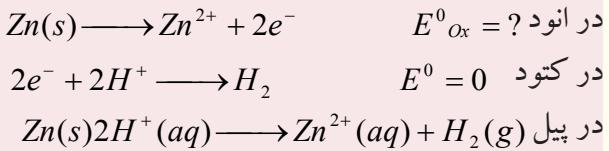
کتود	تعامل کتود	V/E° ولت
$Li^+ \mid Li$	$Li^+ + 1e^- \xrightleftharpoons[]{} Li$	- 3.04
$K^+ \mid K$	$K^+ + 1e^- \xrightleftharpoons[]{} K$	- 2.92
$Ca^{2+} \mid Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- \xrightleftharpoons[]{} Ca$	- 2. 76
$Na^+ \mid Na$	$Na^+ + 1e^- \xrightleftharpoons[]{} Na$	- 2. 71
$Mg^{2+} \mid Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- \xrightleftharpoons[]{} Mg$	- 2. 38
$Al^{3+} \mid Al$	$Al^{3+} + 3e^- \xrightleftharpoons[]{} Al$	- 1.66
$Zn^{2+} \mid Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- \xrightleftharpoons[]{} Zn$	- 0.76
$Cr^{3+} \mid Cr$	$Cr^{3+} + 3e^- \xrightleftharpoons[]{} Cr$	- 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
$2H^+ H_2Pt$	$2H^+ + 1e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Sn^{4+} Sn$	$Sn^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Sn$	0.15
$Cu^{2+} Cu^+$	$Cu^{2+} + 1e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0.16
ClO^- , ClO_3^- , OH^- Pt	$ClO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO^- + 4OH^-$	0.17
$Cl^- AgCl Ag$	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	0.22
$Cu^{2+} Cu$	$Cu^{2+} + 2\bar{e}^- \rightleftharpoons Cu$	0.34
ClO_3^- , ClO_2^- , OH^- Pt	$ClO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO_2^- + 2OH^-$	0.35
IO^- , I^- , OH^- Pt	$IO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons I^- + 2OH^-$	0.49
Hg^{2+} / Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0.52
$I^- I_2 Pt$	$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.54
ClO_2^- , ClO^- , OH^- Pt	$ClO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons ClO^- + 2OH^-$	0.59
Fe^{3+} , Fe^{2+} Pt	$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	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
$2Hg^+, Hg_2^{2+} Pt$	$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2$	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
$Co^{3+}, Co^{2+} Pt$	$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	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 الکترود ستاندارد جست، آیون جست و الکترود ستاندارد هایدروجن ساخته شده است، دارای ولتاژ $0.76V$ در $C^{25^{\circ}}$ است. اگر الکترود ستاندارد هایدروجن کتود باشد، پوتانشیل ستاندارد $Zn - Zn^{2-}$ را محاسبه نمایید.

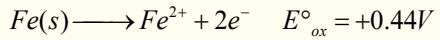
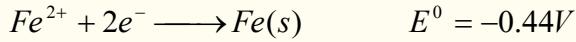
حل :



$$E^0_{Ox(Zn)} = E^0 - E^0(H_2) = 0.76V - 0 = 0.76V$$

کمیت $0.76V$ مربوط به پوتانشیل ستاندارد اکسیدی شدن Zn است که می‌باشد.

مطابق به قراردادهای بین المللی پوتانشیل ستاندارد ارجاع شونده‌های مربوط به نیمه تعاملات مختلف در جدول درج می‌گردد که در جدول (1-7) نشان داده شده است. در صورتی که نیمه تعامل به شکل اکسیدی شونده به کار برده شود، علامه قیمت آن بر عکس علامه ارجاع شونده به کار می‌برند؛ مثال:



از کمیت‌های درج شده جدول (7 - 1) می‌توان در مورد زیر استفاده نمود.

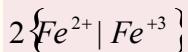
الف - برای محاسبه پوتانشیل ستاندارد پیل.

ب - در مورد پیش‌بینی خود به خودی بودن تعامل در پیل.

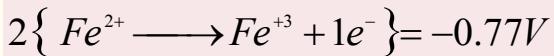
ج - مقایسه قدرت نسبی اکسیدیشن (Oxidation) فلزات و مرکباتی که نیمه تعاملات اکسید پیش آن در جدول (7 - 2) درج است.

د - مقایسه قدرت نسبی ارجاعی (Reduction) فلزات و مرکباتی که نیمه تعاملات ارجاعی آن در جدول (7-1) درج است.

مثال : با استفاده از جدول (7 - 1) ولتاژ ستاندارد پیل دارای ساختمان زیر را محاسبه کنید:

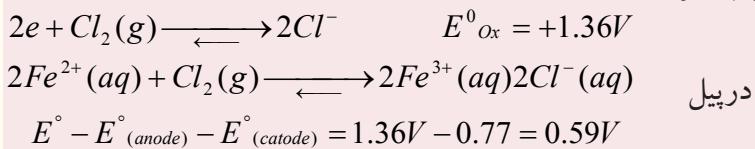


حل: از جدول (7 - 1) حاصل می‌شود که:



در جدول (7 - 1) نیمه تعاملات ارجاعی و پوتانشیل ستاندارد ارجاعی (Reduction) مشخص

گردیده است، در صورتی که نیمه تعاملات اکسیدشن مطلوب باشد، علامه مربوطه کمیت ولتاژ معکوس در نظر گرفته می‌شود به طور مثال:



قبل یاد آوری است این که نیمه تعامل اکسید یشن در اندود با 2 ضرب شده؛ لاکن پوتانشیل آن با 2 ضرب نمی‌شود؛ زیرا ولتاژ لازم برای Oxidation Reduction یا یک ماده مستقل از مقدار آن ماده بوده که در فصل هشتم توضیح می‌گردد.

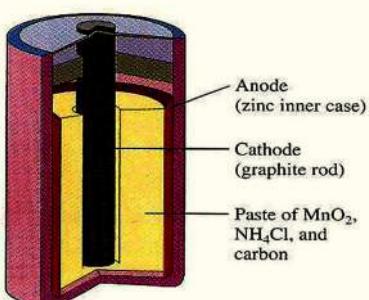
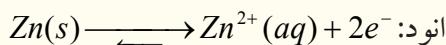
یاد آوری: ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (ستخیو متری) مواد اولیه و محصول تعامل در پیل است؛ زیرا ولتاژ پیل فقط به ماهیت و حالت مواد اولیه و محصول تعامل وابسته است.

۷-۶: پیلهای تر و خشک (بتری‌های تجاری)

تعداد از پیلهای گالوانیک را روزمره به حیث مولد برق، منبع و انرژی برقی مورد استفاده قرار می‌دهند که بعضی از آن‌ها در زیر یاد آور می‌شویم:

بتری خشک

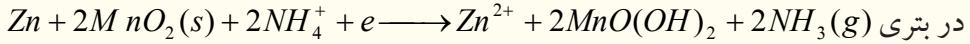
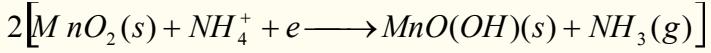
بتری‌های خشک (بتری‌های معمولی $1.57V$ به اندازه‌های بزرگ، کوچک، متوسط) مثال خوبی از پیلهای گالوانیک است. بدنه و ساختمان استوانه یی شکل بتری خشک از جست ساخته شده است که اندود پیل را تشکیل می‌دهد. در موقع جریان مستقیم برق از بتری، فلز جست اکسیدی شده و الکترون‌ها را آزاد می‌نماید:



شکل (7) - بتری خشک:

میله کاربن (گرافیت) به حیث کتود، در داخل بتری قرار دارد. و 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 می‌گیرد. (تعاملات داخل این بتری به طور کل شناخته نشده است)

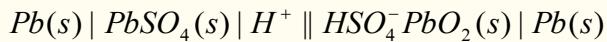
در کتود:



کتیون‌های جست از غشای نیمه قابل نفوذ عبور کرده با آمونیاک حاصله در کتود تعامل می‌نماید.

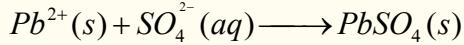
بتری سربی

یکی از مهم‌ترین وسایل غرض ذخیره سازی انرژی عبارت از بتری سربی است که تصویر آن در شکل (7 - 4) نشان داده شده است و طور زیر ارائه می‌دارند:

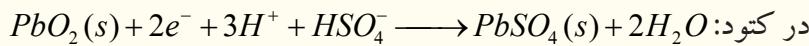


انود بتری سربی به طور کل چارچ شده و از یک لوحه سربی با سطح اسفنجی ساخته شده است.

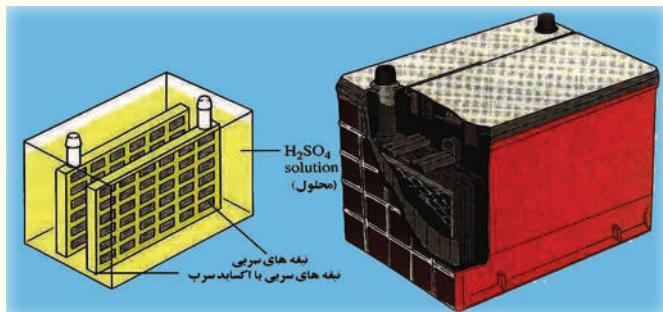
زمانیکه Pb اکسیدی می‌گردد به Pb^{2+} تبدیل شده و با آئون SO_4^{2-} تعامل نموده، مرکب $PbSO_4$ را تشکیل و این مرکب در سطح اسفنجی شکل انود رسوبر می‌نماید:



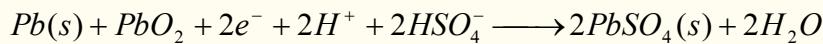
کتد این پیل نیز از یک لوحه سربی ساخته شده که سطح آن توسط اکساید سرب PbO_2 پوشانیده است. تعاملات در کتد قرار زیر است:



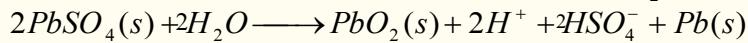
بدین اساس زمانی که از بتری چارج شده جریان برق استحصال می‌گردد، تعامل زیر در آن صورت می‌گردد:



شکل (7 - 4) بتری سربی



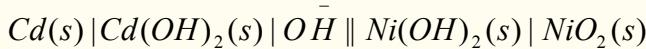
$PbSO_4$ جامد در هر دو الکترود تشکیل شده و بالای لوحه‌های سربی رسوبر نموده، H^+ و HSO_4^- محلول به مصرف می‌رسد؛ پس زمانی که بتری چارج می‌گردد، تعامل معکوس در انود و کتد صورت گرفته و در نتیجه $PbSO_4$ به PbO_2 و Pb فلزی مبدل می‌گردد:



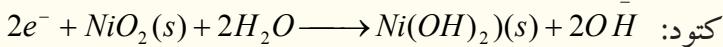
H_2SO_4 در بتری نقش اساسی را دارا بوده و باید غلظت آن مرتباً اندازه گیری شود، ولتاژ حاصل از این نوع بتری 2V است. در صورتی که شش عدد آن به طور مسلسل با هم پیوست گردد، بتری 12V برای موتورها حاصل می‌گردد:

بتری نکل - کدمیم

از بتری‌های نکل - کدمیم در ساعت و ماشین‌های حساب استفاده به عمل می‌آورند که بعضی از آن‌ها قابل چارج شدن نیز می‌باشند. این بتری‌ها نسبت به بتری‌های سربی سبک بوده و به صورت زیر ارائه می‌گردند:



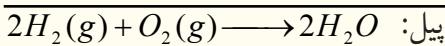
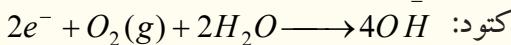
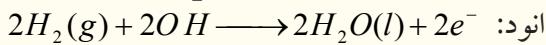
در بتری‌های مذکور در موقع استفاده تعاملات زیر صورت می‌گیرد:



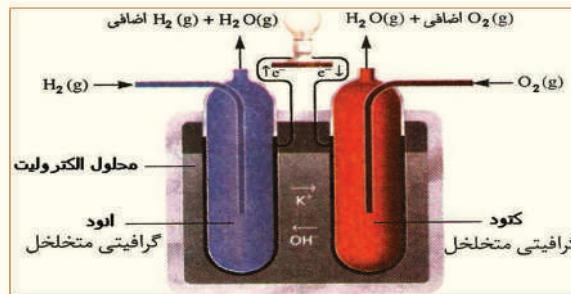
یکی از خصوصیات مهم این نوع بتری‌ها طوری است که ولتاژ آن در تمام مدت کار ثابت را نجام می‌دهد تا تقریباً به طور کامل خالی گردد؛ زیرا غلظت آیون‌ها در داخل پیل در موقع استفاده تغییر نمی‌نماید.

پیل سوختی (Fuel cell)

پیل که در آن مواد اولیه به طور مداوم داخل پیل شده و باعث تولید انرژی برقی می‌گردد، به نام پیل سوختی یاد می‌شود که نمونه آن در شکل (7-5) دیده می‌شود. در این نوع پیل‌ها گازهای درون و آکسیجن به مصرف رسیده، آب تولید می‌گردد. الکترودهای آن‌ها از کاربن متخلخل همراه به کتیزیاتور 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 عرصه‌های مختلف است.



شکل (7-5) پیل سوختی

۷-۷: تأثیرات غلظت بالای ولتاژ پیل

ولتاژ حاصل در یک پیل ولتا به غلظت مواد اولیه و محصول رابطه مستقیم دارد، رابطه این دو کمیت را می‌توان توسط یک معادله ارائه کرد، پیل استاندارد Zn-Cu دانیل $Zn(s) | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu(s)$ را در نظرمی‌گیریم: در $25^{\circ}C$ 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 محرک پیل به غلظت آیون‌های Cu^{2+} و Zn^{2+} افقط مربوط به حالتی است که غلظت هر یک از آیون‌ها مساوی به یک واحد باشد.



خلاصه فصل هفتم

- * الکتروشیمی مطالعه تبدیل انرژی کیمیاوی به انرژی برقی (پیل گلوانیک) و برعکس آن تبدیل انرژی برقی به انرژی کیمیاوی (الکتروولیز) است.
- * عایق برق: عبارت از موادی اند که جریان برق از آنها عبور کرده نمی‌تواند، مثال آنها را می‌توان رابر، چوب خشک، تیل وغیره 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 والقلی‌ها ارائه کرد.
- * تعامل اکسیدیشن عبارت از نصب اکسیجن بوده که به صورت عموم تعاملات اکسیدیشن عبارت از تعاملات کیمیاوی است که یکی از اجزا ویا مالیکول‌های مواد تعامل کننده الکترون‌ها را از دست داده و چارج مثبت آن بالا می‌رود.
- * کلمه رید کشن یا ارجاع عبارت از نصب هایdroجن در یک تعامل کیمیاوی 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 کیمیاوی یا (Electro Chemistrycell) وسیله‌یی است که در آن انرژی کیمیاوی به انرژی برقی و انرژی برقی به انرژی کیمیاوی مبدل می‌گردد.
- * مقدار کار برای انتقال چارج برقی (q) از یک نقطه (از یک الکترود) به نقطه دیگر (الکترود 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 الکترود را ستاندرد می‌نامند که تمامی اجزای نیمه پیل آن ستاندارد و معیاری باشد.
- * ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (استخیو متری) 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 کنود و انود است.
- * الکترود ستاندرد هایdroجن عبارت است از محلول یک مولر از آیون‌هایdroجن همراه با گازهایdroجن در فشار یک اتموسفر در اطراف فلز پلاتین به حرارت 25°C درجه سانتی گراد است.
- * ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (استخیو متری) مواد اولیه و محصول تعاملی در پیل است؛ زیرا ولتاژ پیل فقط به ماهیت و حالت مواد اولیه و محصول تعامل وابسته است.

سوال‌های فصل هفتم

سوالات 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 اند که:

الف) دارای الکترون‌ها آزاد اند، ب) جریان برق را یکسان و ملایم عبور می‌دهند ج) الف و ب) هیچکدام

3- هرقدر 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 وسیله‌ای است که در آن ----- مبدل می‌گردد.

الف) انرژی کیمیاوی به برقی ب) انرژی برقی به کیمیاوی ج) الف و ب هردو، د) هیچکدام

5- مقدار کار برای انتقال چارچ برقی (q) از یک نقطه (از یک الکترود) به نقطه دیگر (الکترود دیگر) توسط کدام فرمول محاسبه می‌شود؟

الف) $V \cdot q = W$ ب) تفاوت پتانشیل X در چارچ = کار برقی ج) الف و ب د) هیچکدام

6- در انود کدام یکی از تعامل زیر صورت می‌گیرد؟

الف) اکسید یشن ب) ارجاع 4 ج) ریدوکشن د) ب وج هردو

7- یکی از مهمترین وسایل غرض ذخیره سازی انرژی عبارت --- است.

الف) بتری کدمیم - نکل ب) بتری سربی ج) نکلی د) هیچکدام

8- ولتاژ الکترود 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.

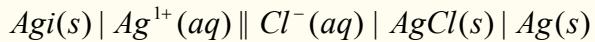
الف) انود ب) کتود ج) قوه محرکه د) الف و ب هردو درست است.

11- ولتاژ را که یک پیل به میان می‌آورد، مستقل از مقدار (استخیو متری) --- در پیل است:

الف) مواد اولیه تعامل ب) حصول تعاملی ج) الف و ب هردو د) هیچکدام

سؤالات تشریحی

1 - در پیل های زیر انود و کتوود و معادلات نیمه تعاملات اکسیدیشن و ریدکشن را تحریر دارید:



2 - تبدیل $PdCl_4^{2-}$ به pd می تواند I_2^- 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- آیون D^{n+} را ارجاع ساخته و فلز B و D^{n+} را تولید می نماید. با در نظرداشت آگاهی های بالا چهار فلز را به ترتیب افزایش قدرت ارجاعی ترتیب نمایید.

4 - مواد اکسیدی کننده زیر موجود است $\cdot H_2O_2, F_2(g), Cl_2, O_2(g), MnO_4^{1-}(aq)$

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 درنظرداشت جدول پوتانشیل ستاندارد مواد ارجاعی برای نیمه تعاملات، توضیح نمایید که:

الف- موادی که Fe^{3+} را به Fe ارجاع می نمایند؛ 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) می تواند Al^{3+} را تعویض نماید.

د- آیا ($O_2(g)$ می تواند $MnO_2^{2+}(aq)$ را به MnO_2 در محلول اسیدی مبدل سازد؟

6 - ولتاژ پیل های زیر را محاسبه نمایید.

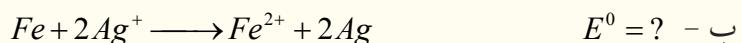
الف- $Zn | Zn^{2+}(1molar) \parallel Fe^{2+}(1 \cdot 10^{-3} molar) | Fe$

ب - $Cu(s) | CuCl_2(1,2molar) \parallel Cl^{1-}(2,4molar) | Cl_2(1atm) | Pt(s)$

7 - به کمک پوتانشیل ستاندارد جدول 7 - 1 کتاب درسی ولتاژ پیل ذیل را محاسبه کنید :



8 - E^0 پیلی 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)

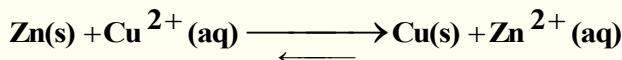


عملیه تجزیه یک مرکب را توسط جریان برق به نام الکترولیز می‌نمایند، در این عملیه انرژی کیمیاوی به انرژی برقی تبدیل می‌گردد. در اینجا پرسش پیدا می‌شود که کدام وسایط می‌توانند عملیه بالا را انجام دهد؟ پیلهای الکترولیتیکی چیست؟ تعاملات الکترولیز کدام نوع تعاملات است؟ در کدام عرصه‌ها می‌توان از تعاملات الکترولیز استفاده کرد؟ قانون مقداری الکترولیز کدام مطالب را می‌آموزاند؟ با مطالعه این فصل می‌توان به پرسش‌های بالا و امثال آن‌ها پاسخ ارائه کرد.

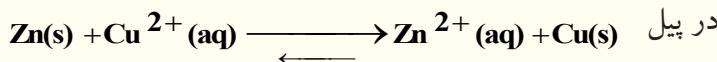
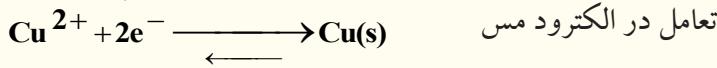
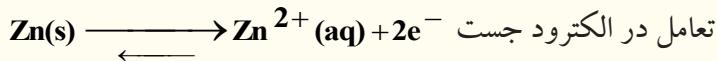
۱-۸: پیل‌های الکتروولیتیکی

پیلی که انرژی برقی را به انرژی کیمیاوی مبدل می‌سازد، به نام پیل ظرف الکتروولیز یاد می‌گردد و عملیه تجزیه یک مرکب را توسط جریان برق به نام الکتروولیز یاد می‌نمایند، در این عملیه انرژی کیمیاوی به انرژی برقی تبدیل می‌گردد.

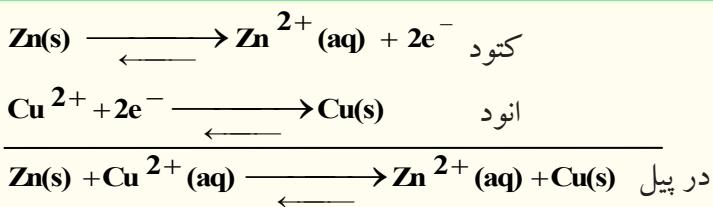
هرگاه از یک مرکب آیونی به حالت مذابه و یا از یک محلول الکتروولیت، جریان برق عبور داده شود، یک تغییر کیمیاوی رونما می‌گردد که به نام الکتروولیز یاد می‌شود. یک نوع دستگاه الکتروولیز نیز موجود است که عبارت از پیل‌های حجره الکتروولیز (Electrolytic cell) است، در این نوع پیل‌ها با تأمین انرژی برقی از منابع خارجی تعامل کیمیاوی صورت می‌گیرد؛ به طورمثال: پیل دانیل را در نظر می‌گیریم در حالت سنتدرد ولتاژ آن $1.10V$ است و الکترون‌ها از الکترود Zn انود از طریق مدار خارجی (ترکیب خارجی) به الکترود 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 الکترود جست به الکترود مس جریان پیدا می‌کند، در صورتی که ولتاژ مولد خارجی $1.10V$ باشد، در این صورت تعادل الکترودها برقرار گردیده و به صورت عموم تعاملات در هردو سمت یکسان صورت می‌گیرد و این میخانیکیت عمل پوتنسیو متری برای اندازه گیری ولتاژ است:

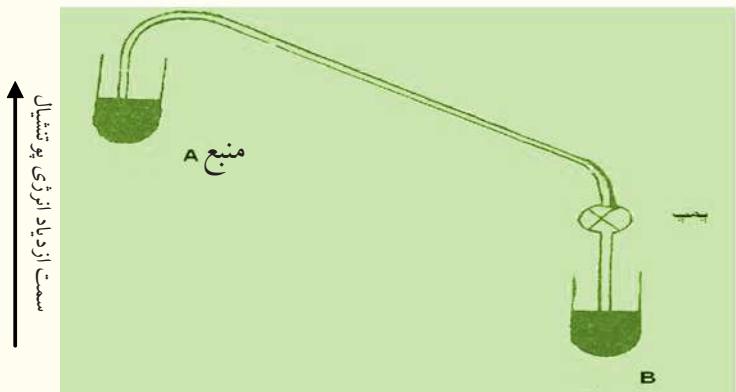


در صورتی که ولتاژ مولد خارجی را در سمت مخالف بزرگتر از $1.10V$ (به طورمثال: $1.2V$) بلند ببریم، الکترون‌ها از سمت الکترود Zn جریان پیدا نموده، این الکترود به شکل کتود خود را تبارز داده و همزمان الکترون‌ها از الکترود مسی خارج شده و الکترود مذکور شکل انود را اختیار می‌کند، چنین نوع پیل را به نام پیل حجره الکتروولیز یاد می‌نمایند و تعاملات انجام شده در پیل حجره الکتروولیز قرار زیر است:



در عمل می‌توان قرار توضیح‌های بالا هر پیل گالوانیک را به پیل حجره الکتروولیز تبدیل کرد.

برای توضیح تعاملات در پیل گالوانیک و حجره الکتروولیز 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



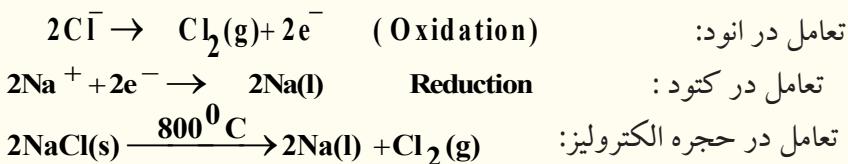
شکل (8 - 1) تشیه عمل پیل گالوانیک و حجره الکتروولیز با دو منبع آبی باداشتن اختلاف ارتفاع.

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 الکتروولیز در صنعت عناصر و مواد کیمیاوی را به دست می‌آورند.

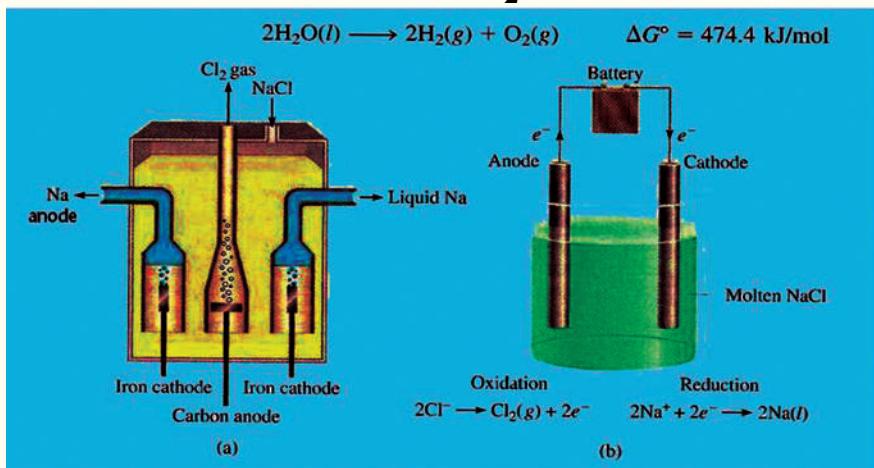
۲ - ۲: الکتروولیز مذایه نمک طعام

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 در یک ظرف فلزی الکترود کاربینی به حیث انود قرارداده شود و ظرف فلزی به حیث کتود به کاربرده شود و درین 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 اтом‌های سودیم مبدل و به شکل جرقه یی به شعله زرد رنگ آشکار می‌گردد، این شعله در نتیجه تعامل سودیم با آکسیژن به میان می‌آید؛ به طورمثال: از الکتروولیز مذایه نمک طعام (در حدود حرارت 801°C) گاز کلورین و فلز

سودیم را قرار معادله زیر را می‌توانیم به دست بیاوریم:



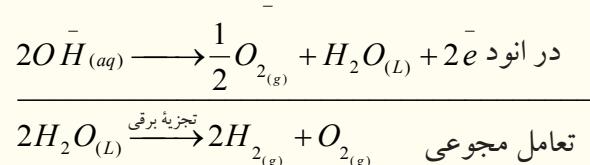
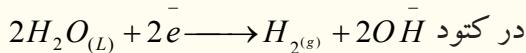
شکل زیر



شکل (2-8) حجره الکترولیز نمک طعام مذابه

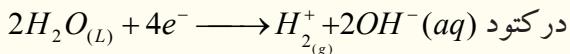
۸-۳: تعاملات الکترولیز در محیط‌های آبی

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

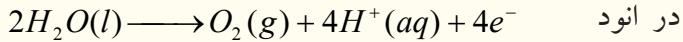


عملیه الکترولیز را می‌توان در محیط تیزابی و القلی انجام داد.

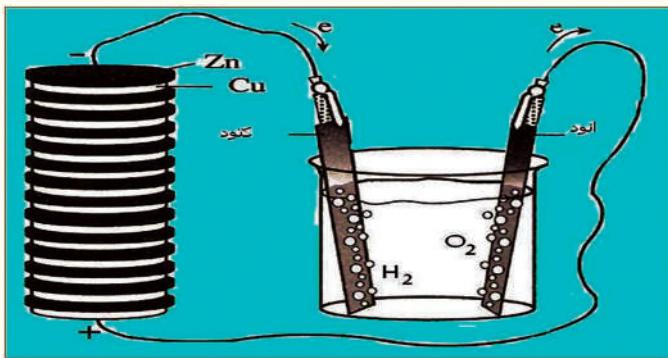
طوری که در شکل زیر مشاهده می‌گردد، آب در کتوود ارجاع و در انود اکسیدی می‌گردد:



در انود آب اکسیدی می‌گردد:

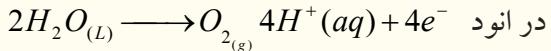
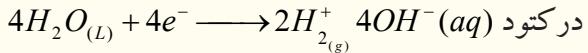


اگر از معروف‌ها اسید - قلوی در اطراف انود و کتوود استفاده گردد، تغییرات رنگ نشان می‌دهد که محلول اطراف انود اسیدی بوده و محلول اطراف کتوود قلوی است.

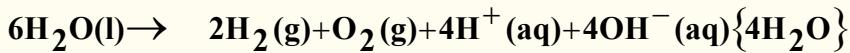


شکل (8-3) الکترولیز آب

در یک زمان معین الکترون‌های مصرف شده مساوی به الکترون‌های تولید شده می‌گردد، در این صورت تعامل ارجاعی انجام شده و در کتوود تعامل ارجاعی دو مرتبه بیشتر از تعامل در انود می‌باشد:



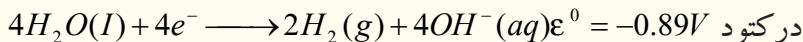
معادله مجموعی دو نیمه تعامل الکترولیز آب قرار زیر است:



طوری که دیده می‌شود، تعداد پروتون‌های هایدروجن و آنیون‌های هایدروکساید باهم مساوی بوده که باهم ترکیب شده و آب را تشکیل می‌دهند. معادله 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 آکسیژن در تشکیل آب یک پدیده خود به خودی بوده واکزوترمیک می‌باشد؛ از این سبب در حجره سوختی برای تولید برق از آن استفاده می‌نمایند، لیکن تعامل رجعی آن خود به خودی نبوده و به اساس الکترولیز امکان پذیر است:



توجه نمایید

پوتاشیال‌های 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). پوتاشیال محصول‌های حجره مساوی به $2.67V$ است.

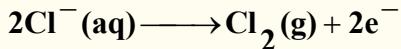
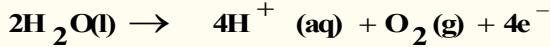
در عمل، اگر الکترودهای پلاتینی این حجره به بتری $6V$ وصل گردد، باز هم هیچ تعاملی صورت نمی‌گیرد؛ زیرا آب خالص دارای آیون‌های بسیار کم می‌باشد و نمی‌تواند جریان برق را از خود عبور دهد تا به ارجاع واکسیدیشن آب کافی باشد؛ از این جا نتیجه گیری می‌شود که نمک پوتاشیم نایتریت در این الکترولیز نیز وظیفه مشخصی را به عهده گرفته است.

نمک پوتاشیم نایتریت (ویا 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 والکترولیز انجام گردد، در این صورت اطراف انود پر از H^+ و اطراف کتود پر از OH^- می‌باشد. دیگر ایونها به اطراف انود و کتود موجود نمی‌باشد، پس الکترولیز آب صورت گرفته نمی‌تواند.

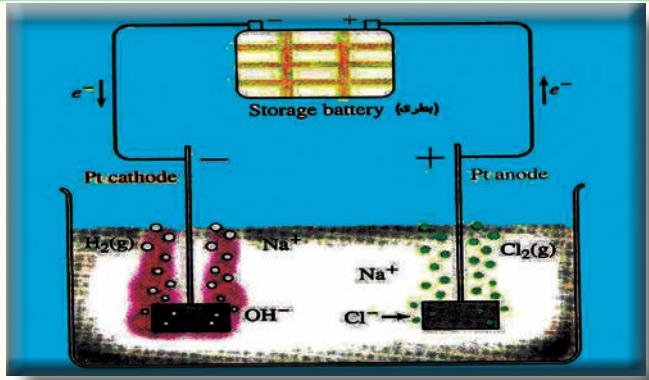
زمانی که KNO_3 در آب حل گردد، آیون‌های K^+ به طرف کتود حرکت کرده و با آیون‌های OH^- حاصل از الکترولیز آب محلول می‌شوند. آیون‌های NO_3^- هم به طرف انود حرکت نموده و به ایون‌های H^+ حاصل از الکترولیز آب محلول می‌شوند. به این اساس در هر لحظه و در هر قسمت محلول تعداد مساوی چارچهای مثبت و منفی موجود می‌باشند. پیش‌بینی 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 هایدروژن پیچیده گی زیاد تر را دارا است که در مبحث الکترولیز محلول نمک طعام آن را مطالعه می‌نماییم.

۴ - ۸ : الکترولیز نمک طعام

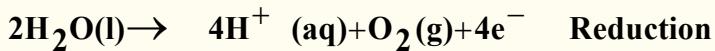
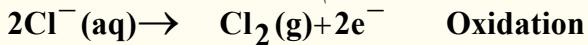
در الکترولیز نمک طعام، در انود امکان دو تعامل واکسیدیشن زیر موجود است:



تعامل واکسیدیشن 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:



شكل (8 - 4) پیل الکترولیز نمک طعام.



فعالیت



با استفاده از نتایج الکترولیز نمک پوتاشیم نایتریت و نمک طعام، محصول تعامل الکترولیز $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ را پیش بینی کنید و تعامل حجره را بنویسید.

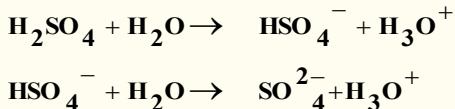
۸-۵: الکترولیز محلول سلفوریک اسید

دستگاه الکترولیز را قرار شکل زیر تنظیم نمایید، به کمک سلفوریک اسید، pH محلول را مساوی به یک بسازید، در این محلول دو الکtroد پلاتینی را داخل و به منبع برق و یا باتری ۶V ولت وصل نمایید، در این صورت حباب‌های گاز از اطراف کتود و آنود 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 آنود است.

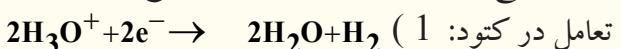
شكل (8 - 5) دستگاه الکترولیز محلول آبی سلفوریک اسید.

اگر گوگرد نیم سوخته را در لوله کتوود نزدیک نماییم، دوباره روشن خواهد شد؛ بنابرین گاز جمع شده در کتوود هایدروجن و در انود آکسیجن می باشد.
تعامالت انجام شده در دستگا قرار زیر ارائه می گردد:

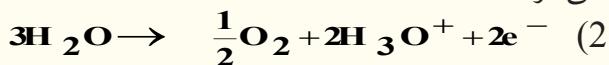
تفکیک سلفوریک اسید:



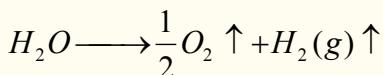
علت تجمع گازهای روغن مربوط به ارجاع آیون هایدرونیم می باشد:



الکترون ها در تعامل بالا توسط مؤلد تهیه می گردد. در انود هر مالیکول آب دو الکtron را از دست داده، تجزیه می گردد:



در هر ثانیه تعداد الکترون های که در انود تولید می گردد، مساوی به تعداد الکترون های مصرف شده در انود است، (این الکترون ها به وسیله مدار به داخل پیل گردیده و در آن جا تعامل رجعی را انجام می دهد). حاصل جمع الجبری تعامالت (1) و (2) قرار زیر است:



تعامل بالا اندوترمیک بوده و انرژی ضروری تعامل را مؤلد برق تأمین می نماید.

در محلول علاوه از آب و آیون های هایدرونیم، آیون های SO_4^{2-} و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ نیز تولید می شود.

الف - ارجاع شده گانی که می توانند در محیط تیزابی ارجاع گردند:

$$\text{Z} \frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}} = 1.23\text{V}$$

$$\text{Z} \frac{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}{\text{SO}_4^{2-}} = 2.01\text{V}$$

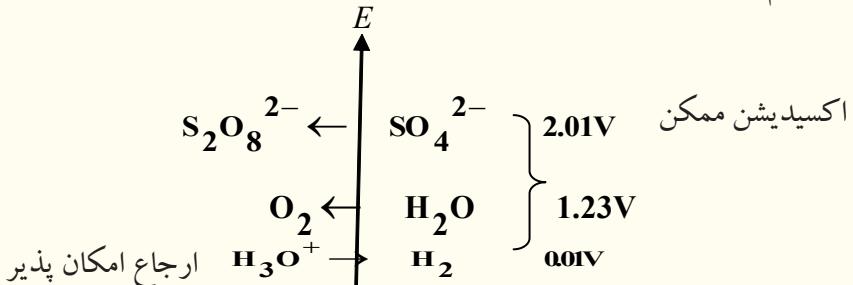
ب - اکسیدی شده گانی که می توانند در کتوود ارجاع گردند:

$$\text{Z} \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{SO}_2} = 0.171\text{V}$$

$$\text{Z} \frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{H}_2} = 0.0\text{V}$$

در تعامالت کیمیاوی ممکن آیون سلفیت به سلفر دای اکساید مبدل گردد؛ اما این تعامل در محلول

آبی سلفوریک اسید در حجره الکترولیز امکان پذیر نمی باشد و در عمل امکان پذیر نیست؛ بنابراین در کتد تنها ارجاع آیون های هایدرونیم صورت می گیرد.
در مورد تعاملات انودی، پوتانشیال زوج ها را برحسب قیمت صعودی آنها در جدول نوشته و باهم مقایسه می نماییم :



از سلسله بالا نتیجه می شود که آب با پوتانشیال 1.23V به آسانی نسبت به آیون های 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 پوتانشیال کمتر داشته باشند.

فعالیت اول

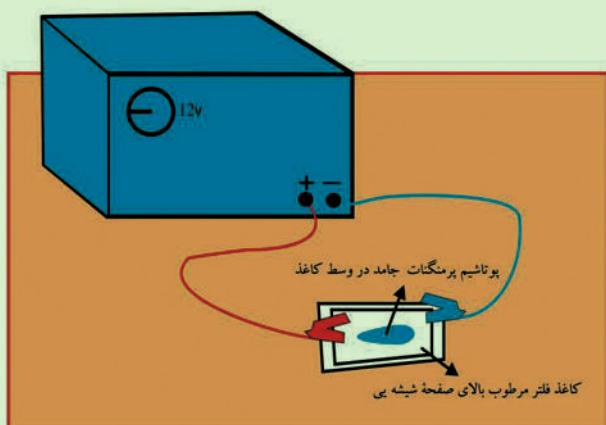


امتحان حرکت آیون ها

برای این که حرکت آیون ها را در عملیه الکترولیز مشاهده کرده بتوانیم، از آیون های رنگ که استفاده کرده می توانیم.

(الف) پوتاشیم پر منگنات (KMnO_4)

مطابق به شکل زیر سامان و وسائل را تهیه نمایید:



توسط پنس چند بلور پوتاشیم پر منگنات را در وسط کاغذ فلتر مرطوب قرار دهید، جریان برق را الی مدت 20 دقیقه از آن عبور دهید. (ایون های پوتاشیم بی رنگ و ایون های پرمنگنیت ارغوانی هستند)

کدام تغییراتی را در روی کاغذ مشاهده خواهید نمود؟ آیون های منگان به سمت کدام الکترود خواهد رفت؟

چه فکر می کنید؟ آیون های منگانیت چارج منفی را دارا است و یا اینکه چارج مثبت را دارا می باشند؟ چرا؟

(ب) مس کرومایت (CuCr_2O_4)

دستگاه را قرار شکل زیر آماده نمایید، از دستگاه جریان برق را عبور دهید تا شما بتوانید رنگ های نزدیک به الکترودها را مشاهده نمایید. (آیون های مس رنگ آبی و آیون های کرومات رنگ زرد را دارا اند).

- 1 - کدام رنگ را در انود می بینید؟
- 2 - کدام رنگ را در کتود می بینید؟
- 3 - کدام آیون ها در کتود جذب می گردد؟



فعالیت دوم

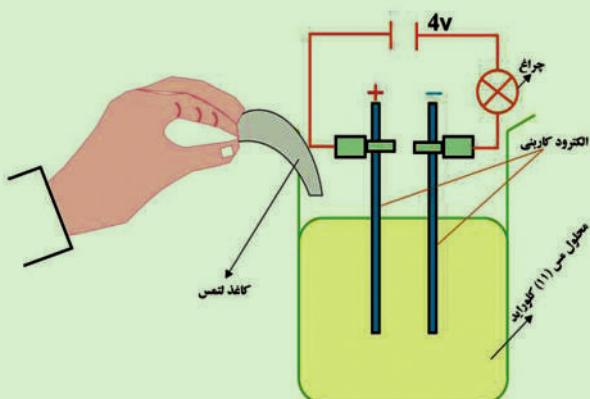
سرکیت را مانند شکل زیر عیار سازید، به طور حتمی تجربه را خود شاگردان انجام دهند،
1 - به اطراف الکترودها کدام مواد جمع می گردد؟
2 - گاز آزاد شده را از طریق انود توسط لتمس مرطوب آزمایش نمایید. بعد از تشخیص

جریان برق را قطع نمایید:

- چه اتفاقی در کاغذ لتمس میافتد؟

- کدام گاز آزاد خواهد شد؟

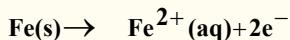
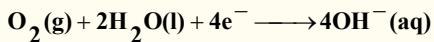
- الکترود منفی را از ظرف الکترولیز خارج نمایید و به سطح آن نگاه کنید، علت تغییر رنگ سطح این الکترود چیست؟



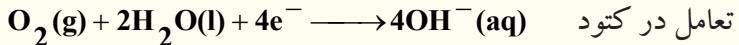
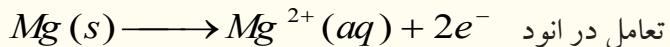
۸-۶: ملمع کاری و محافظت کتودهای فلزی زیر زمینی

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.

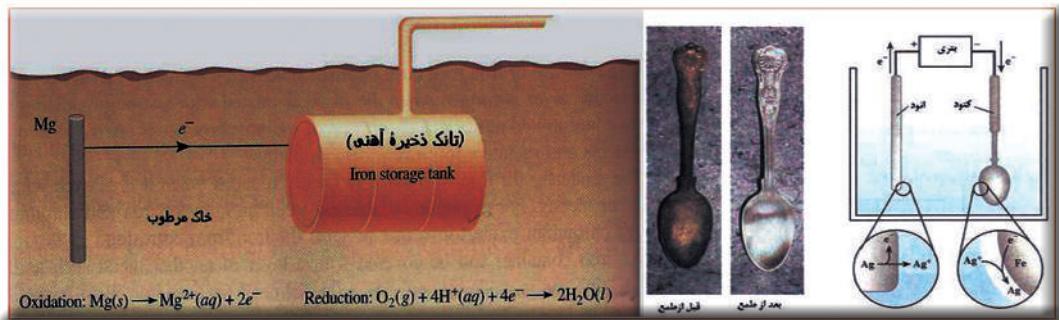
مالیکول‌های اکسیجن هوا به کمک رطوبت سبب اکسید یشن آهن قرار معادلات زیر شده و فرسایش را متتحمل می‌شوند:



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 الکتروولیت 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 (6-8) 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 الکتروولیت از فلز دیگر و نمک آن استفاده به عمل می‌آید.



شکل (8 - 7) حفاظت کتود تانک آهنی زیر زمینی

شکل (8 - 6) ملمع ظرف‌های نان خوری

۷-۸: قانون مقداری الکترولیز یا قانون فارادی

در این مبحث می‌خواهیم تعاملات الکترولیتی را از نظر ستخیو متري (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 کتدور سوب نماید. در اینجا مسئله مورد نظر ایجاد قانون واحد در مورد تعیین مقدار برق ضروری برای الکترولیز مقدار معین کتیون Cu^{2+} و دیگر الکترولیت‌ها می‌باشد.

اگر I شدت جریان برق در زمان t باشد، مقدار برق مصرف شده در زمان t مساوی است به:

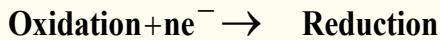
$$Q = i \cdot \delta t$$

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i \delta t$$

$$Q = i(t_2 - t_1)$$

عبارت از کولمب ($Colomb = Am.sec$) است Q

تعامل در یک الکترود 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 کتدور 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_A خواهد بود. (تعداد الکترون‌ها $6.02 \cdot 10^{23} n$ است)

در این صورت چون $e = 1.602 \cdot 10^{-19} C$ است؛ پس مقدار برق قرار زیر به دست می‌آید:

$$Q = n \cdot N_A \cdot e = n \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} C = n \cdot 96500$$

برای تشکیل یک مول (mol) ماده ارجاع شده nF برق ضرورت است؛ پس برای ایجاد p گرام ماده چقدر برق لازم است؟

$$1 mol - nF \quad Q = \frac{nF \cdot P}{mol}$$
$$P - Q$$

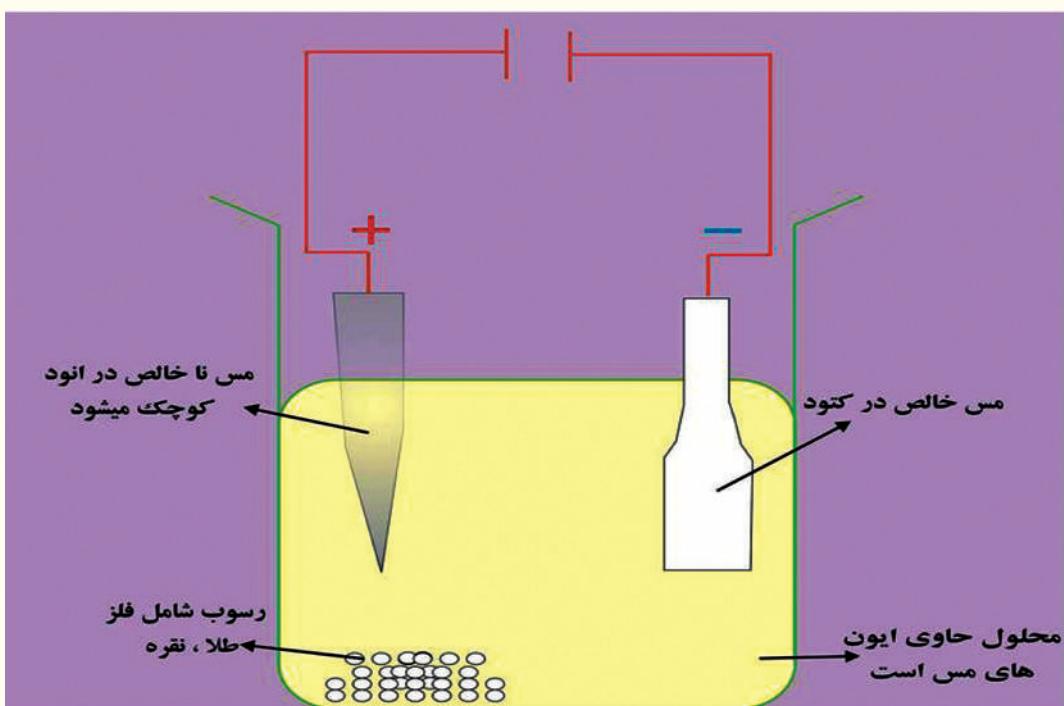
۸-۸: تخلیص، استخراج و تولید فلزات

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 کیمیاوی (خالص سازی) عبارت از خارج ساختن عناصری است که به عنوان ناخالصی در فلزات موجود است. مواد ناخالص که فلزنیز در آن موجود است، در انود قرار داده می شود، با اجرای عملیه الکتروولیز، مواد ناخالص به شکل ذره های کوچک یا آیون ها در محلول الکتروولیت 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 توتنهای ناخالص را در انود قرار داده و کتود از مس خالص ساخته می شود و به حیث الکتروولیت 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 تجزیه 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): شیماتیک از حجره الکتروولیز 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.

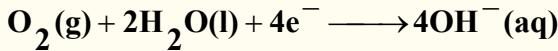
* پیلهای حجره الکترولیز (Electrolytic cell) نوع پیلهای است که با تأمین انرژی برقی از منابع خارجی تعامل کیمیاوی در آن صورت می‌گیرد.

* 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 گرام ماده چقدر برق لازم است؟

$$Q = \frac{nF \cdot P}{mol}$$

* مالیکول‌های اکسیجن هوا به کمک رطوبت سبب اکسید یشن 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 اکسید یشن خود اکسیدی شوند، برای ارجاع فلزات می‌توان از روش الکترولیز استفاده به عمل آورد.

سوالات فصل هشتم

سوالات چهار جوابه

- 1 - پیلی 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 هردو درست است.
- 3 - در عملیه الکترولیز انرژی کیمیاوی به انرژی --- تبدیل می‌گردد.
- الف) برقی ب) نوری ج) حرارتی د) صوتی
- 4 - در تعامل $\bar{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow Cl^-$ ، کلورین --- گردیده است.
- الف) ارجاع ب) ریدکشن ج) **Oxidation** د) الف و ب هر دو
- 5 - در آنود موادی اکسیدی می‌گردد که پوتانشیال --- داشته باشند.
- الف) زیادتر ب) کمتر ج) مساوی د) هم کم و هم زیاد
- 6 - در هر ثانیه تعداد الکترون‌های که در آنود تولید می‌گردد، مساوی به تعداد الکترون‌های --- در آنود 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) اکسیدشنا 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 هردو، د) هیچکدام
- 9 - اگر I شدت جریان برق در زمان t باشد، مقدار برق مصرف شده در زمان t مساوی است به:
- الف) $i \cdot \delta t$ ب) $Q = i / \delta t$ ج) $Q = \frac{i}{\delta t}$ د) الف و ج درست است.

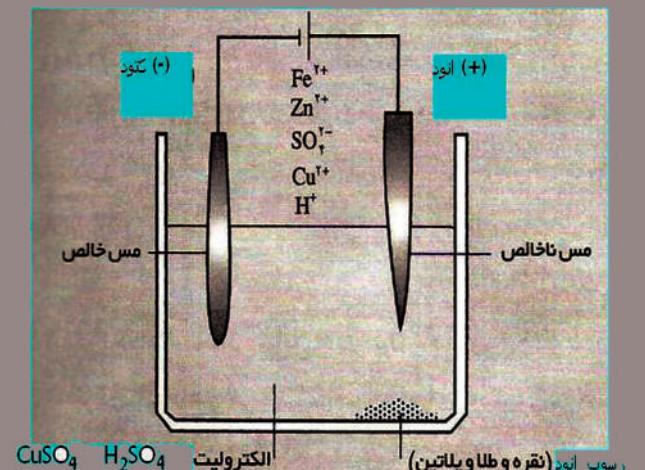
سوالات تشریحی

- 1 - در یک حجره الکترولیتیکی :
- الف) کدام نوع آیون‌ها به آنود و کتود می‌روند؟
- ب) کدام نوع نیمه تعاملات در آنود و کتود انجام می‌پذیرد؟
- ج) خروج و داخل شدن الکترون‌ها در آنود و کتود به کدام منوال است؟
- 2 - الکترولیز مذابه نمک $MgCl_2$ و محلول آبی $Cu(NO_3)_2$ را در نظر گرفته، توضیح نماید که :
- الف) تعاملات نیمه در آنود و کتود به کدام گونه است؟
- ب) هریک از سیستم‌ها چه نوع محصولات را تولید می‌نمایند؟
- 3 - از الکترولیز محلول‌های آبی KBr و $Cu(NO_3)_2$ کدام محصولات در آنود و کتود حاصل

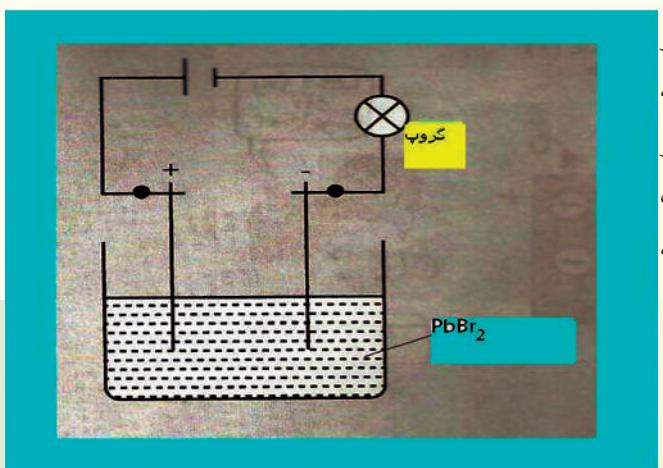
می گردد؟

4- به شکل زیر توجه نموده، پاسخ ارائه نمایید که کدام تعاملات در حجره صورت می گیرد؟

5- به شکل زیر توجه نموده، پاسخ ارائه بدارید که چرا وقتی الکترود را داخل نمک سرب بروماید جامد فرو می برید، برق جریان نمی نماید و گروپ روشن نمی گردد؟



6. چرا فلز سودیم را نمی توان از الکترولیز محلول آبی سودیم کلوراید به دست آورد؟ کدام تعامل در کتوود و کدام تعامل در اندو صورت می گیرد؟ چطور می توان سودیم را به طریقہ الکترولیز به دست آورد؟



7. محلولی دارای آیون های Na^+ , Sn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} بین

- انود و کتوود پلاتینی الکترولیز می گردد، با عبور جریان برق کدام تعاملات صورت می گیرد؟
8. محلول آبی یک مولرداری آیون I^- در موقع الکترولیز کدام محصول تشکیل می گردد؟
9. به کدام مقدار از مواد زیر در نتیجه عبور جریان برق 15A در مدت یک ساعت از محلول های مربوط بالای الکترودها رسوب می نماید؟

الف) Co^{2+} از محلول آبی

ب) I_2 از محلول آبی

ج) CrO_4^{2-} از محلول آبی

10. با ملمع صفحه یی 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



۱-۹: طریقه به دست آوردن فلزات

فلزات جلای فلزی داشته، بیشتر آن‌ها جامد و کرستلی اند، قابلیت تورق وسیم ساختن را دارا اند، چنان‌که 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 (هیمو گلوبین) دارای آهن بوده و در ترکیب بیشتر از ۱۵۰ 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: (۱) تهیه کردن یا استخراج سنگ معدنی فلز، (۲) استحصال فلز، (۳) تصفیه فلز.

۱- تهیه کردن سنگ معدنی (Ore)

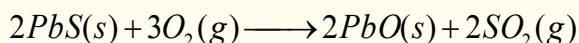
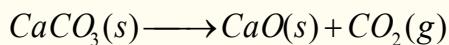
کار ابتدایی در مورد تهیه نمودن سنگ معدنی جدا کردن آن از مواد اجنبی (بیشتر از خاک و منرال‌های سلیکاتی) می‌باشد که به نام نا خالص‌ها یاد می‌شوند. روش ساده عبارت از شناور سازی بوده که ابتدا سنگ معدنی را میده نموده، در آب می‌اندازند، سپس تیل و شوینده‌ها (Detergents) را در آن علاوه و مخلوط نموده که در این 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 فریکی 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 درنتیجه 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

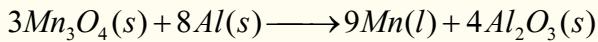
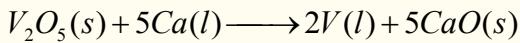
فلزات در مرکبات خویش همیشه نمبر اکسیدیشن مثبت را دارا بوده و تهیه فلزات خالص توسط پروسه ارجاع صورت می‌گیرد. در ابتدا ماده منزالي (Ore)؛ به طورمثال: کاربونیت‌ها یا سلفاید‌ها را حرارت داده و بعداً آن را ارجاع می‌نمایند:



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 گروپ های برق استعمال می گردد، طوری به دست می آورند که اکساید آن (WO_3) را توسط هایدروجن مالیکولی ارجاع می نماید:



ب) ارجاع مرکبات فلزات توسط برق

برای به دست آوردن فلزات الکترو پوزیتیف قوی (به طور مثال: Na، Mg، Al) اکساید ها یا هلاکتدهای آنها را ذوب نموده و جریان برق را از مذایه آنها عبور می دهند که در این صورت



در این معادلات Me فلزات را افاده می کنند. اکساید های آهن را توسط کاربن ارجاع می نمایند.

جدول (9 - 1) منوال های مهم معدنی با نام های جیولوژیکی آنها

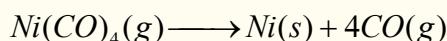
جنس منوال	مثال های منوال
فلزات خالص	Pt, Pd, Cu, Bi, Au, Ag
کاربونیت ها	$BaCO_3$ (ویدرایت)، $CaCO_3$ (کلسایت یا سنگ چونه)، $MgCO_3$ (مگنیسایت)، $ZnCO_3$ (دولومایت)، $PbCO_3$ (سیروسایت)، $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (سمتسونایت).
هالاید ها	Na_3AlF_6 (فلورایت)، KCl (هالایت)، CaF_2 (سلوایت) (.).
اکساید ها	Fe_3O_4 (کورندم)، $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (بوکسایت)، Al_2O_3 (هیماتیت)، Cu_2O (کوپرایت)، MnO_2 (پایرولوزیت)، SnO_2 (کاسیتیرایت)، ZnO (زنسايت)، TiO_2 (روتاپل).
فاسفیت ها سلیکات ها	$Ca_3(PO_4)_2$ (احجار فاسفیتی)، $Ca_5(PO_4)_3OH$ (هایدرولکسی اپاتیت)، $NaAlSi_3O_8$ (بیریل)، $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (زرکون)، $ZrSiO_4$ (الایت)، $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ (تالک).
سلفاید ها	Ag_2S (ارجنتایت)، CdS (گرینو کایت)، PbS (گالینا)، ZnS (سفالیرایت)
سلفیت ها	$BaSO_4$ (بارایت)، $PbSO_4$ (انهایدرایت)، $CaSO_4$ (انگلیسایت)، $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (سلیستایت)، $(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$ (ایپسو مایت)

۳- تصفیه فلزات

توسط عملیه ریدکشن، فلزات به صورت کامل تصفیه شده نمی‌توانند. سه روش زیر مناسب ترین روش‌ها برای تصفیه کامل فلزات می‌باشد:

(الف) تقطیر (Distillation)

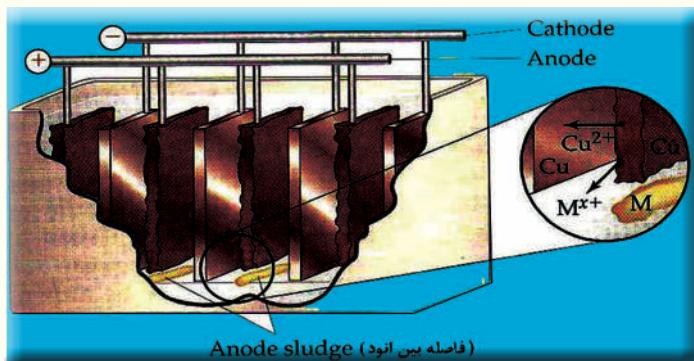
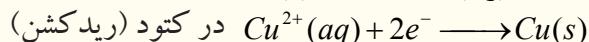
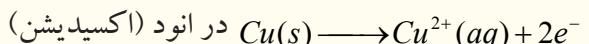
فلزات دارنده نقاط غلیان پایین؛ مانند: Zn, Mg, Hg و Ni توسط تقطیر تدریجی جدا می‌گردند. یک روش شناخته شده، روش موند (L.Mond) که به نام پروسه جدا سازی Ni توسط کاربن دای کسایید یاد می‌شود، به کار رفته است. جریان کار این روش طوری است که گاز CO را در 70°C با مواد نا خالص دارنده Ni یکجا نموده، Ni از نا خالصی‌ها با تشکیل مرکب تتراکاربونیل نیکل (که یک مرکب نهایت زهری است) جدا می‌گردد، مرکب تتراکاربونیل نیکل را در حدود 200°C حرارت داده (قطیر تدریجی نموده) گاز CO از نیکل جدا و دوباره به جریان پروسه تصفیه سازی Ni(s) + 4CO(g) \longrightarrow Ni(CO)₄(g) رجعت داده می‌شود:



(ب) تجزیه برقی (Electrolysis)

روش دیگر خالص ساختن فلزات الکترولایز می‌باشد. مس را از مخلوط فلزات دیگر به طور مثال: از مخلوط Au, Fe, Zn و Ag به طور زیر به دست می‌آورند:

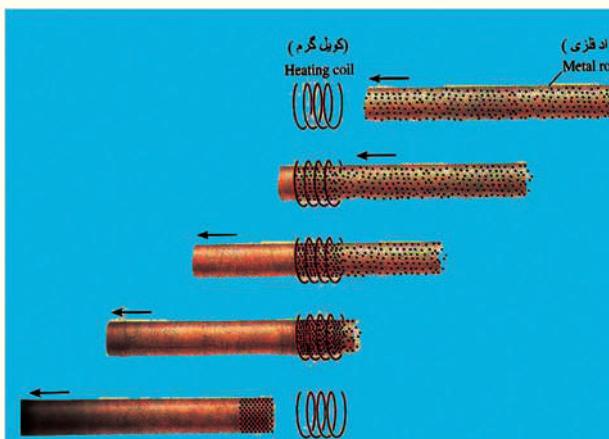
مس نا خالص به حیث انود و مس خالص به حیث کتود و H_2SO_4 به حیث ماده الکترولیت در ظرف استحصال مس (ظرف الکترولیز) به کار برده می‌شوند، در اثر جریان برق فلزات فعال که با مس مخلوط اند، در انود اکسیدایز می‌گردد؛ به طور مثال: Zn, Cu و Fe در محلول الکترولیت مس اکسیدایز شده و به کتود منتقل و مس در آنجا ارجاع شده؛ اما آیون‌های Zn^{2+} و Fe^{2+} بنابر خاصیت الکتروپوزیتیف ضعیف شان، در محلول ارجاع نمی‌گردد، Ag و Au در انود اکسیدایشن نگردیده در ظرف ته نشین می‌شود، به این روش 99.5% مس خالص به دست می‌آید، معادله تعاملات در انود و کتود قرار زیر است:



شکل (9 - 1) تصفیه مس توسط الکترولیز

به اساس این عملیه فلز قیمتی طلا نیز به دست می‌آید.

ج) تصفیه ساحوی: برای تصفیه فلزات از روش تصفیه ساحوی زیاده تر استفاده به عمل می‌آید، در این روش میله‌های نا خالص فلزات را داخل سیم برقی مار پیچ (مثل چوریهای پیوسته) نموده، حرارت این سیم زیاد بوده و فلز را ذوب می‌سازد.



شکل (9 - 2) طریقه تصفیه ساحوی برای خالص ساختن فلزات

(شکل 9 - 2) راد (میله) فلز نا خالص را از راست به طرف چپ حرکت می‌دهد که در این صورت در فلز ذوب شده، مواد نا خالص نیز حل می‌باشد. با سرد شدن مواد ذوب شده، کرستل‌های فلز به عقب ساخته ذوب شده تشکیل می‌گردد، اگر این عملیه برای چندین بار تکرار گردد، فلز ۹۹.۹۹٪ خالص به دست می‌آید.

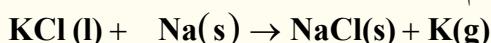
۹ - ۲ : فلزات گروپ اول اصلی

عناصر گروپ I اصلی رابه نام عناصر فلزات القلی نیز یاد می‌نمایند؛ زیرا از هایدریشن اکساید های آنها قلوی (Bases) بسیار قوی تشکیل می‌گردد، ساختمان قشر خارجی آنها ns بوده که در آن نمبر پریود شان را مشخص می‌سازد. این عناصر از پریود دوم با لیتیم شروع و به پریود هفتم ختم می‌شوند. مشخصات و خواص فزیکی آنها در جدول زیر ارائه می‌گردد:

جدول (9 - 2) خواص فزیکی عناصر گروپ I اصلی

عنصر	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
مشخصات فزیکی						
درجه ذوبان	108.5°C	97.8°C	64.7°C	38.9°C	28.7°C	27°C
درجه غلیان	1340°C	892°C	160°C	688°C	690°C	-
الکترونیگاتیویتی	1	0.9	1	0.8	1	1
کتله اтомی	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 فزیکی و کیمیاوی 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 سودیم با KCl قرار معادله زیر به دست آورد:



با وجودی که پوتاشیم نسبت به سودیم اکسیدی شونده بوده و باید تعامل از راست به طرف چپ ادامه پیدا می‌کرد؛ چون نسبت به سودیم مفربوده، بنابراین تعامل از چپ به طرف راست ادامه پیدا می‌نمایند. تمام عناصر این گروپ نرم‌اند. لیتیم با وجودی که سخت ترین عناصر این گروپ است؛ اما نسبت به سرب نرم‌تر است، با زیادشدن نمبر اتمی شان انرژی آیون‌ایزیشن، درجه غلیان، انجماد و ذوبان آن‌ها به ترتیب کم می‌گردد. بعضی از الیاژ‌های سودیم و پوتاشیم حالت مایع را دارا بوده؛ زیرا اтом‌های 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 نمی‌گرفت؛ اما در این سال‌ها از آن به حیث ماده سوخت در بمب اتمی هایdroجنی استفاده به عمل می‌آورند. چون مقدار انرژی آیون‌ایزیشن آن‌ها کم بوده؛ از این سبب به حالت آیون‌ها در مالیکول‌ها موجود می‌باشند.

۲-۹: تعاملات عناصر گروپ اصلی اول با آب

عناصر گروپ اول اصلی با آب تعامل نموده، هایdroجن را آزاد و القلی را تشکیل می‌دهد:

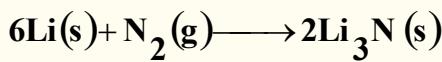


شکل (9) - ۳ تاثیر سودیم بالای آب:

سرعت تعامل عناصر اصلی از بالا به طرف پائین زیاد شده، تعامل Cs و Rb با آب انفجاری است، تعامل سودیم نسبت به پوتاشیم و لیتیم نسبت به سودیم بطي است. شکل (9-3) تعامل سودیم را با آب و تولید H_2 را نشان می‌دهد.

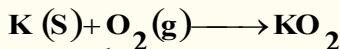
۲-۱۰: تعاملات عناصر گروپ I با عناصر غیر فلزی

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:

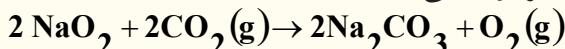


آکسیجن نیز با فلزات القلی تعامل نموده، اکساید های مربوط شان را تشکیل می دهند؛ اما میل تر کیبی فلزات القلی با آکسیجن متفاوت بوده و مربوط به شعاع اتمی و آیون های آنها است.

لیتیم اکساید (Li_2O) رنگ سفید را دارا بوده و لیتیم پراکساید (Li_2O_2) رنگ زرد را دارا است:

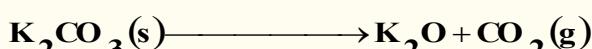
$$2 \text{Na(s)} + \text{O}_2\text{(s)} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O}_2\text{(s)}$$


قسمت زیاد پوتاشیم تولید شده در جهان به همین هدف به مصرف رسیده است. سودیم پراکساید نیز همین تعامل را انجام داده؛ لیکن آکسیجن را کمتر تولید می نمایند:



لیتیم پراکساید (Li_2O_2) نیز مشابه به تعامل بالا، تعامل را انجام داده و چون کتله اتمی آن بسیار کوچک است؛ بنابرین آکسیجن را به خوبی از خود جدا ساخته، روی همین علت است که درسفینه های فضایی از آن غرض تولید آکسیجن و جذب CO_2 استفاده به عمل می آورند.

اکساید های عناصر گروپ اول اصلی را مستقیماً بدست نه می آورند؛ بلکه از کاربو نیت های آنها اکساید شان را استحصال می نمایند؛ به طور مثال:



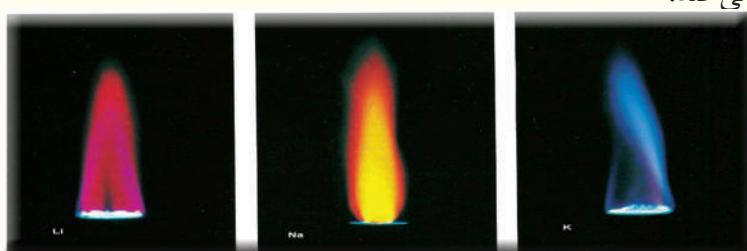
اکساید های فلزات با آب تعامل نموده، هایدروکساید را تولید می کند. در سال های اخیر مقدار استعمال لیتیم به خاطری زیاد گردیده است که از آن در تولید سرامیک، مواد هدایت دهنده و سایل می خانیکی و در طبابت به شکل کاربونیت به مقدار کم در معالجه امراض روانی، از قبیل افسرده گی روانی (Manic depressive syndrome) به 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 فزیکی جالب عناصر القلی سپکترو (Specter) انتشار آنها است. زمانی که خلای بر قی در بخارات این فلزات ایجاد گردد و یا یک مقدار نمک آنها را بالای شعله چراغ گازی قرار دهیم، نمک لیتیم رنگ قرمزی یاقوتی و نمک سودیم رنگ زرد را دارا می باشد و نمک پوتاشیم رنگ بنفش را ایجاد می کند:



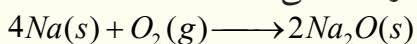
شکل (9-4) رنگ های شعله های بعضی فلزات گروپ اول اصلی

۲-۹: سودیم (Sodium) به حیث نماینده فلزات القلی عنصر سودیم را با مرکبات مهم آن تحت مطالعه قرار می‌دهیم.

عنصر سودیم در گروپ اول و در پریود سوم قرار دارد که در گروپ خویش عنصر فلزی فعال کیمیاوی به درجه سوم است. نسبت فعال بودن در طبیعت به شکل آزاد یافت نمی‌شود. مرکبات سودیم 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) ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)، سودای نان ($NaHCO_3$) و نمک گلاوبر ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) است. منوال‌های مهم آن کریولایت (Na_3AlF_6)، بورکس ($BaCO_3(OH)_4 \cdot 8H_2O$) یا $Na[BaCO_3(OH)_4] \cdot 8H_2O$ و الایت است.

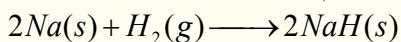
خواص کیمیاوی سودیم

۱- سودیم با اکسیجن هوا تعامل نموده؛ جلای فلزی خود را از دست می‌دهد:

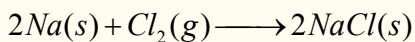


در حالیکه لیتیم با اکسیجن هوا Li_2O و پوتاشیم سوپر اکساید (KO_2) خود را می‌سازند.

۲- سودیم در موجودیت حرارت با هایدروژن تعامل نموده، سودیم هایدراید رامی سازد:



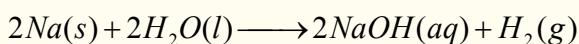
۳- سودیم با هلوژن‌ها تعامل نموده، هلایدهای القلی (نمک فلزات القلی) را می‌سازند:



۴- سودیم با تیزاب‌ها تعامل نموده نمک‌ها را ساخته و گازهایدروژن را آزاد می‌سازد:



۵- سودیم با آب تعامل نموده، القلی را تشکیل و گازهایدروژن را آزاد می‌سازد:



۶- سودیم و فلزات دیگر این گروپ با القلی‌ها تعامل نمی‌کنند:
 $Me(s) + OH(aq) \longrightarrow \text{No Reaction}$

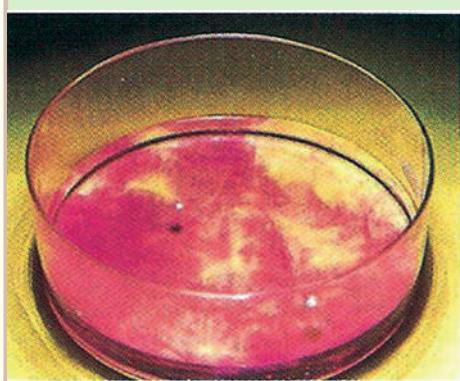
فعالیت



تعامل سودیم با آب

سامان و مواد مورد ضرورت: تشت پر از آب، سودیم فلزی، چاقو و پنس.

طرز العمل: دو یا سه توته کوچک سودیم را توسط چاقو قطع کرده و آن را توسط پنس داخل تشت پر از آب بیندازید، شعله ور شدن و تعامل سریع سودیم را مشاهده نموده، در این مورد معلومات دهید.



شکل (9-۵) تعامل سودیم با آب

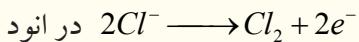
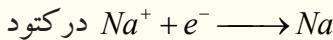
استحصال سودیم

فلزات القلی از جمله سودیم را از الکترولایز مذابه هایدروکسایدها و هلایدهای آنها به دست می آورند.

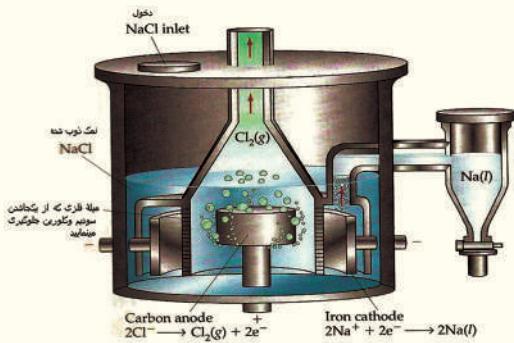
سودیم را بار اول عالمی به نام دایوی (Sir Humphry Davy) در سال 1807 از الکترولایز مذابه $NaOH$ به دست آورد، این روش را به نام میتود پروسس نزولی (*Down's Processmethod*) یا حجره پایین (*Down's Cell*) می کنند.

امروز به عوض $NaCl$ از $NaOH$ استفاده می نماید. $NaCl$ در $801^{\circ}C$ ذوب می گردد، جهت پایین آوردن نقطه ذوب آن سه بار $CaCl_2$ را بالای آن به نسبت 3:2 علاوه می کند تا نقطه ذوب آن را به $600^{\circ}C$ پایین بیاورند.

انود از گرافیت و کتود از آهن تشکیل گردیده است، از مجرای بالای $NaCl$ مایع راعلاوه می کند. گاز کلورین در انود گرافیت آزاد می گردد و سودیم فلزی در کتود آهنی جمع می شود. تعاملات الکترولیز مذابه سودیم کلوراید قرار زیر است:



در این طریقه عنصر سودیم 99.5% خالص به دست می آید، مواد اولیه ($NaCl$) بسیار ارزان و مواد محصول به خصوص Cl_2 بسیار قیمتی است.



شکل (9 - 6) (طریقه جریان پایین

مرکبات سودیم

۱ - سودیم کلوراید $NaCl$

سودیم کلوراید به نام نمک معمولی (نمک طعام) نیز یاد گردیده، کرستل های آن در $801^{\circ}C$ ذوب و در $1465^{\circ}C$ به غلیان می آید.

۳۳% در آب بحر موجود بوده؛ با خلوص ۹۶% از آب بحر آن را طوری به دست می آورند که نخست آب بحر را در یک حوض جادا ده تا خاک و مواد اضافی آن تهشین 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

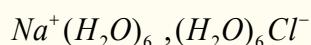
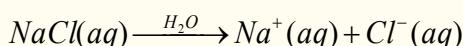


هوا خشک می‌نمایند.

منبع دیگر سودیم کلوراید سنگ‌های نمکی است که معادن آن صدها متر ضخامت دارد. به منظور خالص ساختن، این سنگ‌ها را در آب حل می‌نمایند 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 شکل (9-7) تهیه سودیم کلوراید از آب بحر 17% برای پاک کردن شاهراها و $NaOH$

سرک‌ها از برف و یخک، 12% در پروسس مواد غذایی در قطعی‌ها، تصفیه آب آشامیدنی، تهیه رنگ‌ها و روغن‌ها و صنایع را برسازی، کاغذ سازی و منسوجات، 4% برای تهیه Na_2CO_3 برای تغذیه 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 می‌گردد؛ از این سبب محلول آبی و هم مذابه آن هادی خوب برق می‌باشد:



۹-۳: عناصر گروپ II اصلی (عناصر القلی زمینی)

تمام عناصر گروپ اصلی دوم فلزات بوده و از لحاظ کیمیاوی فعال می‌باشند؛ ازین سبب در طبیعت به حالت خالص یافت نمی‌شوند. جدول زیر بعضی از خصوصیات فزیکی این عناصر را نشان می‌دهد: 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	کتلہ اтомی
-	222	215	197	160	112	شعاع اتمی pm به
148	135	113	99	65	31	شعاع آیونی pm به

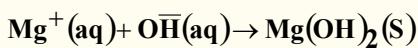
509	502	548	590	738	899	انرژی آبیوناژیشن kJ/mol به
979	958	1058	1145	1450	1757	
0.9	0.9	1.0	1.0	1.2	1.5	منفیت برقی
5.5	3.5	2.6	1.55	1.74	1.86	کثافت g/cm^3
700	714	770	838	650	1280	نقطه ذوبان $^{\circ}C$ به
1527	1640	1383	1484	1107	2770	نقطه غلیان $^{\circ}C$ به

مشهور ترین سنگ معدنی بیریلیم به نام (Beryl) بوده که مشتمل 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 بیریل 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 با پوتاشیم 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) و کاربونیت ها به اشکال مختلف از کلسیم ساخته شده اند که مثال آن را می توان مرمر و لیمستون (Limestone) (ارائه کرد. کلسیم و مگنیزیم به شکل آیون ها در آب دریاهای یافت می شوند. مواد بیالوژیکی هم موجود است که جزاساسی آن Mg و یا Ca می باشد، سلفات های باریوم، سترانیسیوم (Sr) و هم کاربونیت های آن ها در طبیعت موجود است. رادیم (Ra) به شکل ناخالص در سنگ های معدنی یورانیم پیچبلیند (pitchblend) موجود می باشد. رادیوم مانند یورانیم را دیواکتیف بوده و نصف طول عمر آن 1622 سال است. مگنیزیم و بیریلیم به حالت عنصری فلزی خالص نگهداری شده می تواند؛ اما متابقی عناصر این گروپ فعال بوده به شکل خالص پیدا نمی شود. از بیریلیم را کت 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، الیاز مستحکم آن ها حاصل شده و از آن در درستگاه های برقی استفاده به عمل می آورند.

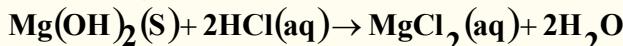
مگنیزیم فلز سفید رنگ مشابه به نقره بوده، از آکسیجن هوا متأثر شده، اکساید آن تولید می گردد. کثافت کم مگنیزیم سبب استعمال آن در طیاره سازی گردیده است.

طبق معادلات زیر می‌توان مگنیزیم را استحصال کرد:



$$K_{\text{SP}} = 1,1 \cdot 10^{-11} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]^3$$

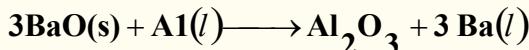
رسوب مگنیزیم هایدروکساید را صاف نموده و سپس آن را درهایdroکلوریک اسید حل می‌نمایند:



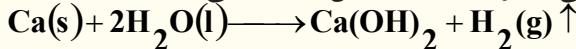
بالاخره MgCl_2 را خشک کرده سپس به شکل مذابه الکترولیز می‌گردد:



کلسیم، سترانیشیم و باریم را هم به روش الکترولیز املاح مذابه آن‌ها و یا ارجاع اکساید آن‌ها توسط المونیم در حالت مذابه به دست می‌آورند:



عناصر القلی زمینی در قشر خارجی خود دوالکترون (ns^2) در اوربیتال S خود دارا بوده و انرژی آیونایزیشن هردو الکترون آن‌ها کم می‌باشد. از هایدریشن اکساید‌های این عناصر القلی حاصل شده و عناصر این گروپ آب را ارجاع ساخته، القلی را تولید و هایدروجن را آزاد می‌سازد:

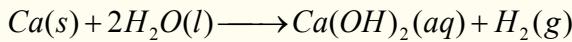


اما بیریلیم حتاً اگر آنرا تا رنگ قرمزی هم حرارت دهیم، آب را ارجاع کرده نمی‌تواند.

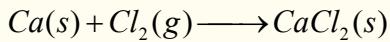
۳-۹: کلسیم (Calcium)

کلسیم در گروپ دوم و پریود چهارم جدول دوره یی قرار دارد. در قشر زمین از ۴% - ۳ از نگاه کتله موجود است. کلسیم به شکل CaCO_3 به نام‌های سنگ چونه، کلسايت، تباشير 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 می‌شود. نمک‌های سلیکاتی، سلفیتی و فاسفتی آن نیز در زمین موجود است.

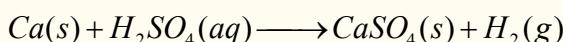
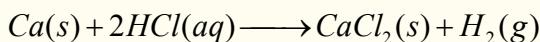
کلسیم با آب سرد تعامل کرده، هایدروکساید و هایدروجن را تشکیل می‌کند که تعامل آن با آب نسبت به تعامل فلزات القلی با آب به کندی صورت می‌گیرد:



کلسیم با گاز کلورین تعامل نموده، کلسیم کلوراید را تشکیل می‌دهد:



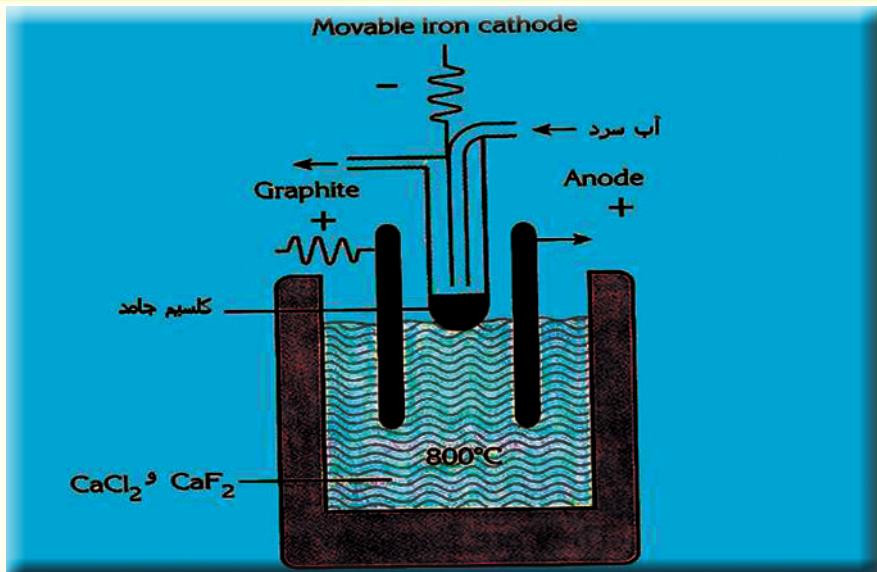
همچنان کلسیم با تیزاب‌ها تعامل نموده گازهایdroجн را آزاد می‌نماید:



استحصال کلسیم

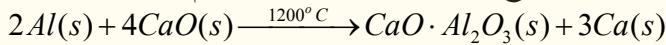
کلسیم را از الکترولایز مذابه مخلوط CaCl_2 با CaF_2 (درجه ذوبان آن از درجه ذوبان Ca فلزی یعنی 840°C پایین آورده شود). به دست می‌آورند.

طبق شکل (9 - 8) Ca در کتوود آهنی و گاز کلورین در انود گرافیتی جمع شده که یک گاز قیمتی می‌باشد.



شکل (9-8) دستگاه تهیه کلسیم فلزی

طریقه دیگر به دست آوردن کلسیم عبارت از ارجاع اکساید آن توسط فلز المونیم می باشد:



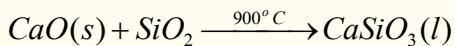
از فلز کلسیم در ساختن بعضی الیاژها استفاده می نماید.

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:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{900^\circ C} CaO(s) + CO_2(g)$$

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 سفیدنمودن شیره بوره به کار می رود.

4- به حیث آب جذبان در گازها و الکول ها استعمال می شود

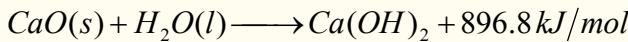
5- چونه در تولید سمنت، شیشه و $CaCl_2$ استعمال گردیده و مخلوط ریگ، چونه و آب را به

نام چونه سخت، ضد رطوبت و عایق یاد می کند، اگر سمنت با چونه یکجا گردد، ماده ای حاصل می گردد که واترپروف (عایق آب) است.

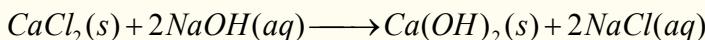
6 - چونه سفید در لابراتوار به حیث ماده تشخیص کننده CO_2 استعمال می گردد.

کلسیم هایدروکساید یا چونه مرده $Ca(OH)_2$

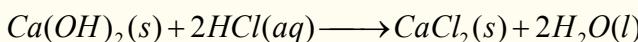
چونه با آب تعامل نموده، چونه مرده به دست می آید:



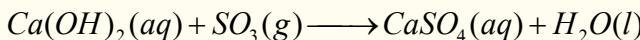
به همین ترتیب از تعامل $NaOH$ و $CaCl_2$ نیز کلسیم هایدروکساید تشکیل می گردد:



کلسیم هایدروکساید با تیزابها تعامل نموده نمک و آب را تولید می نماید:



کلسیم هایدروکساید با اکساید تیزابی تعامل می نماید، نمک و آب را تشکیل می دهند:



کلسیم هایدروکساید در سردی با گاز کلورین تعامل می کند:



کلسیم کاربونیت $CaCO_3$

کلسیم به شکل سنگ چونه $CaCO_3$ ، مرمر $CaCO_3 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ، صدفها $CaCO_3$ ، و $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ پیدا می شود.

فعالیت

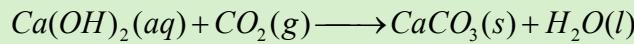
استحصال $CaCO_3$ از چونه مرده و CO_2

سامان و مواد مورد ضرورت: CO_2 ، $Ca(OH)_2$ ، آب، بیکر، تیوب شیشه بی.

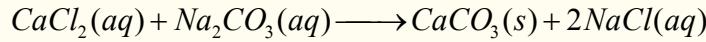
طرز العمل: مقدار کمی $Ca(OH)_2$ را در آب مقطر در یک بیکر اضافه نمایید تا حل گردد،

محلول حاصله را هوادهی نماید، در این صورت کلسیم کاربونیت رسوب می نماید، قسمی که

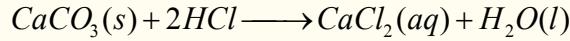
در نخست محلول شیر مانند حاصل گردیده و سپس در زیر رسوب تشکیل می شود:



از تعامل $CaCl_2$ و سودیم کاربونیت، کلسیم کاربونیت تولید می شود:



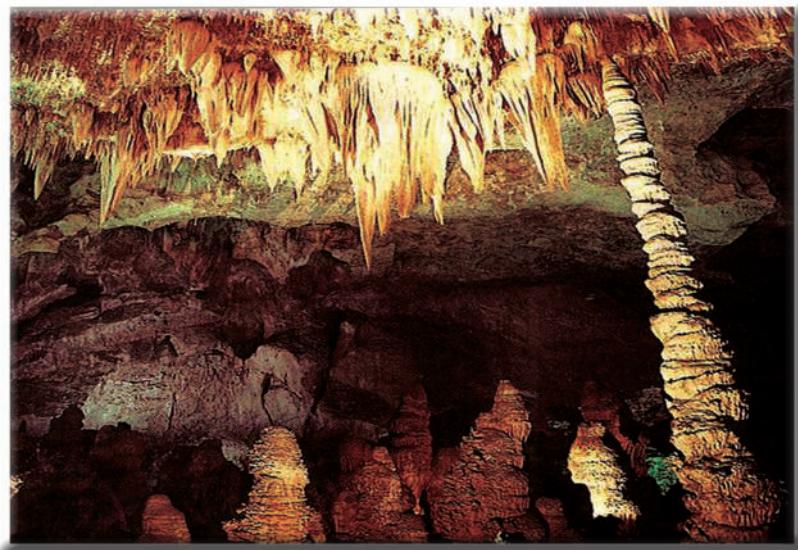
تیزابها، سنگ چونه را منحل می سازد:



آب باران با CO_2 اضافی اتموسферی تعامل نموده، سبب تولید تیزاب کاربن $CaCO_3(aq)$ می گردد. این تیزاب توسط زمین جذب گردیده، سنگ های $CaCO_3$ را به شکل نمک های

منحل تولیدمی نمایند که در داخل زمین سبب تشکیل ساختمان های به نام شفشاوهنگ

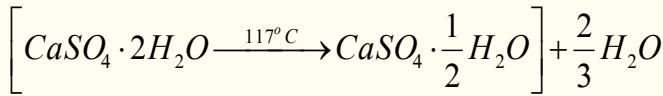
(Stalactite) و گل فهشنهنگ (Stalagmite) می گرددند:



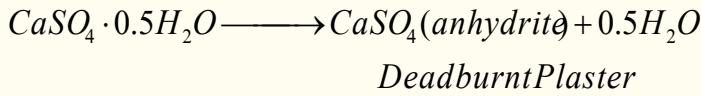
شکل (9-9) شفشاونگ و گل فهشنگ

کلسیم سلفیت دای هایدرویت (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 ۱۵-۵ 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



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 $CaSO_4 \cdot H_2O \cdot 2H_2O$ نیز می نویسنند.

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 دوعنصری را تشکیل می دهد.

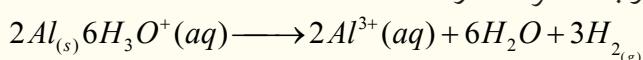
جدول زیر خصوصیات فریکی عناصر این گروپ را نشان می دهد:

جدول (9 - 4) خصوصیات فزیکی عناصر این گروپ III اصلی

Tl	8-1	204.38 303.5 1457	In	49	114.82 156.6 2080	Ga	31	69.723 29.78 2403	Al	13	26.982 660.37 2467	B	5	10.811 2079 2550
Xe 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	1-3		Kr 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	3			Ne 3s ² 3p ¹	3			He 2s ² 2p ¹	3		

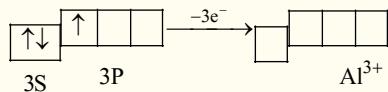
الومینیم (Alumenium)

الومینیم عنصر دومی این گروپ بوده، خواص فلزی مشخص را دارا می‌باشد و خواص غیرفلزی آن کمتر محسوس است، تنها در مقابل تیزاب‌های قوی والقلی‌های قوی خواص امفوتوریک 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. المونیم در ترکیب قشر زمین 7.5% از نگاه کتله موجود است. در مرکبات نمبراکسید یشن⁺ 3+ را دارا است، در این حالت المونیم ساختمان الکترونی گاز نجیب Ne را اختیار می‌نماید.

المونیم کامپلکس‌های با عدد کواردنیشن 4 را می‌سازند؛ زیرا چهار اوربیتال خالی را به شکل آیون دارا است:



منبع مهم پیدایش آن در سنگ Bauxite (باؤکسیت) بوده که در صنعت الومینیم را از همین سنگ استخراج می‌نمایند، این سنگ نوعی از سنگ‌های آبدار ناخالص بوده که از آن Al_2O_3 را به دست آورده و سپس آن را در کربویلیت (Na_3AlF_6) ذوب شده حل می‌نمایند و به شکل مذابه الکترولیزی گردد. المونیم به شکل خالص فلزی در طبیعت موجود نیست. سنگ مهم آن بوکسایت ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) و منوال‌های دیگر آن ارتوکلاز ($KAlSi_3O_6$)، بیریل ($(Be_3Al_2Si_6O_{18})$ ، کورنلدم (Al_2O_3) و کورنلدم (Na_3AlF_6) اند.



Ruby
(بلوت سرخ)

Sapphire
(بلوت سیبر)

شکل (9 - 10) لعل و یاقوت

اگر مقداری از کرومیم در ساختمان کرستلی کورنلدم مخلوط باشد، کرستل به رنگ سرخ معلوم شده و به نام لعل یاد می‌شود. بعضی از کرستل‌های کورنلدم دارای عنصر کوبالت می‌باشد که آن را یا قوت آبی گویند.

از ارجاع الومینیم $Al^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow Al$ در موجودیت یک امپیر برق در مدت 80 ساعت یک مول (27g) الومینیم تولید می‌گردد. یک

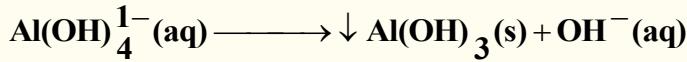
قطی کوکاکولا و یا فانتا همین مقدار کتله را دارا بوده که بعد از صرف و نوشیدن آن، قطی‌ها دوباره جمع آوری گردیده و غرض به دست آوردن الومینیم دوباره ذوب می‌شوند. الومینیم، فلز سبک بوده وهادی خوب برق و حرارت می‌باشد. با وجودی که پوتنسیال آن $-1.66V_0$ است و قاعد تا "باید به آسانی به کتیون مبدل گردد؛ اما چون به آسانی سطح آن را اکساید فرا گرفته وازاین 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 الیاژهای 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 درنتیجه ارجاع آن توسط الومینیم مذابه 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 نیزیاد می‌گردد، به طریقه بایر (Bayer) از بوکسیت به دست می‌آید، طوری که بوکسیت ناخالص را در محلول آبی سودیم هایدروکساید حل نموده، درنتیجه الومین و سیلیکان باداشتن خاصیت امفوتوبریک 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 سلیکات‌ها به شکل منحل باقی می‌مانند:



الومینیم هایدروکساید خنثی رسوب کرده، بعد از خشک کردن و صاف نمودن به حرارت 1200°C به الومین خالص مبدل می‌گردد.

الومینیم به شکل خالص و جامد دارای التروپی‌های بلوری مختلف بوده، التروپی α آن ماده سخت به رنگ بنفش تیره است و شکل ۷ آن دارای کثافت کمتر بوده و فعالیت کیمیاگری آن بیشتر است که به حیث ماده آب جذب باع 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 ها Cr^{3+} باشد، به نام یاقوت و بالعل 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_4 با H_2SO_4 تعامل نمایند، الومینیم سلفیت حاصل می‌شود.

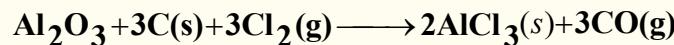
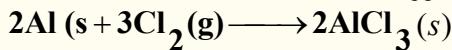
الومینیم سلفیت یا الون را در صنعت کاغذ سازی برای لخته کردن الیاف سلولوز و تبدیل آن به ورقه‌های سخت به کار می‌برند. الون واقعی که نام الومینیم از آن است تقاضایافته است. نوع سلفیت

است که فورمول عمومی آن $M^{+}(Al^{3+})(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ می‌باشد. در اینجا Me^+ می‌تواند K و (NH_4^+) باشد $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ و $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ است که به نام زمچ نیز یاد می‌شوند.

مرکب $Al(OH)_3$ خاصیت جذب قوی را دارا بوده و ناخالصی‌های موجود در آب را به خود جذب می‌نماید که در روش صافی‌های تصفیه آب باقی می‌ماند.

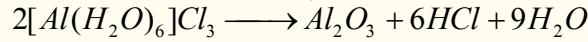
مرکبات هلوجن دار الومینیم

الومینیم کلوراید از جمله کتلست‌های مهم بوده که در صنعت آن را از تعامل مستقیم کلورین و الومینیم و یا تعامل کلورین بالالومین (Al_2O_3) به دست می‌آورند:



الومینیم کلوراید مرکب جامد آبیونی بوده که در آن کتیون Al^{3+} توسط شش آبیون کلوراید (Cl^-) احاطه گردیده است. بلورهای $AlCl_3$ به حرارت $192^\circ C$ تصدیق نموده و بخارات آن به شکل Al_2Cl_6 دیده می‌شود و مشابه به Dimer بورون کلوراید و دای میر بورون بروماید است. چون الومینیم بروماید والومینیم آبوده؛ بنابراین در حالت جامد و یا مایع نیز به شکل مالیکولی دائمی مشاهده شده و پایدار می‌باشد.

تعامل الومینیم کلوراید با آب نوع تعامل Exothermic بوده، زمانی که این مرکب در هوای مرطوب قرار گیرد، بخارات هایدروکلوریک از آن متضاد می‌گردد. به صورت عموم الومینیم کلوراید در بلورهای مالیکولی خود شش مالیکول آب بلوری را دارا است که فورمول جمعی آن $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ بوده و فورمول کامپلکس آن $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ است، ازین مرکب به حیث ادویه کشنده بکتریا و ماده ضد بوی نا مطبوع استفاده می‌گردد. اگر $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ حرارت داده شود، درنتیجه الومینیم کلوراید خشک حاصل نشده؛ بلکه تجزیه آن صورت گرفته Al_2O_3 و HCl حاصل خواهد شد؛ زیرا رابطه $O-Al-Cl$ نسبت به رابطه $Al-Cl$ مستحکم است:



مصارف سالانه الومینیم در جهان به 25 تن بالغ می‌گردد.

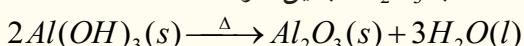
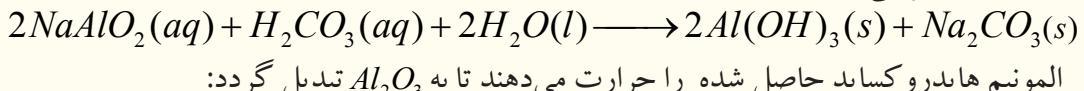
استحصال الومینیم

الومینیم را از تجزیه بر قی Al_2O_3 به دو طریقه استحصال می‌نمایند که هر روش دو مرحله دارد، در مرحله اول استحصال Al_2O_3 از بوکسیت $(Al_2O_3 \cdot 2H_2O)$ و در مرحله دوم استحصال Al فلزی از Al_2O_3 است. در بوکسیت به اندازه 50–60% الومینیم اکساید و باقیمانده آن SiO_2 و اکسایدهای Zr ، Ti می‌باشد.

در مرحله اول بوکسیت را به اساس روش بایر (Bayer Process) از سنگ معدنی آن جدا می‌سازد، بعد از آن بوکسیت حاصله را تحت فشار زیاد و حرارت $150-170^\circ C$ با محلول $NaOH$ مخلوط می‌نمایند. اکسایدهای اضافی تشکیل شده توسط عملیه فلتر جدا شده و اکساید الومینیم به سودیم میتا الومینیت تبدیل می‌گردد:

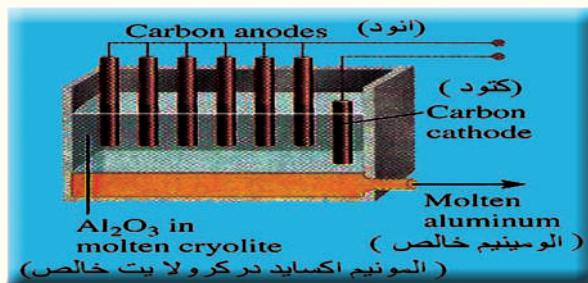
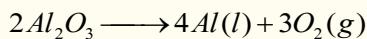
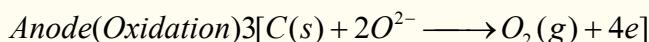


در محیط تیزابی سودیم میتا المونیت به المونیم هایدروکساید غیر منحل تبدیل شده، بعد از آن محلول را فلتر می نماید:



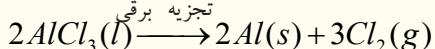
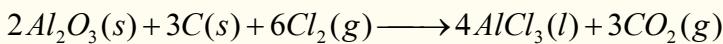
در مرحله دوم المونیم اکساید خالص را تجزیه برقی می نماید. این روش را به نام روش مارتین هال (Martin Hall) یاد می کند.

الکترودهای حجره مارتین هال از کاربن ساخته شده و محلل آن کریولایت (Na_3AlF_6) بوده که درجه ذوبان المونیم اکساید را از $C = 2045^{\circ}$ به $C = 1000^{\circ}$ پایین می برد:



شکل (9 - 11) استحصال المونیم از تجزیه برقی

روش دوم استحصال المونینیم نسبت به روش اول (روش بالا) 70% ارزانتر بوده؛ زیرا در این روش بوکسیت بدون آب را به کمک کاربن با گاز کلورین تعامل داده و آن را به $AlCl_3$ تبدیل می نماید، المونیم کلوراید ذوب شده را الکترولیز می نماید:



خواص کیمیاوی المونیم ۱- تعامل المونینیم با اکساید آهن

پودر المونینیم با اکساید آهن (Fe_2O_3) (III) تعامل نموده، $3000^{\circ}C$ حرارت را تولید می کند؛ از این رو به نام تعامل ترمیت یاد می شود:



از این تعامل در ولدنگ نمودن فولاد و آهن استفاده می کنند.

۲- تعامل المونیم با تیزاب‌ها

الومینیم 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 الومینیم 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.

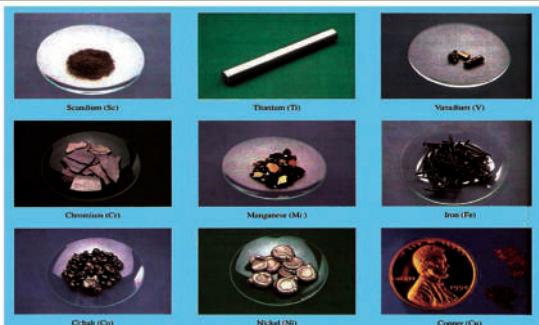
جدول (5 - 9) یک عده خصوصیات عناصر انتقالی پریود چهارم

عناصر										خواص
Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc	
[Ar]4s ² 3d ¹⁰	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	[Ar]4s ² 3d ⁸	[Ar]4s ² 3d ⁷	[Ar]4s ² 3d ⁶	[Ar]4s ² 3d ⁵	[Ar]4s ¹ 3d ⁵	[Ar]4s ³ 3d ³	[Ar]4s ³ 3d ²	[Ar]4s ² 3d ¹	ساختن الکترونی
63.39	63.54	58.69	58.93	55.84	54.93	51.99	50.94	47.88	44.95	کتله atomی
138	128	124	125	126	135	130	134	147	162	شعاع atomی به pm
-	72	60	75 64	77 60	80 66	85 64	88 74	99 77	$-M^2 +$ $8lm^{34}$	شعاع آیونی به pm
906.4	745.5	736.7	758.8	759.4	717.5	652.8	650.3	6581	631 I	انرژی آیوناکسیشن kJ/mol
1958	1751	1645	1561	1509	1591	1413	1309	1235 II	1235 II	
3578	3393	3231	2956	3250	2986	2828	2650	2389 III	2389 III	
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	کثافت 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 غليان به $^{\circ}C$

عناصر انتقالی انواع مختلف نمبرهای اکسیدیشن را اختیار می کنند.

جدول (9 - 6) نمبرهای اکسیدیشن ممکنۀ عناصر انتقالی

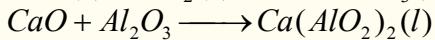
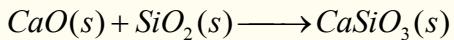
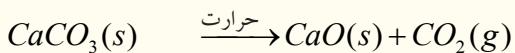
گروپ‌های عناصر انتقالی									
III B	IV B	VB	VI B	VII B	VIII B			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+2	+1	+2	+2	+2	+1	+2	+1	+2
	+3	+2	+3	+3	+3	+2	+3	+2	
	+4	+3	+6	+4	+4	+3			
		+4		+6	+6				
		+5							
y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+3	+2	+2	+2	+2	+2	+1	+2	+1	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+2	+3	+2	
	+4	+4	+4	+4	+4	+3	+4	+3	
		+5	+5	+5	+5	+4			
			+6	+6	+6	+5			
			+7	+7	+7	+6			
			+8		+8				
La	Hf	Te	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+3	+3	+2	+2	+3	+2	+1	+2	+1	+1
	+4	+3	+3	+4	+3	+2	+3	+3	+2
		+4	+4	+5	+4	+3	+4		
		+5	+5	+6	+5	+4	+5		
			+6	+7	+6	+5	+6		
					+8	+6			



شکل (9 - 13) اشکال بعضی از فلزات انتقالی

۹-۵-۱: آهن (Ferrium)

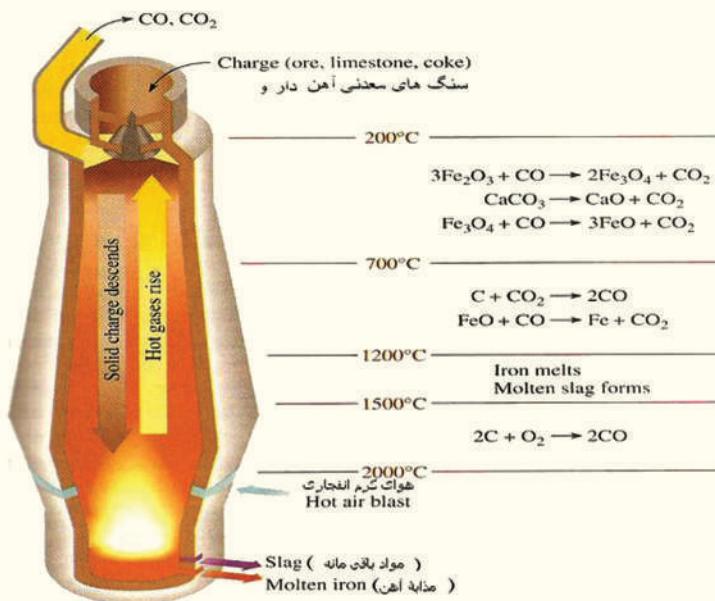
آهن نسبت به تمام فلزات انتقالی مورد استعمال زیاد تر داشته و بعد از الومینیم فراوان ترین عنصر قشر زمین است که ۴.۷٪ قشر زمین را تشکیل می‌دهد. سنگ معدنی مشهور آهن عبارت از هماتیت (Fe_2O_3)، مگنتیت (Fe_3O_4) و پیریت آهن سلفاید FeS_2 بوده و سنگ پیریت را به نام طلا دیوانه نیز می‌نامند؛ زیرا از لحاظ جلا ورنگ با طلا مشابه است. از پیریت، آهن را استحصال نمی‌نمایند؛ زیرا سلفر به حیث ماده ناخالص در آن موجود بوده؛ اما هیماتیت و مگنتیت 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 ازین می‌برند:



مخلوط مرکبات مختلف در درجه بلند کوره ذوب شده همه به شکل مذابه بوده، چون نسبت به آهن سبک‌اند؛ بنابراین بالاتر از مذابه آهن قراردارند.

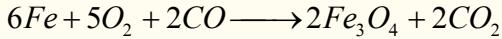
ارجاع آهن توسط کاربین مونوآکساید و معادله تعامل آن در قسمت‌های مختلف کوره قرار زیر است:

در قسمت بلند کوره Fe_2O_3 به Fe_3O_4 مبدل می‌گردد:



شکل (۹-۱۴) کوره بلند تخلیص آهن و تعاملاتی در آن

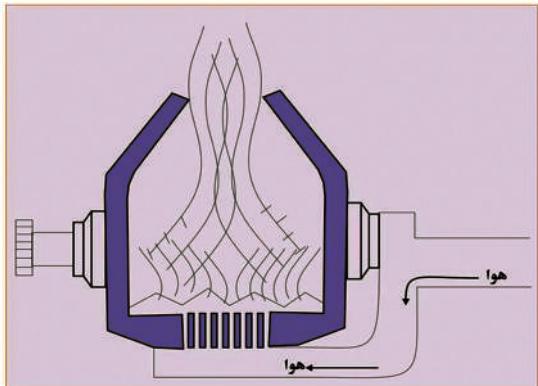
در قسمت پایین کوره:



در نواحی وسط کوره به حرارت $1000^{\circ}C$ اکساید آهن FeO به آهن تبدیل می‌گردد:

$$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

در قسمت پایینی کوره چدن خام که ۵٪ 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.



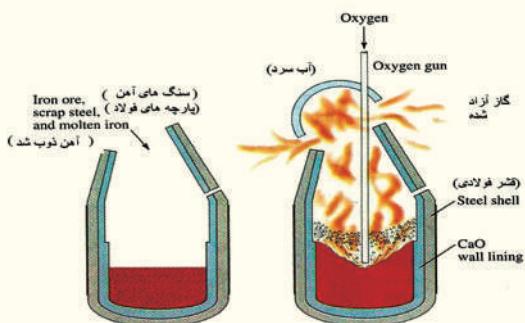
شکل (9 - 15) دستگاه تبدیل کننده مدرن بسمر:

روش جدید که به نام می‌توود بسمر (Bessemer) یاد شده است، توسط یک دستگاه تبدیل کننده صورت می‌گیرد، این تبدیل کننده عبارت از ظرف فلزی استوانه شکل 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 کاربونیت مضاعف CaO و MgO پوشانده شده است.

گنجایش مواد در این ظرف در حدود 25 تن است،

درنتیجه عمل حرارت دولومیت تجزیه شده و اکساید های CaO و MgO حاصل می‌شود. از مخلوط آهن مذابه هوای متراکم شده و گرم عبور داده شده که درنتیجه ناخالصی‌های آهن سلفر، فاسفور و سلیکان در نخست به اکساید های مربوط شان مبدل گردیده سپس با CaO و MgO تعامل نموده، نمک‌های را تشکیل می‌دهند که نسبت به آهن سبک بوده و در مذابه آهن شناور شده و در سطح آن قرار می‌گیرند. شکل (9 - 16)

دستگاه تبدیل کننده مدرن بسمر را نشان می‌دهد روشن جدیدی به عوض روش بسمر به میان آمده که در این روش از سیستم کوره باقلب باز (Open-hearth furnace) استفاده به عمل می‌آید.

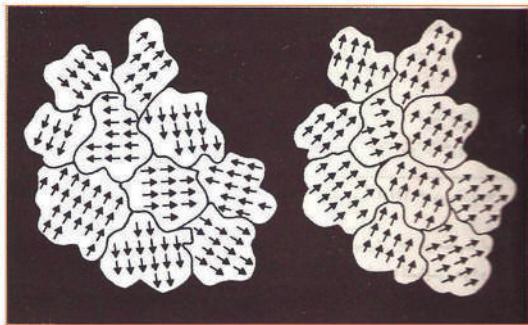


شکل (9-16) کوره تخلیص آهن باقلب باز :

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 $CaCO_3$ و بالاخره سنگ آهک (Fe_2O_3) پر می‌نمایند.

هوای بسیار گرم و مخلوط گازهای گرم را بر روی این مواد عبور می‌دهند مجموعه‌ی این مخلوط را به شکل مذابه تبدیل می‌نمایند، در این صورت اکساید های 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 بالای آهن ذوب شده قرار گرفته، جدا می‌گردد. روش یادشده طولانی تر از روش بسمر بوده که 8 الی 10 ساعت طول کشیده؛ اما فولاد با کیفیت حاصل می‌گردد. کنندی عمل روش بالا را با زیاد شدن حجم مواد می‌توان جبران کرد؛ به طور مثال: در هر مراتبه 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.

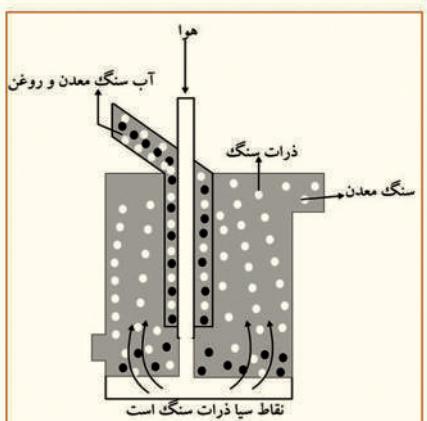
آهن فلزی خالص چندان سخت نبوده اما الیاژ آن با کاربن به آن سختی می‌بخشد و مقاومت آن مقابله فرسایش زیاد تر می‌گردد. فولاد خاصیت فیرو مقناطیسی را دارا بوده؛ زیرا در آن الکترون‌های هم جهت و همزمان به کمیت زیاد در حال حرکت می‌باشد که ساخته مقناطیسی را به میان می‌آورند و موجودیت الکترون‌های طاقه در اوربیتال‌های اقشار آن دیده شده می‌تواند:

پروسه ساختن فولاد طوری است که فلزات چون: Cr و Mn با لای آن به اساس خواص فریکی، کیمیاوی و میخانیکی علاوه می‌سازند. فولاد با ارزش فولاد ضد زنگ یا الیاژ (Stainless Steel) نام دارد که 20% Cr, 18% Ni, 8-12% Fe را دارا باشد.

۲-۵-۹ مس (Copperium)

مس فعالیت کیمیاوی کمتر را دارا بوده و بالای بعضی از صخره‌ها به شکل آزاد موجود می‌باشد؛ اما بخش زیاد مس کره زمین به شکل سلفاییدها موجود است که سنگ معدنی آنرا به نام چالکوپریت (CuFeS₂) 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 میانات 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 عبورمی‌دهند. 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 بالانی خارج می‌گردد، در این محل سنگ‌ها نسبتاً خالص شده به دست می‌آید. شکل



شکل (9-18) دستگاه جدا ساختن سنگ‌های معدنی

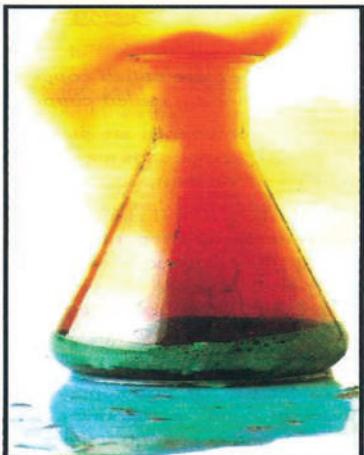
مس از ناخالصی‌ها:

زیر دستگاه تخلیص سنگ‌های مس را نشان می‌دهد:

مس را از سنگ‌های معدنی خالص شده مطابق عملیه 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 زندگی 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 کتنده‌های قوی؛ به طور مثال: O_2 ارجاع و به شکل خالص عنصری جدامی گردد:

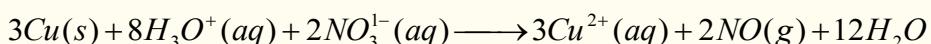


شکل (9-19) تعامل مس با تیزاب شوره غلیظ و

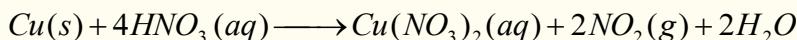
استحصال نایتروجن دای اکساید.

در روش دوم، هایدرو میتاالورجی، سنگ معدنی را در سلفوریک اسید حل نموده سپس آن را با ارجاع کتنده‌ها که پوتانسیال آن پایین از $\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}}$ 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: بیشتر در تیزاب‌ها به حالت عادی حل نمی‌گردد؛ اما در اسیدهای قوی غلیظ انحلالیت آن ممکن است:



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.

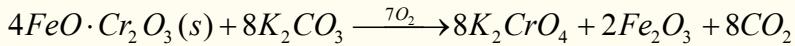
۳-۵-۴: کرومیم

نخستین عنصر گروپ ششم فرعی کرومیم بوده، این عنصر رنگ زرد در خشان رادارا است که مقابله فرسایش مقاومت دارد. سنگ معدنی آن اکسایدهای مضاعف آهن و کرومیم بوده که ارجاع آن در قوس برقی به کمک کاربن قرار زیر صورت می‌گیرد:

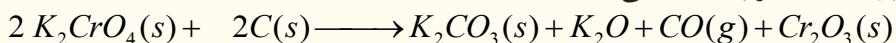


به دست آوردن کرومیم طوری است که سنگ معدنی را در محیط القلی خشک و در موجودیت هوا

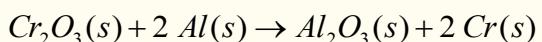
قرارمی‌دهند:



پوتاشیم کرومیت حاصل شده به خوبی در آب حل گردیده، در حالیکه Fe_2O_3 در آب غیرمنحل بوده، بدین اساس اکساید آهن از K_2CrO_4 جدا می‌گردد، در این صورت Cr_2O_3 را از ارجاع آن توسط کاربن طبق معادله زیر به دست می‌آورند:

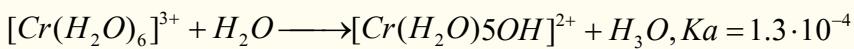


بالاخره Cr_2O_3 را توسط الومینیم ارجاع نموده Cr حاصل می‌گردد:

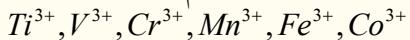


فلز کرومیم در حالت پودراز لحاظ ترمودینامیکی خاصیت ارجاعی را دارا بوده و به صورت کامل با سرعت زیاد با آکسیجن تعامل نموده؛ اما در حالت فلزی سطح خارجی آن را اکساید پوشانیده و قسمت‌های داخلی آن را از اکساید شدن نگهداری می‌نمایند، در این حالت در مقابل فرسایش مقاوم می‌باشد.

آیون‌های Cr^{3+} کرومیم در حالت محلول آبی مرکب کامپلکس هایدرازیتی را به شکل زیر تشکیل داده که قوه تیزابی آن نسبت به اسیتیک اسید بیشتر است:



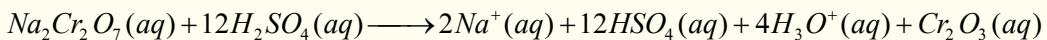
اگر آیون‌های Cr^{3+} را با تمامی آیون‌های فلزات d مقایسه نماییم.



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 می‌باشد؛ لیکن بعضی اوقات کروم خاصیت اکسیدی کننده قوی و بعضًا حالت ارجاع کننده را دارا می‌باشد.

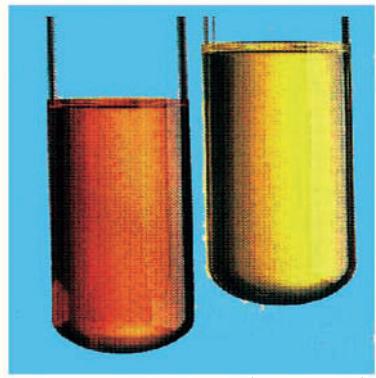
اگر محلول CrO_4^{2-} را با اسید تعامل دهیم، رنگ زرد آن به رنگ تیره سرخ مبدل گردیده و منجر به تشکیل دای کرومات $(Cr_2O_7^{2-})$ می‌گردد:

در صورتی که نمک‌های کرومات $(Na_2Cr_2O_7)$ با تیزاب H_2SO_4 غلیظ تعامل داده شود، طبق معادله زیر شکل (9-20) تشکیل سودیم دای کرومیت (راست) و تشکیل پوتاشیم دای کرومیت (چپ) تشكيل می‌گردد:



از محلول حاصل شده بالا در شستشوی ظروف لبراتواری استفاده به عمل می‌آورند؛ زیرا قدرت اکسید کننده گی آن زیاد بوده، چربی‌ها را در خود حل می‌نماید.

نمک $PbCrO_4$ را به روش‌های مختلف به دست آمده و از آن در رنگ‌های روغنی استفاده به عمل می‌آورند، از این رنگ‌ها در جاده‌های موترها در چهاراهی‌ها غرض روشنی آن در شب استفاده به عمل می‌آید، در این صورت جاده موتر رو مشخص می‌گردد.



در صورتی که نمک‌های کرومات $(Na_2Cr_2O_7)$ با تیزاب

تشکیل سودیم دای کرومیت (راست) و

تشکیل پوتاشیم دای کرومیت (چپ)



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.
- منوال‌های مهم فلزات، کاربونیت‌ها، هلاید‌ها، اکساید‌ها، فاسفیت‌ها، سلفاید‌ها و سلفیت‌ها می‌باشند.
- روش‌های عمومی برای تصفیه فلزات، تقطیر، تجزیه برقی و روش ساحة تصفیه می‌باشد.
- عناصر گروپ 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 (Na_2CO_3) SodaAsh 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 تحقیک 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 می‌باشد؛ اما بخش زیاد مس کره زمین به شکل سلفاید‌ها موجود است.
- نخستین عنصر گروپ ششم فرعی کرومیم بوده، این عنصر رنگ زرد در خشان را دارا بوده و مقابل فرسایش مقاومت دارد.

سوالات چهار جوابه

- 1 - متالورژی فلزات ---- مرحله دارد.
- الف) 1) ب) 3) ج) 4) د) 5)
- 2 - کورنندم از جمله اکساید‌های ---- است.
 - الف - المونیم ب - کلسیم ج - آهن د - سودیم
- 3 - عناصر گروپ 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 می‌گردد.
- الف - کاستک سودا ب _ سودیم هایدرايت ج - سودیم هایدرايد د - هیچکدام
- 5 - در تجزیه برقی $NaCl$ مذابه، Na در..... و Cl_2 در..... جمع می‌گردد.
- الف - کتو، انود ب - انود و کتو ج - انود د - کتو
- 6 - فرمول سودا..... می‌باشد.
- الف - ب $NaOH$ - $CaCO_3$ - $CaSO_4 \cdot H_2O$ د - $NaNO_3$ - $NaOH$ ج - $CaCO_3$ - $NaNO_3$ د - NH_3 - $NaOH$ الف - $NaNO_3$ د - $CaCO_3$ - $NaOH$ الف - $2CaSO_4 \cdot H_2O$ - $2CaCO_3$ فرمول کدام ماده است؟
- الف - گچ ب - پلستر ج - پلستر پاریس د - سنگ چونه
- 9 - المونیم را از کدام منوال به دست می‌آورند؟
- الف - کورنندم ب - بوکسایت ج - $AlCl_3$ د - المونیم هایدروکساید
- 10 - سنگ معدنی مشهور آهن عبارت از ----- است.
- الف - هماتیت (Fe_2O_3), ب - مگنت (Fe₃O₄) ج - پیریت آهن سلفاید
- د - تمام جوابات درست است
- ### سؤالات تشریحی
- 1 - معادلات زیر را تکمیل نمایید.
- $Al_2O_3(s) + 2NaOH(aq) \longrightarrow$ ، $Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow$
- 2 - تعاملات کوره بلند را به صورت فشرده شرح کنید.
- 3 - در مورد خواص کیمیاوی سودیم معلومات به صورت فشرده ارائه کنید.
- 4 - چونه چه نوع مرکب است؟ واژ آن در کدام عرصه‌های صنعتی استفاده می‌شود؟
- 5 - سه طریقه استحصال کلسیم را توسط معادله توضیح کنید.
- 6 - فولاد را چه طور به دست می‌آورند؟ 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 بدھید.
- 9 - عناصر گروپ اول را چرا به نام القلی و عناصر گروپ دوم اصلی را چرا به نام القلی زمینی یاد می‌کنند؟ 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 ارزشمند 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؟ چطور می‌توان عناصر غیر فلزی را به دست آورد؟ مرکبات مهم این عناصر کدام‌ها اند و چطور به دست می‌آید؟ نقش مرکبات عناصر مذکور در صنعت و حیات به کدام شیوه است؟

۱-۱: خصوصیات خاص عناصر غیر فلزی

غیر فلزات عناصری اند که اوربیتال‌های سویه آخری انرژیکی p آن‌ها توسط الکترون‌ها در حالت پرشدن بوده و با گرفتن الکترون‌ها سویه انرژیکی آخری خویش را به هشت الکtron 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، سلیکان 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. عناصری که دارای خواص مضاعف اند، به نام شبه فلزات یاد شده اند.

هر غیرفلز در پریود مربوطه خود از عناصر طرف چپ خویش منفیت برقی بیشتر را داشته و در تعاملات کیمیاوی الکترون‌های آن‌ها را به طرف خود کش می‌نمایند.

از جمله غیر فلزات های در گروپ فلزات القلی قرار گرفته؛ مگر غیرفلز فعال می‌باشد، علما نظر دارند که هایدروجن را در گروپ هفتم اصلی قرار دهنند. اکساید‌های غیر فلزات خاصیت تیزابی دارند و با فلزات مرکباتی را تشکیل می‌دهند که به نام نمک یاد شده و رابطه آیونی را بر قرار می‌نمایند. غیر فلزات حالت گاز و یا جامدات شکننده را دارا بوده که هدایت برقی و حرارتی آن‌ها کم است. در زیر عناصر غیرفلزی و گروپ‌های عناصر غیر فلزی را مطالعه می‌نمایم.

۱-۲: 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 فزیکی شان ارائه می‌دارد:

جدول (10 - 1) بعضی از خواص فزیکی عناصر گروپ VII اصلی

عنصر مشخصات	9F	${}^{17}Cl$	${}^{35}Br$	${}^{53}I$	${}^{85}At$
ساختمان الکترون	$1S^2\ 2S^2P^5$	$Ne\ 3S^2P^5$	$Ar\ 3d^2S^2P^5$	$Kr\ 4d^2S^2P^5$	$xe\ 4f^{14}5d^1S^26P^5$
درجه غلیان	-188.1	-34.7	58	989.08	-
درجه ذوبان	-219.6	-101.0	217	449.5	254
کتله اтомی	18.99	35.53	79.9	126.9	210
کثافت	1.11	1.56	4.79	6.24	9.2
شعاع اтомی A	-	-	1.4	1.6	1.76
نمبراکسیدیشن	-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 گروپ کما بیش خواص مشابه با یک دیگر دارند؛ اما اختلاف جزئی در فعالیت کیمیاوى و یا پوتانشیال Reduction و Oxidation آن‌ها دیده می‌شود.

فلورین الکترونیگاتیف‌ترین عنصر (قوی ترین 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 کیمیاوى به خود اختیار کرده می‌توانند. تمام عناصر این گروپ اکسیدی کننده بوده؛ اما با افزایش نمبر اтомی شان خاصیت اکسیدیشن شان کم می‌گردد. هلوژن‌ها در حالت عنصری به شکل مالیکولی یافت شده که فلورین به حالت گاز و کلورین نیز گازبوده، برومین به حالت مایع وبالآخره آیودین به حالت جامد یافت می‌شود.

گسترش فلورین و کلورین در طبیعت نسبت به هلوژن‌های دیگر بیشتر است، فلورین بیشتر به شکل CaF_2 (Spath fluor) AlF_3 (Cryolithe) موجود می‌باشد.

چون فلورین اکسیدی کننده قوی است، صرف به طریقه الکترولیز KHF_2 یا به شکل محلول از HF مایع حاصل می‌گردد.

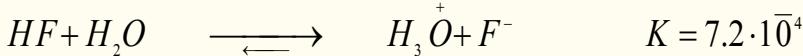
مرکبات هایدروژن هلایدها و اکساید‌های هلوژن‌ها را زیر مطالعه قرار می‌دهیم.

هایدروژن هلایدها: در جدول زیر خواص فزیکی هایدروژن هلایدها با مشخصات ترمودینامیکی شان ارایه گردیده است.

جدول (10 - 2) خواص فزیکی هایدروژن هلایدها:

هلاید	HF	HCl	HBr	HI
مشخصات فزیکی				
نقطه ذوبان	-83.1°C	-83.1°C -114.8	-86.9°C	-50.7
نقطه غلیان	19.5°C	-83.1°C -84.9	-66.8°C	35.4
تبخیر به kJ/mol	30.3°C	16.1	17.6	19.8

درین هایدروژن هلاید‌ها، 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_n (HF) را به وجود آورده است. ثابت تعادل تعامل اتصال آيون‌های F⁻ به HF را می‌توان به شکل زیر مشاهده کرد:



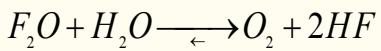
قدرت اسیدی دیگرها بر جن هلاکتی بالفزايش نمبراتومی اтом هلوjen آنها زياد ترمی گردد.

اكسايدهای هلاکتی ها: اكسايدهای مهم و شناخته شده عناصر گروپ VII اصلی در جدول زیر نوشته شده است:

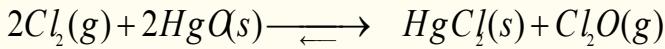
جدول (10 - 3) اكسايدهای مهم عناصر گروپ VII اصلی

اكسايدهایی فلورین	اكسايدهای کلورین	اكسايدهای برومین	اكسايدهای آیودین
F ₂ O	Cl ₂ O	Br ₂ O	-
F ₂ O ₂	ClO ₂	BrO ₂	-
-	Cl ₂ O ₅	BrO ₃	I ₂ O ₅
-	Cl ₂ O ₇		-

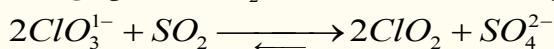
بیشتر اكسايدهای بالا هلوjen‌ها فعال و ناپایدار بوده و به فازهای مختلف موجود می‌باشند. به حرارت عادی به حالت گاز و یا مایع موجود بوده، صرف I₂O₅ به حالت جامد یافت می‌شود. با ثبات ترین این اكسايد‌ها F₂O بوده؛ اما با آن هم به ساده‌گی اكسیدی و یا ارجاع می‌گردد؛ به طور مثال:



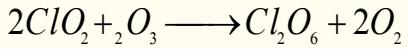
اكسايدهای ناپایدار عناصر این گروپ Cl₂O بوده که در نتیجه تأثیر کلورین با اكسايد فلزات (HgO) طبق معادله زیر حاصل می‌گردد:



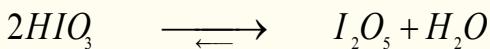
مركب Cl₂O در اثر حرارت تجزیه شده و گازهای Cl₂ و O₂ را تشکیل می‌دهد. اگر آيون‌های کلوریت (ClO₃¹⁻) با SO₂ تعامل داده شود، در نتیجه مركب ClO₂ حاصل می‌شود:



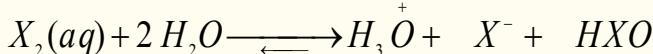
مركب ClO₂ ماده انفجار کننده بوده و اوزون بالای آن عمل نموده، در نتیجه مركب Cl₂O₆ تولید می‌گردد:



خواص فزیکی و کیمیاوى اكسايدهای برومین به درستی تشخیص نگردیده و روش به دست آوردن آنها ساده است، اكسايد آیودین HgO₅ را از حرارت دادن I₂O₅ قرار زیر به دست می‌آورند:



تیزاب‌های آکسیجن دار هلوجن‌ها نیز موجود بوده که مهم‌ترین آن‌ها هایدرو هلوجنیت‌ها و هایدرو هلوجنایت بوده، این مرکبات از عمل آب بالای X_2 حاصل می‌گردند:



ثابت تعادل تعامل بالا برای هلوجن‌های مختلف قرار زیر است:

$$K_{(HOI)} = 2 \cdot 10^{13}, K_{(HOBr)} = 7,2 \cdot 10^9, K_{(HOCl)} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

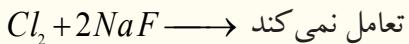
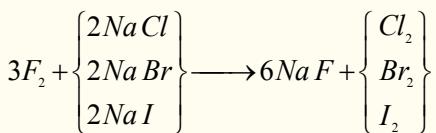
جدول زیر تیزاب‌های مختلف آکسیجن دار هلوجن‌ها را ارائه می‌دارد:

جدول (10 - 4) تیزاب‌های مختلف آکسیجن دار هلوجن‌ها

فلورین	کلورین	برومین	آیودین
	$HClO$	$HBrO$	HIO
ندارد	$HClO_2$	$HBrO_2$	-
	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
	$HClO_4$	-	HIO_4

هایپوهلوجنایت‌ها نوعی از اسیدهای ضعیف بوده که ثابت تفکیک آن‌ها عبارت است از: $K_{HClO} = 2 \cdot 10^{-9}$, $K_{HBrO} = 2 \cdot 10^{-8}$, $K_{HIO} = 10^{-11}$.

فعالیت کیمیاوی هلوجن‌ها از بالا به طرف پایین (از فلورین به طرف ایودین) در جدول دوره یی کم می‌گردد، یا به عباره دیگر فلورین می‌تواند تا هلوجن‌های دیگر را از نمک‌ها بی‌جا نمایند. به همین ترتیب هر عنصر هلوجن عناصر پایینی خویش را بی‌جا ساخته و بر عکس عنصر پایینی هلوجن نمی‌توانند تا عنصر بالایی گروپ مربوط را تعویض نمایند:



۱-۲: کلورین

کلورین در حرارت اتاق به حالت گاز بوده و دارای رنگ سبز مایل به زرد می‌باشد، بنابر داشتن فعالیت کیمیاوی زیاد‌تر به شکل خالص یافت نمی‌شود، مرکبات آن در زمین زیاد است. نمک‌های مهم آن $NaCl$ (نمک طعام)، $MgCl_2$ و $CaCl_2$ 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 می نماید.
جدول (10 - 5) نمبرهای اکسیدیشن و مرکبات عنصر کلورین

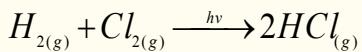
ملاحظات	مرکبات	نمبرهای اکسیدیشن	شماره
	$HClO_4$	+7	1
	$6Cl_2 O_6$	+6	2
	$HClO_3$	+5	3
	ClO_2	+4	4
	$HClO, KClO_2, Cl_2 O_3, \dots$	+3	5
	-----	+2	6
	$HClO, Cl_2 O, NaClO, \dots$	+1	7
	Cl_2	0	8
	$HCl, NaCl, CaCl_2, MgCl_2$	-1	9

ایزوتوپ‌های طبیعی آن عبارت از $^{35}Cl(75.53\%)$ و $^{37}Cl(24.47\%)$ بوده و ایزوتوپ‌های مصنوعی ^{33}Cl ، ^{34}Cl ، ^{36}Cl ، ^{38}Cl و ^{39}Cl نیز استحصال گردیده اند.
رادیو اکتیف آن ^{33}Cl ، ^{34}Cl ، ^{36}Cl ، ^{38}Cl و ^{39}Cl نیز استحصال گردیده اند.
مالیکول کلورین دو اتمی بوده، جهت جدا کردن اтом‌های آن $243Kj/mol$ انرژی و بلند تر از $1000^{\circ}C$ حرارت ضرورت است.

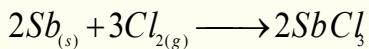
کلورین عامل قوی اکسیدیشن بوده، با فلزات و غیر فلزات (به استثنای O_2 ، N_2 و گازات نجیب) فعالانه تعامل می نماید، مرکبات مغلق را به آسانی اکسیدایز می نماید. خاصیت ارجاعی را در مقابل فلورین و مرکبات اکسیجن دار نیز از خود نشان می دهد.

خواص کیمیاوی کلورین

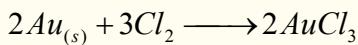
کلورین در موجودیت نور با هایدروجن تعامل نموده، گاز هایدروجن کلوراید (HCl) را تشکیل می دهد:



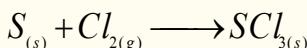
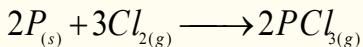
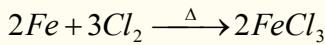
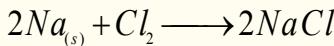
اگر پودر انتیمونی (Sb) بالای گاز کلورین انداخته شود، به زودی آتش افروخته شده، کلورایدهای سه ولانسه و چهار ولانسه انتیمونی ($SbCl_3$ ، $SbCl_4$) حاصل می گردد:



کلورین با فلزات نجیبه نیز تعامل نموده، آنها را اکسیدایز می‌نمایند؛ به طور مثال: با طلا تعامل نموده و کلوراید سه ولانسه طلا را می‌سازد:

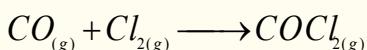


کلورین با فلزات و غیر فلزات دیگر طبق معادلات زیر تعامل می‌نماید:

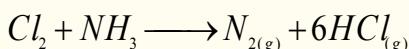


تعامل کلورین با مرکبات مختلف

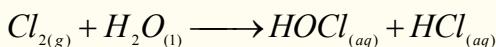
کلورین با کاربن مونو اکساید (CO) تعامل نموده، در نتیجه گاز زهری فوسجين را می‌سازد:



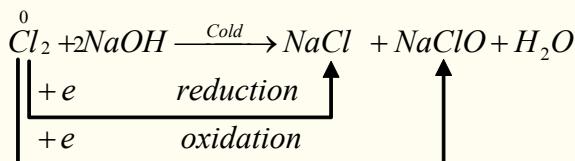
کلورین با امونیا به سرعت تعامل کرده، گاز نایتروجن تولید می‌گردد:



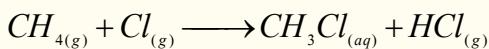
کلورین با آب تعامل نموده، هایپو کلورس اسید و هایدرو کلوریک اسید را می‌سازد:



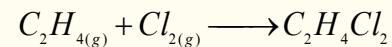
نمبر اکسیدیشن کلورین در هایپو کلورس اسید $+1$ می‌باشد. کلورین با هایدرو کسایدها تعامل نموده در نتیجه هم ارجاع و هم اکسیدیشن می‌گردد؛ به طور مثال: با سودیم هایدرو کساید تعامل کرده، نمک طعام، سودیم هایپو کلورایت و آب را می‌سازد:



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 اکسیدايز 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، معمول ترین اکسیدانت‌ها در این تعامل MnO_2 و $KMnO_4$ شناخته شده‌اند:

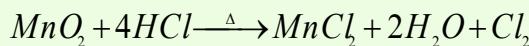
فعالیت



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 .

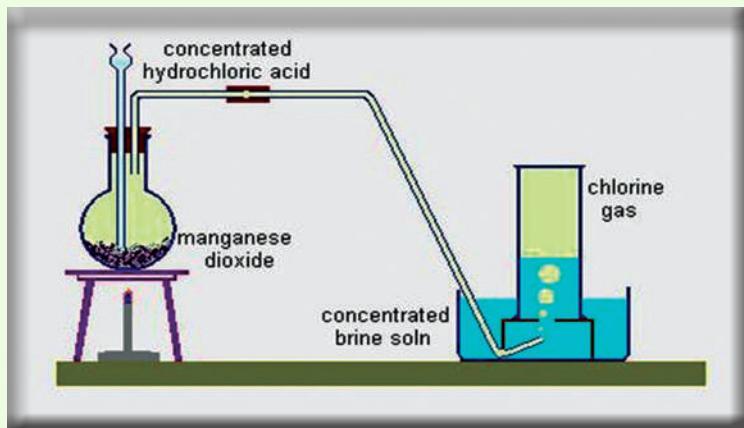
طرز العمل: دو قاشق MnO_2 را در فلاسک مطابق شکل (10-1) انداخته و توسط قیف HCl را بالای آن علاوه کنید، منبع حرارت را روشن نمایید. کلورین تولید شده جای هوا را در بوتل می‌گیرد زیرا کلورین نسبت به هوا تقریباً 2.44 مرتبه سنگین‌تر است:



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 (1 - 10) استحصال کلورین از هایدرو کلوریک اسید

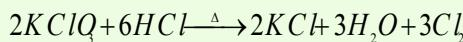


فعالیت

استحصلال 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 $KClO_3$ و HCl .

طرز العمل: مطابق شکل (10 - 2) در فلاسک دو قاشق $KClO_3$ را انداخته، بالای آن توسط قیف HCl علاوه نماید. منبع حرارت را روشن نمایید. استحصلال کلورین طبق تعامل زیر صورت می‌گیرد.



موجودیت کلورین را مطابق به تجربه گذشته امتحان نمایید.

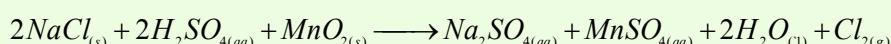


فعالیت

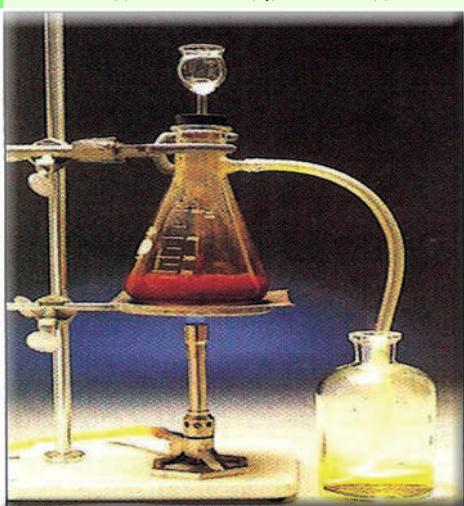
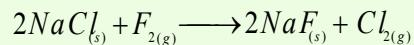
استحصلال کلورین از $NaCl$

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) می‌توانیم 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 $NaCl$ بافلورین نیز کلورین حاصل می‌گردد؛ طوری که در نتیجه تعامل، فلورین کلورین را تعویض و گاز کلورین آزاد می‌گردد:



شکل (10 - 2) استحصلال کلورین از نمک طعام

استحصال کلورین از تجزیه برقی نمک طعام

کیمیادان بریتانیوی 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 می‌نمایند که در استحصال سودیم فصل نهم مطالعه شد.

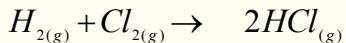
مرکبات مهم کلورین

هایدروجن کلوراید (HCl) و هایدروکلوریک اسید

اگر گاز هایدروجن کلوراید در محلول آبی حل شده باشد، آن را به نام هایدروکلوریک اسید یاد می‌نمایند؛ 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 می‌گردد، پیدا می‌شود.

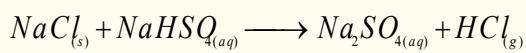
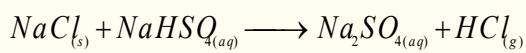
استحصال هایدروجن کلوراید

از عمل مستقیم تعامل هایدروجن و کلورین گاز حاصل شده، هایدروجن کلوراید می‌باشد:



توجه: تعامل مذکور باید با احتیاط لازم صورت گیرد و در معرض روشنی یا حرارت صورت نگیرد.

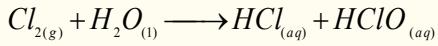
از تعامل کلوراید ها؛ به طور مثال: از سودیم کلوراید و تیزاب غلیظ گوگردنیز هایدروجن کلوراید حاصل می‌گردد:



تعامل را می‌توان در یک مرحله نیز نوشت:



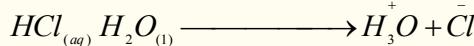
هر گاه گاز کلورین از بخارات آب عبور داده شود (با آب مخلوط گردد)، در نتیجه تیزاب نمک و تیزاب هایپوکلورس اسید حاصل می‌گردد:



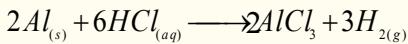
در یک حجم آب 450 حجم گاز HCl حل شده می‌تواند که محلول مذکور به نام تیزاب نمک یاد می‌شود.

خواص هایدروجن کلوراید و هایدروکلوریک اسید

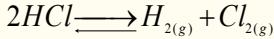
گاز بی رنگ، مخرش و آب جذبان است که در هوای مرطوب غبار یا ابر سفید رنگ را می‌سازد. از حل شدن آن در آب تیزاب نمک حاصل می‌شود که در این حالت به آیون‌ها تجزیه می‌شود:



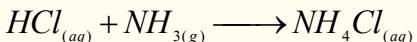
انحلالیت هایدروجن کلوراید در آب زیاد بوده و تیزاب قوی را تشکیل می‌دهد، این تیزاب به پیمانهٔ زیاد در صنعت، طبابت، لابراتوار و غیره استعمال می‌گردد. عصارهٔ معده ۰.۵%–۰.۴% HCl را دارا است، تیزاب نمک می‌تواند بعضی از فلزات؛ به طور مثال: مس و المونیم را در خود حل کند:



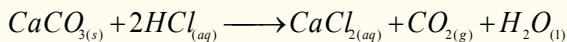
تیزاب نمک در حرارت بلند تر از ۱۵۰۰°C تجزیه می‌گردد:



تیزاب نمک با گاز امونیا تعامل نموده نوشادر (امونیم کلوراید) تشکیل می‌گردد:



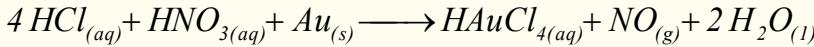
تیزاب نمک، القی‌هاراخنثی نموده و بالای کاربونیت‌ها و سلفاید‌ها اثر نموده، آن‌ها را تخریب می‌نماید:



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 ۳۸٪ 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 دورهٔ یی

این گروپ عناصر را به نام عناصر تشکیل کننده سنگ‌های معدنی (Chalcogens) یا دمی‌نمایند.

عناصر این گروپ اکسیژن (O)، سلفر (S) و سلینیم (Se) غیر فلزات، تیلوریم (Te) و پلونیم (Po) شبیه فلزات‌اند.

سلینیم Se اکساید‌های تیزابی، تیلوریم اکساید امفوتیرو پلونیم اکساید بسیار ضعیف قلوی دارد. هزارها مرکب سلینیم خواص زهری دارند کرویات سرخ خون حاوی مرکب حیاتی است که هر مالیکول آن چهار اتم Se دارا می‌باشد.

در سال ۱۸۹۸ مادیم کیوری و پیری کیوری در وقت مطالعهٔ ذرات رادیواکتیف عنصر Po را کشف و ۲۷ ایزوتوپ بسیار فعال رادیو اکتیف را نیز معلوم نمود و پیشنهاد کرد که ایزوتوپ ۲۱۰ پلونیم در آلدوده گی طبیعی برگ‌های تباکو نقش داشته که باعث شیوع سرطان در اشخاصی که سگرت و تباکو استعمال می‌نمایند، می‌گردد.

طوری که در گروپ‌های مطالعه شده قبلی مشاهده گردید، عناصر سبک هر گروپ با عناصر سنگین

همان گروپ خواص یکسان و مشابه را دارا نمی باشند، این اختلافات خواص بین عناصر گروپ VI اصلی زیاد تر به مشاهده می شود:

جدول (10 - 6) خواص خاص عناصر گروپ VI اصلی

عناصر مشخصات	اکسیجن	سلفر	سلینیم	تلوریم	پولونیم
ساختمان الکترون	$He 2S^2 2P^4$	$Ne 3S^2 3P^4$	$Ar 3d^10 4S^2 4P^4$	$K 4d^0 5S^2 5P^4$	$Xe 4f^{14} 5d^10 6S^2 6P^4$
درجه غلیان	-183°C	444.6°C	685°C	989.08°C	-
درجه ذوبان	-218.8°C	119°C	217°C	449.5°C	254°C
کتله اтомی	15.99	32.06	78.9	127.6	210
کثافت	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 1	c-2,6,4	-2,6,4	4 و 2

خاصیت استثنایی این گروپ عناصر طوری است که با نماینده گروپ خود (اکسیجن) تعامل نموده، نمبر اکسیدیشن مثبت را اختیار می نمایند. خاصیت مشترک این عناصر در ساختمان الکترونی آن ($ns^2 np^4$) می باشد. این عناصر با داشتن دو الکترون تاق در سویه p دو ولاسه عمل می نمایند، اکسیجن یک غیر فلز تیپیک 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 می نمایند.

۱۰-۳-۱: آکسیجن (Oxygen)

آکسیجن، فراوان ترین عنصر طبیعت بوده، به شکل مرکب با بیشتر عناصر موجود بوده، تنها با گازات نادره زمین مركبات را تشکیل کرده نمی تواند. با کاربن تعامل نموده میلیون ها مرکب عضوی را تشکیل داده است. آکسیجن مهم ترین عنصر گروپ ششم بوده و به شکل مالیکولی یافت می شود که 21 فیصد اتموسفیر را تشکیل داده است. این عنصر اکساید های عناصر را تشکیل می دهد و در اکساید ها نمبر اکسیدیشن (-2) را به خود اختیار می کند. در پراکساید ها آکسیجن نمبر اکسیدیشن غیر عادی (-1) را دارا است. آکسیجن در طبیعت به دو شکل الوتropی ملاحظه شده که عبارت از آکسیجن مالیکولی (O_2) و اوژون (O_3) می باشد. انرژی تفکیک آکسیجن مالیکولی نسبتاً زیاد بوده

$$E_D(O-O) = 494 \text{ kJoule/mol}^{-1}$$

اکسیجن دارای سه ایزوتوب ثابت ($^{16}_8O, 0.03\%$)، ($^{17}_8O, 0.24\%$) و ($^{18}_8O, 99.759\%$) است. مالیکول اکسیجن پارامگنیتیک است؛ یعنی در ساحة مقناطیسی جذب شده و خطوط ساحة مقناطیسی از آن عبور می‌نماید.

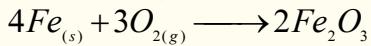
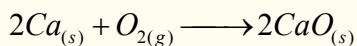
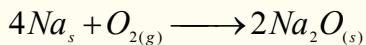
آکسیجن در سال 1774 توسط پرستلی (انگلیسی) شناخته شده و نام آن را لوازیه (فرانسوی) گذاشته است. اکسیجن مایع در 219°C - جامد و در 183°C - به غلیان می‌آید. با نمبرهای اکسیدیشن زیر تولید مرکبات را می‌نماید.

جدول (10 - 6) نمبرهای اکسیدیشن و مرکبات، عنصر آکسیجن

ملاحظات	مرکبات	نمبرهای اکسیدیشن	شماره
	OF_2	+2	1
	O_2, O_3	0	2
	KO_2	$-\frac{1}{2}$	3
	H_2O_2, Na_2O_2, BaO_2	-1	4
	$H_2O, NO_3, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, OH^-, CO_2, CO_3^{2-}, \dots$	-2	5

خواص کیمیاوی اکسیجن

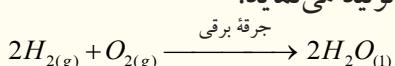
تعامل آکسیجن با فلزات: آکسیجن با تمامی فلزات تعامل نموده، اکسایدهای فلزی مربوط را تشکیل می‌دهد و با فلزات القلی پراکسایدها را نیز تولید می‌نماید:



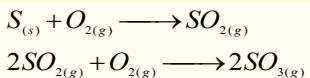
اکسایدهای فلزی خاصیت القلی داشته و یک عدد آن‌ها خاصیت امفوئیر را دارا اند.

تعامل آکسیجن با غیر فلزات: آکسیجن به استثنای He ، Ne و Ar با غیر فلزات تعامل نموده، اکسایدهای عناصر مربوطه را تشکیل می‌دهد.

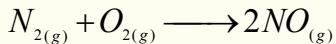
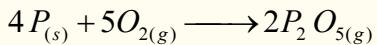
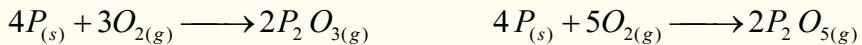
توسط جرقه برقی اکسیجن با هایدروژن تعامل نموده، آب را تولید می‌نماید:



آکسیجن با سلفر تعامل نموده اکسایدهای مختلف سلفر را تولید می‌نماید:



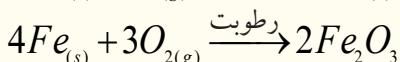
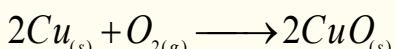
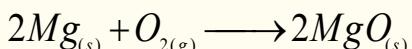
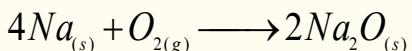
آکسیجن با فاسفورس و نایتروژن تعامل و اکسایدهای مختلف را تولید می‌کنند:



عامل آکسیجن با فلزات القلی

فلزات القلی در حرارت اتاق با آکسیجن تعامل نموده، در حالی که فلزات انتقالی به سختی و یا در

موجودیت رطوبت با آکسیجن تعامل می‌نمایند:

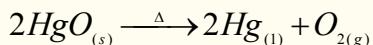


استحصال آکسیجن

اکسیجن را از تقطیر تدریجی هوای مایع به دست می‌آورند؛ زیرا آکسیجن در $C = 183^{\circ}$ -به غلیان می‌آید و N_2 که جز اساسی هوا است، در $C = 33.4^{\circ}$ -به غلیان می‌آید.

در لابراتوار آکسیجن را از تجزیه $KClO_3$ در موجودیت MnO_2 به دست می‌آورند.

از تجزیه اکساید سیماب هم آکسیجن به دست می‌آید:



فعالیت

استحصال آکسیجن از پناشیم کلورایت

سامان و مواد مورد ضرورت

فلاسک، کاک سوراخدار، نل

زانو خم، پایپ رابری، $KClO_3$

تشت آب، تست تیوب ها، تست

تیوب دانی، آب، گوگرد و منبع

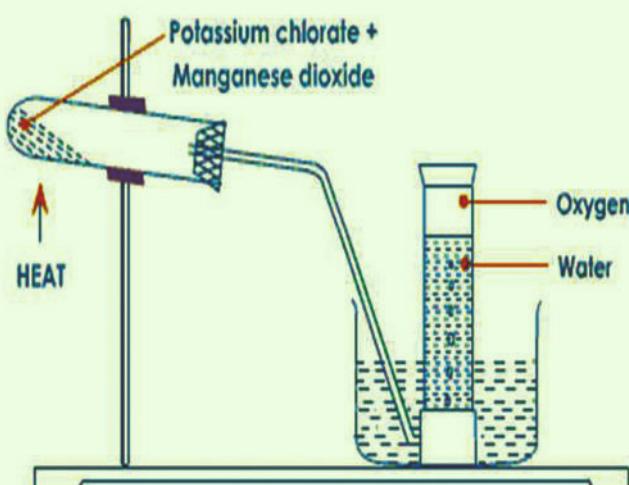
حرارت.

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 آکسیجن از پناشیم کلورایت

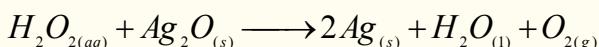
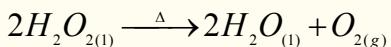


و منبع حرارت را روشن نمایید، تست تیوب را پر از آب نموده و آن را داخل تست آب معکوس گذاشته، از اکسیجن پرنماید. توسط آتش خاموش شده چوب گوگرد موجودیت آکسیجن را امتحان کنید. طوری که چوب گوگرد قوغ شده را به دهن تست تیوب نزدیک نموده دوباره مشتعل شدن چوب گوگرد را بینید.

چرا شعله آتش خاموش شده دوباره روشن می‌گردد؟
معادله تعامل را بنویسید.

استحصال آکسیجن از هایدروجن پراکساید

اگر به هایدروجن پراکساید حرارت داده شود، به اکسیجن و آب تجزیه می‌گردد:



فعالیت

تجزیه برقی آب

سامان و مواد مورد ضرورت: بطری، دو عدد الکترود کاربئی معه لین برقی دو عدد تست تیوب، تست آب و گوگرد.

طرز العمل: الکترودها را داخل تست

تیوب‌های جداگانه نموده، در حالیکه تست تیوب‌های پر از آب به طور معکوس در تست پر از آب گذاشته شده باشد، داخل نمایید. الکترودها را با بطری وصل نمایید.

هایدروجن و اکسیجن حاصله در تست تیوب را توسط گوگرد امتحان نمایید.

چرا حجم هایدروجن دو برابر اکسیجن می‌باشد؟
معادله تعامل را بنویسید.



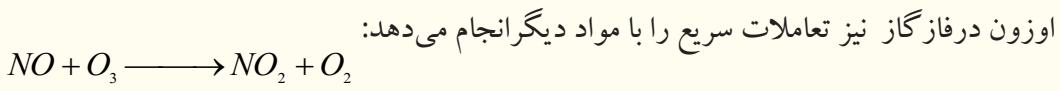
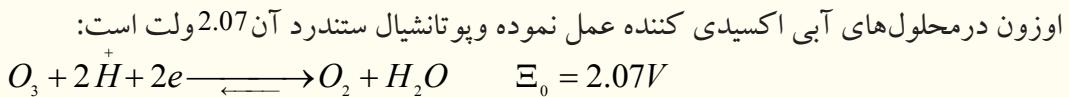
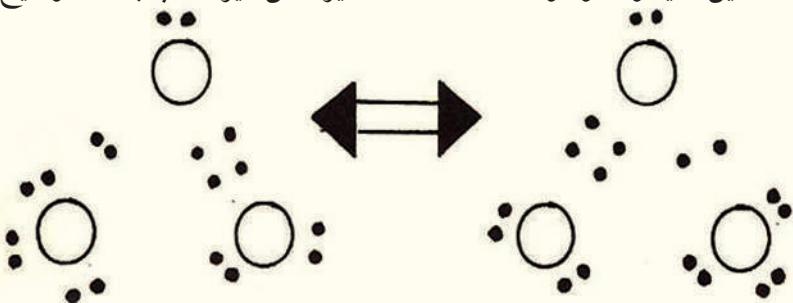
شکل (10 - 4) تجزیه برقی آب

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 اسیتیلین غرض قطع نمودن فلزات و ولدینگ کاری به کار می‌رود. محلول الکول با اکسیجن را به حیث مواد سوخت اقمار مصنوعی در فضا به کار می‌برند.

اوزون (O_3)

اوزون گاز آبی رنگ روشن بوده که در $C = 111.3^{\circ}$ -غلیان می‌نماید و زیاد زهری است. اوزون به شکل سه اتمی که یک شکل الوتروپی 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 و حد وسطی بین رابطه ساده و روابط دوگانه است که در این مالیکول موجود است. ساختمان ریزوناس زیر مطلب بالا را توضیح می‌نمایند:

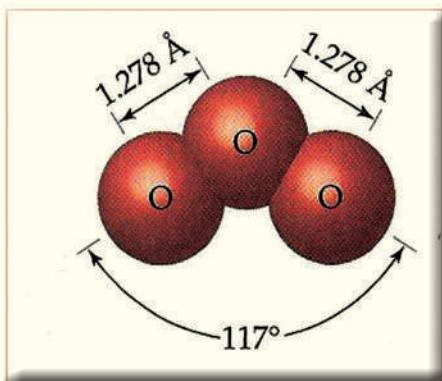


اوزون در محلول‌های آبی اکسیدی کننده عمل نموده و پوتانشیال ستندرد آن $2.07V$ است: اوزون در فاز گاز نیز تعاملات سریع را با مواد دیگرانجام می‌دهد:

تشعشعات ماورای بنسن، اکسیجن مالیکولی را به اوزون تبدیل می‌نماید که برای ترکیب یک مول آن 326.8 KJ/mol انرژی به مصرف می‌رسد:

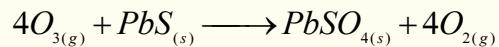
$$3O_{2(g)} \longrightarrow 2O_{3(g)} + 326.8 \text{ KJ/mol}$$

ثبات اوزون نسبت به مالیکول اکسیجن کمتر است. زاویه روابط بین اтом‌ها در مالیکول آن 117° است.

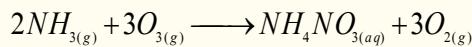


شکل (10 - 5) طول روابط در مالیکول اوزون

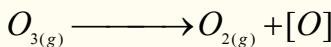
اووزون اکسیدایز کننده قوی بعد از فلورین است؛ به طور مثال: اووزون سلفاید‌های بیشتر فلزات را به سلفیت‌های فلزات مربوطه تبدیل می‌نماید که در این جا e^- را از هر اтом سلفر در ترکیب سلفاید‌ها جدا می‌سازد:



اووزون امونیا را به امونیم نایتریت تبدیل می‌نماید:

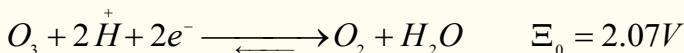


اووزون به آسانی تجزیه شده، اکسیجن مالیکولی و اکسیجن اتمی (نوزاد) را تولید می‌نماید:

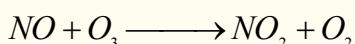


از اووزون در تصفیه کردن آب آشامیدنی، تصفیه و پاک کردن هوای شفاخانه به شکل سپری استفاده می‌نمایند، تصفیه آب‌های فاضل آب‌ها و بی‌رنگ ساختن موم‌ها، تیل‌ها و منسوجات توسط اووزون صورت می‌گیرد. اووزون از جریان آکسیجن مالیکولی در سرکیت برقی باشد زیاد و تراکم O_2 مالیکولی به حرارت $77K$ ($-196^\circ C$) حاصل می‌گردد. اووزون خاصیت انفجاری را دارا بوده و خطرناک می‌باشد.

اووزون در محلول‌های آبی اکسیدی کننده عمل نموده و پوتنسیال ستندرد آن 207 ولت است:



گاز اووزون (O_3) تعاملات سریع را با مواد دیگرانجام می‌دهد:



مرکبات مهم دیگر آکسیجن عبارت از سوپراکساید‌ها 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 (۱-) است.

۲-۳-۱: سلفر (Sulfer)

سلفر در طبیعت به صورت سلفاید فلزات و هم به شکل عنصری موجود می‌باشد و به شکل‌های مختلف

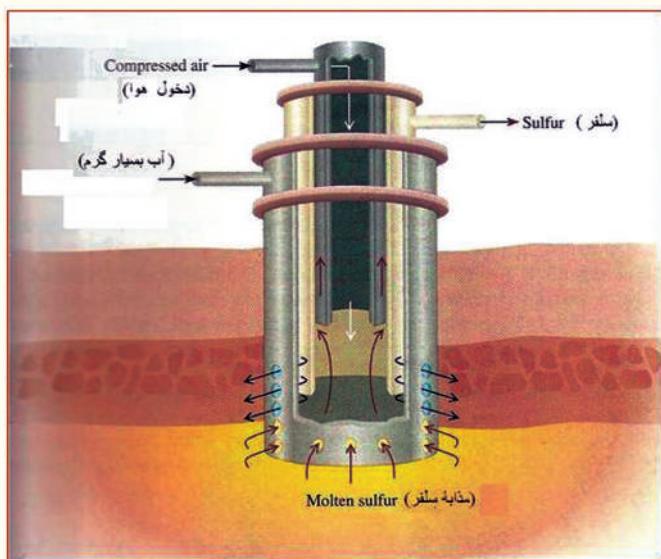
الوتروپی به مشاهده می‌رسد که ساختمان بعضی از الوتروپی‌های آن تاحال مشخص نگردیده است. دونوع بلور معمولی سلفر به نام اورتورامیک (orthoramic) (راست کنجی) و مونوکلینیک (MonoClynic) (شکل خاص) موجود است که متشکل از مالیکول های S_8 بوده و این مالیکول ساختمان زنجیر حلقی را قرارشکل زیر دارد:

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 انسیون خود را تبارزمی‌دهد که در آب منحل اند. هایدرولیز نمک‌های مذکور امکان پذیراست. اگر بالای سلفایدهای فلزات، تیزاب علاوه گردد، گاز هایدروجن سلفاید آزاد شده که سمی بوده و سبب برآشتنگی و خستگی انسان می‌شود.

استحصال سلفر

سالانه به مقدار 15 میلیون تن سلفر را به اساس روش فرسچ استخراج می‌کنند. روش کار در این روش



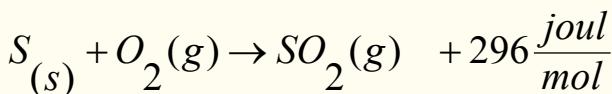
شکل (10 - 7) استخراج سلفر به روش فرسچ

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 ایمیولیشن را اختیار می‌نماید، چون کثافت شکل ایمیولیشن سلفر نسبت به آب کم است؛ بنابر آن در سطح آب قرار می‌گیرد که توسط پایپ وسطی آن را جدا می‌سازند.

در ایالات متحده امریکا ۶۰٪ سلفر را به شکل عنصری آن به روش بالا از ایالات تکزاس و لوزیانا (Texas and Louisiana) از زیر زمین استخراج می‌کنند و ۴۰٪ باقیمانده سلفر را از فوسلیل‌ها مواد سوختی قبل از آن که سوختانده شوند، به دست آورده و هم SO_2 حاصل شده از سوخت مواد سوختی را به شدت ارجاع می‌نمایند.

اکساید‌های مهم سلفر

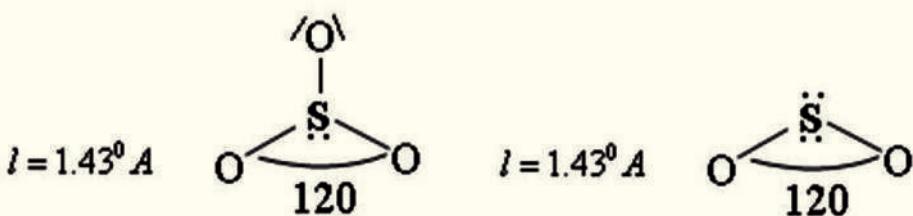
اکساید‌های مهم سلفر عبارت از SO_2 و SO_3 بوده که حالت گاز است که به حرارت $10^\circ C$ غلیان نموده و از احتراق سلفر در موجودیت هوا حاصل می‌گردد:



مشخصات ترمودینامیکی بالا نشان می‌دهد که SO_2 نسبت به مواد اولیه آن با ثبات است؛ اما تبدیل شدن آن به SO_3 نیز نوع تعامل اکزوترمیک بوده و خود به خود می‌باشد:



چون تعامل SO_2 با آکسیجن غرض تشکیل SO_3 بسیار بطي است؛ بنابراین اگر ونادیم و یا پلاتین به حیث کتلتست به کاربرده شود، تعامل به سرعت صورت می‌گیرد.

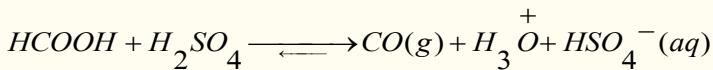


فعالیت

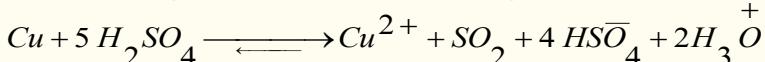
مالیکول سلفر دای اکساید دارای چند اтом بوده والکترون‌های ولانسی در آن به چند عدد بالغ می‌گردد؟

سلفر دارای تعداد زیاد تیزاب‌های نوع $H_2S_2O_8$, H_2SO_3 , H_2SO_4 (پراکسی سلفوریک اسید) وغیره بوده و تعامل آن با آب مرکب مایع غلیظ $H_2S_2O_7$ و H_2SO_4 را تشکیل می‌دهد، $H_2S_2O_7$ را پیش از این به نام pyrosulphoric acide می‌کردن و در صورت رقیق ساختن آن با آب H_2SO_4 حاصل می‌شود. تعامل آن با آب Exothrrmic بوده و خطرناک است، باید احتیاط صورت گیرد.

سلفوریک اسید (H_2SO_4) آب جذبان است؛ به طور مثال:



سلفوریک اسید در حرارت زیاد مس را در خود حل ساخته، نمک مربوط را تشکیل می‌دهد:

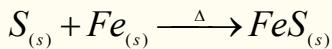


باید یاد آورشد این که H_2SO_4 در محلول رقیق خاصیت اکسیدی خود را از دست داده در این صورت Cu را اکسیدی کرده نمی‌تواند.

اکساید‌های سلفر خواص تیزابی داشته و سلفوریک اسید تیزاب قوی می‌باشد.

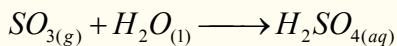
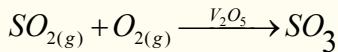
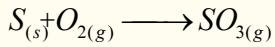
خواص کیمیاوی سلفر

تعامل سلفر با فلزات:

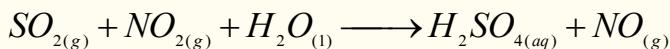


سلفوریک اسید یا تیزاب گوگرد

تیزاب گوگرد قوی ترین تیزاب بوده و دو اساسه (دو پروتون را تولید می‌نماید) می‌باشد. سلفوریک اسید در صنعت کیمیاوی 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 و نادیم 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 لبراتوارها سلفوریک اسید را با کثافت $1.84\text{ g}/m^3$ (98%) و غلظت $18M$ تهیه می‌نمایند:



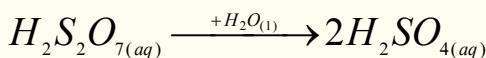
سلفوریک اسید را به طریقه نایتروزیشن (اطاق سربی یا Lead Chamber) طوری به دست می‌آورند که سلفر دای اکساید (SO_2) را توسط NO_2 اکسیدایز می‌نماید، در نتیجه NO_2 به NO تبدیل و بعداً دوباره توسط اکسیژن هوا به NO_2 مبدل و دوباره در پروسه شامل می‌گردد:



در ایالات متحده آمریکا 60% سلفوریک اسید را به طریقه تماس و 40% را به روش نایتروزیشن تهیه می‌نمایند.

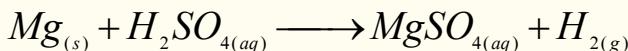
سلفر ترای اکساید به مقدار زیاد در آب منحل بوده، از این خاصیت آن برای مقاصد تجاری سلفوریک اسید استفاده می‌کنند و با علاوه کردن آن در آب به غلظت‌های معین سلفوریک اسید را تهیه می‌نمایند، چنین محلول غلیظ به نام اولیوم (Oleum) یاد می‌گردد. فورمول او لیوم $H_2O \cdot nSO_3$

می باشد، به طور مثال: اگر $n = 2$ باشد، طور زیر دو مالیکول تیزاب گوگرد از آن تهیه می گردد:



خواص کیمیاوی سلفوریک اسید

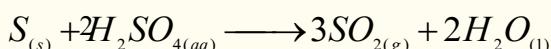
سلفوریک اسید با فلزاتی که در ردیف ولتاژ بلندتر از هایدروجن قرار دارند، تعامل نموده، هایدروجن آزاد می گردد:



اما سلفوریک اسید غلیظ با فلزاتی دارای مشخصات بالا تعامل نموده، گاز سلفرداری اکساید، آب و سلفیت فلزات مربوطه را تشکیل می دهد:



تیزاب گوگرد غلیظ غیر فلزات را نیز اکسیدایز می نمایند:



استعمال سلفوریک اسید

استعمال سلفوریک اسید قرار زیر خلاصه می گردد:

1 - سلفوریک اسید را در تهیه نمک های تیزابی به کار می برد و هم در صنایع پترول و فولاد برای برطرف کردن کثافت استعمال می شود.

2 - در بطری های ذخیره بی (سربی) سلفوریک اسید را به حیث ماده الکتروولیت به کار می برد. در صنایع رابر، پلاستیک، ابریشم مصنوعی، منسوجات، ادویه، رنگ ها و مواد انفلاقیه مورد استعمال دارد.

3 - در استحصال کود کیمیاوی (سوپر فاسفیت کلسیم وامونیم فاسفیت) از سلفوریک اسید استفاده می شود.

4 - به حیث مواد آب جذبان در مواد لابراتواری (به حیث دیترجنت). استفاده می گردد.

۱۰ - ۴: عناصر گروپ VA جدول دوره یی

این گروپ عناصر که شامل نایتروژن (N)، فاسفورس (P)، ارسنیک (As) انتیمونی (Sb) و بیسموت (Bi) می باشند، دارای پنج الکترون ولانسی اند.

در حرارت اتاق نایتروژن گاز بی رنگ، فاسفورس موم مانند (سفید، سرخ و سیاه) ارسنیک جامد فولادی خاکی، انتیمونی جامد سفید آبی و بیسموت جامد گلابی روشن با جلای فلزی بوده که N و P غیر فلزات تیپیک 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 ۵+ الی ۳- را اختیار می نمایند. با گرفتن سه الکترون حالت گاز نجیبیه پریود خویش و بادادن ۵ الکترون حالت گاز نجیبیه پریود قبلی خود را اختیار می نمایند.

ساختمان الکترونی وبعضی از خواص فزیکی 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 آيونایزیشن به KJ/mol	1402 2856	1903 2910	1797 2836	1590 2443 1610	
منفیت برقی	3.0	2.1	2.0	1.9	
کثافت	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

۴-۱۰ 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 ($N \equiv N$) می‌باشد؛ از این رو به نام گاز تنبیل (Azote) یاد می‌گردد. نمبرهای اکسیدیشن نایتروجن در مرکبات 3 - الی 5 + بوده می‌تواند.

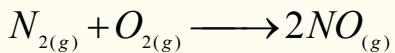
نایتروجن در طبیعت دارای دو ایزوتوپ (^{14}N 99.635% و ^{15}N 0.365%) می‌باشد. 78% هوا اتموسfer و 35% کتلله بدن انسان را نایتروجن تشکیل داده است. نایتروجن گاز بی رنگ، بی بو و بی ذایقه است.

نایتروجن در طبیعت به شکل مالیکولی یافت شده و انرژی رابطه آن $Kjoul/mol$ 942 می‌باشد که بعد از CO_2 قرار دارد.

خواص کیمیاوی تعامل نایتروجن با غیر فلزات

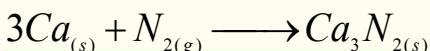
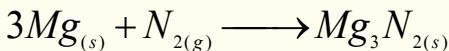
نایتروجن در موجودیت کتلست، حرارت و فشار زیاد با هایدروجن تعامل نموده، امونیا را می‌سازد: $3H_{2(g)} + N_{2(g)} \xrightarrow{\text{کتلست، حرارت و فشار}} 2NH_{3(g)}$

نایتروجن با اکسیژن نیز تعامل نموده نایترس اکساید (نایتروجن (II) اکساید) را می‌سازد:



تعامل نایتروجن با فلزات

نایتروجن با Mg و Ca تعامل نموده، نایتایدها را می‌سازد:



فعالیت



استحصال نایتروجن از امونیم نایترایت

سامان و مواد مورد ضرورت: امونیم نایترایت، سینیند با گیرا دوپایه، ترمامتر تیوب رابری نل زانوخم، تست پرازآب، تست تیوب دوعدد و منبع حرارت (چراغ الکولی).

طرز العمل: دستگاه را قرار شکل زیر آمده ساخته و در یک بالون یک مقدار امونیم نایترایت را علاوه نمایید، دهن بالون را توسط کارک دوسوراخه مسدود ساخته، در یک سوراخ آن ترمامتر

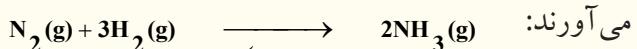
در سوراخ دومی آن نل زانوخم که به نل زانوخم دیگر وصل است، قراردهید، نل دومی را به داخل تست پرازآب که بالای آن دو تست تیوب پرازآب قرار دارد، به دهن این تست تیوبها قرار دهید، محتوای داخل بالون را حرارت دهید، مشاهدهها تان را در اجرای این فعالت عملی نوشه و گازاتی که در تست تیوبها جمع می‌گردد، مشخص و معادله تعامل را بنویسید.



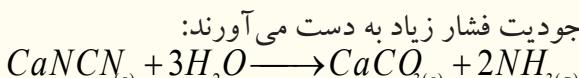
شکل (10 - 8) استحصال نایتروجن از امونیم نایترایت

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



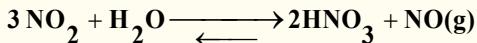
امونیا اولین مرکب هایدروجن دار عناصر گروپ پنجم است که از تعامل مستقیم عناصر تشکیل دهنده آن قرار معادله بالا حاصل می‌گردد، این تعامل تحت فشار $1000atm$ و حرارت $400-550^\circ C$ موجودیت کتلست ها؛ مانند:



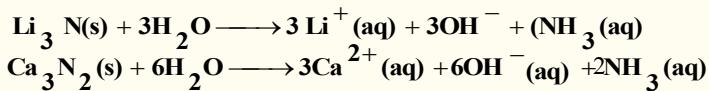
اگر امونیا اکسیدیشن گردد، در نتیجه NO حاصل شده و این تعامل در موجودیت کتلت صورت می‌گیرد:

$$4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O} \quad K_{298} = 10^{228}$$


با وجود اینکه ثابت تعادل اول به مراتب بزرگ‌تر از ثابت تعامل دوم است؛ ولی کتلت پلاتین تشکیل و سمت تعامل دوم را در حرارت $100K$ سرعت می‌بخشد:

$$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{P_t} 2\text{NO}_2$$


نایتروید‌ها: نایتروجن مرکبات نایترایدها را با فلزات تولید می‌نمایید که ممکن به اساس رابطه آیونی و یا کوولانسی این مرکبات را تشکیل دهنند؛ مثال آنرا می‌توان Zn_3N_2 ، Li_3N ، Si_3N_2 ، BN و Ca_3N_2 نایترایدهای زمینی و غیره ارائه کرد که در نتیجه هایدرولیزاین مرکبات امونیا تشکیل می‌گردد.



نایترایدهای عناصر گروپ های IV , III و V ؛ به طور مثال: Si_3N_2 و BN بیشتر از رابطه کوولانسی را دارا اند.

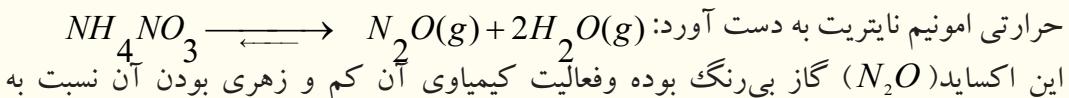
اکسایدهای نایتروجن

جدول زیر بعضی از اکسایدهای نایتروجن را با خواص و مشخصات آنها ارائه می‌دارد.

جدول (10 - 9) مشخصات فریکی 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 می‌گردد. تمام اکسایدهای نایتروجن را می‌توان از تجزیه حرارتی امونیم نایتریت به دست آورد:



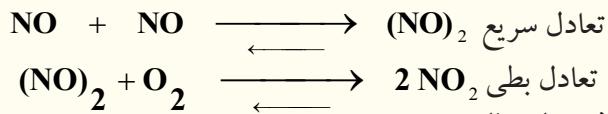
این اکساید (NO_3) گاز بی‌رنگ بوده و فعالیت کیمیاوی آن کم و زهری بودن آن نسبت به

دیگر اکساید های نایتروجن کم می باشد. به حرارت $500^{\circ}C$ تجزیه آن امکان پذیر بوده، درنتیجه نایتروجن مونواکساید و نایتروجن و آکسیجن از آن حاصل می گردد.

نایتروجن مونواکساید با آکسیجن به آسانی تعامل نموده و گاز قهوه ای رنگ NO_2 را تولید می نمایند:

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

سرعت تعامل بالا مستقیماً متناسب به فشار و غلظت $[NO]$ و $[O_2]$ بوده؛ بنابراین می خانیکیت تعامل احتمالاً باید قرار زیر بوده باشد:

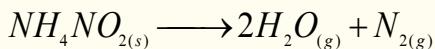


مرکبات هلاکتی دهای نایتروجن

نایتروجن چهار نوع مرکبات هلاکتی دارد را تشکیل می دهد که عبارت از NF_3 ، NF_2 ، N_2F_4 و N_2F_2 می باشد. مرکب NF_3 درنتیجه الکترولیز محلول NH_4F با هایدروفلوریک اسید خالص حاصل می شود. N_2F_4 در موقع تخلیه برقی در NF_3 موجودیت بخارات سیماب حاصل می گردد. نایتروجن ترای فلوراید گاز پایدار بوده و ساختمان مشابه امونیا را دارا می باشد.

استحصال نایتروجن

نایتروجن را از هوای مایع توسط عملیه تقطیر تدریجی به دست می آورند، قسمی که هوا را مایع ساخته نایتروجن در $C 196^{\circ}$ - و آکسیجن در $C 183^{\circ}$ - به غلیان می آیند. در لبراتوار نایتروجن را از تجزیه امونیم نایترایت به دست می آورند.



از هایدرازین هم نایتروجن را به دست می آورند:



استعمال نایتروجن

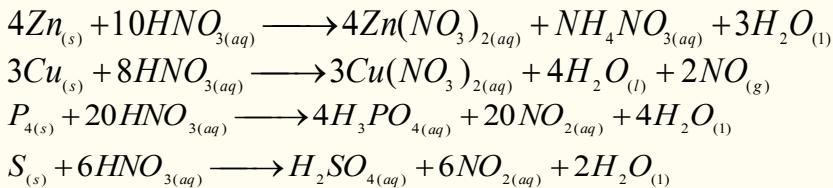
نایتروجن در ساختن انواع کودهای کیمیاگری و مواد انفجاریه (TNT، Trinitro tulven و دینامیت) استعمال می گردد. در ترکیب موادی که در بدن انرژی را تولید می نماید، سهم عمدۀ دارد. همچنان در ترکیب تیزاب های هستوی RNA و DNA (که مسؤولیت انتقال خواص ارثی و ساختن پروتئین در حجره را دارند)، پروتئین ها و ویتامین ها موجود اند.

تیزاب شوره یا نایتریک اسید

فورمول آن HNO_3 بوده و یک تیزاب غیر عضوی مهم می باشد. به غلظت 68% تهیه شده می تواند (که کثافت کتلولی آن $1.42 g/cm^3$ باشد). نایتریک اسید مایع بوده طبق معادله زیر تجزیه می گردد:

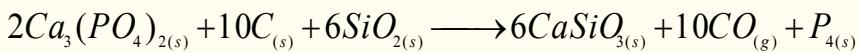
$$4HNO_{3(l)} \longrightarrow 4NO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

نایتریک اسید خواص اکسیدایز کننده قوی داشته، فلزات قبل از هایدروجن و بعد از هایدروجن (سلسله ولتاژ فلزات) و بعضی از غیر فلزات را اکسیدایز می نمایند:



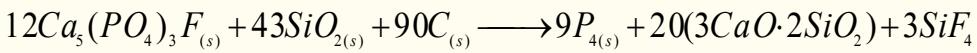
۱۰-۴: فاسفورس

فاسفور نیز در گروپ 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 (زغال) به دست می آورند:



فاسفورس سه الوتropی داشته که عبارت از فاسفورس سفید (P_4) زیاد فعال بوده، درهوا 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.

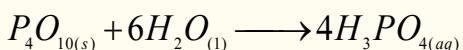
فاسفورس سفید را از فلورواپایت در موجودیت زغال و ریگ به دست می آورند:



فاسفورس را در هوا می سوزانند تا P_4O_{10} تشکیل شود:

$$P_{4(s)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow P_4O_{10(s)}$$

سپس آن را با آب یکجا نموده، فاسفوریک اسید (اورتو فاسفوریک اسید) را می سازند:



فاسفورس برای نموی نباتات ضروری می باشد؛ از این رو کودهای کیمیاوی از جمله مركبات فاسفیت ها است. افزون بر این در ساختن ادویه و مواد پاک کننده ها استعمال می گردد.

۱۰-۵: عناصر گروپ IVA

عناصر شامل این گروپ کاربن (C)، سلیکان (Si)، جرمینیم (Ge)، قلعی (Sn)، سرب (Pb) و عنصر (114) می باشد.

کاربن و سلیکان غیر فلز اند. مركبات 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 مركبات نمبرهای اکسیدیشن 2 + 4 را اختیار می کنند. ساختمان قشر خارجی الکترونی این گروپ عناصر عبارت اند از: nS^2nP^2 .

در جدول زیر یک عدد خصوصیات عناصر گروپ IVA را مشاهده نمایید.

جدول (10-10) مشخصات عناصر گروپ IV اصلی

عناصر و نمبر اтомی	6 C	14 Si	32 Ge	50 Sn	82 Pb
مشخصات فزیکی					
کتله اتمی	12	28.086	72.59	118.69	207.19
ساختمان الکترون	$2S^2 2P^2$	$Ne\ 3S^2 3P^2$	$4S^2 4P^2$	$5S^2 5P^2$	$6S^2 6P^2$
شعاع اтом به nm	-	0.134	0.139	0.158	0.175
درجه غلیان به $^{\circ}C$	830	2680	2830	2270	17.25
درجه ذوبان به $^{\circ}C$	3727.8	1410	927.4	231.9	327.9
کثافت g/cm^3	2.26	1.33	5.32	7.30	7.30

به حیث نماینده این گروپ کاربن را مطالعه می نمایم:

کاربن Carbon

کاربن دارای ساختمان الکترونی $2S^2 2P^2$ بوده، تعداد مرکبات آن زیاد و باهمیت می باشد و بخش مهم کیمیای عضوی را تشکیل داده است. در مرکبات اтом کاربن به حالت تحریک قراردادشته و ساختمان الکترونی $2S^1 2P^3$ دارد اما در بعضی از مرکبات غیر عضوی کاربن را می توان به شکل C^4 هم بینیم کرد؛ به طور مثال: $Be_2^{+2} C^{-4}$, $Al_4 C_3^{+3}$ وغیره.

کاربن مرکباتی با نمبر اکسیدیشن های 4 + را دارا است. خصوصیات ویژه آن اینست که اтом های شان بین خود نیز مرتبط و مرکبات عضوی را تشکیل می دهند. مرکبات غیر عضوی کاربن CO_2 , CO , تیزاب کاربن، کارباید ها و کاربونیت می باشند که به شکل منوال ها در ترکیب قشر زمین سهم دارد. اساس مرکبات عضوی و 18% کتله بدن انسان را کاربن تشکیل نموده است. به صورت عموم اтом های کاربن رابطه کوولانسی را برقرار نموده که بیشتر زنجیرهای طویل و یا حلقه های کوچک و بزرگ را تشکیل می دهند، در این زنجیرها و یا حلقه های بین اтом ها رابطه یک گانه، دو گانه و یا سه گانه به چشم دیده می شود، حتا رابطه 1.5 نیز مشاهده شده که آن را می توان درین

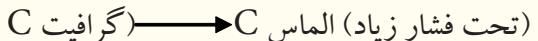
به حالت ریزونانس نیز دید. سلیکان و سلفرنیز روابط به شکل $-C-C-$ برقرار کرده می‌تواند که ناپایدار می‌باشد و مركبات آنها نسبت به مركبات کاربن بی ثبات است. انرژی روابط این سه عنصر برای تشکیل زنجیر $-X-X-X-$ در زیر به مشاهده می‌رسد.

$$\Sigma(C - C) = 360 \text{ KJ/mol}$$

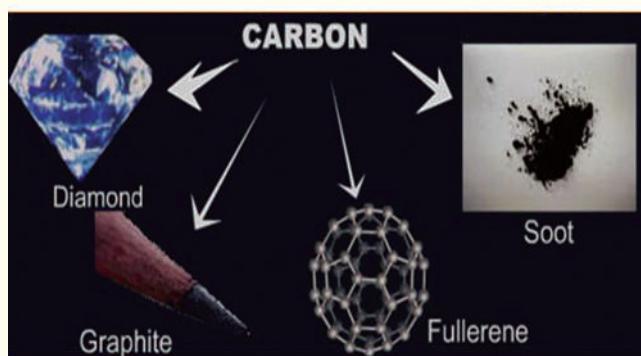
$$\Sigma(Si - Si) = 176 \text{ KJ/mol}$$

$$\Sigma(S - S) = 213 \text{ KJ/mol}$$

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.

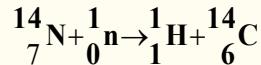


شکل جدید الوتروپی کاربن در سال 1985 توسط گروه تحقیق کننده‌های انگلیسی تحت رهبری هنری کروتو در سنگ‌های قدیمی کشف گردید که در آن 60 کاربن با هم یکجا مالیکول₆₀ را تشکیل نموده و شکل توب فوت بال یا توب ساکر را داشته که به نام فولیرین یادشده است. به اثر کشف فولیرین این گروه دانشمندان جایزه نوبل سال 1996 را گرفتند.

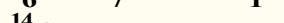


شکل (10 - 9) الوتروپی‌های کاربن

کاربن طبیعی دارای دو ایزوتوپ C_6^{12} و C_6^{13} بوده که فیصدی انتشار شان در طبیعت به ترتیب 98.89% و 0.11% است؛ لیکن در طبیعت ایزوتوپ C_6^{14} نیز موجود است که در طبقات بلند اتموسferی درنتیجه تعامل هستوی زیر تشکیل می‌گردد:

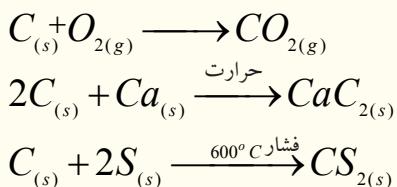


نصف طول عمر C_6^{14} 5730 سال است و درنتیجه تشعشع $\bar{\beta}$ به نایتروجن مبدل می‌گردد:



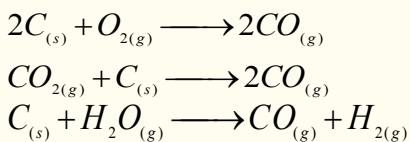
در مركبات موجودات حيه اعم از نباتات و حيوانات در حالت تعادل بوده و نسبت تعادل آن $\frac{^{14}_6C}{^{12}_6C} = 10^{-12}$ ثابت است؛ اما اگر موجودات حيه با طبیعت قطع رابطه نمایند. نسبت تعادلی بالا برهم خورده، تجزیه و کاهش C_6^{14} صورت گرفته، حيوانات و نباتات به مرگ مواجه شده و مقدار آن از بین می‌رود، از اين خاصيت آن برای تعين نصف طول عمر اشيا چوبی یا جسد انسانها یا حيوانات که از 15 تا حد اعظمی 30 هزار سال قبل الی اکنون زنده گی داشته اند، بادقت 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:



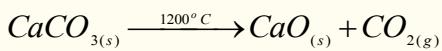
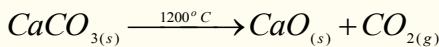
کاربن مونو اکساید

گاز بی رنگ، بی بو، بی ذایقه و زهری بوده، از انجن موترها، کباب پزی و احتراق زغال کاربن مونواکساید در منقل‌ها و سوختن نا مکمل زغال در بخاری‌ها تولید می‌گردد. با هیموگلوبین خون مرکب کاربوواکسی هیموگلوبین را ساخته، از انتقال اکسیژن توسط خون به بدن جلوگیری می‌کند؛ از این رو سبب خفگی و مرگ می‌گردد:

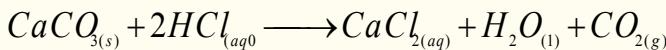


کاربن دای اکساید

گاز بی رنگ، بی بو و بی ذایقه بوده، در هوا ۰.۰۴٪ موجود است، از سوختن مواد عضوی و ساختن چونه تولید می‌گردد:

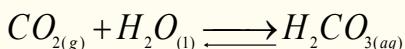


از تاثیر تیزاب‌ها بالای کاربونیت‌ها نیز کاربن دای اکساید حاصل می‌گردد:



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 عملیهٔ فتوستتیز گلوكوز را تشکیل می‌دهد:





خلاصه فصل دهم

- غیر فلزات عناصری اند که اوریتال های سویه آخربی از این ریکی آنها توسط الکترون ها در حالت پرشدن بوده و با گرفتن الکترون ها سویه از این ریکی آخری خویش را به هشت الکترون پوره می نمایند.
- عناصر گروپ هفتم اصلی به نام گروپ هلوجن ها (Halogens) نیز یاد می شوند. هلوجن به معنی (سازنده نمک) بوده که نمک طعام (Table Salt) یکی از مثال های آن می باشد و عناصر At, I, Br, Cl, F
- عناصر گروپ ششم اصلی را به نام عناصر تشکیل کننده سنگ های معدنی (Chalcogens) یاد می نمایند و عبارت از Te, Se, S, O می باشد.
- اوزون در سال (1787) توسط وان موسم (Van Masum) کشف شده، در بلندی 50-100km از سطح زمین به ضخامت 24-15nm واقع شده و یک طبقه تصفیه ش ساعات ماورای بخش آفتاب را تشکیل نموده است.
- ساختمان الکترونی قشر خارجی عناصر گروپ پنجم اصلی $ns^2 np^3$ بوده، در مركبات نمبرهای اکسیدیشن 5+ الی 3- را اختیار می نمایند.
- تمام عناصر گروپ پنجم با هایدروجن تعامل نموده، مركباتی را تشکیل می دهند که مركب مهم آن امونیا است.
- در گروپ چهارم عناصر C, Ge, Si, Pb و Sn شامل است.
- دو الوتروپی کاربن خیلی با ارزش بوده که عبارت از گرافیت و الماس می باشد و گرافیت زیر حرارت و فشار زیاد در وقت کم به الماس مصنوعی تبدیل می گردد.

تمرین فصل دهم سؤالات چهار جوابه

- 1- $ns^2 np^3$ ساختمان آخرین قشر الکترونی عناصر گروپ --- می باشد.
- چهارم ب) ششم ج- هفتم د) پنجم
 - الماس یکی از الوتروپی های ----- است.
- فاسفورس ب) المونیم ج) کاربن د) آهن
 - فاسفورس سفید در هوای مرطوب ----- می گردد.
 - متراکم ب) منفلق ج) گاز د) مایع
 - نمبر اکسیدیشن سلفر در H_2SO_4 ----- می باشد.
 - الف) 5 ب) 4 - ج) (4+) د) 6 +
5. فورمول فوسیجن..... می باشد.
 - الف) $COCl_{2(g)}$ ب) $CO_{(g)}$ ج) $Cl_{2(g)}$ + د) هیچ کدام

۶. $H_2O \cdot nSO_3$ به نام یاد می شود.

الف) اولیوم ب) (Oleum) ج) اور د) پاسخ الف و ب هردو درست است.

۷. عناصر گروپ پنجم نمبر اکسیدیشن را دارا اند.

الف) ۵ + ب) ۳ + ج) ۳ - د) تماماً

۸. سیانایدها مواد قوی اند.

الف) سمی ب) زهری ج) الف و ب د) هیچ کدام

۹. هلوجن ها معنای زیر را دارد:

الف) نمک ساز ب) نمک ج) غیر نمک ساز د) تولید کننده سنگ های معدنی.

۱۰. محصول تعامل $\rightarrow P_4O_{10(s)} + H_2O_{(l)}$ مرکب زیر می باشد:

الف) ب) H_3PO_4 ج) P_4 د) هیچ کدام.

۱۱. محصول تعامل $\rightarrow CO_{(g)} + Ca(OH)_{2(ag)}$ عبارت از --- است.

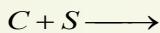
الف) $Ca(HCO_3)_{2(ag)}$ ج) $CaCO_{3(s)}$ ب) $H_2O_{(l)}$ د) هیچ کدام

۱۲. CaC_2 به نام ----- یاد می گردد.

الف) کلسیم دای کارباید. ب) کاربایدها ج) کلسیم کارباید. د) الف و ب صحیح اند.

سؤالهای تشریحی

۱. معادلات زیر را تکمیل نمایید:



۲ - در مورد خصوصیات خاص غیر فلزات معلومات فشرده ارائه بدارید.

۳ - الومینیم را به طور فشرده معرفی و استحصال آن را توسط یک معادله توضیح کنید.

۴ - ساختمان الکترونی $P^{10} 5d^{10} 6S^2 6P^{14} 5d^{10} 6S^2 6P^{14}$ را به شکل تکمیل شده تحریر دارید.

۵ - خواص هایدرو کلوریک اسید را توسط یک معادله توضیح کنید.

۶ - خاصیت استثنایی عناصر گروپ ششم را با تفصیل بادلایل بیان داشته و نماینده گروپ (اکسیجن) را معرفی بدارید.

۷ - ساختمان مالیکولی اوزون را نوشته و در مورد روابط آن مناقشه نمایید.

۸ - خصوصیات خاص عناصر گروپ پنجم را به طور فشرده توضیح نمایید.

۹ - نایتروژن در موجودیت کتلست، حرارت و فشار زیاد با هایدروژن کدام مرکب را تشکیل می دهد؟ معادله کیمیاوی آن را بادر نظر داشت شرایط آن بنویسید.

۱۰ - در مورد خصوصیات الکتروپیهای کاربین 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 هردو خواص (خاصیت فلزی و غیر فلزی) را دارا بوده باشند؟ اگر موجود اند، اینها کدامها اند؟ به اساس کدام مشخصات میتوان آنها را به این نام یاد کرد؟ چطور میتوان این عناصر را شناخت؟ این عناصر در کدام قسمت جدول مندلیف موقعیت دارند؟ به صورت مشخص این عناصر کدامها اند و دارای کدام مشخصات میباشند؟ در این فصل در مورد شبه فلزات معلومات ارائه میگردد و با مطالعه مطالب تحریری این فصل به پرسش‌های بالا پاسخ لازم دریافت خواهید کرد.

۱۱-۲: خواص و ساختمان عناصر شبه فلزات

بعضی از عناصر کیمیاوی 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 دارای خواص امفوتریک اند، در وسط جدول پریودیک قرار داشته و دارای نمبر اکسیدیشن متغول 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 می‌باشند؛ به طور مثال: عنصر کرومیم نوع عنصر شبه فلزی بوده، باداشتن 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 القلی‌های قوی خاصیت ارجاعی و با تیزاب‌های قوی خاصیت اکسیدی کننده را نشان می‌دهد.

عناصر شبه فلزات تمایل دارند تا مرکبات کوولانسی را بادیگر عناصر تشکیل دهند و تولید کتیون‌ها (Me^{n+}) را کرده نمی‌توانند.

فعالیت



منگان (Mn) نمبرهای اکسیدیشن 7⁺, 6⁺, 4⁺ و 2⁺ را در مرکبات به خود اختیار کرده می‌تواند، 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 می‌دهند؟ برای توضیح مطالب بالا جدول ترتیب داده و مثال مرکبات آن را ارائه بدارید.

بورون و سلیکان نیز از جمله عناصر شبه فلزات اند، در این فصل راجع به خواص، ساختمان وغیره مشخصات آن‌ها معلومات ارائه می‌گردد.

۱۱-۳: عنصر بورون

عناصر گروپ III اصلی دارای ساختمان الکترونی قشرولانسی $ns^2 np^1$ بوده و بورون نخستین عناصرین گروپ است که خواص عناصر شبه فلزی را دارا می‌باشد. ساختمان الکترونی آن $B 1s^2 2s^2 2p^1$ است. جدول زیر بعضی از مشخصات این عنصر را نشان می‌دهد:

جدول (۱۱-۱) بعضی از مشخصات عنصر بورون.

M^{3+} M	پوتانشیل الکترود	انرژی آیونیزیشن			شعاع آیونی ppm	شعاع atomی ppm	غлиان	ذوبان	مشخصات	عنصر
		سومی Kj/ mol	دومی Kj/ mol	اولی Kj/ mol						
-	-	3657	2422	801	-	80	2550	2300		بورون

اکساید ها و هایدروکساید آن خاصیت تیزابی را دارا بوده و با هایدروجن مرکبات مختلف دو عنصری را تشکیل می دهد. ۳۰-۴۰٪ قشر زمین را تشکیل داده است. سنگ های معدنی بورون عبارت از بورات ها از قبیل کرنالیت ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)، بور کس ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)، 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 رشته های فلز تنگستن داغ ($1500^{\circ}C$) به دست می آورند:

$$2BBr_3(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2B(s) + 6HBr(g)$$

بلورهای که بالای سطح تنگستن تشکیل می گردد، دارای رنگ سیاه بوده و جلای فلزی را دارا می باشد.

ساختمان سه نوع الوتروپی بلوری بورون شناخته شده است که یک نوع دیگر آن نیز کشف گردیده است. در هر یک از بلورهای آن ۱۲ اтом بورون شامل است که در بیست وجهی های منظم (شکل های سه بعدی هر یک با بیست وجه مثلث متساوی الاضلاع) ترتیب گردیده است. شکل (۱-۱۱) را مشاهده نمایید.

۱-۲-۱: مرکبات بورون

بورون به حرارت های بلند (حدود $2000^{\circ}C$) بالای بیشتر فلزات تأثیر انداخته و بوروناید ها را تشکیل می دهد، این اجسام بسیار سخت و با ثبات می باشند. در ساختمان کرستالی بعضی بوروناید های فلزات اتم های بورون در داخل شبکه ها قرار می گیرند. مگنیزیم بوروناید (MgB_2) برخلاف دیگر بوروناید ها هایدرولیز شده، مرکبات مختلف هایدرايد را تشکیل می دهد.

شکل (۱۲-۸) ساختمان بلوری الوتروپی بور که به اساس انگیزه های ۱۲ اتم می ساخته شده است.

سنگ های معدنی بورون به نام Borax و کرنالیت ($Na_2B_4O_7 \cdot XH_2O$) یاد می شود که در آنها X می تواند قیمت ۱۰ و یا ۷ را داشته باشد. این سنگ ها در نواحی آتش فشان یافت می شوند.

بورون را طوری به دست می آورند که سنگ های معدنی آن را به کمک تیزاب ها به اکساید بورون تبدیل نموده و بعد از آن اکساید بورون را توسط مگنیزیم ارجاع می سازند:

$$B_2O_3 + 3Mg(s) \longrightarrow 2B(s) + 3MgO(s)$$

روش دیگر استحصال آن طوری است که مرکبات هلوژن دار آن را با هایدروجن از سیستم های کرم مقاوم؛ به طور مثال: تنگستن به حرارت بلند عبور می دهنده:

$$2BBr_3 + 3H_2(g) \longrightarrow 2B(s) + 6HBr(g)$$

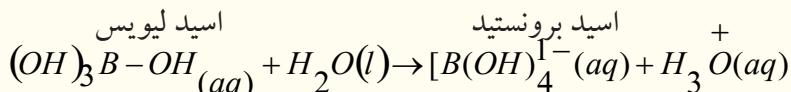
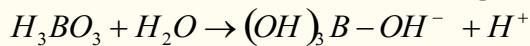
بورون دارای چندین نوع الوتروپی بوده، بعضی از الوتروپی آن دارای رنگ خاکستری جامد اند و نقطه ذوبان آن بلند می باشد و بعضی دیگر آن به شکل پودر قهوه ای تیره بوده که شبکه بلوری آن از ۱۲ اtom ساخته شده است.

الیاف بورون را در مواد پلاستیکی قرار می‌دهند که مقاومت آن را حتاً از فولاد بیشتر می‌سازد و به مراتب از الومینیم سبک تراست و این مواد در ساختن بدنه طیاره و سفینه‌های فضایی استعمال می‌گردد.

۱۱-۱-۲: اکساید های عنصر بورون

چون بورون شبیه فلز بوده، اکساید آن خاصیت تیزابی را دارا می‌باشد، بعد از بورون، الومینیم در گروپ III قرار دارد، که اکساید های آن خاصیت امفو تریک را دارا است. اکساید های الومینیم از اهمیت خاص برخوردار بوده؛ زیرا الومینیم خالص از آنها به دست می‌آید.

بوریک اسید (H_3BO_3) را می‌توان از انحلالت سنگ بورکس در تیزاب گوگرد به دست آورد. این مرکب بلور سفید جامدی است که در $171^\circ C$ ذوب می‌گردد. مالیکول ($B(OH)_3$) با جذب جوره الکترون آزاد مالیکول آب به حیث اسید لیویس عمل نموده و کامپلکس را تشکیل می‌دهد که خاصیت اسید برونستید را دارا می‌باشد:

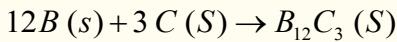


بوریک اسید مانع از پیشرفت شعله در مواد چوبی؛ به طور مثال: کاغذها می‌گردد، برای پایین آمدن خطر آتش سوزی از ۵٪ بوریک اسید در خمیره کاغذ و یا در مواد عایق حرارتی منازل استفاده می‌شود. اکساید های غیر فلزات را به نام تیزاب های بدون آب (انهایدراید اسید) (*Anhydride acidic*) یاد می‌نمایند. اگر اکساید های غیر فلزات های دریشان گردد، تیزاب های مربوط آنها حاصل می‌گردد:



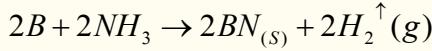
۱۱-۲-۱: مرکبات مهم دیگر عنصر بورون

۱- بورن کارباید: اگر عنصر بورن به حرارت بلند با عنصر کاربن تعامل داده شود، بورن کارباید ($B_{12}C_3$) حاصل می‌گردد. این مرکب اجسام جامد سخت با درجه ذوبان بلند را تشکیل داده است:

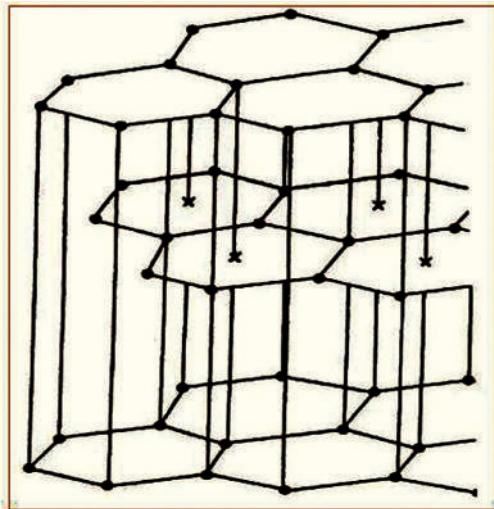


ساختمان فضایی بورن کارباید مشابه ساختمان فضایی B_{12} بوده که در آن اтом های کاربن فضای خالی بین اتم های B را اشغال نموده است.

اگر عنصر B را با امونیا الی تبارز رنگ سفید حرارت دهیم، مرکب بورون نایتراید (BN) حاصل می‌شود. که پودر سفید رنگ است:



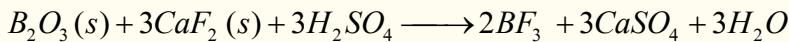
ساختمان فضایی مرکب BN مشابه به گرافیت بوده و شش وجهی می‌باشد که درین دو اтом بور یک اтом نایتروجن قرار دارد. برخلاف گرافیت BN رنگ سفید را دارا بوده و عایق برق می‌باشد. شکل زیر ساختمان فضایی BN را نشان می‌دهد. این جسم در اثر فشار زیاد به بلورهای مشابه به الماس مبدل شده که به نام (Borazon) یاد می‌گردد:



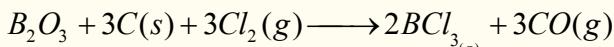
شکل (2.11) شکل فضایی (Borazon)

۲ - هلایدهای عنصر بورون

هلایدهای بورون درنتیجه سنتیز مستقیم B و هلوژن‌ها حاصل می‌گردد، طوری که عنصر B را در حرارت بلند با هلوژن‌ها تعامل می‌دهند، درنتیجه هلایدهای آن حاصل می‌گردد. مهم‌ترین هلاید بور BF₃ است که به حیث کتلتست از آن استفاده به عمل می‌آید، این مرکب را قرار معادله زیر به دست می‌آورند:



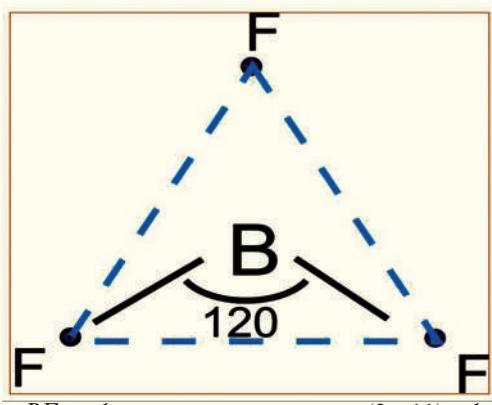
بورترای کلوراید (BCl₃) را قرار معادله زیر به دست می‌آورند:



مالیکول‌های هلایدهای بور مثلثی بوده که در آنها اوربیتال خالی 2P عمود بالای سطح مالیکول قرار دارد، این اوربیتال خالی خاصیت اسید لیویس رابه مرکب بخشیده است.

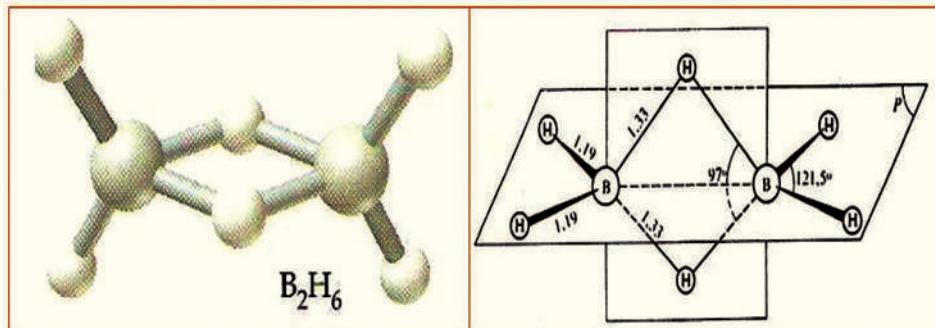
ساختمان بورون فلوراید

مالیکول BF₃ ساختمان مسطح پیوسته را دارا بوده، طوری که اтом‌های فلورین با فاصله‌های مساوی 1.29 Å در رأس یک مثلث متساوی الأضلاع قرار داشته و اтом بور در مرکز آن با زاویه 120° از هر سه اatom فلورین قرار گرفته است. در شکل (3-11) وضعیت اatom‌های فلورین نسبت به اatom بورون در مالیکول BF₃ در یک سطح نشان داده شده است:



همین ساختمان مسطح در مرکبات دیگر گروپ (III) اصلی (Al, Ga, In, Ti) نیز به چشم می‌خورد شکل (3-11)؛ وضعیت اatom‌های فلورین در مالیکول

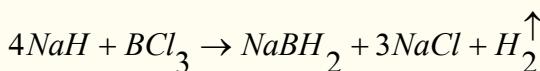
و هم در مالیکول مرکبات اکسیجن دار؛ به طور مثال: $(BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^{1-}, SO_3^{2-})$ دیده می شود. در مرکبات BH_3 ، BF_3 و BCl_3 در حالت گازی به دو مالیکول های دای میر (Dimer) پیدامی شود. بعضی به شکل B_2F_6 , B_2Cl_6 , B_2H_6 ملاحظه می گردد. کواردینیشن اтом های هایدروژن یا کلورین و یا فلورین در اطراف اтом 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

هایدرايدهای عنصر بورون

علاوه از مرکب دایمیر $(BH_3)_2$ یعنی B_2H_{12} ، مرکب $B_{10}H_{12}$ که به نام دیکا بورون هایدرايد 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 $NaBH_2 + BCl_3 \rightarrow NaCl + H_2$ حاصل می شود:



فعالیت

- معادلات کیمیاوی تعاملات زیر را بنویسید.
- الف - $Mg + B_2O_3 \xrightarrow{\text{در موجودیت حرارت}} B + Br_3 + H_2$
 - ب - $NaBH_2 + BCl_3 \xrightarrow{\text{در موجودیت حرارت}} NaCl + BH_2 + H_2$
 - ج - $N_2 + B \xrightarrow{\text{در موجودیت حرارت}} BN$

۱-۲-۲: عنصر سلیکان

عنصر سلیگان (*Silican*) با عنصر کاربن (*Carbon*)، عناصر سب گروپ جرمینیم (*Germanium*)، قلعی (*Tin*) سرب (*Lead*) یک جا در گروپ IV اصلی قرار دارد که جدول زیر خواص

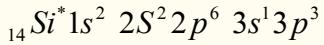
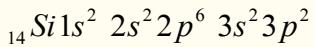
فیزیکی و مشخصات آن را به خوبی ارائه می‌دارد:

جدول (11 - 4) مشخصات عناصر گروپ IV اصلی

عنصر	<i>Si</i>	<i>Ge</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>
مشخصات				
نمر اтомی	14	32	50	82
کتله اтомی	$28.086^{\circ}C$	72.59	118.691	207.19
ساختمان الکترون	$Ne3s^2 3p^2$	$Ar3s^2 4p^2$	$Kr3d^{10} 5s^2 5p^2$	$Xe4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
نمر اکسیدیشن	+4	+4	+4 +2	+4 +2
درجه غلیان	$2680^{\circ}C$	$3830^{\circ}C$	$2270^{\circ}C$	$1725^{\circ}C$
درجه ذوبان	$1410^{\circ}C$	$1410^{\circ}C$	$231.9^{\circ}C$	$327.4^{\circ}C$
کثافت	1.33	5.32	7.30	11.4

طوری که از این پیش گفته شد، عناصر اول هر گروپ دارای خواص متفاوت از عناصر دیگر همان گروپ است. کارین که عنصر اول گروپ IV اصلی است دارای خواص متفاوت از عناصر دیگر همین گروپ است؛ به طور مثال: بین اتموهای کارین رابطه دو گانه ($C=C$) موجود بوده، در حالی که این نوع رابطه بین اتموهای 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 سلیکان در حالت عادی و تحریک قرار زیر است:



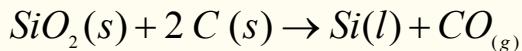
قشر خارجی (ولانسی) عنصر سلیکان $3p^3$ بوده و هر چهار الکترون روابط چهار گانه را که عین ارزش رابطه یی را دارا اند، با اتم‌ها برقرار می‌سازند. دو عنصر اول این گروپ رابطه چهار گانه برقرار نموده در حالی که عناصر متباقی این گروپ الکترون‌های اوربیتال‌های S شان میل تشکیل رابطه را ندارند؛ زیرا به هسته نزدیک اند؛ چون نمر اتمی در عناصر عین گروپ از بالا به طرف پایین زیاد شده، اختلاف انرژیک اوربیتال‌های S و P دیده می‌شود، الکترون‌های S تمایل کمتری برای تشکیل رابطه از خود نشان می‌دهند.

سلیکان عنصر شبه فلز بوده که رنگ سبز تیره مایل به آبی را دارد، 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، سلیکان

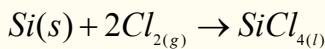
نیمه هادی برق است.

شیشه‌های معمولی (شیشه‌های کلکین‌ها) از ذوب نمودن سلیکان با چونه آب نارسیده (CaO) و سودیم کاربونیت (Na_2CO_3) به دست می‌آید. شیشه پایرکس (ضد حرارت) را طوری به دست می‌آورند که سلیکان را با بورون اکسی ارسیناید ($B^3O_3A_s$)، الومینیم اکساید و سودیم اکساید یک جا ساخته، الیاز شیشه پایرکس ساخته می‌شود. شیشه پایرکس نسبت به شیشه معمولی دارای مقاومت زیاد است.

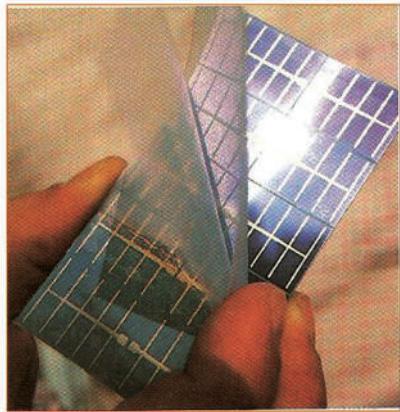
سلیکان به شکل ترکیبی درزمین زیاد بوده که به شکل سلیکات‌ها در صخره‌ها و به شکل SiU_2 در روی زمین به ملاحظه می‌رسد. سلیکان خالص را از ارجاع کوارتزیت و کوارتر دانه دار ذوب شده در موجودیت کاربن به دست می‌آورند:



محصول خالص سلیکان (Si) را توسط کلورین به سلیکان تراکلوراید مبدل می‌سازند:



محصول حاصله را تقطیر نموده و آن را با هایدروجن ارجاع می‌نمایند که سلیکان خالص حاصل می‌گردد. از این عنصر در ساختن ترانزیستورهای برقی استفاده به عمل می‌آورند؛ همچنان از سلیکان در ساختن حجره‌های آفتابی غرض استحصال انرژی آفتاب استفاده می‌نمایند. سلیکان که برای این منظور به کارمی رود، باید از 1 ppm نا خالص در آن کمتر باشد.

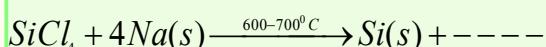
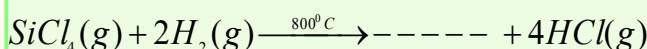


شکل (۳ - ۵) حجره‌های آفتابی غرض استحصال انرژی آفتاب

فعالیت



یکی از محصولات تعاملات زیر مجھول است، آن را دریافت و در معادله مربوطه علاوه نماید.



اکساید سلیکان (SiO_2): این اکساید به حالت جامد با شبکه سه بعدی بالا العاده پایدار بوده، در شبکه بلوری (SiO_2)، سلیکان عین حالت اтом‌های کاربن را که کاربن آن را در الماس دارد، دارا بوده، با این تفاوت که بین هر دو اتم Si یک اتم 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 $1983^\circ C$ مطلق ذوب می‌گردد. در موقع سرد شدن شکل بلوری نداشته و مانند شیشه امورف(بی شکل) است. نسبت استحکام رابطه اکسیجن و سلیکان در SiO_2 فعالیت کیمیاوی آن کمتر است و تنها هایدروکلوریک اسید و گاز فلورین به حرارت بلند بالای آن تاثیر انداخته می‌تواند.



شکل (6-11) ساختمان بلوری کوارتز و استقرار اتموهای سلیکان و آکسیجن در مالیکولهای آنها

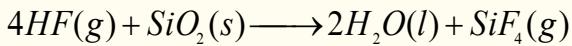
SiO_2 عایق برق بوده، ضریب انبساط آن کم است، اشعه X و اشعه ماورای بنفش به آسانی از آن عبور می‌نمایند.

سلیکان دای اکساید به چندین شکل در طبیعت موجود بوده که به نام‌های سنگ آتش افروز(سنگ چمچم)، عقیق، پشم، عقیق رنگارنگ، ریگ و کوارتز می‌باشند.

گرچه سلیکان دای اکساید خاصیت اسیدی دارد؛ اما کدام تیزابی از آن ساخته نشده است، این اکساید به طور مستقیم بالای آب تأثیر نمی‌نماید؛ در صورت اسیدی نمودن محلول آبی سلیکات‌ها محلول آبدار SiO_2 تشکیل می‌گردد.

خواص کیمیاوی

سلیکان دای اکساید در آب و یا اسیدها حل نمی‌گردد. سلیکان دای اکساید با هایدروژن فلوراید تعامل نموده، سلیکان تترافلوراید و آب را تولید می‌نماید.



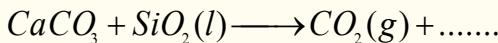
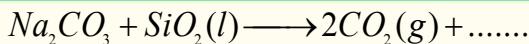
سلیکات‌ها را می‌توان از حرارت دادن اکسایدهای فلزی و کاربونیت‌های فلزی با SiO_2 به دست آورد. بعضی از سلیکات‌ها به ویژه سلیکات‌های عناصر گروپ اول اصلی در آب منحل اند. انواع مختلف اجسام سلیکات‌ها در طبیعت موجود است که پایه اساسی تشکیل دهنده ساختمان آن را SiO_4^{2-} چهار وجهی تشکیل داده است. آیون ساده SiO_4^{2-} در بعضی از معادن (به طور مثال: زیرکون $ZrSiO_4$) موجود می‌باشد.

فعالیت



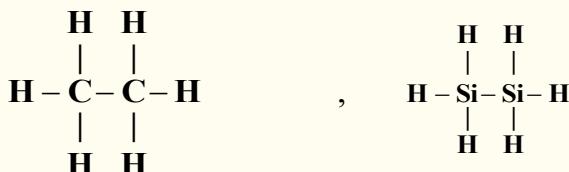
معادلات کیمیاوی زیر را تکمیل نموده و خواص کیمیاوی سلیکان دای اکساید را

در آنها توضیح نماید:

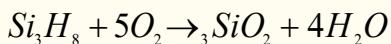


هایدراید سلیکان

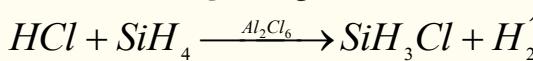
هایدراید سلیکان به نام سیلان (Silane) یادشده که به هایدروکاربن‌ها مشابه می‌باشد:



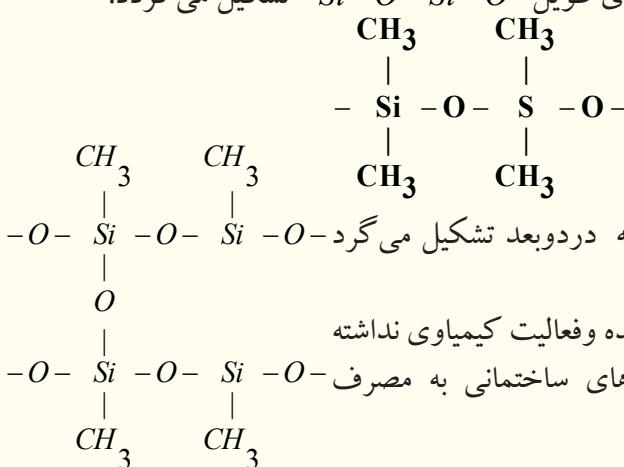
سیلان‌ها دارای فورمول عمومی (Si_nH_{2n+2}) بوده که با فورمول هایدروکاربن‌های مشبوع (C_nH_{2n+2}) مشابه دارد؛ اما با این تفاوت که در هایدروکاربن‌های مشبوع n می‌تواند هر قیمت را دارا باشد؛ لیکن در سیلان‌ها n ای 6 قیمت گرفته و Si_6H_{14} را تشکیل کرده می‌تواند؛ زیرا رابطه Si-Si ضعیف بوده و مرکبات بزرگ را تولید کرده نمی‌تواند و هم رابطه دوگانه و سه‌گانه بین اтом‌های Si برقرار شده نمی‌تواند. سیلان‌ها مواد بی‌رنگ بوده و فعال می‌باشد، در موجودیت هوا احتراق می‌نمایند:



سیلان‌ها به شکل تعامل انفجاری با هلوچن‌ها تعامل می‌نمایند. در صورتی که به حیث کتلست در محیط موجود باشد، تعامل آن با هایدروکلوریک اسید قابل بازرسی بوده و کلورسیلان مشابه به کلورو میتان را تولید می‌نماید:



الکان‌ها نیز می‌توانند اтом‌های هایدروجن سیلان را تعویض نمایند و مرکبات $(CH_3)_3SiH$ (وغیره) را تولید نمایند، این نوع مرکبات در صنعت از اهمیت خاص برخوردار بوده؛ زیرا هایدرولیز آن‌ها مالیکول‌های بزرگ را تشکیل می‌دهد که به نام سلیکون یاد شده؛ به طور مثال: از هایدرولیز $(CH_3)_2SiCl_2$ زنجیرهای طولی $-Si-O-Si-O-Si-$ تشکیل می‌گردد:



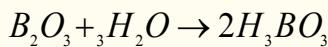
از هایدرولیز $(CH_3)_2SiCl_2$ (زنجیر شبکه) در دو بعد تشکیل می‌گردد-
د:

تمام سلیکون‌ها عایق و مانع از نفوذ آب شده و فعالیت کیمیاوی نداشته و به حیث پوشش محافظه‌وی در کارهای ساختمانی به مصرف -
می‌رسند.



خلاصه فصل یازدهم

- * بعضی از عناصر کیمیاگری 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 متتحول 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.
- * اکساید ها و هایدروکساید بورون خاصیت تیزابی را دارا بوده و با هایدروجن مرکبات مختلف دو عنصری را تشکیل می‌دهد. $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 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 اکساید های شبه فلزات و غیر فلزات هایدرویشن گردد، تیزاب‌های مربوط آنها حاصل می‌گردد.



- * عنصر سلیکان (Silican) در گروپ IV اصلی قرار دارد که از جمله عناصر شبه فلزی است.
- * شیشه‌های معمولی (شیشه‌های کلکین‌ها) از ذوب نمودن سلیکان با چونه آب نارسیده (CaO) و سودیم کاربونیت (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 سلیکان در SiO_2 فعالیت کیمیاگری آن کمتر است و تنها هایدروکلوریک اسید و گاز فلورین به حرارت بلند بالای آن تاثیر اندادخته می‌تواند.
- * سیلان‌ها دارای فورمول عمومی (Si_nH_{2n+2}) بوده که با فورمول هایدروکاربن‌های مشبوع مشابهت دارد.
- * الکان‌ها نیز می‌توانند اтом‌های هایدروجن سیلان را تعویض نمایند و مرکبات ($CH_3)_2SiH_2$ وغیره 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 - کوولانسی ج - کواردینیشن د - هیچکدام

2 - ساختمان الکترونی بورون است.

الف - $B\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ ب - $B\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ ج - $B\ 1s^2\ 2s^2\ 3d^1$ د - تماماً

3 - کدام یکی از فرمول‌های زیر مربوط به کرنالیت است؟ Kernalite

الف - $Si_6H_{14} - (Na_2B_4O_7 \cdot XHO) - (CH_3)_2SiCl_2$ ب - $(CH_3)_2SiCl$

4 - یکی از محصولات تعامل $SiO_2(r) + 2 C(s) \rightarrow Si(l) + \dots$ عبارت است از:

الف - $SO_{3(g)}$ ب - $CO_{2(g)}$ ج - $CO_{(g)}$ د - $SO_{2(g)}$

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 کاربونیت (Na_2CO_3) به دست می‌آید.

الف - الومینیم اکساید ب - سلیکان ج - آب د - الومینیم‌هایدروکساید

7 - یکی از محصول تعامل $Si_3H_8 + 3O_2 \rightarrow SiO_2 + \dots$ عبارت از است.

الف - H_2O_2 ب - $4H_2O$ ج - $2H_2O$ د - H_2O

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 - فریکی ب - کیمیاوی ج - حیاتی د - تماماً درست است

10 - الکان‌های نیز می‌تواند اтом‌های هایدروژن سیلان را تعویض نمایند و مرکبات را تولید نمایند.

الف - $(CH_3)_2SiH^-$ ب - $(CH_3)_2SiH$ ج - $(CH_3)_3Si$ د - تماماً

سوالات تشریحی

1 - ساختمان B_2H_6 تحریر و توضیح نمایید.

2 - آیونایزیشن 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، فرمول مالیکولی آن را دریافت نمایید.

4 - یکی از هایدرايدهای بورون 81.2% بورون دارد، کتله بک نمونه آن به حجم 25mL در شرایط ستندرد 1.22g است، فرمول مالیکولی آن را دریافت نمایید.

5 - چه قسم مرکب است.

6 - هایدرايدهای سلیکان را توضیح نمایید.

7 - کدام خواص‌های سلیکان نشان دهنده خواص شبه فلزات آن است.

مأخذ

- 1 - Eksi Bulent Year, Aydin Muhamment, Celik Mecdet. Chemical Reacrins and Compounds. Zambak. Turky, 2006.
- 2- Patli Ugur Hulusi, Nazli Ayhand and others. Metals. Zambak. Turky, 2003.
- 3 - Raymond chang. Gerneral 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 Chemstry(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 edi-tion). 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 دیپلوم انженیر عبدالحمد عزیز، پوهنتون کابل، سال 1387.