

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

شیمی تجزیه (۱)

رشته صنایع شیمیایی

زمینه صنعت

شاخه آموزش فنی و حرفه‌ای

شماره درس ۲۴۰۸

۵۴۳	امیری، محمد
ش ۸۳۵ الف /	شیمی تجزیه (۱) / مؤلفان: محمد امیری، شهرام تنگستانی نژاد، احمدرضا اسمعیل بیگ.
۱۳۹۵	– [ویرایش دوم] / بازسازی و تجدید نظر: کمیسیون برنامه‌ریزی و تألیف رشته صنایع شیمیایی. – تهران: شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران، ۱۳۹۵. ۱۷۲ص: مصور. – (آموزش فنی و حرفه‌ای؛ شماره درس ۲۴۰۸) متون درسی رشته صنایع شیمیایی، زمینه صنعت. ۱. شیمی تجزیه. الف. تنگستانی نژاد، شهرام. ب. اسمعیل بیگ، احمدرضا. ج. ایران. وزارت آموزش و پرورش. کمیسیون برنامه‌ریزی و تألیف رشته صنایع شیمیایی. د. عنوان. ه. فروست.

همکاران محترم و دانش‌آموزان عزیز :
پیشنهادات و نظرات خود را درباره محتوای این کتاب به نشانی
تهران - صندوق پستی شماره ۴۸۷۴/۱۵ دفتر تألیف کتاب‌های درسی
فنی و حرفه‌ای و کار دانش، ارسال فرمایند.

info@tvoccd.sch.ir

پیام‌نگار (ایمیل)

www.tvoccd.sch.ir

وب‌گاه (وب‌سایت)

این کتاب در سال ۱۳۸۷، براساس نظرها و پیشنهادهای هنرآموزان سراسر کشور پس از تأیید
در کمیسیون تخصصی رشته صنایع شیمیایی بازنگری و اصلاح شده است.

وزارت آموزش و پرورش سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی

برنامه‌ریزی محتوا و نظارت بر تألیف : دفتر تألیف کتاب‌های درسی فنی و حرفه‌ای و کار دانش

نام کتاب : شیمی تجزیه (۱) - ۴۶۰

مؤلفان : محمد امیری، شهرام تنگستانی‌نژاد و احمدرضا اسمعیل‌بیگ

اعضای کمیسیون تخصصی : محمدرضا ارشدی، ساسان صدرایی نوری، اعظم صفاری آشتیانی، طیبه کنشلو و

مرضیه‌گرد

بازسازی و تجدیدنظر : کمیسیون برنامه‌ریزی و تألیف رشته صنایع شیمیایی

آماده‌سازی و نظارت بر چاپ و توزیع : اداره کل نظارت بر نشر و توزیع مواد آموزشی

تهران : خیابان ایرانشهر شمالی - ساختمان شماره ۴ آموزش و پرورش (شهید موسوی)

تلفن : ۹-۸۸۸۳۱۱۶۱، دورنگار : ۰۹۲۶۶۰۸۸۳، کدپستی : ۱۵۸۴۷۴۷۳۵۹،

وب‌سایت : www.chap.sch.ir

صفحه‌آرا : صغری عابدی

طراح جلد : مریم کیوان

ناشر : شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران - تهران - کیلومتر ۱۷ جاده مخصوص کرج - خیابان ۶۱ (داروپخش)

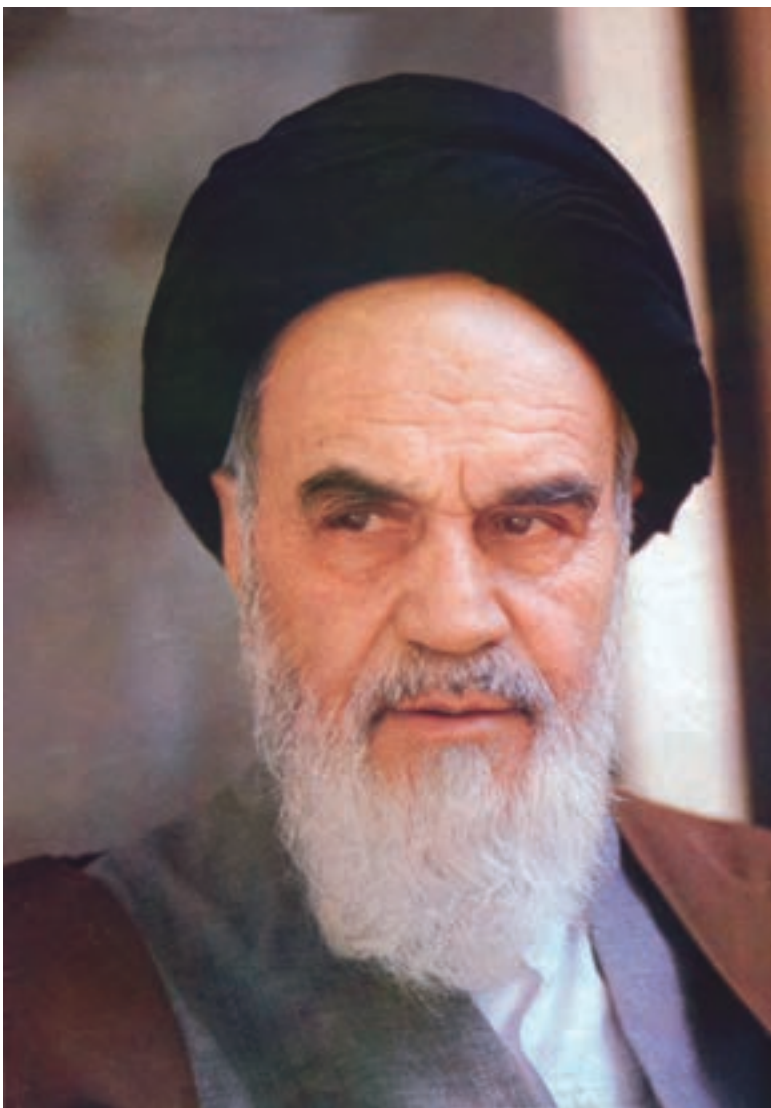
تلفن : ۵-۴۴۹۸۵۱۶۱، دورنگار : ۰۴۴۹۸۵۱۶۰، صندوق پستی : ۱۳۹-۳۷۵۱۵

چاپخانه : شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران «سهامی خاص»

سال انتشار : ۱۳۹۵

حق چاپ محفوظ است.

شابک ۹۶۴-۰۵-۶۱۹-۲ ISBN 964-05-0619-2



شما عزیزان کوشش کنید که از این وابستگی بیرون آید و
احتیاجات کشور خودتان را برآورده سازید، از نیروی انسانی ایمانی
خودتان غافل نباشید و از اتکای به اجانب پرهیزید.

امام خمینی «قدس سرّه الشریف»

فهرست مطالب

مقدمه

۱	فصل ۱: مقدمات شیمی تجزیه
۱	۱-۱- معرفت شیمی تجزیه
۲	۱-۲- روشهای تجزیه شیمیایی
۵	۱-۳- خطاها
۸	فصل ۲: تعادل در محلولهای یونی
۸	۲-۱- مروری بر فرآیند حل شدن
۱۰	۲-۲- انواع محلولها از لحاظ حالت فیزیکی حلال و جسم حل شونده
۱۰	۲-۳- حل شدن ترکیبات یونی و قطبی در آب از دیدگاه مولکولی
۱۷	۲-۴- محلولهای تیتره (سنجیده)
	۲-۵- خواص محلولهای یونی از نظر رسانایی، فشار بخار، کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش و ... (خواص غلظتی محلولها)
۲۳	
۲۶	۲-۶- فشار بخار
۳۲	۲-۷- انواع الکترولیتها از نظر ساختار مولکولی و الکترولیتهای قوی و ضعیف
۴۳	فصل ۳: اسیدها، بازها و نمکها
۴۳	۳-۱- تفکیک یونی آب
۴۴	۳-۲- تعاریف مختلف اسید و باز
۴۷	۳-۳- اسیدها و بازهای قوی و ضعیف
۴۸	۳-۴- مقیاس pH و کاربرد آن
۵۶	۳-۵- اسیدسنجی و قلیاسنجی (خنثی شدن) و کاربرد آن
۶۲	۳-۶- شناساگرهای رنگی اسید و باز
۶۳	۳-۷- اثر یون مشترک از نظر کاربردی

- ۶۵ ۳-۸ - فرآیند هیدرولیز و کاربرد آن
- ۶۷ ۳-۹ - محلولهای تامپون (بافر) - اهمیت و کاربرد آنها
- ۷۵ فصل ۴ : قابلیت حل شدن و رسوبگیری
- ۷۵ ۴-۱ - محلولهای سیر نشده، سیر شده و فراسیر شده
- ۷۸ ۴-۲ - عوامل مؤثر در قابلیت حل شدن
- ۸۲ ۴-۳ - ثابت حاصل ضرب حلالیت (انحلالی)
- ۸۹ ۴-۴ - فرآیند تشکیل رسوب و عوامل مؤثر در رسوبگیری
- ۹۳ فصل ۵ : اکسایش و کاهش (اکسیداسیون و احیا)
- ۹۳ ۵-۱ - تعریف واکنشهای اکسایش و کاهش
- ۹۵ ۵-۲ - عدد اکسایش و محاسبه آن
- ۹۹ ۵-۳ - اصول کلی موازنه معادله واکنشهای اکسایش - کاهش
- ۱۰۵ ۵-۴ - اکی والان گرم مواد اکسیدکننده و کاهنده
- ۱۰۸ ۵-۵ - واکنشهای تسهیم نامتناسب
- ۱۱۱ فصل ۶ : الکتروشیمی پیلها
- ۱۱۲ ۶-۱ - معرفی اجزای تشکیل دهنده یک پیل
- ۱۱۶ ۶-۲ - معرفی نیم واکنشهای یک پیل الکتروشیمیایی (پیل دانیل) و واکنش آن
- ۱۱۸ ۶-۳ - نیروی محرکه پیل چگونه حاصل می شود؟
- ۶-۴ - نیروی محرکه پیل و ارتباط آن با پتانسیل الکتریکی نیمه پیلها
- ۱۱۹ تشکیل دهنده آن
- ۱۱۹ ۶-۵ - پتانسیل الکترودی استاندارد
- ۱۱۹ ۶-۶ - کاربردهای پتانسیلهای الکترودی
- ۱۲۱ ۶-۷ - الکترود استاندارد هیدروژن
- ۱۲۲ ۶-۸ - الکترود کالومل
- ۱۲۳ ۶-۹ - الکترود شیشه
- ۱۲۴ ۶-۱۰ - باطری معمولی، باطری سربی، پیل سوختی (پیلهاى تجارتي)

- فصل ۷: الکترولیز و کاربردهای آن
- ۱۳۲ ۷-۱- دستگاههای الکترولیز و اجزای تشکیل دهنده آن
- ۱۳۲ ۷-۲- واکنشهای انجام شده در فرآیند الکترولیز با توجه به نیم واکنشهای آندی و کاتدی
- ۱۳۴ ۷-۳- سربهای الکتروشیمیایی و رقابت برای اکسایش و کاهش در آند و کاتد در واکنش الکترولیز
- ۱۳۷ ۷-۴- مفهوم عدد آووگادرو در الکترولیز
- ۱۴۳ ۷-۵- جدا کردن و خالص کردن به روش الکترولیز
- ۱۴۳ ۷-۶- آبکاری، کاربرد دیگری از الکترولیز (مطالعه آزاد)
- ۱۴۵ ۷-۷- خوردگی و انواع آن
- ۱۴۸ ۷-۸- حفاظت و انواع آن (شیوه‌های مقابله با خوردگی)
- ۱۵۲

۱۶۰ بیوستها

۱۶۹ فهرست منابع و مأخذ

مقدمه

گسترش تکنولوژی در کلیه زمینه‌ها از یک سو و تغییرات بی‌دربی در شیوه‌های زندگی و روابط انسانی از سوی دیگر، مسایل فراوانی را به بار آورده است. در چنین شرایطی، برنامه‌ها و روشهای آموزش سنتی توان پاسخگویی به نیازها و همگامی با تحولات زندگی امروز را ندارد. در نیم قرن گذشته، رشد عظیم دانستنیها (پدیده‌ای که به انفجار دانش معروف است)، موجب افزایش روزافزون حجم برنامه‌ها و کتابهای درسی می‌شد و بیش از پیش مسئولان آموزشی، معلمان و متعلمان را دچار مشکل می‌کرد. دانشمندان، محققان، روانشناسان و معلمان پس از بررسیهایی همه جانبه به این نتیجه رسیدند که تنها راه حل این مسایل، باز شناختن نیازها، هدفها، روشها و کاربرد مفاهیم جدید یادگیری است. دیران و هنرآموزان عزیز ما، در حین آموزش دروس گوناگون شیمی در رشته صنایع شیمیایی، باید بدانند که آموزش بر پرورش تقدم عملی دارد، یعنی پرورش بدون آموزش مطلوب امکان پذیر نیست، اما هدف نهایی، پرورش افراد با کیفیتهای مطلوب و مطابق با معیارهای اسلامی و انسانی است. امروزه در مقاطع تحصیلی پایین تر از دانشگاه، بجز در موارد جزئی، آموزش خود هدف نیست، بلکه وسیله است و اشتباه گرفتن وسیله با هدف، همیشه نتایج زیانباری را به دنبال داشته است.

هریک از دروس شیمی در رشته صنایع شیمیایی یکی از این ابزارهاست. یعنی هدف از آموزش شیمی در این رشته تربیت یک شیمیدان ماهر نیست، بلکه هریک از دروس شیمی وسیله‌ای برای پرورش است. در صورت پذیرفتن این موضوع، اهمیت روش تدریس از محتوا بیشتر می‌شود و از معلم انتظار می‌رود که به جای تأکید بر انتقال محتوا، با روش تدریس مناسب، هدفهای تربیتی مورد نظر را تحقق بخشد.

هدفهای آموزش شیمی تجزیه نیز با توجه به اصول برنامه‌ریزی و با در نظر گرفتن همین معیارها تنظیم شده و معلم ضمن تدریس باید همواره آن را مدنظر قرار دهد.

هدف کلی

آشنایی با شیمی تجزیه کیفی و کمی با تکیه بر جنبه کمی آن

مقدمات شیمی تجزیه

هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود که بعد از پایان این فصل بتواند:

- ۱- اهمیت شناسایی و تجزیه‌ی مواد را در شیمی توضیح دهد.
- ۲- شیمی تجزیه و روشهای تجزیه را با مثال تشریح نماید.
- ۳- با چند مثال ساده‌ی همراه با محاسبه، کاربرد شیمی تجزیه را توضیح دهد.
- ۴- خطای شخصی و خطای ابزاری را توضیح دهد.

۱-۱- معرفی شیمی تجزیه

بخشی از علم شیمی که با روشهای شناسایی و سنجش مواد شیمیایی سر و کار دارد شیمی تجزیه

نامیده می‌شود و به پرسشهای زیر پاسخ می‌دهد:

۱- چه گونه‌هایی در نمونه وجود دارد؟ (تجزیه‌ی کیفی^۱)

۲- چه مقدار از هرگونه وجود دارد؟ (تجزیه‌ی کمی^۲)

یک متخصص شیمی برای شناسایی مواد شیمیایی باید آنها را با استفاده از روشهای مختلف

تجزیه کند.

برای اینکه بدانیم چه مقدار هیدروکربن، اکسیدهای نیتروژن و منوکسید کربن در گازهای

اگزوز اتومبیل وجود دارد، باید با روشهای تجزیه‌ی شیمیایی آنها را شناسایی و اندازه‌گیری کنیم. این

کار برای کنترل میزان آلودگی هوا ضروری است.

۱- qualitative analysis

۲- quantitative analysis

۲-۱- روشهای تجزیه‌ی شیمیایی

شیمی تجزیه را می‌توان علم شناسایی و اندازه‌گیری مواد در یک مخلوط و یا شناسایی و اندازه‌گیری عناصر موجود در یک ترکیب شیمیایی خالص، تعریف کرد.

فرایند شناسایی را تجزیه‌ی کیفی و فرایند اندازه‌گیری را تجزیه‌ی کمی می‌گویند. برای مثال، اگر آلودگی آب رودخانه‌ای باعث مرگ ماهیها شود، از تجزیه‌ی کیفی برای شناسایی موادشیمیایی آلوده‌کننده‌ی آب رودخانه استفاده می‌کنند.

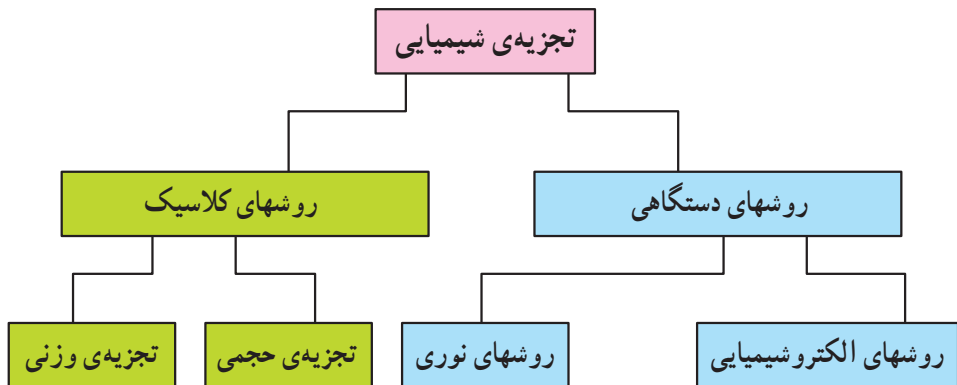
تجزیه‌ی کیفی نشان می‌دهد که آلودگی آب رودخانه، ناشی از وجود ترکیبات عناصری مثل سرب، جیوه یا کادمیم می‌باشد یا به سایر مواد مربوط است.

حال اگر بخواهیم غلظت اجزای آلوده‌کننده‌ی آب رودخانه را تعیین کنیم، برای اندازه‌گیری باید تجزیه‌ی کمی انجام دهیم.

در این کتاب، بیشتر مورد دوم یعنی تجزیه‌ی کمی را بررسی خواهیم کرد.

تقسیم‌بندی روشهای تجزیه‌ای معمولاً بر مبنای خاصیتی است که در فرایند اندازه‌گیری نهایی مبنای قرار می‌گیرد. شکل ۱-۱ این تقسیم‌بندی را نشان می‌دهد.

این روشها شامل روشهای کلاسیک^۱ و روشهای دستگاهی^۲ است.



شکل ۱-۱- روشهای گوناگون تجزیه‌ی شیمیایی

روشهای کلاسیک در تجزیه: این روشها به دو دسته تقسیم می‌شوند: الف - روش تجزیه‌ی

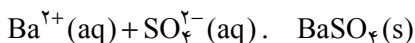
وزنی ب - روش تجزیه‌ی حجمی^۳.

۱- classic method

۲- instrumental method

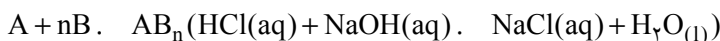
۳- volumetric method

الف – روش تجزیه‌ی وزنی (گراویمتری): فرض کنیم که در حجم V از محلولی، جسمی مانند A وجود دارد و منظور اندازه‌گیری آن است. در شرایط مناسب (از قبیل دما) با افزودن مقدار کافی از معرف مناسب، ترکیب A را رسوب می‌دهند (ترکیب شیمیایی رسوب برای آزمایشگر کاملاً مشخص است). مثلاً اگر بخواهند Ba^{2+} را اندازه‌گیری کنند، به محلول مقداری از یونهای SO_4^{2-} مثلاً محلول آمونیوم سولفات می‌افزایند و باریم سولفات را رسوب می‌دهند.



سپس رسوب را (با صاف کردن) از محلول جدا کرده و پس از خشک کردن و احتمالاً کلسینه نمودن در دمای مشخص وزن می‌کنند و با استفاده از این وزن، مقدار جسم A را که در حجم V محلول نمونه وجود داشته است حساب می‌کنند، پس در این روش جسم A را با وزن کردن اندازه می‌گیریم.

ب – روش تجزیه‌ی حجمی: در این روش به حجم V (حاوی سازنده‌ی A) در شرایط معین از محلول B با غلظت معلوم اضافه می‌کنند و ایجاد واکنشی می‌شود (مثلاً واکنش اسید و باز) فرض کنید معرف B با A طبق واکنش زیر ترکیب می‌گردد:



آنگاه با استفاده از یک شناساگر که نقطه پایان واکنش را تمیز می‌دهد حجم B با غلظت معلوم لازم برای A را مشخص و سپس مقدار A را در حجم V تعیین می‌کنند، چون در این روش با اندازه‌گیری حجم به مقدار A پی برده می‌شود این روش «حجم سنجی» یا «تیتراژ» نامیده می‌شود.

روشهای دستگاہی: یکی از مهمترین روشهای تجزیه شیمیایی، روشهای تجزیه دستگاہی می‌باشد. در اینجا تجزیه شیمیایی با استفاده از یک دستگاہ صورت می‌گیرد. مانند pH متر و ...

۱- gravimetric method

۲- منظور از کلسینه نمودن آن است که رسوب را در دمای مشخصی تا رسیدن به وزن ثابت باید حرارت داد که در جریان این عمل ممکن است ماهیت رسوب تغییر نیافته و یا در مواردی دچار تغییر شود، مثلاً وقتی که می‌خواهند یونهای آهن (III) را به صورت وزنی سنجش کنند ابتدا آهن (III) را به صورت هیدروکسید رسوب می‌دهند سپس رسوب هیدروکسید را باید در دمای $1100 - 900^\circ C$ تا رسیدن به وزن ثابت کلسینه نمایند در این شرایط آهن (III) هیدروکسید طبق واکنش زیر تبدیل به آهن (III) اکسید می‌شود.



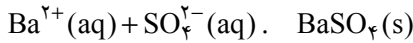
توجه داشته باشید که ماهیت شیمیایی ترکیب کلسینه شده نزد آزمایشگر کاملاً مشخص است.

۳- Titration

که در این روشها نیاز به شناساگر برای تمیز نقطه پایان نمی باشد.

مثالهایی از تجزیه کلاسیک

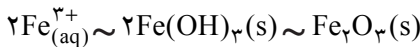
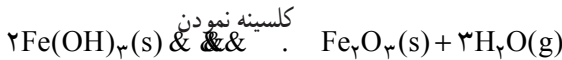
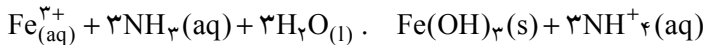
مثال ۱: ۲۰۸۰/۰ گرم از یک ترکیب شیمیایی دارای یون Ba^{2+} با محلول آمونیوم سولفات 223.0 / گرم رسوب باریم سولفات تولید کرده است. درصد یون Ba^{2+} را در این نمونه حساب کنید.



$$\text{درصد } Ba^{2+} \text{ در نمونه} = \frac{\text{وزن باریم سولفات}}{\text{وزن نمونه}} \times \frac{\text{وزن } Ba^{2+}}{\text{وزن باریم سولفات}} \times 100$$

$$= \frac{223.0 \text{ g } BaSO_4}{208.0 \text{ g نمونه}} \times \frac{137 \text{ g } Ba^{2+}}{233 \text{ g } BaSO_4} \times 100 = 65 / 865 -$$

مثال ۲: به ۱/۵۶۰ گرم از یک ترکیب شیمیایی دارای یون Fe^{3+} در شرایط مناسب محلول آمونیاک افزوده و رسوب آهن (III) هیدروکسید را صاف می کنیم و پس از کلسینه نمودن به صورت Fe_2O_3 توزین می کنیم وزن رسوب 180.0 / گرم می باشد درصد آهن را در نمونه حساب کنید؟



$$\text{درصد } Fe^{3+} \text{ در نمونه} = \frac{\text{وزن } Fe_2O_3}{\text{وزن نمونه}} \times \frac{\text{وزن } Fe^{3+}}{\text{وزن } Fe_2O_3} \times 100$$

$$= \frac{180 \text{ g } Fe_2O_3}{156 \text{ g نمونه}} \times \frac{2 \times 56 \text{ g } Fe^{3+}}{160 \text{ g } Fe_2O_3} \times 100 = 35 / 897 -$$

۳- ۱- خطاها

نتیجه‌ی به دست آمده برای یک آزمایش کمی، همواره با مقداری خطا همراه می‌باشد به طوری‌که برای آن می‌توان نوشت:

$$\text{خطا} = \text{مقدار حقیقی} - \text{نتیجه‌ی به دست آمده}$$
$$R = \dots \dots E$$

خطاها در شیمی تجزیه به دو دسته تقسیم می‌شوند.

۱- **خطاهای سیستماتیک**^۱ که آنها را خطاهای قابل تعیین نیز می‌نامند.

۲- **خطاهای تصادفی**^۲ که خطاهای غیرقابل تعیین هستند.

۱- **خطاهای سیستماتیک**: اندازه‌ی این خطا در یک آزمایش ثابت است، و بر اثر عوامل خاصی ایجاد می‌شود. لازم نیست که مورد به مورد به وجود آورنده‌ی آن مشخص شود. خطای معین موجب می‌شود که نتیجه‌ی تجزیه به طور قابل توجهی بزرگتر یا کوچکتر از مقدار حقیقی شود.

انواع خطاهای سیستماتیک عبارتند از:

الف - خطاهای روشی^۳: این خطا به نوع روش بستگی دارد، مانند حل شدن رسوب (تحت تأثیر OH یون مشترک و...) جذب مواد خارجی و آب به وسیله‌ی رسوب، در روش گراویمتری.

ب - خطاهای دستگامی^۴: این خطاها در نتیجه‌ی ابزار و مواد به کار برده شده حاصل می‌شوند. مانند صحیح نبودن ترازو یا بورت و نیز وجود ناخالصی در مواد شیمیایی و خطا در استاندارد کردن محلولها و سرانجام اثر مواد شیمیایی بر ظروف شیشه‌ای.

ج - خطاهای شخصی^۵: این نوع خطاها بستگی به نقایص و کم اطلاعی شخص آزمایش‌کننده دارد. مانند عدم قدرت تشخیص بعضی رنگها به دلیل نقص در بینایی، نمونه برداری غلط، کم شستن و یا زیاد شستن رسوب در روش گراویمتری یا سرد نکردن کروزه قبل از وزن کردن.

۲- **خطاهای تصادفی**: این نوع خطاها نتیجه‌ی عواملی هستند که از کنترل شخص آزمایش‌کننده خارج بوده و خطاهای غیرقابل تعیین نیز نامیده می‌شوند. مانند تغییرات دما و فشار هوای آزمایشگاه، آلوده بودن هوای آزمایشگاه به موادی که در آزمایش مورد نظر اثر دارد و ارتعاشات ساختمان در موقع وزن کردن.

۱- Systematic errors

۲- Random errors

۳- Methodic errors

۴- Instrumental and reagent errors

۵- Personal errors

برای اندازه‌گیری مقدار یک جسم، معمولاً برای اطمینان از نتیجه و کم کردن مقدار خطا، چند مرتبه آزمایش را تکرار کرده و چند جواب به دست می‌آورند. سپس میانگین آنها را پیدا می‌کنند.

الف – میانگین^۱: وقتی یک تجزیه‌گر چندین نتیجه برای یک آزمایش با یک روش به دست می‌آورد، جوابها به دلیل وجود خطا یکسان نیستند.

مسئله بعدی این است که کدام یک از این پاسخها را می‌توان به عنوان بهترین پاسخ انتخاب کرد. نزدیکترین جواب به مقدار واقعی در یک سری اندازه‌گیری عبارت از میانگین می‌باشد که آن را میانگین حسابی نیز می‌نامند و با حرف m نشان می‌دهند.

مقدار آن برابر با حاصل جمع جوابها تقسیم بر تعداد آنها است. یعنی :

$$m = \frac{\text{مجموع جوابها}}{\text{تعداد آنها}} = \frac{\sum x}{n}$$

ب – صحت^۲: صحت عبارت از تفاوت بین مقدار حقیقی، R ، و مقدار محاسبه شده، E ، می‌باشد، و مقدار آن به خطای سیستماتیک بستگی دارد. بنابراین، صحت یک روش را وقتی می‌توان محاسبه کرد که مقدار واقعی آن معلوم^۲ باشد. بنابراین، مقدار صحت که آن را **خطای مطلق^۳** نیز می‌نامند، برابر : $E = R -$ می‌باشد، که E ، خطای مطلق است.

گاهی این مقدار را برحسب درصد، محاسبه کرده و آن را خطای نسبی می‌نامند. یعنی :

$$\text{خطای نسبی} = \frac{E}{R} \times 100$$

۱- Average

۲- Absolute error

۳- یعنی در مورد آزمایش با محلول استاندارد.

تمرین

- ۱- سه نمونه از کاربردهای شیمی تجزیه را بیان کنید.
- ۲- با دو مثال اهمیت شیمی تجزیه را توضیح دهید.
- ۳- مراحل مختلف تجزیه‌ی شیمیایی را تشریح نمایید.
- ۴- مقدار اضافی از محلول نقره نیترات به 50 mL از محلول نمونه‌ای حاوی یون کلرید، Cl^- ، اضافه می‌شود. رسوب سفید نقره کلرید را بعد از صاف و خشک کردن وزن می‌کنند. وزن رسوب برابر 0.5872 g گرم است. غلظت یون کلرید را در محلول فوق به دست آورید.
- ۵- اختلاف بین موارد زیر را تشریح نمایید.
 - الف - خطای مطلق و خطای نسبی
 - ب - میانگین و صحّت
- ۶- کدام نوع خطا، تصادفی یا سیستماتیک، می‌تواند با گرفتن میانگین از نتایج بدست آمده، کاسته شود؟

پاسخ: خطاهای تصادفی می‌توانند با گرفتن میانگین کاسته شوند، زیرا بعضی اندازه‌گیریها پایین‌تر و بقیه بالاتر هستند و مقادیر کم و زیاد به هنگام گرفتن میانگین حذف خواهند شد.

خطاهای سیستماتیک با گرفتن میانگین تغییر نمی‌یابند زیرا اگر فرآیندی مزاحم باعث نتیجه‌ای پایین‌تر شود آنگاه هیچ میزان تکرار، نتیجه بالاتری را بدست نخواهد داد.

تعادل در محلولهای یونی

- هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود که بعد از پایان این فصل بتواند:
- ۱- فرآیند حل شدن را در حالت کلی تشریح نماید و انواع غلظت را با توجه به کاربرد آنها در شیمی تجزیه توضیح دهد.
 - ۲- مکانیسم انحلال ترکیبات مختلف را در آب توضیح دهد.
 - ۳- خواص محلولهای یونی را از نظر رسانایی، فشار بخار، کاهش دمای انجماد و افزایش دمای جوش تشریح نماید.
 - ۴- نیروهای جاذبه‌ی میان مولکولهای حلال و ماده‌ی حل شده را توضیح دهد.
- ۵- الکترولیتهای قوی و ضعیف، ثابت تعادل تفکیک و درجه‌ی تفکیک یونی را توضیح دهد.

۱-۲- مروری بر فرآیند حل شدن

از دوره‌ی راهنمایی تحصیلی به یاد دارید که اگر جوش شیرین^۱ و جوهرلیمو^۲ را که هر دو جامد هستند با هم مخلوط کنیم واکنشی انجام نمی‌شود، اما اگر آنها را به صورت محلول بر یکدیگر اثر دهیم واکنش انجام می‌شود که نشانه‌ی آن آزاد شدن گاز کربن دی‌اکسید است. بیشتر واکنشهای شیمیایی در صنایع و در آزمایشگاه و نیز در بدن موجودات زنده در محلول صورت می‌گیرند و تا غذا به صورت محلول در نیاید، قابل جذب بدن نخواهد بود. گیاهان، غذای مورد نیاز خود را به صورت محلول جذب می‌کنند.

۱- سدیم بی‌کربنات یا سدیم هیدروژن کربنات، NaHCO_3

۲- سیتریک اسید، $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$

آب دریاها، دریاچه‌ها، رودخانه‌ها، چاهها و چشمه‌ها و نیز هوایی را که تنفس می‌کنیم، همه به صورت محلول هستند. بنابراین، ما در جهانی از محلولها زندگی می‌کنیم که در آن، آب مهمترین حلال است.^۱ نوع خاصی از مخلوط دو یا چند ماده که یک فاز^۲ یا به عبارتی یک مخلوط یکنواخت^۳ را تشکیل دهند و در آن ماده‌ی حل‌شدنی^۴ (ماده‌ای که معمولاً مقدار آن کمتر است) به صورت ذراتی بسیار ریز (اتم، مولکول یا یون) به طور یکنواخت در حلال^۵ (ماده‌ای که معمولاً مقدار آن بیشتر است) پراکنده شده باشد، «محلول» نامیده می‌شود.

به عنوان مثال، وقتی شکر یا نمک طعام را در آب حل می‌کنیم، حتی به کمک میکروسکوپ هم نمی‌توانیم وجود ذرات شکر یا نمک را در آب تشخیص دهیم.

ذرات ماده‌ی حل‌شدنی ممکن است به صورت مولکول (مانند شکر) یا به صورت یون (مانند نمک طعام) در آب (حلال) پراکنده شوند.

معمول‌ترین نوع محلول، محلول یک جسم جامد در مایع است که جامد را جسم حل شده و مایع را حلال و مجموع این دو را «محلول» می‌نامند. وقتی قند را در آب حل می‌کنیم، در واقع محلولی از یک جامد در مایع ساخته‌ایم.

گازها معمولاً با هر نسبتی باهم مخلوط می‌شوند و از این جهت تمام مخلوطهای گازی در حال تعادل را می‌توان محلول خواند.

اجسام مایع غالباً تعدادی از گازها، جامدات و مایعات دیگر را در خود حل می‌کنند. غلظت محلولهای مایع برحسب قابلیت انحلال سازنده‌های آنها متغیر است.

هنگامی که یک جسم جامد در جسم جامد دیگری حل شود، مخلوط حاصل را «محلول جامد» می‌نامند. مانند آلیاژ مس و نیکل و یا سگه‌های معمولی.

در بررسی محلولها غالباً ترجیح می‌دهند که یکی از سازنده‌ها را «حلال» و سازنده‌ی دیگر را

۱- وَ مِنَ الْمَاءِ كُلُّ شَيْءٍ حَيٍّ (از آب هر چیزی زنده است). قرآن مجید

۲- فاز قسمت همگن یک سیستم، یعنی قسمتی است که در همه جا یکنواخت است. به عبارت دیگر، تمام نقاط فیزیکی و شیمیایی آن یکسان می‌باشد. منظور از سیستم، مجموعه‌ای است که از بقیه‌ی جهان جدا شده است. سیستم ممکن است شامل یک فاز و یا چند فاز باشد. بنابراین محلول، سیستمی است با یک فاز.

۳- Homogen

۴- Solute

۵- Solvent

۶- Solution

«جسم حل شده» بخوانند.

معمولاً جسمی را که به مقدار زیادتر وجود دارد «حلال» می‌نامند و می‌گویند که جسم دیگر را در خود حل کرده است. جسم اخیر را جسم حل شده می‌نامند. بنابراین جسم حل شده در حلال پراکنده می‌شود. آنگاه جسم حل شده و حلال، در مجموع محلول را تشکیل می‌دهند.

۲-۲- انواع محلولها از لحاظ حالت فیزیکی حلال و جسم حل شونده

حالت‌های مختلفی از حلال و جسم حل شونده برای تشکیل محلول وجود دارند که مهمترین آنها عبارتند از:

۱- محلول مایع در مایع (اتانول در آب یا آب در اتانول)، ۲- محلول یک جامد در مایع (مانند NaCl یا شکر در آب)، ۳- محلول یک گاز در مایع (گاز اکسیژن در آب که ماهیها به هنگام تنفس از آن استفاده می‌کنند)، ۴- محلول یک جامد در جامد (مانند آلیاژ مس و نیکل)، ۵- محلول یک گاز در گاز (گازهای نجیب در هوا)، ۶- محلول یک جامد در گاز (ذرات سرب معلق در هوا)، ۷- محلول یک گاز در جامد (گاز هیدروژن جذب شده به روی سطح فلز پالادیم) و ۸- محلول مایع در جامد (نقره - جیوه (مُلغمه دندانسازی)).

۲-۳- حل شدن ترکیبات یونی و قطبی در آب از دیدگاه مولکولی

آب حلالی است که برای تهیه محلولهای آبی به کار می‌رود. این حلال از چند لحاظ در شیمی تجزیه مورد توجه است. یکی اینکه به فراوانی یافت می‌شود؛ دیگر آنکه به علت قطبی بودن، تعداد زیادی از ترکیبات آلی و معدنی را در خود حل می‌کند و این امر، اجرای تعداد زیادی از واکنشهای شیمیایی را در محلولهای آبی ممکن می‌سازد.

مولکولهای H_2O در حالت مایع از طریق پیوند هیدروژنی، باهم در ارتباط هستند و خوشه‌های چند مولکولی تشکیل می‌دهند.

بررسی مکانیسم انحلال در آب: می‌توان حل شدن یک ماده در ماده‌ی دیگر را براساس نوع پیوندهای موجود در آن مواد و چگونگی برهم‌کنشی که بین آنها به وجود می‌آید، توضیح داد. برای توجیه مکانیسم انحلال در آب، ترکیبات مختلف را به دو گروه تقسیم می‌کنیم.

الف- حل شدن ترکیبات یونی: عامل پایداری ترکیبات یونی در بلور آنها، نیروهای جاذبه‌ی

الکتروستاتیکی است که یونهای با بار مخالف بر یکدیگر وارد می کنند. وقتی قطعه بلوری از ترکیب یونی مانند نمک طعام با مولکولهای قطبی آب تماس پیدا کند، یونهای موجود در سطح بلور تحت تأثیر مولکولهای قطبی آب قرار می گیرند و به صورت یونهای آبیوشیده در آب پخش می شوند و بدین ترتیب انحلال انجام می شود. شکل ۱-۲ چگونگی حل شدن نمک طعام را در آب نشان می دهد.

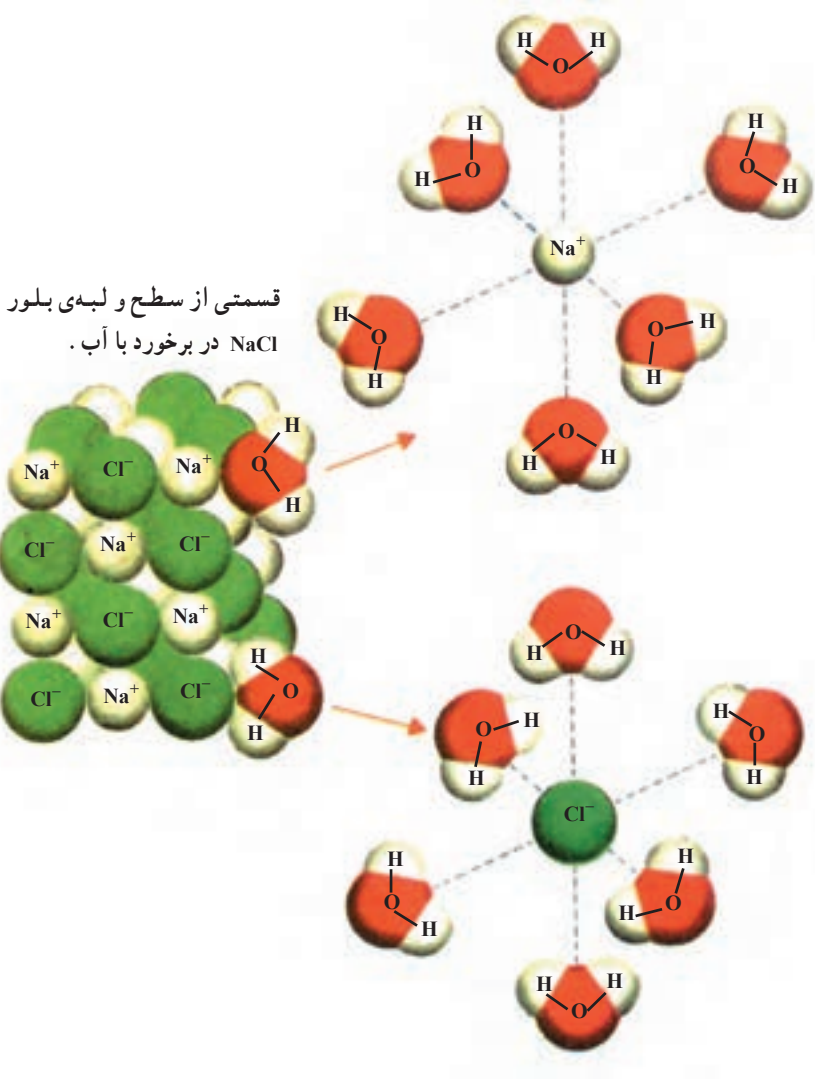
همانطور که مشاهده می شود شبکه ی یونی نمک طعام در نتیجه ی تأثیر مولکولهای قطبی آب، از هم پاشیده شده و یونهای مثبت و منفی به صورت آبیوشیده در بین مولکولهای آب (حلال) پراکنده می شوند. بدین ترتیب که مولکولهای قطبی آب به طرف یونها، در سطح بلور، جهت گیری می کنند. برخی از مولکولهای آب از سر منفی خود به یونهای Na^+ و تعدادی دیگر از سر مثبت خود به یونهای Cl^- نزدیک می شوند. این مولکولهای آب با یونهای یاد شده تأثیر متقابل نسبتاً شدید برقرار کرده و بین آنها جاذبه ی شدیدی برقرار می شود. این جاذبه از نظر انرژی در حدی است که بر جاذبه ی موجود میان یونهای مثبت و منفی در شبکه ی یونی غالب می شود. با این عمل شبکه ی بلوری نمک طعام درهم ریخته شده و یونها به صورت آبیوشیده در محلول پراکنده می شوند.

چنانکه در شکل ۱-۲ ملاحظه می کنید، هر یون حل شده در آب، آبیوشیده می شود. به این عمل «آبوشی^۱ یونها» گویند و هریک از یونها را که به وسیله ی چند مولکول آب احاطه شده است، «یون آبیوشیده^۲» می نامند.

در هر یون آبیوشیده نیروهای الکتریکی قطبی - یونی بین آب و یون مورد نظر وجود دارد. این یونها در محلول آزادانه حرکت کرده و حرکتی نامنظم دارند. این یونها را در محلول آبی با نشانه های Na^+ (آبی) یا $\text{Na}^+(\text{aq})$ و Cl^- (آبی) یا $\text{Cl}^-(\text{aq})$ نشان می دهند.

۱- Hydration هیدراتاسیون یا هیدراسیون نیز گفته می شود.

۲- Hydratation



شکل ۱-۲- مکانیسم حل شدن نمک طعام در آب، بر مبنای آبپوشی یونها.

بحث حل شدن ترکیبات یونی در آب از دیدگاه انرژی و تغییر بی‌نظمی: به‌طور کلی در

فرآیند حل شدن ترکیبات یونی در آب، سه عامل انرژی شبکه، انرژی آبپوشی و تغییر بی‌نظمی مؤثر هستند. تجسم نظم و بی‌نظمی در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲- نمایش نظم و بی‌نظمی

انرژی شبکه، انرژی ای است که برای تفکیک یونهای مثبت و منفی در شبکه مصرف می‌شود. انرژی آبیوشی، از آبیوشی یونهای مثبت و منفی حاصل می‌شود. اگر در گام نخست تغییر بی‌نظمی را کنار بگذاریم در مورد حل شدن جامدات یونی در آب می‌توانیم بنویسیم:

مانند حل شدن NH_4Cl در آب، گرماگیر، انرژی آبیوشی > انرژی شبکه بلوری

مانند حل شدن CuSO_4 در آب، گرماده، انرژی آبیوشی < انرژی شبکه بلوری

دو عامل افزایش میزان بی‌نظمی و انرژی حاصل از آبیوشی موجب پیشرفت انحلال جامدات یونی در آب می‌شوند، در حالی که، انرژی شبکه‌ی بلور جامدات یونی و همین‌طور کاهش بی‌نظمی مانع پیشرفت انحلال می‌شود.

ب- حل شدن ترکیبات غیر یونی: در بلورهای ترکیبات غیر یونی، اجتماعاتی از مولکولها

وجود دارد و ثبات و پایداری بلور (مانند شکر، قند و نبات) مربوط به وجود نیروهایی است که مولکولهای هم‌جوار بر یکدیگر وارد می‌سازند. در حقیقت این نیروی بین‌مولکولی، جایگزین نیروی الکتروستاتیکی^۱ است که در بلورهای یونی از طرف یونهای مختلف بر یکدیگر وارد می‌آید؛ ولی در مقام مقایسه، از آن ضعیف‌تر است. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که این‌گونه ترکیبات به آسانی در حلالهای مناسب حل شوند.

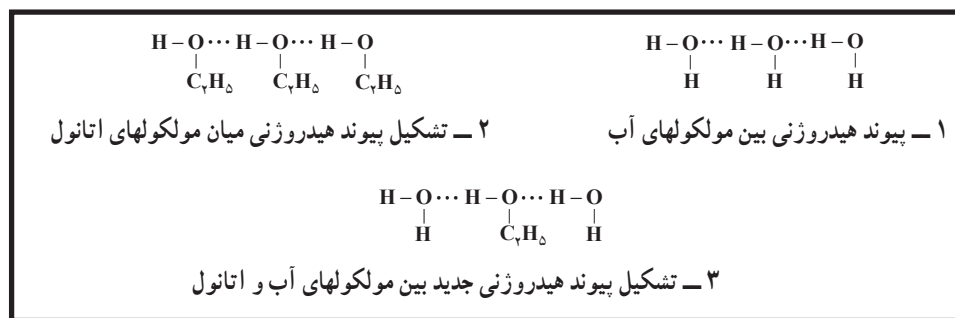
البته این امر در مواردی که حلال غیر قطبی باشد نیز صادق است. ولی برای حلالهای قطبی مانند آب، انحلال موقعی به خوبی انجام می‌شود که ترکیبات غیر یونی دارای گروههای قطبی نظیر $-\text{OH}$ ، $=\text{O}$ ، $-\text{SH}$ و یا $-\text{NH}_2$ باشند. این عوامل در حقیقت نقطه‌ی اتصالی برای مولکولهای قطبی نظیر آب به وجود می‌آورند.

۱- یعنی تعادل از لحاظ بارهای الکتریکی به همان اندازه که ذره‌ی مثبت، ذره‌ی منفی را می‌ریابد به همان اندازه ذره‌ی منفی، ذره‌ی مثبت را جذب می‌کند.

به عنوان مثال، اتان، C_2H_6 ، در آب نامحلول است. در صورتی که اتانول، C_2H_5-OH و اتیل آمین، $C_2H_5-NH_2$ ، در آب به خوبی حل می‌شوند. با این حال، وجود یک عامل قطبی در ترکیب غیریونی، تضمینی برای انحلال‌پذیر بودن آن در آب نیست.

مولکول‌هایی از این نوع به جهت آنکه بین آنها نیروهای ضعیف واندروالسی وجود دارد قادر نیستند به صورت قابل ملاحظه جذب مولکول‌های آب شده و از سوی دیگر مولکول‌های آب نیز سخت به یکدیگر چسبیده‌اند (باتشکیل پیوند هیدروژنی) و حاضر نیستند توسط مولکول‌های مزبور کنار رانده شوند. بنابراین علی‌رغم افزایش بی‌نظمی به هنگام انحلال، نیروهای جاذبه بین مولکول‌های آب بقدری قوی است که مولکول‌های مورد نظر نمی‌توانند بر آن غلبه کنند و بنابراین در آب نامحلول هستند.

در اینجا عامل دیگری را که عبارت از تشکیل پیوند هیدروژنی^۱ بین مولکول‌های آب و گروه‌های قطبی از مولکول‌های ترکیبات غیریونی است بررسی می‌کنیم. اتانول، C_2H_5-OH ، در آب حل می‌شود. به دلیل اینکه بین مولکول‌های اتانول پیوند هیدروژنی وجود دارد، وقتی آن را در آب می‌ریزیم، بین مولکول‌های اتانول (ماده‌ی حل‌شدنی) و مولکول‌های آب (حلال)، پیوندهای هیدروژنی جدیدی تشکیل می‌شود، که پیوندهای جدید از پیوندهای هیدروژنی موجود بین مولکول‌های آب و همچنین از پیوندهای هیدروژنی موجود بین مولکول‌های اتانول قوی‌تر است. در نتیجه، مولکول‌های اتانول در آب پراکنده می‌شوند و بدین ترتیب الکل در آب حل می‌شود. شکل ۲-۳ تشکیل این پیوندها را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳- تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب و اتانول

در اینجا دو عامل در انحلال آب و اتانول در یکدیگر، مؤثر است. یکی مبادله‌ی گرما و دیگری تغییر بی‌نظمی. بنابراین، جاذبه‌ی بین مولکول‌های آب و اتانول، تنها عامل مطلوب نیست. افزایش بی‌نظمی در انحلال آب و اتانول در یکدیگر به عنوان یک عامل مساعد قوی می‌باشد، هرچند که حل شدن آب و اتانول در یکدیگر در دمای اتاق معمولاً گرماده است.

۱- جهت یادآوری پیوند هیدروژنی به کتاب شیمی عمومی مراجعه نمایید.

ترکیبات غیر قطبی^۱ در چه حلالهایی حل می‌شوند؟ در اینجا موضوع انحلال یُد، (I_2) را، که یک جامد مولکولی و یک مولکول غیر قطبی می‌باشد، در حلالهای کربن تتراکلرید، CCl_4 ، الکل، محلول پتاسیم یدید، KI ، و آب، H_2O ، مورد بررسی قرار می‌دهیم تا فرآیند حل شدن یُد در هر یک از این حلالها روشن شود.

الف – کربن تتراکلرید، (CCl_4)، مایعی با مولکولهای غیر قطبی می‌باشد. چرا؟ جاذبه‌ی میان مولکولهای آن از نوع نیروهای لاندن^۲ است. یُد نیز یک جامد مولکولی با مولکولهای غیر قطبی است و نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولهای آن در حالت جامد، نیز از همان نوع نیروهای جاذبه‌ی لاندن است. میزان این نیروهای جاذبه در کربن تتراکلرید و در یُد در حدود هم است. از طرفی، میزان این نیروها بین مولکولهای کربن تتراکلرید و یُد در همان حدود است. این عامل همراه با افزایش بی‌نظمی ضمن حل شدن یُد در کربن تتراکلرید، باعث حل شدن یُد در کربن تتراکلرید می‌شود. بنابراین، می‌توان گفت که:

مواد غیر قطبی در حلالهای غیر قطبی حل می‌شوند.

یُد به حالت بخار بنفش رنگ است. محلول یُد در کربن تتراکلرید نیز به رنگ بنفش می‌باشد و از این رو می‌توان گفت که یُد به صورت مولکولهای مجزا در بین مولکولهای کربن تتراکلرید پراکنده شده است.

ب – اتانول، مایعی است قطبی و حل شدن یُد در آن براساس فرآیند حلال پوشی^۳، قابل توجیه است.

محلول یُد در اتانول قهوه‌ای رنگ است و این امر مؤید آن است که مولکولهای یُد در اتانول به صورت حلال پوشیده هستند.

به طور کلی، وقتی شرایط ساختاری مولکولهای حلال و جسم حل شونده، به گونه‌ای باشد که مولکولهای جسم حل شونده بتوانند به وسیله‌ی مولکولهای حلال، پوشیده شوند، احتمال انجام فرآیند حل شدن بیشتر خواهد شد. زیرا این فرآیند به احتمال زیاد انرژی‌زا بوده و موجب پایداری سیستم تشکیل شده از حلال و حل شونده می‌شود.

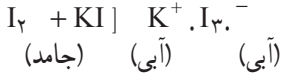
ج – پتاسیم یدید، (KI)، یک ترکیب یونی می‌باشد، و حل شدن یُد در محلول پتاسیم یدید، به این ترتیب قابل توجیه است که مولکولهای I_2 با یونهای I^- حاصل از تفکیک KI ، یون I_3^-

۱- Nonpolar

۲- Landen

۳- Solvation

(پدیدید) را تشکیل می دهند، یعنی :



که حل شدن I_2 از این طریق امکان پذیر می شود.

ترکیبات قطبی^۱ در چه حلالهایی حل می شوند؟

ترکیبات قطبی در حلالهای قطبی حل می شوند. علت این امر آن است که نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی در این ترکیبات تقریباً یکسان است. دو ترکیب قطبی قادر هستند یکدیگر را جذب کنند و به هم متصل شوند. در واقع، سر مثبت ترکیب قطبی به سمت قطب منفی مولکول حلال و سر منفی آن به سمت قطب مثبت حلال جذب می شود. به این ترتیب، بین آنها نیروهای دو قطبی - دو قطبی به وجود می آید، که حاصل آن حل شدن ترکیب قطبی در حلال قطبی است. این عمل با آزاد شدن انرژی همراه است. افزایش بی نظمی را که یک عامل مساعد قوی در پدیده انحلال می باشد نیز نباید فراموش کرد.

اگر به مثال زیر توجه نمایید، مطلب بهتر فهمیده می شود. متانول، CH_3OH ، مانند آب دارای مولکولهای قطبی است. در هر دو مایع مولکولها دارای پیوندهای هیدروژنی هستند. بنابراین، متانول و آب را به هر نسبت می توان در هم حل کرد. مولکولهای CH_3OH و H_2O از طریق پیوندهای هیدروژنی به هم متصل می شوند. یعنی :

$$\dots \overset{+}{H} - \overset{-}{O} \dots \overset{+}{H} - \overset{-}{O} \dots \overset{+}{H} - \overset{-}{O} \dots$$

H CH₃ H

متانول در حلالهای غیرقطبی قابل حل نیست. نیروهای جاذبه بین مولکولی شدید در متانول خالص را فقط آن دسته از حلالها می توانند خنثی کنند که مانند مولکولهای متانول دارای نیروهای جاذبه بین مولکولی قوی بوده و به عبارت ساده تر قطبی باشند.

عموماً ترکیبات قطبی در حلالهای قطبی و ترکیبات غیرقطبی در حلالهای غیرقطبی حل می شوند. به این ترتیب، «هم جنس در هم جنس حل می شود». ترکیباتی با ساختار الماس، که در آن اتمهای این بلور به وسیله‌ی پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده اند، در هیچ مایعی حل نمی شوند. هیچ نوع تأثیر متقابل^۲، با حلالها، به شدتی که بتواند بر نیروهای پیوندهای کووالانسی در ساختار چنین ترکیبی فائق آید، در میان نیست.

۴-۲- محلولهای تیتره (سنجیده)^۱

محلول تیتره، محلولی است که غلظت آن معلوم باشد و در حالت کلی شامل وزن معینی از جسم حل شده در یک لیتر محلول باشد. مثلاً محلولی شامل ۲۰ گرم سدیم کربنات (Na_2CO_3) در یک لیتر را محلول تیتره می‌نامند. به عبارت دیگر تیتره یک محلول عددی است که مقدار حجم مؤثر را معلوم می‌نماید.

مثال ۱: در آزمایشی ۲۰/۰ گرم سدیم کربنات لازم است. محلول ۲۰ گرم در لیتر سدیم کربنات در اختیار است. چند میلی‌لیتر از این محلول معادل ۲۰/۰ گرم سدیم کربنات است؟

$$\text{وزن سدیم کربنات مورد نیاز} \times \frac{\text{حجم محلول سدیم کربنات}}{\text{وزن سدیم کربنات}} = \text{حجم محلول مورد نیاز}$$

$$? \text{ mL } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{1000 \text{ mL Na}_2\text{CO}_3}{20 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \times 20 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 = 10 \text{ mL Na}_2\text{CO}_3$$

غلظت درصد: ساده‌ترین روش برای بیان غلظت یک محلول، مقدار درصد جسم حل شده در محلول است. یعنی اینکه در هر یکصد قسمت از محلول، چند قسمت جسم حل شده وجود دارد. به کار بردن غلظت درصد می‌تواند بر حسب وزن و یا حجم باشد، که شکل‌های مختلف آن عبارتند از:

$$\text{درصد } \% = \frac{\text{وزن جسم حل شده}}{\text{وزن کل محلول}} \times 100 \quad ; \quad \text{درصد } \% = \frac{\text{حجم جسم حل شده}}{\text{حجم کل محلول}} \times 100$$

$$\text{درصد } \% = \frac{\text{حجم جسم حل شده}}{\text{وزن کل محلول}} \times 100 \quad ; \quad \text{درصد } \% = \frac{\text{وزن جسم حل شده}}{\text{حجم کل محلول}} \times 100$$

بیشتر با غلظت درصد وزنی یعنی $(\frac{W}{W})$ سروکار داریم. به طور کلی غلظت درصد $(\frac{W}{W})$

سازنده‌ی A در یک محلول، از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید.

۱- در شیمی عمومی با برخی تعریف‌های متداول غلظت آشنا شدید. در اینجا با یادآوری آن‌ها اصطلاحات دیگر غلظت نیز بیان خواهد شد.

$$\%A = \left(\frac{W}{W}\right) = \frac{\text{وزن A}}{\text{وزن کل محلول}} \times 100$$

مثال زیر کاربرد رابطه‌ی فوق را نشان می‌دهد.

مثال ۲: چند گرم NH_3 در 24°g از محلول غلیظ آمونیاک 28% وجود دارد؟

$$\text{حل: } \text{وزن } \text{NH}_3 = \frac{28}{100} \times 24^\circ\text{gNH}_3 = 6.72^\circ\text{gNH}_3$$

غلظت معمولی (غلظت گرم در لیتر): این نوع غلظت همچنان که از نامش پیداست، برحسب

گرم در لیتر بیان می‌شود که معمولاً آن را با حرف C نمایش می‌دهند و عبارت از تعداد گرمهای جسم حل شده در یک لیتر محلول است. یعنی:

$$C = \frac{\text{تعداد گرمهای جسم حل شده}}{\text{لیترهای محلول}}$$

غلظت مولی^۱ (مولاریته): مولاریته^۲ یک محلول که با M نشان داده می‌شود، عبارت از

تعداد مولهای جسم حل شده در یک لیتر محلول است یا

$$M = \frac{\text{تعداد مولهای جسم حل شده}}{\text{لیترهای محلول}}$$

به طور کلی برای محاسبه‌ی مولاریته غلظت معمولی را بر جرم مولی تقسیم می‌نماییم. برای روشن شدن موضوع به مثال زیر توجه نمایید.

مثال ۳: الف - محلول پتاسیم هیدروکسید ۱۱۲ گرم در لیتر چند مولار است:

$$\text{حل: } 56^\circ\text{g} = 1^\circ\text{mol} \quad \text{KOH} = 56^\circ\text{g} \quad \text{وزن مولی}$$

$$M = 2 \quad 56 \times 2 = 112$$

ب - برای تهیه $0.5^\circ/\text{L}$ محلول 0.1°M باریم کلرید، چند گرم باریم کلرید لازم است؟

$$\text{حل: } \text{تعداد لیترهای محلول} \times M = \text{تعداد مولهای } \text{BaCl}_2$$

$$\text{مول } 0.5 = 0.1^\circ\text{mol/L} \times 0.5^\circ\text{L} = 0.05$$

$$0.05 \times 208 = 10.4^\circ\text{g} \quad 1^\circ\text{mol } \text{BaCl}_2 = 208^\circ\text{g}$$

۱- Molar

۲- Molarity

بنابراین ۱۰/۴ گرم باریم کلرید جامد را وزن کرده آنگاه با افزایش آب مقطر حجم محلول را به ۵/۰ لیتر می‌رسانیم. برای این کار از بالن حجمی با حجم ۵۰ ml باید استفاده کرد. (باید توجه داشت که بعضی از نمکها در تجارت بصورت انیدر تیتره یا بی‌آب موجود می‌باشند. در مثال ۲- ب فرض شده است که باریم کلرید فاقد آب تبلور است).

یکی از معایب محلولها آن است که غلظت آنها با تغییر دما تغییر می‌کند. بنابراین، برای رفع اشکال، محلول را باید در همان دمایی که تهیه شده است، مصرف کرد.

غلظت نرمال: به محلولی که در یک لیتر آن، یک اکی‌والان گرم از جسم حل شده وجود داشته باشد، «محلول نرمال» گویند. ضریب نرمال، «نرمالیت» نامیده می‌شود. یا:

$$\text{تعداد میلی‌اکی‌والان گرمهای جسم حل شده} = \frac{\text{تعداد اکی‌والان گرمهای جسم حل شده}}{\text{لیترهای محلول}} = \text{نرمالیت (N)}$$

مقداری از ماده که اثر آن در واکنشهای شیمیایی معادل یک یون گرم هیدروژن باشد، اکی‌والان گرم آن ماده است. به عنوان مثال ۳۶/۵ گرم HCl معادل یک یون گرم هیدروژن اسیدی است که این مقدار هیدروکلریک اسید یک اکی‌والان گرم آن را تشکیل می‌دهد. در مورد سولفوریک اسید (۹۸ = H₂SO₄ جرم مولی)، $\frac{98}{4}$ گرم آن یعنی ۴۹ گرم اسید معادل یک اکی‌والان گرم خواهد بود.

در مورد بازها یک یون گرم OH⁻ معادل یک یون گرم هیدروژن اسیدی است. به عنوان مثال، ۴۰ گرم سود (۴۰ = NaOH جرم مولی) برابر یک اکی‌والان گرم است و در کلسیم هیدروکسید (۷۴ = Ca(OH)₂)، ۳۷g آن یک اکی‌والان گرم است. در مورد نمکها می‌توان گفت که مقداری از نمک که معادل یک ظرفیت یون فلزی (یا یک یون گرم H⁺) باشد، اکی‌والان گرم آن نمک است. مثلاً در مورد نمک طعام (۵۸/۵ = NaCl)، ۵۸/۵ گرم آن یک اکی‌والان گرم است و در مورد آلومینیم سولفات (۳۴۲ = Al₂(SO₄)₃ جرم مولی) ۵۷g آن یک اکی‌والان گرم می‌باشد. و بنابراین ظرفیت هر عنصر بر مبنای ظرفیت تیدروژن، که برابر یک است، تعریف می‌شود.

محلولهای نرمال، محلولهایی هستند که در محاسبات مزایای زیادی را دارا می‌باشند به طوری که دو محلول دارای نرمالیت یکسان با حجمهای مساوی بر یکدیگر اثر می‌کنند.

اما باید توجه داشته باشید که در رابطه‌ی:

$$\text{وزن یک مولکول گرم} = \frac{\text{اکی‌والان گرم (Eq)}}{\text{ظرفیت مؤثر}}$$

۱- Equivalent Weight

ظرفیت مؤثر بسته به نرخ واکنش تغییر می کند. به عنوان مثال هیپوفسفر و اسید به فرمول H_3PO_2 دارای سه اتم هیدروژن است ولی فقط یکی از هیدروژنهای آن قابل تعویض با یک اتم گرم فلز یک ظرفیتی است. بنابراین در هیپوفسفر و اسید ظرفیت مؤثر یک می باشد.



همچنین در فسفریک اسید در صورتی که واکنش زیر در نظر گرفته شود :



ظرفیت مؤثر برابر یک می باشد. بنابراین محلول نرمال فسفریک اسید حاوی یک مول فسفریک اسید است اما اگر واکنش زیر مورد توجه قرار گیرد :



ظرفیت مؤثر مساوی ۲ می باشد. بنابراین محلول نرمال فسفریک اسید حاوی $\frac{98}{2}$ گرم فسفریک اسید در لیتر می باشد.

تمرین : اکی والان گرم H_2SO_4 را وقتی به طور کامل با سود خنثی می شود، به دست آورید.

مثال ۴: نرمالیتی محلول سولفوریک اسید ۹۸ g/L را به دست آورید.

$$Eq_{H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49g, \quad 98.49 = 2Eq/L = 2N$$

ضمناً از روابط زیر می توانید نرمالیت را به دست آورید.

$$C = E \times N, \quad N = \frac{C}{E} = \frac{98}{49} = 2N$$

$$98.49 = 1 \text{ مولکول گرم} / L = 1M$$

$$M = \frac{N}{n}, \quad N = M \times n = 1 \times 2 = 2N$$

ظرفیت

تمرین : نرمالیتی هریک از محلولهای زیر را به دست آورید.

الف - محلول ۱۰ g/L سدیم هیدروکسید، ب - محلول ۷/۱ g/L سدیم سولفات، ج - محلول

۲M / ۰ سولفوریک اسید و د - محلول ۲M / ۰ پتاس.

در آزمایشگاه اغلب محلولهای رقیق تر از نرمال مثلاً دسی نرمال (یک دهم نرمال = $\frac{N}{10}$) و یا

سانتی نرمال (یک صدم نرمال = $\frac{N}{100}$) تهیه می گردد.

کاربرد محلولهای نرمال: قبلاً گفته شد دو محلول با نرمالیت یکسان با حجمهای مساوی

بریکدیگر اثر می کنند. پس اگر یک محلول با نرمالیت N_1 و حجم V_1 با محلولی با نرمالیت N_2 و حجم V_2 واکنش دهد در این شرایط می توان نوشت:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

مثال ۵: چه حجم سولفوریک اسید 1° نرمال برای خنثی کردن 1° میلی لیتر سود 2° نرمال

مصرف می شود؟

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.1 \times V_1 = 0.2 \times 10 \quad V_1 = 20 = \text{میلی لیتر حجم اسید لازم}$$

تمرین: الف - 2° میلی لیتر فسفریک اسید 1° نرمال (وقتی که ظرفیت مؤثر مساوی یک

باشد) با چند میلی لیتر پتاس 2° نرمال خنثی می شود؟

ب - چند میلی لیتر باریم هیدروکسید 0.1° مولار با 2° میلی لیتر سولفوریک اسید 1° نرمال

خنثی می گردد؟

غلظت مولال^۱ (مولالیته): غلظت مولال برحسب تعداد مولهای جسم حل شده در کیلوگرم های

حلال تعریف می شود. به تعداد مولهای جسم حل شده در یک کیلوگرم حلال مولالیته گویند. و با

حرف m نشان داده می شود. یعنی:

$$m = \frac{\text{تعداد مولهای جسم حل شده}}{\text{کیلوگرم های حلال}}$$

مولالیته ی یک محلول با تغییر دما تغییر نمی کند و در محلولهای خیلی رقیق مولالیته تقریباً با

مولالیته برابر است. یعنی، $m \approx M$. در محلولهای بسیار رقیق

مثال ۶: مولالیته ی محلولی را که از حل شدن یک گرم اوره، $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ، در 48g آب

تهیه شده است، به دست آورید. ($60\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ = جرم مولکولی اوره)

$$\text{تعداد مولهای اوره} = 1\text{gCO}(\text{NH}_2)_2 \times \frac{1\text{molCO}(\text{NH}_2)_2}{60\text{gCO}(\text{NH}_2)_2} = 0.0167\text{molCO}(\text{NH}_2)_2$$

$$\text{تعداد کیلوگرم های آب} = 48\text{gH}_2\text{O} \times \frac{1\text{kgH}_2\text{O}}{1000\text{gH}_2\text{O}} = 0.048\text{kg}$$

$$m = \frac{0.0167}{0.048} = 0.348$$

کسر مولی^۱: کسر مولی که با X نشان داده می‌شود، نسبت تعداد مولهای (n) جسم مورد نظر به تعداد کل مولهای اجسام موجود در محلول است. بدین معنی که اگر محلول از دو سازندهی حلال و جسم حل شده تشکیل شده باشد، کل مولهای موجود $n_1 + n_2$ می‌باشد که در آن n_1 تعداد مولهای جسم حل شده و n_2 تعداد مولهای حلال است.

بنابراین، کسر مولی برای جسم حل شده برابر با $X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ و برای حلال برابر $X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ می‌باشد.

مثال ۷: کسر مولی H_2SO_4 را در محلول سولفوریک اسید غلیظ ۹۸٪ وزنی به دست آورید.

حل:

$$\text{آب } 100 - 98 = 2 \text{ g}$$

$$n_1 = 2 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} = 0.11 \text{ mol } H_2O$$

$$n_2 = 98 \text{ g } H_2SO_4 \times \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98 \text{ g } H_2SO_4} = 1 \text{ mol } H_2SO_4$$

$$n_1 + n_2 = 1 + 0.11 = 1.11 \text{ mol}$$

کل تعداد مولهای موجود

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0.11}{1.11} = 0.10$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 0.90$$

واضح است که $X_1 + X_2 = 1$ می‌باشد یعنی $0.10 + 0.90 = 1$

تمرین: سولفوریک اسید تجارتي $(\frac{W}{W})$ ۹۸٪ موجود است. وزن حجمی این اسید

۱/۸۴ g/mL با ناخالصی آب است. غلظت g/L، مولاریته، مولالیته و کسر مولی اجزا را در این اسید به دست آورید (حلال را آب در نظر بگیرید).

جدول ۱ - ۲ - سیستمهای مختلف برای بیان غلظت محلولها

سیستم	علامت اختصاری	اساس (تعریف)	موارد کاربرد
درصد	%	قسمت درصد $(\frac{V}{V}, \frac{V}{W}, \frac{W}{V}, \frac{W}{W})$	عمومی
گرم در لیتر محلول	g/L	تعداد گرم‌های جسم حل شده در یک لیتر محلول	شیمیایی
مولاریته	M	تعداد مولهای جسم حل شده در یک لیتر محلول	شیمیایی
نرمالیه	N	تعداد اکی‌والان گرم‌های جسم حل شده در یک لیتر محلول	شیمیایی
مولالیه	m	تعداد مولهای جسم حل شده در یک کیلوگرم حلال	فیزیکی و شیمیایی
کسر مولی	X	نسبت تعداد مولهای یک جزء به تعداد کل مولها در محلول	فیزیکی و شیمیایی
قسمت در میلیون ^۱	ppm	اجزای جسم حل شده در یک میلیون قسمت از محلول	شیمیایی
قسمت در بلیون ^۲	ppb	اجزای جسم حل شده در یک بلیون قسمت از محلول	شیمیایی

۵-۲- خواص محلولهای یونی از نظر رسانایی، فشار بخار، کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش و ... (خواص غلظتی محلولها)

تاکنون آموخته‌اید که خواص محلولها به دو عامل مهم بستگی دارد که این دو عامل عبارتند از نوع ماده‌ی حل شده و غلظت آن در محلول.

به عنوان مثال، محلول آبی نمک طعام بی‌رنگ و محلول پتاسیم پرمنگنات در آب بنفش است و هرچه محلول آبی پتاسیم پرمنگنات رقیق‌تر باشد، کم‌رنگ‌تر خواهد بود. یکی دیگر از خواص فیزیکی محلولها، قابلیت هدایت الکتریکی آنها است.

خاصه‌های دیگر محلولهای آبی عبارتند از: فشار بخار محلول، دمای انجماد محلول، دمای جوش محلول و فشار اسمزی محلول که این چهار خاصه جزء خواص غلظتی «کولیگاتیو»^۲ محلولها محسوب می‌شود. خواص کولیگاتیو محلولهای رقیق به نوع و ماهیت ماده‌ی حل شده بستگی ندارد و

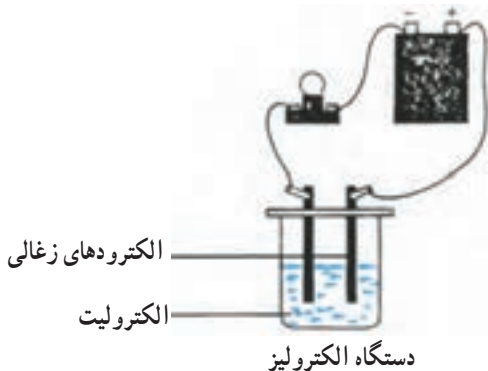
۱- یک میکروگرم جسم حل شده در یک میلی‌لیتر و یا یک میلی‌گرم جسم حل شده در یک لیتر محلول را ppm گویند.

۲- یک میکروگرم جسم حل شده در یک لیتر محلول را ppb گویند.

۳- Colligative Properties (خواص جمعی یا خواص غلظتی)

فقط به مجموع ذرات حل شده در واحد حجم، یعنی به غلظت محلول وابسته است. کاهش فشار بخار محلولها را در بند ۶-۲ مورد بررسی قرار خواهد گرفت و اینک به بررسی بقیه این خواص می پردازیم.

محلولهای الکترولیت و غیرالکترولیت: برای اینکه رسانایی الکتریکی محلولهای آبی ترکیبات مختلف را بررسی کنید، در آزمایشگاه آزمایشی مطابق شکل ۴-۲ انجام دهید.



شکل ۴-۲- بررسی رسانایی الکتریکی محلولها

هریک از محلولها را با مولارینه ی یکسان در بشر ریخته و شدت روشنایی لامپ را در جدول زیر یادداشت کنید.

جدول ۲-۲- انواع محلول از نظر رسانایی الکتریکی

شدت روشنایی چراغ			نام محلول یا حلال
خاموش	روشنایی کم	روشنایی زیاد	
			آب
			محلول نمک طعام (NaCl)
			محلول مس (II) سولفات، $CuSO_4$
			محلول هیدروکلریک اسید، HCl
			محلول سود، NaOH
			محلول استیک اسید، CH_3COOH
			محلول کلسیم هیدروکسید، $Ca(OH)_2$
			محلول الکل معمولی (اتانول)، C_2H_5OH
			محلول قند، $C_{12}H_{22}O_{11}$

محلولی که جریان الکتریسیته را از خود عبور می‌دهد و لامپ را روشن می‌کند الکترولیت نامیده می‌شود و محلولی که الکتریسیته را از خود به خوبی عبور دهد و روشنایی لامپ زیاد باشد، یک الکترولیت قوی است.

محلولی که کمی جریان الکتریسیته را عبور دهد و روشنایی کمی در لامپ پدید آورد، الکترولیت ضعیف محسوب می‌شود. و سرانجام محلولی که رسانای جریان برق نیست، غیر الکترولیت است. شناسایی کاملتر الکترولیت قوی و ضعیف در ادامه‌ی همین فصل بررسی خواهد شد.

یک آزمایش تحقیقی (مطالعه‌ی آزاد)

مقایسه‌ی خواص محلول HCl در آب و در تولوئن^۱: این آزمایش را در آزمایشگاه انجام دهید. اگر آزمایش قبلی را با هیدروژن کلرید مایع انجام دهیم، مشاهده می‌کنیم که این ترکیب رسانای جریان الکتریسیته نیست. اما اگر محلول آن را در آب که هیدروکلریک اسید، نامیده می‌شود، مورد آزمایش قرار دهیم، خواهیم دید که جریان برق را از خود عبور می‌دهد. و چنانچه هیدروژن کلرید، HCl، را در یک حلال آلی مانند تولوئن حل کنیم، خواهیم دید که محلول حاصل رسانای جریان الکتریسیته نیست. در جدول ۲-۳ خواص محلول هیدروژن کلرید در آب و محلول آن در تولوئن، مقایسه شده است.

جدول ۲-۳- مقایسه‌ی رسانایی الکتریکی محلول هیدروژن کلرید HCl، در آب و در تولوئن

خواص	محلول هیدروژن کلرید در آب	محلول هیدروژن کلرید در تولوئن
۱ رسانایی جریان برق	رسانا	نارسانا
۲ اثر بر معرفهای رنگی	تورنسل را قرمز می‌کند.	بر تورنسل اثری ندارد.
۳ اثر بر کلسیم کربنات	گاز کربن دی‌اکسید تولید می‌کند.	اثری ندارد.
۴ اثر بر فلز منیزیم	گاز هیدروژن تولید می‌کند.	اثری ندارد.
۵ تغییرات گرمایی	ضمن حل شدن گرما تولید می‌شود.	گرمای محسوسی تولید نمی‌کند.

آزمایشهای فوق نشان می‌دهد که حل شدن HCl در آب، با حل شدن HCl در تولوئن بسیار تفاوت دارد.

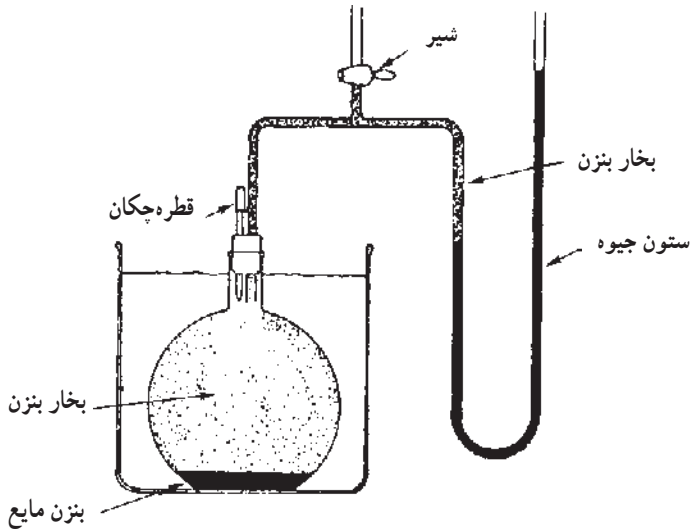
تولوئن نوعی ترکیب آلی می‌باشد که در درس شیمی آلی با آن آشنا خواهید شد. $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ Toluene، ۱-

۶-۲- فشار بخار

آموخته‌اید که مایعات در هر دمایی ممکن است تا حدودی تبخیر شوند. حال اگر مایعی در ظرف تخلیه شده‌ی مسدودی قرار داشته باشد، این مایع تبخیر می‌شود و در بالای سطح مایع بخاری از این مایع به وجود می‌آید که دارای فشاری است.

«به فشار بخار در حال تعادل با مایع در یک دمای معین، فشار بخار آن مایع گفته می‌شود».

دستگاه ساده‌ی نشان داده شده در شکل ۵-۲ می‌تواند برای اندازه‌گیری فشار بخار یک مایع به کار رود. اگر بنزن (C_6H_6) را که یک مایع می‌باشد، در بالن قرار دهیم و در دمای آزمایشگاه مثلاً در 25 C ، بنزن در حالت تعادل با بخار آن قرار گیرد، اختلاف ارتفاع جیوه در دو شاخه 92 mm می‌شود. این اختلاف ارتفاع فشار بخار بنزن در 25 C را می‌رساند.



شکل ۵-۲ اندازه‌گیری فشار بخار یک مایع. تفاوت دو ارتفاع جیوه در دو شاخه در حالت تعادل، مستقیماً فشار بخار را بر حسب mmHg نشان می‌دهد.

اگر آزمایش را با آب تکرار کنیم، درمی‌یابیم که فشار بخار آب به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر از فشار بخار بنزن است. از این آزمایش در 25 C ، فشار بخار آب 24 mmHg به دست می‌آید. نتیجه آنکه هر مایع خالص فشار بخار مخصوص به خود را دارد که به ساختار و نیروهای بین مولکولی در آن مایع بستگی دارد. به دلیل ضعیف‌تر بودن نیروهای بین مولکولی در بنزن این مایع فرآتر از آب می‌باشد و فشار بخار آن بیشتر از آب است.

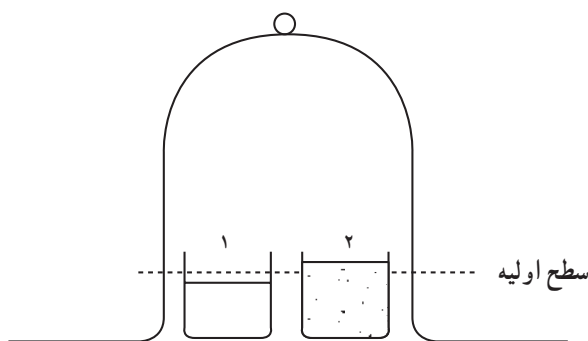
تمرین: با ذکر دلیل ثابت کنید که بنزن فرآتر از آب است.

فشار بخار حلال و کاهش فشار بخار در محلولها: در مباحث قبلی پدیده‌ی تبخیر مایعات

تفسیر شد و پی بردیم که مایعات در هر دمایی تبخیر می‌شوند، زیرا در هر دمایی بر اثر برخورد مولکولها به یکدیگر، تعدادی از مولکولها که انرژی جنبشی آنها بیشتر از مولکولهای دیگر است از فاز مایع فرار می‌کنند، و نیز دانستیم که، هر مایع فشار بخار مخصوص به خود را دارد به عنوان مثال فشار بخار آب در دمای C ۲۵ برابر ۲۴mmHg است.

آزمایش نشان می‌دهد که فشار بخار محلول وقتی که جسم حل شده در آن غیرفرآر است همیشه کمتر از فشار بخار حلال خالص می‌باشد. به عنوان مثال، فشار بخار محلول شکر در آب و فشار بخار محلول اوره در آب در دمای C ۲۵، از مقدار ۲۴mmHg که فشار بخار آب خالص می‌باشد، کمتر است.

از نظر مولکولی، می‌توان کاهش فشار بخار آب را در محلول چنین توجیه کرد: دو ظرف (۱) و (۲) را مطابق شکل ۶-۲ در نظر بگیرید، که در آنها حجمهای مساوی از یک حلال خالص و یک محلول وجود دارد. ظرف (۱) دارای آب خالص و ظرف (۲) محتوی محلول شکر در آب است.



شکل ۶-۲- مقایسه‌ی تجربی تفاوت سرعت تبخیر در ظرف دارای آب خالص (۱) و محلول شکر (۲).

مسلم است که تعداد مولکولهای آب در واحد حجم محلول شکر، کمتر از تعداد مولکولها در واحد حجم آب خالص می‌باشد. بنابراین، نتیجه‌گیری می‌شود که سرعت تبخیر مولکولهای آب در محلول شکر از سرعت تبخیر مولکولهای آب در آب خالص، در دمای یکسان، کمتر است. از طرف دیگر، مولکولهای آب در آب خالص آزادتر از مولکولهای آب در محلول شکر هستند. چرا؟ در نتیجه وجود یک ماده‌ی حل شده در آب و یا در هر حلال دیگر، موجب کاهش فشار بخار محلول نسبت به حلال می‌شود.

پرسش

الف - چرا سطح آب خالص پایین‌تر آمده است؟

ب - چرا سطح محلول قند بالاتر رفته است؟

ج - سرعت تبخیر در کدام ظرف بیشتر است؟

د - مقایسه سرعت میعان در دو ظرف چگونه است؟

افزایش دمای جوش محلول: آب در فشار یک اتمسفر که برابر 760 mmHg می‌باشد،

در دمای 100 C می‌جوشد. یعنی دمای جوش آن 100 C است، که این دما، دمای جوش نرمال آن است. یعنی وقتی فشار بخار آب برابر 760 mmHg شود، که این فشار برابر فشار هوا در کنار دریا می‌باشد، آنگاه به جوش می‌آید (البته در نقاط مختلف زمین فشار هوا یکسان و برابر 760 mmHg نیست). حال اگر در آب مقداری شکر حل کنیم، به دلیل کاهش فشار بخار محلول نسبت به حلال، انتظار نداریم که این محلول در 100 C بجوشد.

در واقع، محلول در فشار یک اتمسفر در 100 C نمی‌جوشد، و برای اینکه به جوش آید باید دمای آن را بالاتر ببریم. برای مثال، آزمایش نشان می‌دهد که دمای محلول یک مولال شکر در آب را باید تا دمای $100/52\text{ C}$ بالا ببریم تا بجوشد. نتیجه‌ی کلی این است که:

دمای جوش محلول هر ماده‌ی غیر فرآر در آب، بالاتر از دمای جوش آب خالص

است.

باید توجه کرد که محلول باید از یک ماده‌ی حل شده‌ی غیر فرآر و غیر الکترولیت تشکیل شده باشد تا دمای جوش محلول یک مولال آن $100/52\text{ C}$ باشد.

کاهش دمای انجماد محلول: در مبحث دمای جوش محلول به یک نظام کلی رسیدیم که

دمای جوش هر محلول بالاتر از دمای جوش حلال خالصی است که آن محلول را تشکیل داده است. (به شرطی که حل شده غیر فرآر باشد). حال اگر به مطالعه‌ی کاهش دمای انجماد محلولها بپردازیم، باز هم به یک نظام کلی می‌رسیم. به این ترتیب که دمای انجماد هر محلول معمولاً کمتر از دمای انجماد حلال خالصی است که این محلول را تشکیل داده است.

راؤول، دانشمند فرانسوی، نشان داد که کاهش نقطه‌ی انجماد یکی از خواص غلظتی برای محلولها محسوب می‌شود یعنی به تعداد ذرات حل شده بستگی دارد نه به ماهیت و جنس آنها. یعنی

دمای شروع به انجماد محلول یک مولال شکر در آب به اندازه $C \ 1/86$ پایین تر از دمای انجماد حلال خالص، است و به همین ترتیب، دمای شروع به انجماد محلول یک مولال اتانول در آب به اندازه $C \ 1/86$ پایین تر از دمای انجماد حلال خالص یعنی آب است.

کاهش دمای انجماد در محلول رقیق، مانند کاهش فشار بخار و افزایش دمای جوش، با غلظت ماده‌ی حل شده نسبت مستقیم دارد.

کاربرد روش علمی و رسیدن به نظریه آرنیوس در مورد محلولها: اگر به جای محلولهای

شکر یا الکل که غیر الکترولیت هستند، نزول نقطه‌ی انجماد محلولهای یک مولال $NaCl$ ، KOH ، $CaCl_2$ و استیک اسید، CH_3COOH را بررسی نماییم، مشاهده می‌شود که کاهش دمای انجماد در این گونه محلولها بیشتر از محلولهای غیرالکترولیت هم غلظت با آنهاست. سوانت آرنیوس^۱ دانشمند سوئدی که در سال ۱۷۶۸ یک دانش آموز دبیرستانی بود برای توجیه چنین پدیده‌هایی، تلاشهای فراوانی کرد. او می‌کوشید هدایت الکتریکی محلولها را بررسی کند و ضمن کار متوجه شد که برخی از محلولها جریان الکتریسیته را از خود عبور می‌دهند و بعضی دیگر رسانای جریان الکتریسیته نیستند.

وی نه می‌توانست علت عبور جریان الکتریسیته را بیان کند و نه توانایی آن را داشت که توضیح دهد وقتی جریان الکتریسیته از محلولی عبور می‌کند، چه اتفاقی رخ می‌دهد. او برای فارغ‌التحصیل شدن، پایان‌نامه خود را در مورد «چگونگی عبور جریان الکتریسیته از محلولها» نوشت. خلاصه تلاشها و روش کار او به شرح زیر بود:

الف – مرحله‌ی اول: مشاهدات و ثبت داده‌ها در مورد محلولها: با بررسی جدول ۲-۴

آرنیوس، به نکات زیر توجه کنید.

۱- کاهش دمای انجماد محلول، به غلظت محلول بستگی دارد، یعنی به تعداد ذرات ماده حل شده بستگی دارد نه به نوع و ماهیت آنها.

۲- در یک مول (مولکول گرم) از اجسام غیر الکترولیت تعداد مولکولهای برابر وجود دارد. (امروزه می‌دانیم این تعداد برابر $10^{23} \times 6/02$ است.)

۳- محلولها از نظر بار الکتریکی خنثی هستند.

ب – مرحله‌ی دوم: جستجوی نظام علمی از روی داده‌های جدول: با بررسی جدول

۲-۴ معلوم می‌شود که ترکیباتی که در آب حل می‌شوند به سه دسته تقسیم می‌شوند. گروه اول، محلولهایی که دمای انجماد محلول یک مولال آنها در حدود $C \ 1/86$ – پایین تر از دمای انجماد آب

۱- Svante Arrhenius

خالص است و نارسانا هستند.

گروه دوم، محلولهای یک مولالی که کاهش دمای انجماد آنها تقریباً مضرری از $C \ 1/86$ است (مثلاً $2 \times 1/86$ و $3 \times 1/86$)، به جز محلول یک مولال منیزیم سولفات^۱. این گروه از مواد رسانای خوبی هستند.

جدول ۴-۲- بعضی اطلاعات لازم در خصوص برخی محلولها

مقدار ماده‌ی حل شده در ۱۰۰۰ گرم آب	نام و فرمول ماده‌ی حل شده	نقطه‌ی انجماد تقریبی محلول C	رسانایی الکتریکی
۳۴۲ گرم = ۱ مول	شکر $C_{12}H_{22}O_{11}$	-۱/۸۶	نارسانا
۱۸۰ گرم = ۱ مول	گلوکز $C_6H_{12}O_6$	-۱/۸۶	نارسانا
۴۶ گرم = ۱ مول	الکل معمولی C_7H_5OH	-۱/۸۶	نارسانا
۶۲ گرم = ۱ مول	ضد یخ $C_7H_7(OH)_2$	-۱/۸۶	نارسانا
۹۲ گرم = ۱ مول	گلیسرین $C_3H_5(OH)_3$	-۱/۸۶	نارسانا
۵۸/۵ گرم = ۱ مول	سدیم کلرید $NaCl$	-۳/۶	رسانای خوب
۱۱۱ گرم = ۱ مول	کلسیم کلرید $CaCl_2$	-۴/۸	رسانای خوب
۴۰ گرم = ۱ مول	سدیم نیدروکسید $NaOH$	-۳/۵	رسانای خوب
۱۲۰ گرم = ۱ مول	منیزیم سولفات $MgSO_4$	-۲/۵	رسانای خوب
۳۶/۵ گرم = ۱ مول	هیدروکلریک اسید HCl	-۳/۵	رسانای خوب
۱۷ گرم = ۱ مول	آمونیاک NH_3	-۲	رسانای ضعیف
۶۰ گرم = ۱ مول	استیک اسید CH_3COOH	-۲	رسانای ضعیف

گروه سوم، محلولهایی که کاهش دمای انجماد محلول یک مولال آنها بین دو مقدار فوق است (حدود $C \ 2$ و بین $1/86$ و $C \ 3/6$). اینها رسانای ضعیفی هستند. نتیجه آنکه، گروه اول به صورت مولکولی در آب حل می‌شوند. ملاحظه می‌شود که در محلول یک مولال این گروه عامل

۱- بعداً خواهیم دید که تفکیک منیزیم سولفات در آب کامل نیست. یعنی هم به صورت مولکولی و هم به صورت یونی در آب موجود است.

مشترکی وجود دارد که همان ثابت بودن تعداد مولکولهای مواد حل شده (شکر یا گلوکز) در یک کیلوگرم آب است. پس تعداد یکسان از ذرات حل شده، اثر یکسان بر کاهش دمای انجماد محلول می گذارند.

ج — مرحله‌ی سوم: پیشنهاد فرضیه‌ی یونیزاسیون: با بررسی گروه دوم معلوم می شود که محلول یک مولال این ترکیبات تقریباً دو برابر گروه اول، دمای انجماد آب را کاهش می دهند. مانند محلول NaCl. این بدان معناست که سدیم کلرید جامد پس از حل شدن در آب به دو ذره تفکیک شده یا یک مول از بلور جامد آن به دو مول از یونهای مثبت و منفی تفکیک شده است. بنابراین، تعداد ذرات آن دو برابر گروه اول و توانایی آن در کاهش دادن دمای انجماد نیز دو برابر خواهد بود. آرنیوس، فرآیند تفکیک سدیم کلرید به یونهای مثبت سدیم و یونهای منفی کلرید را «یونیزاسیون» نمک طعام نامید.

د — مرحله‌ی چهارم: امتحان فرضیه: آرنیوس دریافت که محلول NaCl یک هادی خوب برای جریان الکتریسیته است. با انجام آزمایش نیز ثابت شد که هنگام برقراری جریان الکتریسیته در نمک طعام مذاب، آنیون کلرید^۱ روانه قطب مثبت می شود و کاتیون سدیم^۲ به سوی قطب منفی می رود. مطابق همین فرضیه مشخص می شود که مولکولهای ترکیبات گروه اول، به هنگام برقراری جریان الکتریسیته به یون، تفکیک نشده و رسانای جریان الکتریسیته نیستند.

به همین ترتیب، در مورد گروه سوم باید گفته شود که محلول چنین ترکیباتی بسیار کم به یون تفکیک می شوند و به همین دلیل، رسانای ضعیفی هستند.

به عنوان مثال، از هر ۱۰۰۰ مولکول استیک اسید فقط ۱۴ مولکول آن به یونها تفکیک



تمرین: چرا کاهش دمای انجماد محلول منیزیم سولفات C ۲/۵- است که بین C ۲- برای محلول یک مولال استیک اسید و C ۳/۶- برای محلول یک مولال NaCl می باشد؟ با توجه به موفقیت فرضیه آرنیوس در توجیه پدیده‌های گوناگون و انجام پیشگوییهای درست در مورد محلولها، آن را به عنوان «نظریه» قابل قبول می شناسیم و خلاصه‌ی این نظریه به شرح زیر است:

۱- بعضی از ترکیبات به صورت مولکولی در حلال حل نمی شوند، بلکه به صورت ذرات کوچکتري در محلول تفکیک می شوند که آنها را یون می نامند.

۲- یون مثبت سدیم، Na⁺

۱- یون منفی کلرید، Cl⁻

۲- یونها دارای بار الکتریکی مثبت و منفی هستند و با مولکول تفاوت دارند، که یونهای مثبت، کاتیون و یونهای منفی، آنیون، نامیده می‌شوند.

۳- در هر محلول مجموع بارهای الکتریکی یونهای مثبت با مجموع بارهای الکتریکی یونهای منفی برابر بوده و در نتیجه محلول از لحاظ بار الکتریکی خنثی است. این اصل خنثی بودن بار الکتریکی در هر ترکیب است.

۴- برخی از ترکیبات در حلال یونیزه نمی‌شوند یعنی به صورت مولکولی در حلال پراکنده شده، در نتیجه محلول آنها دارای یون نیست.

این را نیز بدانید که فرضیه‌ی آرنیوس ابتدا پذیرفته نشد اما بعداً در سال ۱۹۰۳ میلادی جایزه نوبل در شیمی را از آن خود ساخت و به نام «نظریه آرنیوس» پذیرفته شد.



شکل ۲-۷- سوانت آرنیوس، فیزیکدان و شیمیدان سوئدی.

۲-۷- انواع الکترولیتها از نظر ساختار مولکولی و الکترولیتهای قوی و ضعیف

ترکیبی که محلول یا مذاب آن، رسانای جریان الکتریسیته باشد، الکترولیت نامیده می‌شود.

هدایت جریان الکتریسیته به وسیله ی یونها صورت می گیرد. اسیدها، بازها و نمکها در حکم الکترولیت هستند بنابراین، یک الکترولیت ماده ای است که در محلول یا به حالت مذاب یونهای را آزاد می نماید و همین یونها هستند که هدایت جریان الکتریسیته را انجام می دهند.

برای یک حلال مناسب و معین، یک الکترولیت برحسب اینکه هدایت کننده ی ضعیفی و یا هدایت کننده ی خوبی برای الکتریسیته باشد، به ترتیب «الکترولیت ضعیف»^۱ و یا «الکترولیت قوی»^۲ نامیده می شود.

اگر آب را به عنوان حلال انتخاب کنیم، NH_3 ، CO_2 و CH_3COOH ، در آب الکترولیت های ضعیف هستند و NaCl و HCl جزء الکترولیت های قوی محسوب می شوند.

طبقه بندی دیگری بر اساس ساختار الکترولیت استوار است.

الکترولیتها یا ترکیبات یونی یا ترکیبات مولکولی قطبی هستند. البته هر ترکیب مولکولی قطبی الکترولیت نیست. مانند CHCl_3 .

بیشتر نمکها جزء الکترولیت های یونی هستند. مانند NaCl ، Na_2SO_4 . یک الکترولیت مولکولی در حالت خالص از مولکولهای بدون بار تشکیل یافته است. اما وقتی در یک حلال مثل آب حل می شود، یک واکنش شیمیایی بین یونها و حلال صورت می گیرد. مانند حل شدن HCl و CH_3COOH در آب.

بنابراین، استیک اسید طبق معادله ی شیمیایی زیر با آب واکنش می دهد.



که در این صورت یونهای استات و هیدرونیوم (H_3O^+) آزاد می شوند. هیدروکلریک اسید با آب مطابق معادله ی شیمیایی زیر واکنش می دهد:



برای الکترولیت قوی HCl ، تعادل تقریباً به طور کامل به سمت راست جابه جا می شود و برای الکترولیت ضعیف استیک اسید تعادل بیشتر متوجه سمت چپ است (به جز در محلولهای خیلی رقیق). از آنجا که قابلیت رسانایی الکتریکی به وجود یونها در محلول بستگی دارد، پس کم بودن رسانایی الکتریکی محلول استیک اسید به علت کم بودن غلظت یونها، و زیاد بودن رسانایی الکتریکی محلول هیدروکلریک اسید به دلیل زیاد بودن غلظت یونها در محلول است. شکل ۸-۲ این مقایسه را نشان می دهد.

۱- Weak electrolyte

۲- Strong electrolyte



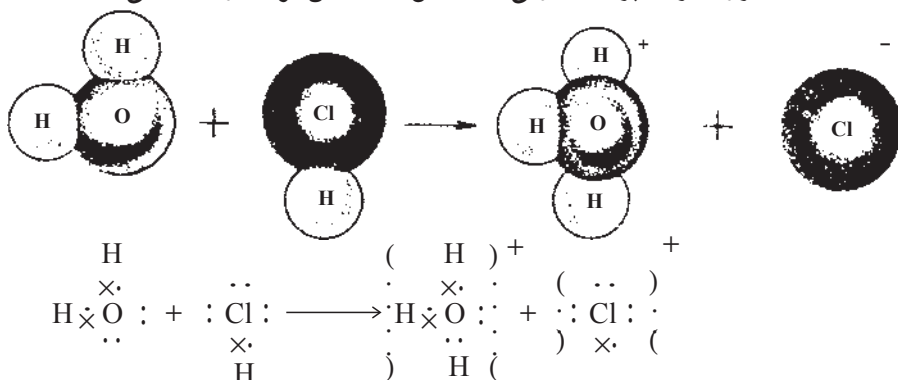
محلول ۰/۲ مولار شکر
جراغ خاموش (غیر الکترولیت)

محلول ۰/۲ مولار استیک اسید
جراغ کم نور

محلول ۰/۲ مولار هیدروکلریک اسید
جراغ پر نور

شکل ۸-۲- مقایسه رسانایی الکتریکی سه نوع محلول را با مولاریته یکسان نشان می دهد.

برای توجیه تفکیک یک الکترولیت مولکولی مانند HCl که با آب به عنوان حلال واکنش می دهد. باید گفت که هر مولکول این الکترولیت قطبی دارای دو سر مثبت و منفی می باشد. آب نیز یک حلال قطبی است. بدیهی است که HCl در آب حل خواهد شد. به هنگام حل شدن در آب به یونهای H^+ و Cl^- تفکیک می شود. یون H^+ به دلیل کوچک بودن و تراکم بار الکتریکی روی آن، نمی تواند به تنهایی وجود داشته باشد. در نتیجه جاذبه ی شدیدی بر جفت الکترونهای غیر یونندی روی اتم اکسیژن مولکول آب وارد کرده و با آن پیوند داده و با یک مولکول H_2O به صورت یون آبپوشیده درمی آید. در این صورت، یون H_3O^+ تشکیل شده که یون هیدرونیوم نامیده می شود و می توان آن را به صورت $(H^+ و H_2O)$ نشان داد^۱. یونهای Cl^- نیز به وسیله ی مولکولهای آب احاطه شده و به صورت یون آبپوشیده درمی آید. شکل ۹-۲ این فرآیند را نشان می دهد.



شکل ۹-۲- مکانیسم حل شدن HCl در آب که یونهای کلرید نیز به صورت یون آبپوشیده درمی آید.

۱- یون H_3O^+ نیز پس از تشکیل، دوباره آبپوشی می شود و گونه $H^+(H_2O)_4$ را پدید می آورد.

باید دانست که اندازه‌ی یک یون (و در نتیجه توانایی آن برای هدایت الکتریسیته) بستگی به بار یون و تعداد و جهت‌یابی مولکولهای حلالی دارد که در اطراف آن جمع می‌شوند. خواص مختلف حلال از قبیل گرانشی^۱ و ساختار آن نیز در هدایت الکتریکی یک محلول نقش عمده‌ای دارند.

از دیاد دما، قابلیت هدایت محلول را زیاد می‌کند، زیرا گرانشی حلال بر اثر افزایش دما کم می‌شود و تحرک یونها بیشتر می‌شود^۲. برای از دیاد هر یک درجه از دما، سرعت حرکت یونها تقریباً ۲٪ افزایش می‌یابد.

درجه‌ی تفکیک یونی^۳: محلول آبی الکترولیتهای قوی مانند سدیم کلرید، که رسانای خوبی برای جریان الکتریسیته محسوب می‌شوند، تقریباً به طور کامل تفکیک شده و به صورت یونها آبیوشیده جدا از هم درمی‌آیند. ولی الکترولیتهای ضعیف که رسانای خوبی برای جریان الکتریسیته نیستند، به طور کامل و صددرصد یونیزه نمی‌شوند.

به عنوان مثال، در محلول ۰/۱M استیک اسید که یک الکترولیت ضعیف است، همانطور که گفته شد، از هر ۱۰۰۰ مولکول آن حدود ۱۴ مولکول یونیزه شده و بقیه یعنی ۹۸۶ مولکول دیگر به صورت یونیزه نشده و مولکولی وجود دارند که از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی در آب پراکنده می‌شوند. پس در این مورد فقط ۱/۴٪ مولکولها یونیزه شده و یا تفکیک شده‌اند که مقدار ۱/۴٪ را درجه‌ی تفکیک یونی استیک اسید نامند. درجه‌ی تفکیک یونی از طریق زیر محاسبه می‌شود:

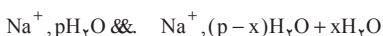
$$\text{درجه‌ی تفکیک یونی ()} = \frac{\text{تعداد مولکولهای یونیزه شده}}{\text{تعداد کل مولکولهای اولیه}}$$

$$\text{و} \quad \text{درصد تفکیک یونی} = \frac{\text{تعداد مولکولهای یونیزه شده}}{\text{تعداد کل مولکولهای اولیه}} \times 100$$

هر مایعی در برابر جاری شدن از خود مقاومت نشان می‌دهد این ویژگی را «گرانشی» می‌نامند. مایعی که گرانشی آن زیاد است (نظیر عسل) کندتر جاری می‌شود در حالی که مایعی با گرانشی کم (نظیر آب) سریعتر جریان می‌یابد.

۱- Viscosity

۲- می‌دانید یونها در محیط آبی به صورت آبیوشیده هستند؛ تعداد مولکولهای آب احاطه کننده هر یون را «شمار آبیوشی» آن یون می‌گویند. حال با از دیاد دما شمار آبیوشی یون آبیوشیده کوچکتر می‌گردد. به عنوان مثال؛ اگر در دمای عادی $\text{Na}^+, \text{pH}_2\text{O}$ داشته باشیم از دمای بالاتر با واکنش زیر مواجه هستیم:



پس یون مزبور سبکتر شده و از طرفی با توجه به کاهش گرانشی، تحرک بیشتری می‌یابد.

۳- Degree of ionic dissociation

مثال: اسید HA، مفروض است که از هر ۲۵۰ مولکول آن، ۵ مولکول در آب یونیزه می‌شود درصد تفکیک یونی آن را در آب حساب کنید.



هرچه درجه‌ی تفکیک یونی الکترولیتی بیشتر باشد، آن الکترولیت قوی‌تر است، و محلول آن به صورت یک رسانای خوب الکتروسیسته عمل می‌کند.

ثابت تعادل تفکیک (ثابت یونیزاسیون)^۱: اکثر واکنشهای شیمیایی در محلول آبی صورت می‌گیرند. آب برای جامدات یونی حلال بسیار مناسبی است. زیرا مولکولهای آب قطبی هستند، آن‌هم با قطبیت بزرگ، و می‌توانند با یونها، پیوندهای یون- دو قطبی تشکیل دهند و از این طریق انرژی لازم برای شکستن پیوندها در جامدات یونی فراهم می‌شود.

گفته شد که در محلول استیک اسید فقط تعداد کمی از مولکولهای آن یونیزه می‌شوند. در این محلول میان مولکولهای تفکیک نشده‌ی استیک اسید از یک طرف و یونهای استات (CH_3COO^-) و یونهای H^+ که به صورت آبیوشیده هستند از طرف دیگر، یک رابطه‌ی تعادلی وجود دارد که این نوع تعادل را تعادل یونی^۲ می‌گویند.

رابطه‌ی تعادلی یونیزاسیون استیک اسید در آب به صورت زیر نمایش داده می‌شود:



که می‌توان آن را نیز به صورت ساده‌ی زیر نشان داد.



رابطه‌ی ثابت تعادل در مورد نمایش اول چنین است:

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

که علامت غلظت است و غلظتها برحسب مول در لیتر بیان می‌شوند. به دلیل اینکه فقط تعداد بسیار کمی از مولکولهای آب در واکنش شرکت می‌کنند، غلظت آب تقریباً ثابت و برابر با $\frac{1000}{18} \text{M}$ می‌باشد پس رابطه‌ی بالا به صورت زیر درمی‌آید:

۱- Ionization Constant

۲- Ionic equilibrium

$$K_{\text{a}}, \text{H}_2\text{O} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

ثابت ثابت

ثابت K

یا

$$K_{\text{a}}' = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

که K_{a} ثابت تفکیک اسیدی نامیده می‌شود. این ثابت برای بازها به صورت K_{b} نوشته می‌شود.

در مورد نمایش دوم مربوط به یونیزاسیون مستقیم استیک اسید، می‌توان ثابت تعادل را به صورت

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

نوشت.

در دمای C ۲۵، K_{a} برای استیک اسید برابر 1.8×10^{-5} است، که از طریق آزمایش به دست می‌آید.

در حالت کلی بزرگتر بودن مقدار K، قویتر بودن الکترولیت را می‌رساند و به منزله‌ی زیادتر بودن درجه‌ی تفکیک یونی است. K را ثابت یونیزاسیون نیز گویند. هرچه الکترولیت بیشتر تفکیک شود، غلظت یونهای حاصل از تفکیک، در محلول بیشتر خواهد شد. هرگاه غلظت این یونها بیش

از غلظت مولکولهای تفکیک نشده باشد، در رابطه‌ی $K_{\text{a}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

صورت کسر بزرگتر خواهد بود و در نتیجه K بزرگتر است. پس در حالت کلی، بزرگتر بودن K (به شرط یکسان بودن غلظت)، نشانه‌ی زیادتر بودن درجه‌ی تفکیک یونی و سرانجام به منزله‌ی قوی‌تر بودن الکترولیت است. بزرگ بودن یا کوچک بودن K به ساختار مولکولی الکترولیت بستگی دارد. (نابتهای تعادل تفکیک چند ترکیب در پیوست پایان کتاب ارائه شده است).

۱- برای ثابت تعادل می‌توان واحد (بعد) در نظر گرفت. برای محاسبه‌ی بعد ثابت تعادل کافی است که در رابطه‌ی ثابت تعادل واحد غلظت را molL^{-1} قرار داد: مثلاً در مورد K_{a} وابسته به استیک اسید خواهیم داشت:

$$K_{\text{a}} = \frac{\text{molL}^{-1} \cdot \text{molL}^{-1}}{\text{molL}^{-1}} = \text{molL}^{-1} \text{ یا } M$$

تمرین: برای استیک اسید $K_a = 1/8 \times 10^{-5}$ و برای محلول آمونیاک $K_b = 1/8 \times 10^{-5}$ می باشد. آیا می توان گفت که قدرت اسیدی استیک اسید با قدرت بازی آمونیاک برابر است؟ چرا؟ برای پاسخ خود دلیل بیاورید.

به مثالهای زیر که مربوط به محاسبات ثابتهای تعادل تفکیک یونی می باشد، توجه نمایید.

مثال: در C ۲۵ استیک اسید، CH_3-COOH ، در محلول $0.100 M$ به اندازه $1/34$ درصد یونیزه می شود. K_a را محاسبه کنید.

حل: در یک لیتر محلول 0.100 مولار استیک اسید 0.100 مول از این اسید وجود دارد. بنابراین، در محلول $0.100 M$ آن، که $1/34$ درصد یونیزه می شود، داریم:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = 0.100 \times 0.0134 = 0.00134 \text{ mol/L}$$

$$[HC_2H_3O_2] = 0.100 - 0.00134 = 0.09866 \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{(0.00134)(0.00134)}{0.09866} = 1/82 \times 10^{-5} \quad \text{آنگاه در C ۲۵}$$

مثال: در C ۲۵ غلظت H^+ را در محلول $1/1000 M$ استیک اسید به دست آورید.

$$K_a = 1/84 \times 10^{-5}$$



قبل از تفکیک $\begin{matrix} \text{مول } 1 \\ \text{مول } 0 \\ \text{مول } 0 \end{matrix}$

بعد از تفکیک $\begin{matrix} \text{مول } (1-x) \\ x \\ x \end{matrix}$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{(1-x)} = 1/84 \times 10^{-5}$$

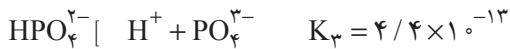
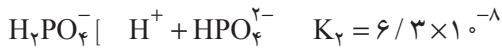
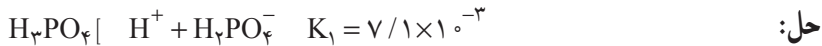
چون استیک اسید، اسیدی ضعیف بوده و غلظت قابل توجه است پس در مخرج کسر از x در مقابل 1 صرف نظر می کنیم:

$$x = [H^+] = 4/29 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{پس خواهیم داشت:}$$

مثال: H^+ ، $H_2PO_4^-$ ، HPO_4^{2-} ، و PO_4^{3-} را در محلول $0.100 M$ فسفریک اسید،

H_3PO_4 ، در C ۲۵ به دست آورید.

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



چون K_2 و K_3 نسبت به K_1 کوچکتر باشند، فرض می‌کنیم تمام H^+ مربوط به تفکیک مرحله‌ی اول است. و

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_2PO_4^-]} = 7/1 \times 10^{-3}$$

اگر $[H^+] = [H_2PO_4^-] = x$ باشد، آنگاه $[H_2PO_4^-] = 1 - x$ می‌باشد. نظر به اینکه K_1 نسبتاً

بزرگ است. بنابراین، نمی‌توانیم قبول کنیم که، $1 - x = 100/100 - x$ می‌باشد، بنابراین:

$$\frac{x \times x}{100 - x} = 7/1 \times 10^{-3}$$

$$\text{یا } x^2 + 0.0071x - 0.00071 = 0 \text{ و } x = 2/4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{و } [H^+] = [H_2PO_4^-] = 2/4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

در دومین مرحله‌ی تفکیک داریم:

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad , \quad [HPO_4^{2-}] = \frac{K_2 [H_2PO_4^-]}{[H^+]}$$

$$\text{و } [HPO_4^{2-}] = \frac{(6/3 \times 10^{-8})(2/4 \times 10^{-2})}{(2/4 \times 10^{-2})} = 6/3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

تمام PO_4^{3-} از سومین مرحله‌ی تفکیک $H_2PO_4^-$ به دست می‌آید.

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \quad \text{بنابراین:}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_3 [HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = \frac{(4/4 \times 10^{-13})(6/3 \times 10^{-8})}{(2/4 \times 10^{-2})}$$

$$= 1/15 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$$

تمرین

- ۱- یُد (I_2) به مقدار خیلی کم در آب محلول است زیرا :
 الف - نیروی جاذبه‌ی بین مولکولهای I_2 بزرگتر از مولکولهای H_2O است.
 ب - یُد تمایل کمی به یونیزه شدن نشان می‌دهد.
 ج - نیروی جاذبه‌ی بین مولکولهای I_2 و H_2O برای غلبه بر پیوند هیدروژنی در آب خیلی ضعیف هستند.
- د - مولکولهای آب برای حل کردن یُد به قدر کافی قطبی نیستند.
 ۲ - عمل احاطه‌ی یونها به وسیله‌ی مولکولهای آب چه نامیده می‌شود؟
 الف - آبیوشی ب - انحلال
 ج - حلالیت د - جاذبه یون - دو قطبی
- ۳ - در دمای $30^\circ C$ ، فشار بخار آب در کدام یک از محلولهای زیر از همه کمتر است؟
 الف - محلول 0.1 مولال $NaOH$ ب - محلول 0.1 مولال آمونیاک
 ج - محلول 0.1 مولال $CaCl_2$ د - محلول 0.1 مولال اتانول
 ۴ - مولالیتیه‌ی محلول سود 20% (وزنی) چقدر است؟
 الف - $\frac{1}{3}$ ب - $\frac{4}{6}$ ج - 5 د - $6/25$
- ۵ - برای تهیه‌ی $10/4$ گرم محلول یک مولال سدیم هیدروکسید، چند گرم سود 80% لازم است؟
 الف - 0.5 ب - 2 ج - 4 د - $5/2$
- ۶ - در 250 mL محلول 0.4 M ، KOH چند گرم پتاسیم هیدروکسید محلول است؟
 الف - 0.1 ب - $5/6$ ج - $11/2$ د - $22/4$
- ۷ - در 500 mL محلول فسفریک اسید، $4/9$ گرم H_3PO_4 ، موجود است. نرمالیتیه و مولاریته‌ی محلول عبارتند از :
 الف - 0.3 و 0.3 ب - 0.3 و 0.6
 ج - 0.3 و 0.1 د - 0.3 و 0.1
- ۸ - نرمالیتیه‌ی محلول سولفوریک اسید 98% ($\frac{W}{W}$) با $d = 1.84\text{ g/mL}$ چقدر است؟
 الف - $1/84 \times 98$ ب - $\frac{10 \times 1.84 \times 98}{98}$
 ج - $10 \times 1.84 \times 98$ د - $\frac{10 \times 1.84 \times 98}{49}$

۹- یک لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۱۲M را تا حجم ۲۰ لیتر رقیق نموده ایم مولاریته‌ی محلول حاصل چقدر است؟

الف - ۰/۶ ب - ۱/۲ ج - ۲/۴ د - ۴/۸

۱۰- کدام دو عامل زیر، در پیشرفت انحلال جامدات یونی در آب، نقش مساعدی دارند؟

الف - انرژی شبکه‌ی بلور جامد یونی، پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب و یونها

ب - انرژی شبکه‌ی بلور جامد یونی، افزایش میزان بی‌نظمی

ج - انرژی آبپوشی یونها، پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب و یونها

د - انرژی آبپوشی یونها، افزایش میزان بی‌نظمی

۱۱- با ۲/۵ گرم سود ۰/۸٪، چند میلی‌لیتر محلول ۰/۲N سدیم هیدروکسید می‌توان تهیه کرد؟

الف - ۲۵۰ ب - ۳۱۲ ج - ۳۹۰ د - ۴۰۰

۱۲- واکنش $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ (آبی) (آبی) نشانه‌ای از انجام کدام دو عمل زیر

است؟

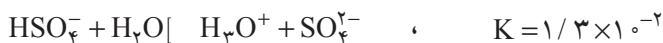
الف - تفکیک یونی HCl و یونیزاسیون کلر

ب - تشکیل یون کلرید و آبپوشی یون هیدرونیوم

ج - تفکیک یونی HCl و آبپوشی پروتون

د - آبپوشی Cl^- و آبپوشی یون هیدرونیوم

۱۳- با توجه به داده‌های زیر می‌توان نتیجه گرفت که:



الف - HF اسیدی قوی‌تر است. ب - HSO_4^- اسیدی قوی‌تر است.

ج - HF بهتر در آب حل می‌شود. د - HF و HSO_4^- هر دو اسید قوی هستند.

۱۴- یونهای حاصل از تفکیک یونی هریک از نمکهای زیر در آب را بنویسید.

KCl , CH_3COONa , NH_4Cl , KNO_3 , Na_2CO_3 , MgSO_4 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$

۱- باید بدانید که MgSO_4 در آب حل می‌گردد ولی بطور کامل تفکیک نمی‌گردد.

- ۱۵ - چگونه می‌توان با انجام آزمایش نشان داد که محلول کدام یک از موارد زیر در آب الکترولیت و کدام یک غیر الکترولیت است؟ و حل شدن کدام یک یونی و کدام یک مولکولی است؟
پتاسیم کلرید، سدیم یدید، اتانول، آمونیوم برمید، گلوکز، سدیم نیترات
- ۱۶ - ۵۰mL محلول سولفوریک اسید ۱۸M را به حجم دو لیتر می‌رسانیم. مولاریته و نرمالیتی محلول رقیق را به دست آورید.
- ۱۷ - کاهش فشار بخار حلال در محلولهای بسیار رقیق مواد حل شده‌ی غیر فرآر متناسب با چیست (دمای ثابت)؟

اسیده‌ها، بازها و نمکها

هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود بعد از پایان این فصل بتواند:

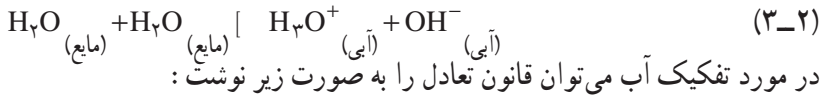
- ۱- مفهوم اسید و باز را تعریف نماید.
- ۲- اسید و باز قوی و ضعیف را توضیح دهد.
- ۳- به تشریح مقیاس pH بپردازد.
- ۴- کاربرد مقیاس pH را توضیح دهد.
- ۵- واکنش خنثی شدن را تشریح نماید.
- ۶- کاربرد واکنش خنثی شدن را توضیح دهد.
- ۷- با توجه به انتخاب شناساگر و دامنه‌ی تغییر آن کاربرد آن را توضیح دهد.
- ۸- کاربرد اثر یون مشترک را تشریح نماید.
- ۹- فرآیند هیدرولیز را از نظر کاربردی توضیح دهد.
- ۱۰- محلولهای تامپون و اهمیت آن را تشریح نماید.
- ۱۱- کاربرد محلول تامپون را توضیح دهد.

۳-۱- تفکیک یونی آب

آب مقطر جریان الکتریسیته را به خوبی هدایت نمی‌کند. با وجود این دستگاه‌های فوق‌العاده حساس نشان می‌دهند که حتی خالص‌ترین آب هم کمی رسانا است. برای اینکه آب خاصیت رسانایی داشته باشد، باید به مقدار بسیار کم تفکیک شود و یون‌های H^+ (آبی) و OH^- (آبی)، تولید کند.



چون یون H^+ به صورت H_3O^+ آبیوشیده وجود دارد، بنابراین، می‌توان معادله‌ی ۳-۱ را به صورت زیر نوشت.



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (3-3)$$

مقدار K را می توان از راههای مختلفی حساب کرد که مقدار آن در دماهای مختلف متفاوت است، و در دمای C ۲۵ این مقدار برابر $10^{-14} \times 3/34$ گزارش شده است. غلظت مولی آب در این شرایط برابر با $55/4 = \frac{994}{18}$ (وزن یک لیتر آب خالص در دمای C ۲۵ برابر ۹۹۴ گرم می باشد) مول در لیتر است. بنابراین :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}]^2 = 3/24 \times 10^{-14} (55/4)^2 = 1/10 \times 10^{-14} = K_{\text{آب}} \quad (3-4)$$

مقدار 10^{-14} ، که با $K_{\text{آب}}$ نشان داده می شود، ثابت تفکیک و یا حاصل ضرب یونی آب^۱، نامیده می شود.

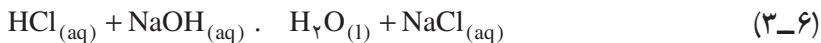
در واکنش (۳-۱)، به ازای هر یون OH^- (آبی) یک یون H^+ (آبی) تولید شده است. بنابراین :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (3-5)$$

اکنون می توانیم رسانایی کم آب مقطر را در نتیجه تفکیک آب به مقدار بسیار کم به یونهای H^+ (آبی) و OH^- (آبی) بدانیم غلظتهای یونی H^+ (آبی) و OH^- (آبی) در حال تعادل 10^{-7}M در دمای C ۲۵ می باشد، یعنی آب یک الکترولیت بسیار ضعیف است.

۳-۲- تعاریف مختلف اسید و باز

بشر از زمان قدیم با اسید و باز سروکار داشته است و مزه ترش و دیگر خواص اسیدهایی مانند جوهر سرکه (استیک اسید) و جوهر لیمو (سیتریک اسید) را تجربه کرده است. از دیر زمان اسید را ترکیبی هیدروژنی می دانستند که می تواند به طور کامل و یا جزئی توسط بعضی از فلزها جایگزین شود و نمک تشکیل دهد برای مثال در واکنش زیر، HCl به عنوان اسید شناخته می شود زیرا فلز جایگزین هیدروژن آن شده است :



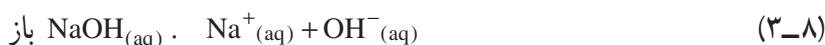
۱- Ion Product of water

نظریه‌های مربوط به اسید و باز

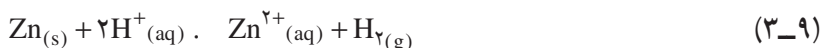
۱- نظریه آرنیوس: در سال ۱۸۸۷ میلادی آرنیوس ضمن بیان نظریه تفکیک یونی تعریف

زیر را برای اسیدها و بازها ارائه داد:

اسیدها ترکیباتی هستند که در حلال آب یونهای H^+ تولید می‌کنند و بازها نیز ترکیباتی هستند که در آب یونهای OH^- تولید می‌کنند.



پس خواص مشترک اسیدها مانند داشتن مزه ترش به وجود یون H^+ نسبت داده می‌شود. واکنش اسیدها با دیگر مواد، نتیجه‌ی واکنش H^+ با آن مواد شناخته می‌شود. واکنش فلز روی را با بعضی اسیدها، که منجر به آزاد شدن گاز هیدروژن می‌شود، می‌توان چنین نوشت:



با همین روش خواص مشترک بازها (مزه‌ی گس داشتن) از خواص OH^- ناشی می‌شود. برای نمونه واکنش گاز SO_2 با بازها را می‌توان چنین نوشت:



بنابراین واکنش خنثی شدن اسیدها با بازها نتیجه واکنش H^+ با OH^- است.



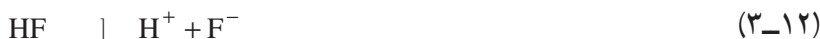
نظریه آرنیوس درباره‌ی اسیدها و بازها دو ویژگی مهم دارد:

۱- خواص مشترک اسیدها و بازها را توجیه می‌کند.

۲- مقیاسی برای محاسبه و مقایسه قدرت اسیدها ارائه می‌دهد. به این معنی که اسید ضعیف، آن است که به‌طور جزئی به یون تفکیک می‌شود. در صورتی که اسید قوی تقریباً به‌طور کامل تفکیک می‌یابد. اما باید اذعان داشت که نظریه آرنیوس به رغم صحیح بودن، حاوی نارسایی‌هایی است. مهمترین ضعف نظریه آرنیوس آن است که تنها حلال (محیط واکنشی) را آب در نظر می‌گیرد.

۲- نظریه برونستد^۱ و لاری^۲: در سال ۱۹۲۳ برونستد و لاری، تعریفی برای اسید و باز

مستقل از محیط واکنشی (حلال) ارائه نمودند. بر طبق این نظریه، اسید یک گونه شیمیایی (مولکول، کاتیون و آنیون) است که در یک محیط واکنشی مستقل از ماهیت حلال می‌تواند تولید H^+ نماید.



۱- Brönsted, Johannes

۲- Lowry, Thomas



و باز یک گونه شیمیایی است که مستقل از ماهیت حلال می تواند ذره ی H^+ را بر روی خود تثبیت کند.



چون واکنش تولید پروتون توسط یک اسید، یک واکنش تعادلی است و واکنش تثبیت پروتون بر روی یک باز هم یک واکنش تعادلی است. بنابراین، می توان گفت هر اسید با از دست دادن پروتون تولید باز می کند و باز با تثبیت پروتون تولید اسید می کند. پس می توان تعادل بین اسید و باز را مستقل از ماهیت حلال براساس تعادل زیر در نظر گرفت:

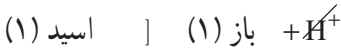


در این شرایط می توان نوشت:

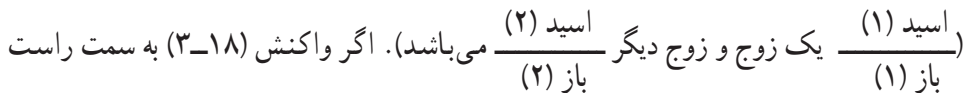


به HF اسید مزدوج باز F^- و به F^- باز مزدوج اسید HF و به مجموعه HF/F^- یک زوج اسید و باز گفته می شود.

تبادل پروتون: H^+ به حالت آزاد موجود نیست، برای این که اسیدی بتواند در یک محیط واکنشی، تولید پروتون نماید باید در حضور بازی قرار گیرد که لیاقت تثبیت پروتون داشته باشد.



بر طبق واکنش (۳-۱۸) در یک واکنش تبادل پروتون با دو زوج اسید و باز مواجه می باشیم



هدایت گردد واکنش به سمت چپ هدایت نخواهد شد. پس بدیهی است باز (۱)، بازی ضعیف و اسید (۲) اسیدی ضعیف است بنابراین در یک زوج اسید و باز اگر اسیدی قوی باشد باز مزدوج آن ضعیف است و متقابلاً در یک زوج اسید و باز اگر بازی قوی باشد اسید مزدوج آن ضعیف است. مثلاً در تفکیک یونی آب طبق واکنش (۳-۲).



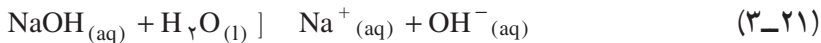
باز (۲) اسید (۱) اسید (۲) باز (۱)

دو زوج اسید و باز شرکت کننده در تعادل $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ (یک زوج) و $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ (زوج دیگر) می باشند.

پس نتیجه می گیریم که حلال آب در برابر اسیدها به عنوان باز و در برابر بازها به عنوان اسید عمل می کند.

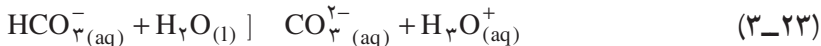
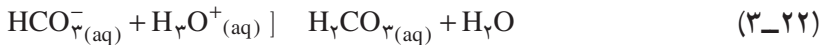


اسید (۲) باز (۱) اسید (۲) اسید (۱)



باز (۲) اسید (۱) اسید (۲) باز (۱)

در این شرایط به ترکیباتی مانند آب که هم به عنوان اسید و هم به عنوان باز عمل می نمایند، «آمفولیت»^۱ گویند. مانند HCO_3^- و H_2PO_4^-



۳-۳- اسیدها و بازهای قوی و ضعیف

قدرت اسیدها و بازها به ساختار مولکولی آنها و نوع حلال بستگی دارد. قدرت اسید و باز، بستگی به ثابت تعادل تفکیک یونی آن اسید و باز دارد. هرچه ثابت تعادل بزرگتر باشد، اسید یا باز قوی تر است (ثابت تعادل اسید را با K_a و ثابت تعادل باز را با K_b نمایش می دهند).

اسیدهایی چون HCl ، HBr ، HI ، HSCN ، HClO_4 ، HNO_3 ، و H اول سولفوریک اسید در حلال آب اسیدهایی قوی می باشند و دارای K_a خیلی بزرگ هستند و مقدار عددی معمولاً برای آن معرفی نمی شود. بنابراین بازهای Cl^- ، Br^- ، I^- ، SCN^- ، ClO_4^- ، NO_3^- و HSO_4^- بازهای بی نهایت ضعیف هستند.

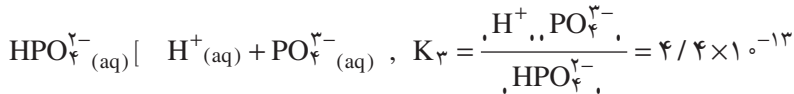
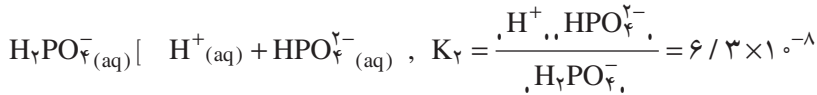
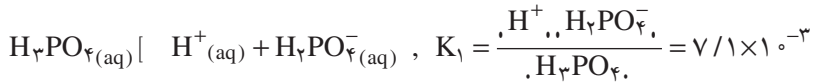
بنابراین اگر برای اسیدی $K_a = 10^{-m}$ معرفی شد دلیل مسلم است که آن اسید در حلال آب اسید قوی نیست.

بازهایی چون NaOH ، KOH ، LiOH در حلال آب بازهای قوی می باشند بنابراین اسیدهایی

^۱ - Ampholyte

مزدوج بازهای ذکر شده یعنی $\text{Li}^+(\text{aq})$ ، $\text{K}^+(\text{aq})$ ، $\text{Na}^+(\text{aq})$ اسیدهای بی‌نهایت ضعیف هستند و دارای K_b خیلی بزرگ و مقدار عددی معمولاً برای آن معرفی نمی‌شود. بنابراین اگر برای بازی $K_b = 10^{-m}$ معرفی شد دلیل مسلم است که آن باز در حلال آب باز قوی نیست. باید دانست که K_b ، K_a فقط بستگی به دما دارند؛ اما درجه تفکیک (.) بستگی به غلظت دارد. **نوع حلال در قدرت اسید و باز مؤثر است:** اگر نوع حلال تغییر کند امکان دارد یک اسید و باز قوی، ضعیف محسوب شوند و برعکس. به عنوان مثال، HCl در آب اسیدی است قوی و در اتانول اسیدی است ضعیف.

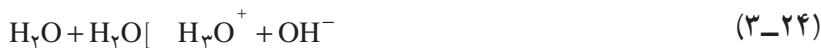
اسیدهای چند پروتونی (چند ظرفیتی) اسیدهایی هستند که، یک مولکول آنها در محلولهای آبی می‌تواند دو یا چند پروتون از دست بدهند و تفکیک آنها در چند مرحله صورت می‌گیرد. به عنوان مثال در مورد فسفریک اسید می‌توان نوشت:



چنان‌که ملاحظه می‌کنید، در مراحل متوالی قدرت اسیدی ضعیف‌تر می‌شود.

۳-۴- مقیاس pH و کاربرد آن

آب خالص (آب مقطر) به مقدار بسیار ناچیز، رسانای جریان الکتریسیته است. زیرا همان‌طور که قبلاً ملاحظه کردید، آب به مقدار بسیار کم مطابق واکنش تعادلی زیر، تفکیک می‌شود. (تفکیک خودبه‌خودی آب^۲)



و یا به اختصار



^۲- p به جای کلمه‌ی دانمارکی یوثر (توان) و H به جای هیدروژن به کار می‌رود.



تعیین pH یک محلول به وسیله‌ی دستگاه pH سنج



تعیین pH یک محلول با کاغذ pH. کُد رنگ، pH محلول را برابر ۱۰ نشان می‌دهد.

شکل ۲-۳

شکل ۱-۳

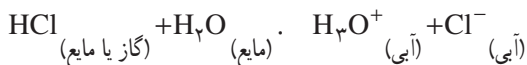
ضمناً مشاهده نمودید که آب خالص، خنثی می‌باشد. و برای آن در 25 C $10^{-7}\text{ mol/L} = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$. حال اگر به آب خالص اسید اضافه شود، $[\text{H}^+]$ در آن افزایش یافته و از 10^{-7} mol/L بیشتر می‌شود و به مقادیری مانند 10^{-5} ، 10^{-4} ، 10^{-3} و ... mol/L می‌رسد.

به دلیل اینکه واکنش $24-3$ یا $25-3$ یک واکنش تعادلی است، با افزایش غلظت یونهای H^+ یا H_3O^+ ، غلظت یونهای OH^- کاهش یافته و از 10^{-7} mol/L کمتر می‌شود و به مقادیری، مانند 10^{-9} ، 10^{-10} ، 10^{-11} و ... mol/L می‌رسد. به طوری که همیشه حاصل ضرب $[\text{H}^+]$ ، $[\text{OH}^-]$ ، ثابت می‌ماند. یعنی در دمای 25 C داریم:

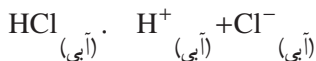
$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}\text{ mol}^2\text{L}^{-2} \quad (3-26)$$

حال به مثالهای زیر توجه نمایید که کاربرد رابطه‌ی میان $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ را نشان می‌دهند. مثال: محلولی از HCl در دمای 25 C با مولاریته‌ی $1/10000$ در دست است. مقدار $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ موجود در آن را تعیین کنید.

حل: محلول HCl یک الکترولیت قوی است که در محلول به یونهای $(\text{آبی})\text{H}^+$ و $(\text{آبی})\text{Cl}^-$ تفکیک می‌شود.



یا



با توجه به واکنش فوق، روشن است که هریک از غلظتهای H^+ و Cl^- با HCl برابر است.

بنابراین:

$$[H^+] = 0.0001 = 10^{-4} \text{ mol/L} = 10^{-4} \text{ M}$$

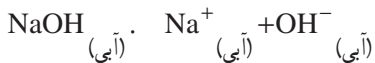
$$[H^+], [OH^-] = 1/0 \times 10^{-14} \quad \text{در دمای } 25^\circ \text{C داریم،}$$

$$[OH^-] = 1/0 \times 10^{-14} \quad [H^+] = 1/0 \times 10^{-14} \quad 10^{-4} = 10^{-10} \text{ mol/L}$$

مثال: یک محلول 0.001 M سدیم هیدروکسید موجود است. غلظت یونهای H^+ و OH^- (آبی) را در این محلول تعیین کنید.

حل: سود یک باز قوی است و یک مول آن در آب به ۱ مول Na^+ و ۱ مول OH^- تفکیک

می شود یعنی:



بنابراین در محلول 0.001 mol/L مولار آن 0.001 mol/L از یونهای OH^- وجود دارد.

$$[OH^-] = 0.001 = 10^{-3} \text{ mol/L} \quad [H^+], [OH^-] = 1/0 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = 1/0 \times 10^{-14} \quad [OH^-] = 1/0 \times 10^{-14} \quad 10^{-3} = 10^{-11} \text{ mol/L}$$

در شکل ۳-۳ بستگی میان H^+ و OH^- مطابق رابطه‌ی (۳-۲۶) رسم شده است.

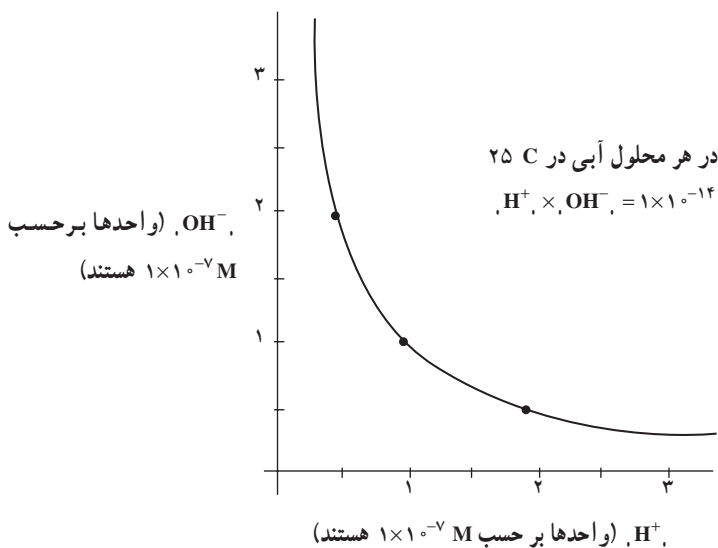
مقادیر OH^- ، روی محور عمودی و مقادیر H^+ ، بر روی محور افقی قرار دارند. توجه نمایید که این دو کمیت با یکدیگر نسبت عکس دارند.

هرگاه در محلولی غلظت یون OH^- (آبی) زیاد باشد (طرف چپ منحنی)، غلظت H^+

در آن کم است. در طرف راست منحنی، یعنی جایی که H^+ بزرگ است، OH^- کوچک است.

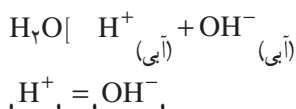
با استفاده از معادله‌ی $[H^+], [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ ، همه‌ی محلولهای آبی را می توان به سه نوع

تقسیم کرد:



شکل ۳-۳ در محلولهای آبی، غلظت یونهای هیدروژن و هیدروکسید، به طوری که در شکل نشان داده شده است، با یکدیگر ارتباط معکوس دارند. با داشتن غلظت یکی از این یونها، غلظت یون دیگر را می توان از روی منحنی یا با دانستن اینکه حاصل ضرب دو غلظت باید 10^{-14} باشد، پیدا کرد.

۱- در آب خالص یا در محلولهای آبی خنثی، غلظت یونهای H^+ (آبی) و OH^- (آبی) برابر است.



۲- در یک محلول آبی اسیدی، تعداد یونهای H^+ بیشتر از یونهای OH^- است: برای اینکه یک محلول آبی اسیدی شود، باید ماده ای مانند HCl، به آن اضافه گردد، تا یون H^+ فراهم شود. این ماده موجب می شود که غلظت یون H^+ در آب بیشتر از مقدار اولیه آن یعنی $10^{-7} M$ شود. چون H^+ با OH^- نسبت عکس دارد، بنابراین، هنگامی که H^+ افزایش یابد، OH^- باید کم شود. بنابراین، غلظت یونهای OH^- در محلول اسیدی باید کمتر از غلظت آن در آب خالص، یعنی کمتر از $10^{-7} M$ باشد.

۳- در یک محلول آبی بازی، غلظت یونهای OH^- ، بیش از غلظت یونهای H^+ (آبی) است: فرض کنید ترکیبی مانند NaOH را به آب اضافه کنیم؛ این کار OH^- را افزایش می دهد و در عین حال H^+ را کاهش می دهد. با بیانی دقیق تر، فرض کنید با اضافه کردن مقداری NaOH

به آب OH^- ، برابر $1/0 \times 10^{-5} \text{M}$ شود. یعنی:

$$[\text{OH}^-] = 1/0 \times 10^{-5} \text{M}$$

حال با استفاده از معادله $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$ خواهیم داشت:

$$[\text{H}^+] = \frac{1/0 \times 10^{-14}}{1/0 \times 10^{-5}} = 1/0 \times 10^{-9} \text{M}$$

در این محلول غلظت یونهای OH^- ، 10000 برابر غلظت یونهای H^+ است. به عبارت دیگر در مقابل هر 10000 یون OH^- یک یون H^+ وجود دارد. بنابراین، این محلول خواص بازی از خود نشان می‌دهد. جدول ۱-۳ مقادیر H^+ و OH^- را در یک دسته محلولهای آبی مختلف نشان می‌دهد. سه محلول سمت راست اسیدی هستند. در هر یک از این محلولها: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$.

جدول ۱-۳- رابطه‌ی میان H^+ و OH^- در محلولهای آبی در محدوده $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ مولار تا

$$[\text{H}^+] = 10^{-13} \text{ مولار در } 25^\circ \text{C}$$

محلول	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
$[\text{H}^+]$	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}	10^{-11}	10^{-13}
$[\text{OH}^-]$	10^{-13}	10^{-11}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}

در محلولهای اسیدی (۱، ۲، ۳) غلظت $[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{M}$ ؛ $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{M}$ می‌باشد. محلول ستون وسط جدول خنثی است.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{M}$$

سه محلول طرف چپ جدول ۱-۳ بازی هستند. یعنی:

$$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$$

در محلولهای بازی (۵، ۶ و ۷):

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{M}؛ [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{M}$$

مثال: در یک محلول آبی، $[\text{OH}^-] = 2/0 \times 10^{-7} \text{M}$ می‌باشد.

الف - $[\text{H}^+]$ چقدر است؟

ب - آیا این محلول اسیدی است یا بازی یا خنثی؟

حل: الف - با توجه به معادله‌ی ۳-۴

$$[H^+] = \frac{1/0 \times 10^{-14}}{2/0 \times 10^{-7}} = 0/50 \times 10^{-7}$$

یا

$$5/0 \times 10^{-8} M$$

ب- واضح است که عدد $2/0 \times 10^{-7}$ بزرگتر از عدد $0/5 \times 10^{-7}$ می‌باشد. بنابراین، $[OH^-]$ بیشتر از $[H^+]$ است، و محلول باید بازی باشد. مانند همه‌ی محلولهای بازی:

$$[OH^-] > 10^{-7} M; [H^+] < 10^{-7} M$$

با توجه به اینکه حاصل ضرب $[H^+]$ ، $[OH^-]$ در یک دمای ثابت، مقدار ثابتی است. می‌توان میزان اسیدی یا قلیایی یک محلول را همیشه با دانستن غلظت یون H^+ (آبی) یا غلظت یون هیدرونیوم، H_3O^+ ، توصیف کرد.

برای توصیف میزان اسیدی یا قلیایی یک محلول از کمیته‌ی به نام pH استفاده می‌شود. pH یک محلول به صورت لگاریتم عکس مولاریته‌ی غلظت یون H^+ و یا منهای لگاریتم مولاریته‌ی یون H^+ است.

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = \log 1 - \log [H^+]$$

$$= 0 - \log [H^+]$$

از آنجا

$$pH = -\log [H^+] \quad (27-3)$$

با استفاده از معادله‌ی بالا می‌توانیم pH هر محلول آبی را که $[H^+]$ آن معلوم باشد، تعیین کنیم. به عنوان مثال ممکن است pH برابر ۴ یا ۷/۲ یا ۱۱/۵ باشد. و این اعداد میزان اسیدی یا قلیایی یک محلول را نشان می‌دهند. برای اسید ۱ تا ۷ و قلیا ۷ تا ۱۴ است.

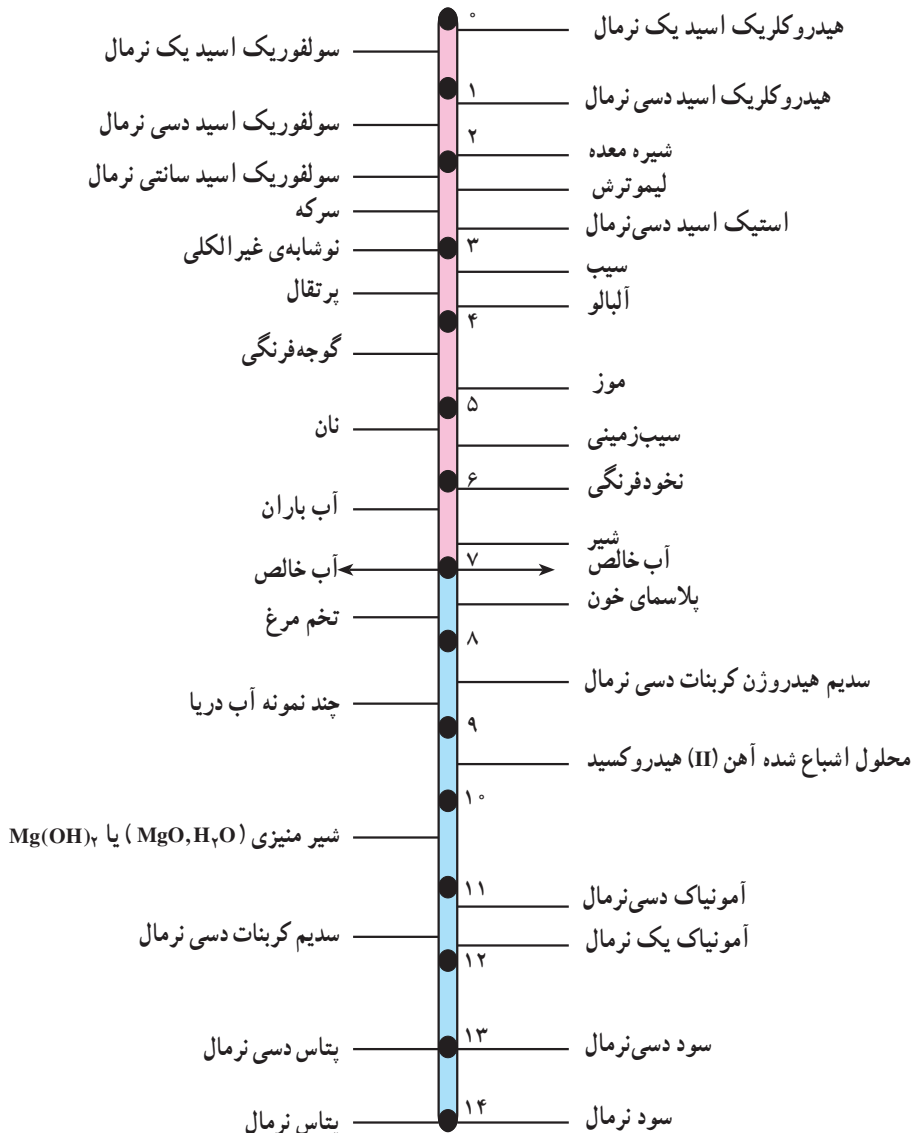
برای نشان دادن نحوه‌ی کاربرد مقیاس pH شکل ۳-۴ را در نظر بگیرید. در اینجا به عنوان مثال اگر $[H^+] = 10^{-1} M$ باشد برای آن می‌توان نوشت:

$$\log 10^{-1} = -1 \quad \text{و لذا}$$

۱- اصطلاح pH در سال ۱۹۰۹ میلادی توسط سورنسن، Soren P.L. Sorensen به عنوان مخفف کلمه‌ی قدرت هیدروژن بیان شده است.

هرچه محلول اسیدی تر باشد، عدد pH آن کوچکتر است. غلظت یونهای H^+ در محلولی با pH برابر ۴، بیشتر از غلظت یونهای H^+ در محلولی با pH برابر ۶ می‌باشد و خاصیت اسیدی در آن محلول بیشتر است. هرچه محلول بازی تر باشد، pH آن بیشتر است. غلظت یونهای OH^- محلولی با pH برابر ۱۰، بیشتر از غلظت یونهای OH^- محلولی با pH برابر ۸ می‌باشد.

pH تقریبی برخی مواد معمولی در ۲۵۰ C



شکل ۵-۳- بیشتر محلولهای آبی خنثی نیستند، چون بیشتر مواد حل‌شده خواص اسیدی یا بازی دارند.

اهمیت pH در صنایع غذایی و شیمیایی

کنترل pH فرآورده‌های غذایی بسیار اهمیت دارد. برای مثال، در مورد صنایع تبدیلی در مورد شیر، نه تنها اندازه‌گیری اسید آزاد لازم است، بلکه تعیین مقدار pH نیز ضروری است. رنگ و طعم کره به pH آن بستگی دارد. طعم اسیدی برای ۱-۳ pH، طعم عالی و خوشایند برای ۶-۹ pH است.

تبدیل شیر به پنیر، تحت تأثیر آنزیمهای اسیدی و بازی که فعالیت آنها به pH محیط بستگی دارد انجام می‌شود. برای هر نوع پنیر یک دامنه‌ی مساعد و مناسب pH وجود دارد، که خارج از این دامنه، جنس پنیر بسیار نامرغوب خواهد شد.

در صنایع قندسازی، یکی از روشهای خالص‌سازی و جداسازی شیرهای نیشکر این است که ابتدا عصاره‌ی نیشکر را با دمیدن گاز گوگرد دی‌اکسید، SO_2 ، بی‌رنگ می‌کنند و سپس گاز SO_2 اضافی را به وسیله‌ی آهک به صورت کلسیم سولفیت، $CaSO_3$ ، رسوب می‌دهند. pH شیرهای خام را که در ابتدا در حدود ۵ می‌باشد، با اضافه کردن گاز SO_2 ، به ۳/۸ می‌رسانند. آن‌گاه به کمک آهک، pH محیط را برای رسوب‌گیری به ۷/۲ افزایش می‌دهند. بنابراین، کنترل دقیق pH در بهبود محصول و بازده محصول مؤثر است، و از مصرف بیهوده‌ی گاز SO_2 و آهک جلوگیری می‌کند.

تنظیم pH در صنایع چرم‌سازی نیز حائز اهمیت است. برای تهیه‌ی چرم نرم، قبل از دباغی پوست، ابتدا چربی غیرقابل تبدیل را با شستشو با یک محلول مخصوص، حذف می‌کنند. برای این عمل pH محلول باید بین ۷/۵-۸/۵ ثابت بماند. رنگ چرم نیز به pH محلول شستشو دهنده و محلول دباغی بستگی دارد.

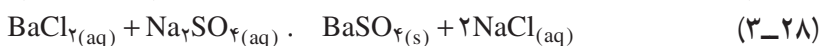
آب دیگهای بخار در کارخانه‌های صنایع شیمیایی باید دارای pH معینی باشد تا از خوردگی دیگ جلوگیری شود.

۵-۳- اسیدسنجی و قلیاسنجی (خنثی‌شدن) و کاربرد آن

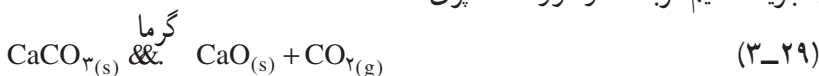
به خاطر دارید که محلول تیتره یا سنجیده محلولی است که غلظت آن معلوم باشد. در آزمایشگاه وقتی که غلظت محلول اسیدی مانند HCl مجهول باشد می‌توان به کمک یک محلول سودسنجیده (محلول سودی که غلظت آن معلوم باشد) غلظت محلول هیدروکلریک اسید را تعیین نمود. اما به خاطر داشته باشید که به هنگام سنجش باید واکنش سنجش کامل (کمی) باشد. بنابراین ابتدا به شرح واکنشهای کامل می‌پردازیم:

تحت یک قاعده‌ی کلی، واکنشی که ثابت تعادل آن خیلی بزرگ باشد، یک واکنش کامل یا کمی است (اما هرگز در شیمی هیچ واکنشی صددرصد کامل یا کمی نیست). اکنون به طرز کیفی به شرح واکنشهای کامل یا کمی می‌پردازیم. به طور کیفی باید یکی از شرایط زیر برای برقراری واکنش کامل موجود باشد:

الف - هر واکنشی که در آن یک ماده نامحلول تشکیل شود کامل است (بعدها خواهید دید که هرچه K_{sp} ترکیب کم محلول کوچکتر باشد واکنش کمی تر است). مانند واکنش باریم کلرید با سدیم سولفات.



ب - هر واکنشی که در آن یک ماده به صورت گاز یا بخار خارج شود کامل است. مانند واکنش تجزیه کلسیم کربنات در کوره آهک‌پزی



ج - هر واکنشی که در آن یک ترکیب غیر یونی مانند آب به وجود آید کامل است. مانند واکنش خنثی شدن اسید - باز. مثلاً واکنش اثر هیدروکلریک اسید بر سود:

می‌دانیم HCl (اسید قوی) و سود (باز قوی) به طور کامل در آب تفکیک می‌شوند.



پس عملاً واکنش بین $\text{H}^+(\text{aq})$ و $\text{OH}^-(\text{aq})$ است.



در واکنش اثر هیدروکلریک اسید بر سود، یک ترکیب غیر یونی (یعنی آب) بوجود آمده است پس واکنش کامل است. که اگر ثابت تعادل را برای واکنش ۳۲-۳ بنویسیم، برای یک مول آب خواهیم داشت:

$$K = \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{آب}}} = \frac{1}{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{14}$$

حال واکنش سنجش هیدروکلریک اسید به وسیله محلول سودسنجیده را مورد بحث قرار می‌دهیم. فرض می‌کنیم 50° میلی‌لیتر محلول 0.100N HCl را با محلول 0.100N NaOH سنجش می‌کنیم. بخاطر داشته باشید وقتی که به عنوان مثال 7 میلی‌لیتر محلول NaOH به 50° میلی‌لیتر محلول HCl اضافه شود حجم محلول حاصل در حدود $7 + 50^\circ$ میلی‌لیتر خواهد بود.

غلظت H^+ در $50/100$ میلی لیتر اسید اولیه در ظرف سنجش $100/100$ است پس :

$$pH = -\log_1 H^+ = -\log 10^{-1} = 1$$

متذکر می شویم که برای روشن شدن نحوه ی تغییرات pH در حین واکنش خنثی شدن، ما به محاسبه ی pH به ازای افزایش هر $10/100$ میلی لیتر NaOH به ظرف واکنشی می پردازیم اما عملاً در آزمایشگاه محلول سود سنجیده را قطره قطره (در صورت داشتن معرف رنگی) و یا یک میلی لیتر یک میلی لیتر (در صورت استفاده از دستگاه pH متر) اضافه می کنند (به استثنای حدود نقطه هم ارزی یا نقطه پایان واکنش). پس از افزودن $10/100$ میلی لیتر $100/100$ NaOH، حجم کل محلول $60/100$ میلی لیتر است در این شرایط چون محلولهای نرمال با حجم های مساوی بر هم اثر می کنند پس $10/100$ میلی لیتر از محلول $100/100$ HCl خنثی شده است و $40/100$ میلی لیتر هیدروکلریک اسید $100/100$ اولیه باقی مانده است. اما حجم کل محلول $60/100 = 50 + 10$ میلی لیتر است. در این شرایط غلظت محلول HCl در حجم جدید برابر است با :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0/100 \times 40/100 = N_2 \times 60$$

$$N_2 = 0/0667 \text{ N} \quad N_2 = C_M$$

$$pH = -\log_1 H^+ = -\log 0/0667 = 1/18$$

بنابراین

اکنون $10/100$ میلی لیتر دیگر محلول سود اضافه می کنیم در این شرایط خواهیم داشت :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0/100 \times 30 = N_2 \times 70$$

$$N_2 = 0/0429 \text{ N}$$

$$pH = -\log_1 H^+ = -\log 0/0429 = 1/37$$

بنابراین

به همین طریق وقتی که 30 میلی لیتر و 40 میلی لیتر محلول سود اضافه می کنیم ؛ با در نظر گیری

محاسبات فوق : pH به ترتیب برابر با $1/60$ و $1/96$ خواهد بود.

در لحظه ای که $49/100$ میلی لیتر سود اضافه شود، بنابراین یک میلی لیتر هیدروکلریک اسید

$100/100$ هنوز خنثی نشده است اما حجم کل محلول $99/100$ میلی لیتر است بنابراین pH برابر است با :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0/100 \times 1/100 = N_2 \times 99/100$$

$$N_2 = 0.0010 \text{ N}$$

$$\text{pH} = -\log H^+ = -\log 0.0010 = 3.00 \quad \text{بنابراین}$$

زمانی که ۴۹/۹ میلی لیتر سود اضافه شود، مطابق محاسبات فوق خواهیم داشت :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.100 \times 0.1 = N_2 \times 49.9$$

$$N_2 = 0.0001$$

$$\text{pH} = -\log H^+ = -\log 0.0001 = 4$$

وقتی ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سود اضافه شود، اصطلاحاً گوئیم به نقطه‌ی پایانی تیتراژ کردن یا نقطه پایان واکنش (نقطه‌ی هم ارزی) رسیده‌ایم در این صورت تمام اسید خنثی شده است و می‌دانیم $\text{pH} = 7.00$ آب، است. وقتی که ۵۰/۱ میلی لیتر اضافه کنیم در این شرایط ۰/۱ میلی لیتر سود ۱۰۰/۱ N اولیه در ظرف سنجش باقی می‌ماند که با در نظر گرفتن اینکه حجم کل محلول ۱۰۰/۱ میلی لیتر است در این شرایط برای محاسبه‌ی pH به طریق زیر عمل می‌کنیم :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.100 \times 0.1 = N_2 \times 100.1$$

$$N_2 = 0.0001 \text{ N}$$

$$\text{pOH} = -\log OH^- = -\log 0.0001 = 4 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4 = 10$$

حال لحظه‌ای را در نظر می‌گیریم که ۵۱/۰ میلی لیتر سود اضافه شده باشد در این شرایط خواهیم داشت :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.100 \times 1.0 = N_2 \times 101.0$$

$$N_2 = 0.00099 \text{ N}$$

$$\text{pOH} = -\log OH^- = -\log 0.001 = 3 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$$

اینک خود به محاسبه‌ی pH هنگامی که از بدو آزمایش ۶۰/۰، ۷۰/۰، ۸۰/۰ و ۹۰/۰ میلی لیتر سود اضافه شود بپردازید، زمانی که ۱۰۰/۰ میلی لیتر از محلول سود اضافه شود محاسبه‌ی pH چنین است :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$0.100 \times 50.0 = N_2 \times 150$$

$$N_2 = 0.0333 \text{ N}$$

$$\text{pOH} = -\log \text{OH}^- = -\log 0.0333 = 1.48$$

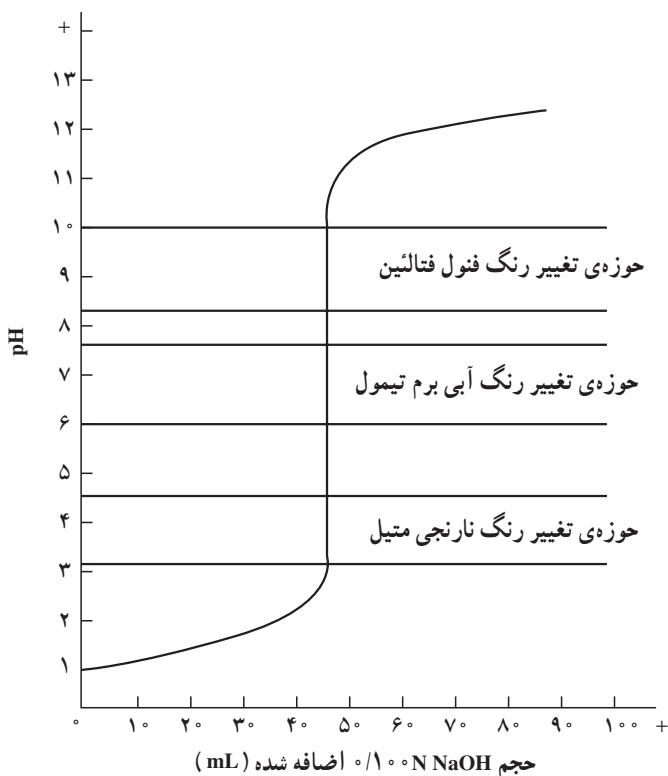
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.48 = 12.52$$

ارقام جدول ۲-۳ تمام محاسبات فوق را در برمی گیرد.

جدول ۲-۳- تیتراژ کردن ۵۰ ml ۰/۱۰۰ N HCl با ۰/۱۰۰ N NaOH

pH	حجم ۰/۱۰۰ N NaOH اضافه شده (ml)
۱/۰۰	۰/۰
۱/۱۸	۱۰/۰
۱/۳۷	۲۰/۰
۱/۶۰	۳۰/۰
۱/۹۶	۴۰/۰
۳/۰۰	۴۹/۰
۴/۰۰	۴۹/۹
۷/۰۰	۵۰/۰
۱۰/۰۰	۵۰/۱
۱۱/۰۰	۵۱/۰
۱۱/۹۶	۶۰/۰
۱۲/۲۲	۷۰/۰
۱۲/۳۶	۸۰/۰
۱۲/۴۶	۹۰/۰
۱۲/۵۲	۱۰۰/۰

حال منحنی تغییرات pH به ازای میلی لیتر سود ۰/۱۰۰ N افزوده را رسم می کنیم (شکل ۳-۶). ملاحظه می شود که این منحنی در ناحیه ی حدود نقطه ی هم ارزی به سرعت بالا می رود و بر طبق محاسبات بالا در حالی که ۴۹/۹ میلی لیتر اول از محلول NaOH اضافه شده موجب می شود که pH به اندازه ی ۳ واحد تغییر کند. ۰/۲ میلی لیتر اضافه شده ی بعدی یعنی وقتی که ۵۰/۱ میلی لیتر سود اضافه نموده ایم، موجب ۶ واحد تغییر در pH است (۶ = ۴ - ۱۰).



شکل ۳-۶- تیتراژ کردن ۵۰/۰mL HCl ۰/۱۰۰N با NaOH ۰/۱۰۰N

با در دست داشتن منحنی (میلی لیتر سود اضافه شده) $pH = f$ می‌توان نقطه‌ی هم ارزی را تمیز داد. در این شرایط نقطه‌ی عطف منحنی، نقطه هم ارزی ($pH = 7$) است و برای تشخیص آن در آزمایشگاه می‌توان از دستگاه pH متر استفاده نمود اما می‌توان در آزمایشگاه از معرف‌های رنگی pH استفاده کرد و نقطه‌ی هم ارزی را به طریقه چشمی تمیز داد. در این حالت شناساگری برای تشخیص نقطه‌ی پایان به کار برده می‌شود. هر شناساگری را که در حوزه‌ی pH مربوط به قسمت راست منحنی تغییر رنگ دهد می‌توان به کار برد. در حدود این نقطه افزایش یک قطره از محلول NaOH موجب افزایش سریع pH می‌شود. در این مورد هر یک از سه شناساگری که در شکل ۳-۶ نشان داده شده‌اند، رضایت بخش خواهند بود.

متذکر می‌شود که در هر سنجش اسید توسط باز و یا بالعکس نقطه‌ی هم ارزی همواره برابر با $pH = 7$ نخواهد بود، که بحث در این مورد فراتر از سطح این کتاب درسی است. برای تعیین pH محیط از کاغذهای pH، همچنین از دستگاه pH متر می‌توان استفاده نمود.

۶-۳- شناساگرهای رنگی اسید و باز

اسیدهای ضعیف آلی که به صورت‌های مولکولی (یعنی HIn) و یونی (یعنی In⁻) دو رنگ متمایز از یکدیگر دارند. اسید ضعیف آلی و یا نمک‌های سدیم و پتاسیم آنها به عنوان شناساگرهای رنگی اسید و باز در آزمایشگاه مورد استفاده قرار می‌گیرد.

اساس استفاده از یک شناساگر رنگی اسید و باز براساس اختلاف رنگی است که بین فرم مولکولی و یونی آن شناساگر موجود است و تعادل این دو فرم در محیط آبی مطابق تعادل زیر است:



اسید (۲) باز (۱) اسید (۱)

پس شناساگرهای اسید و باز پروتون مبادله می‌کنند. حال اگر K_a مربوط به HIn را بنویسیم و H₃O⁺ را به H⁺ نمایش دهیم، خواهیم داشت:

$$K_a = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]} \quad (3-34)$$

رابطه‌ی ۳-۳۵ را به صورت زیر می‌توان نوشت:

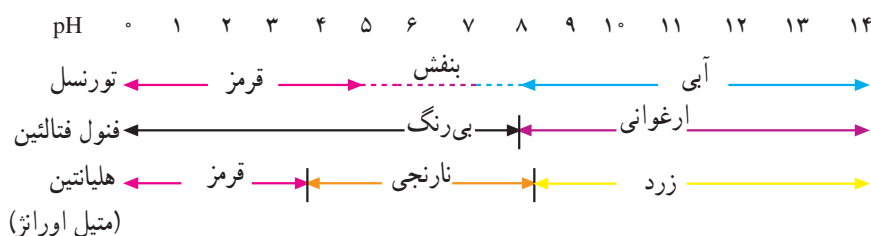
$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \quad (3-35)$$

ملاحظه می‌کنید نسبت غلظت فرم مولکولی به غلظت فرم یونی فقط تابع غلظت H⁺ و یا pH محلول خواهد بود. یکی از معروفترین شناساگرهای رنگی تورنسل است که برای شناسایی اسیدها و بازها به کار می‌رود. این ماده در محیط اسیدی قرمز رنگ، در محیط قلیایی آبی رنگ و در حدود خنثی (pH بین ۵/۵ تا ۸) بنفش رنگ است. شاید تعجب کنید که چرا pH حدود ۵ تا ۹ را معمولاً منطقه‌ی خنثی در نظر می‌گیریم. علت آن است که افزودن مقدار خیلی کمی اسید یا باز به آب خالص کافی است که pH محیط را ۲ تا ۳ واحد به طرف اسید یا قلیایی ببرد. برای مثال اگر بخواهیم pH آب خالص (pH = ۷) را به ۴ برسانیم، در این محیط باید غلظت یونی H⁺ مساوی ۱۰^{-۴} مولار یا ۰/۰۰۰۱ مول در لیتر باشد. برای این منظور در حدود ۰/۰۰۳۶۵ گرم (تقریباً ۰/۰۰۴ گرم) HCl خالص یا تقریباً ۰/۰۱ گرم (کمتر از یک قطره) محلول غلیظ هیدروکلریک اسید آزمایشگاه لازم داریم تا به یک لیتر آب اضافه کنیم.

معرف دیگری که بیشتر برای بازها قابل استفاده است فنول فتالین است. فنول فتالین ماده‌ای

است جامد و سفید رنگ که در آزمایشگاه محلول ۱٪ الکلی آن را به کار می‌برند، این محلول در محیط اسیدی، بی‌رنگ و در محیط قلیایی رقیق، ارغوانی رنگ است^۱. سومین معرف معروف آزمایشگاه هلیانتین یا متیل اورانژ^۲ (نارنجی متیل) که محلول آن در محیط خنثی نارنجی است. این معرف در محیط اسیدی قرمز و در محیط بازی زرد رنگ است. چهارمین معرف آبی برم تیمول است. این معرف در محیط اسیدی زرد رنگ ($\text{pH} < 6$) و در محیط بازی آبی رنگ ($\text{pH} > 7/6$) است. جدول ۳-۳ دامنه‌ی تغییر رنگ سه معرف نخست را در محیط‌های گوناگون نشان می‌دهد.

جدول ۳-۳- دامنه‌ی تغییر رنگ شناساگرهای سه‌گانه‌ی معروف در pHهای مختلف



۳-۷- اثر یون مشترک^۳ از نظر کاربردی

برای محاسبه‌ی کمی در مورد یک واکنش تعادلی از قانون اثر جرم استفاده می‌شود. برای واکنش تعادلی زیر:



هنگامی تعادل وجود دارد که با تغییر زمان مواجه با تغییر غلظت گونه‌های شرکت کننده در تعادل نباشیم؛ در این شرایط می‌توان ثابت تعادل را چنین نوشت:

$$K = \frac{C \cdot D}{A \cdot B} \quad (3-37)$$

لوشاتلیه در میان اطلاعات آزمایشی بسیاری که درباره‌ی واکنشهای تعادلی به دست آورده بود نظام‌هایی یافت و آن‌ها را به صورت کلی زیر که به اصل لوشاتلیه معروف است، مطرح کرد:

تغییر هر یک از عواملی که در حالت تعادل مؤثرند سبب می‌شود تعادل در جهتی هدایت شود که با آن تغییر مخالفت نماید.

۱- باید در نظر داشت که فنول فتالین در محلول قلیایی غلیظ بی‌رنگ است.

۲- Methyl orange

۳- Common ion effect

فرض کنید می‌خواهیم در دمای C ۲۵ یک محلول آبی اشباع از NaCl بسازیم. این کار را با ریختن مقدار اضافی از نمک جامد در آب و به هم زدن محلول انجام می‌دهیم تا زمانی که دیگر مقدار بیشتری از جامد حل نشود. تعادل زیر برقرار می‌شود:



حال فرض کنید به این محلول، HCl غلیظ، ۱۲M، بیفزاییم. محلول غلیظ HCl دارای یونهای H^+ و Cl^- است.

با این کار غلظت یون Cl^- را در محلول زیاد کرده‌ایم. این افزایش، تعادل بالا را برهم می‌زند. بنابراین لوشاتلیه، یونهای اضافی Cl^- که با یونهای موجود در محلول مشترک است، به سیستم تحمیل شده است. برای جبران این تغییر به ناچار باید تعدادی از یونهای Cl^- از محیط عمل خارج شود. بنابراین تعدادی از یونهای Cl^- اضافه شده با یونهای Na^+ موجود در محلول جذب یکدیگر شده و مقداری سدیم کلرید جامد، رسوب می‌کند.

حال اگر به جای محلول غلیظ HCl از محلول غلیظ NaOH استفاده کنیم و آن را به محلول اشباع NaCl بیفزاییم، این عمل نیز تعادل را برهم می‌زند. در این حال، غلظت یونهای Na^+ بیشتر از غلظت اولیه این یونها می‌شود. تعدادی از این یونهای Na^+ با یونهای Cl^- در محلول جذب یکدیگر شده و NaCl جامد تشکیل می‌دهند.

آزمایشهای توصیف شده‌ی فوق اثر یون مشترک را نشان می‌دهند. یون مشترک یونی است که قبلاً در محلول اشباع وجود داشته است. در اینجا در مورد اول یون مشترک Cl^- و در مورد دوم Na^+ است.

با افزایش غلظت هریک از این یونها تعادل حلالیت برهم می‌خورد. در نتیجه، بر میزان رسوب جامد افزوده می‌شود و تعادل به سمتی جابه‌جا می‌شود که اثر عامل برهم‌زننده‌ی تعادل را تعدیل کند. اثر یون مشترک غالباً به گونه‌ای دیگر بیان می‌شود. می‌گوییم که حلالیت یک ترکیب یونی در محلولی که یون مشترک با آن داشته باشد، به شرط اینکه واکنشی در بین نباشد، نسبت به حلالیت آن در آب خالص کمتر است. برای مثال:

حلالیت NaCl در محلول NaOH یا HCl نسبت به حلالیت آن در آب خالص کمتر است. حلالیت $\text{Ca}(\text{OH})_2$ در محلول KOH یا CaCl_2 نسبت به حلالیت آن در آب خالص کمتر است. **تمرین:** به یک لیتر محلول استیک اسید با غلظت ۰/۱ M ($K_a = 1/82 \times 10^{-5}$)، مقدار ۸/۲۰ گرم سدیم استات بدون آب اضافه کردیم. افزایش این مقدار سدیم استات چه اثری بر درصد

تفکیک یونی اسید دارد؟

پاسخ، . از ۱/۳۵٪ به ۰/۱۸٪ کاهش می یابد.

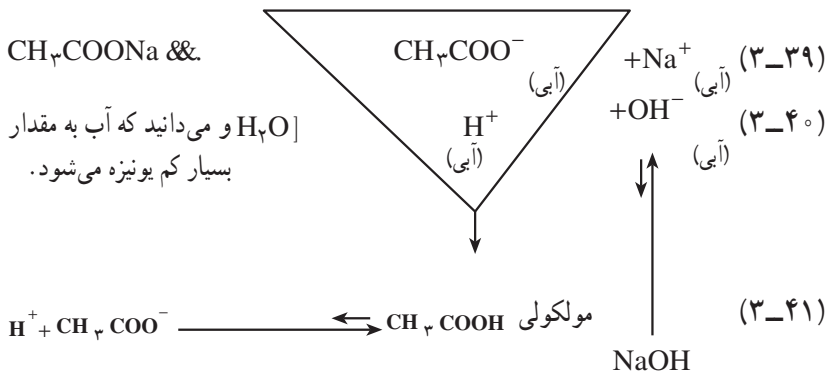
۸-۳- فرآیند هیدرولیز^۱ و کاربرد آن

در آزمایشگاه دو لوله‌ی آزمایش انتخاب نموده، در یکی محلول سدیم استات و در دیگری محلول آبی آلومینیم کلرید بریزید و به هر کدام چند قطره تورنسل اضافه کنید، مشاهده می‌نمایید که در اولی رنگ آبی و در دومی رنگ قرمز ظاهر می‌شود.

در صورتی که در فرمول سدیم استات و آلومینیم کلرید، هیچکدام عامل اسید H^+ ، و عامل بازی، OH^- وجود ندارد و هر دو نمک می‌باشند.

اینجا نقش آب و هیدرولیز ظاهر می‌شود (آب هم اسید است و هم باز، چرا؟). یعنی حل شدن سدیم استات و آلومینیم کلرید در آب یک حل شیمیایی است. سدیم استات و آلومینیم کلرید هر دو به طور جداگانه با آب در یک واکنش شیمیایی شرکت می‌کنند.

در مورد سدیم استات می‌توان نوشت :



عمل متقابل یونهای حاصل از واکنشهای ۳-۳۹ و ۳-۴۰ احتمالاً به شرح زیر است.

الف- برخورد میان یونهای Na^+ و OH^- : واکنش بین این دو یون پیشرفت نمی‌کند.

زیرا NaOH یک باز قوی می‌باشد و به طور کامل به یونهای Na^+ و OH^- تبدیل می‌شود.

ب- برخورد میان یونهای (آبی) H^+ و (آبی) CH_3COO^- : از برخورد این یونها مطابق

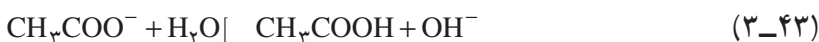
واکنش ۳-۴۱ مولکولهای CH_3COOH حاصل می‌شود که اسید ضعیفی است و به مقدار کم

تفکیک می‌شود. به‌علت آنکه یون H^+ (آبی) در واکنش $3-4^\circ$ مصرف می‌شود، در نتیجه واکنش تعادلی $3-39$ به سمت راست پیشرفت نموده و تعداد بیشتری از مولکولهای آب تفکیک می‌شود و غلظت یون OH^- افزایش می‌یابد. نتیجه آنکه محلول خاصیت بازی پیدا می‌کند. از جمع واکنشهای $3-35$ ، $3-36$ و $3-37$ واکنش $3-42$ نتیجه می‌شود.



باز قوی اسید ضعیف

که اگر واکنش $3-42$ را به‌صورت یونی بنویسیم، واکنش یونی $3-43$ را خواهیم داشت:



به همین دلیل است که محلول آبی سدیم استات، شناساگرهای فنول فتالئین را به‌رنگ ارغوانی و تورنسل را به‌رنگ آبی درمی‌آورد.

یون Al^{3+} در محلول آبی به‌صورت آبپوشیده است و برای این یون تعادل زیر برقرار است:



در نتیجه محلول به‌علت هیدرولیز آلومینیم کلرید، خاصیت اسیدی دارد و شناساگر تورنسل در این

محلول به‌رنگ قرمز در می‌آید. یون Al^{3+} آبپوشیده $Al(H_2O)_6^{3+}$ یک اسید پروتستد است.

شرط تیدرولیز

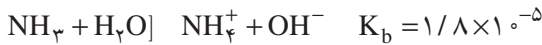
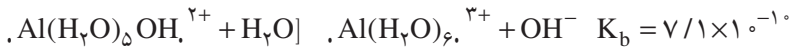
۱- هر آنیون مشتق از یک اسید ضعیف (پس باز مزدوج قوی است) در فرآیند تیدرولیز شرکت می‌کند. به هر میزانی که اسید مربوط به آنیون موردنظر ضعیف‌تر باشد، شدت تیدرولیز بر آن آنیون بیشتر است برای مثال F^- (آبی) و S^{2-} (آبی) هر دو در تیدرولیز شرکت می‌کنند اما شدت تیدرولیز برای S^{2-} بارها، از F^- بیشتر است، زیرا HS^- اسید بسیار ضعیف‌تری می‌باشد تا HF.



هر کاتیون مشتق از یک باز ضعیف (پس اسید مزدوج قوی است) نیز در فرآیند تیدرولیز شرکت می‌کند. هر اندازه باز مربوط به کاتیون موردنظر ضعیف‌تر باشد شدت تیدرولیز در آن بیشتر است. برای مثال یون $Al(H_2O)_6^{3+}$ بیشتر از یون NH_4^+ تیدرولیز می‌شود زیرا باز مربوط به اولی

۱- شایان ذکر است که بین K_a و K_b در مورد یک زوج اسید و باز (مثلاً K_b مربوط به آمونیاک و K_a مربوط به NH_4^+) در حلال آب رابطه‌ی $K_a \times K_b = 1/10 \times 10^{-14}$ برقرار است.

از دو می ضعیف تر می باشد.

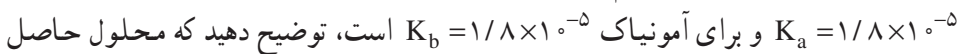


تمرین

۱- واکنش یونی هیدرولیز پتاسیم سولفید را در آب نوشته و علت قلیایی بودن محلول آن را

توضیح دهید.

۲- واکنش هیدرولیز آمونیوم استات را در آب بنویسید. با توجه به اینکه برای استیک اسید



اسیدی است یا قلیایی؟

۳- واکنش هیدرولیز آمونیوم فلورید را در آب بنویسید. با توجه به اینکه برای هیدروفلوریک



اسیدی است یا قلیایی؟

۹-۳- محلولهای تامپون^۱ (بافر) - اهمیت و کاربرد آنها

تاکنون با اصطلاحات زیادی در مورد واکنشهای اسید - باز برخورد نموده اید برای مثال، با

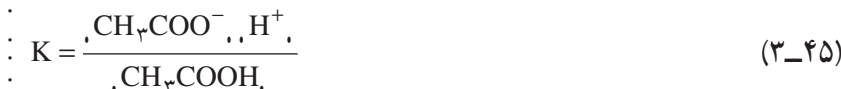
اصطلاح pH، هیدرولیز، K_a ، K_b و ... آشنا شده اید. حال با اصطلاح جدید محلولهای تامپون یا

بافر آشنا می شوید.

هرگاه محلولی از یک اسید ضعیف مانند استیک اسید در اختیار داشته باشید و به آن محلول

نمکی از این اسید مانند CH_3COONa که از واکنش استیک اسید با یک باز قوی حاصل شده

است اضافه نمایید پدیده‌ی اثر یون مشترک را خواهید داشت:



به دلیل اینکه یک الکترولیت قوی تقریباً به طور کامل تفکیک می شود، بنابراین، مقدار زیادی

یون مشترک استات، CH_3COO^- ، وارد محلول استیک اسید می‌شود. مطابق اصل لوشاتلیه مقداری از یونهای استات، با یونهای H^+ ترکیب شده و مولکولهای استیک اسید را تولید می‌کنند، در نتیجه غلظت یون H^+ محلول استیک اسید کاهش می‌یابد. چنین محلولی را که شامل یک اسید ضعیف و نمک آن اسید با یک قلیای قوی می‌باشد، خصوصیات ویژه‌ای دارد. یعنی pH این محلول در مقابل اضافه کردن اندکی اسید یا باز مقاومت می‌کند و تغییر چندانی پیدا نمی‌کند. می‌توانید این آزمایش را در آزمایشگاه به شرح زیر انجام دهید.

۵۰ mL محلولی از مخلوط استیک اسید و سدیم استات (که بهتر است با غلظت مولی برابر باشند) در یک بشر کوچک تهیه کنید، و در یک بشر کوچک دیگر (۵۰ mL) آب مقطر بریزید. pH هر دو را به کمک کاغذ pH و یا با استفاده از دستگاه pH سنج اندازه بگیرید. سپس چند قطره از یک اسید قوی مانند HCl در هر یک از دو بشر بریزید و pH آنها را بسنجید. خواهید دید که تغییر pH در آن دو بسیار متفاوت از یکدیگر می‌باشد.

علت اینکه محلول اول در مقابل تغییرات pH مقاومت می‌کند، آن است که بیشتر یونهای H^+ (آبی) که از خارج وارد محلول شده با یونهای CH_3COO^- (آبی) که به فراوانی در محلول وجود دارد، ترکیب شده و مولکولهای استیک اسید را پدید می‌آورند که به مقدار کم تفکیک می‌شود. بنابراین، pH محلول یاد شده تقریباً ثابت می‌ماند و تغییر چندانی نمی‌کند.

به‌طور کلی محلولی که از مخلوط شدن یک اسید ضعیف و نمک آن (باز مزدوج آن اسید ضعیف) و یا از یک باز ضعیف و نمک آن (اسید مزدوج آن باز ضعیف) تهیه شده باشد، و نسبت به تغییرات pH مقاومت نماید، محلول تامپون (بافر یا محافظ)، نامیده می‌شود. به‌عبارت دیگر، محلولهای تامپون محلولهایی هستند که pH آنها در برابر افزایش مقدار کمی اسید یا باز، تغییر محسوسی نمی‌کند و به همین ترتیب اگر آنها را رقیق کنیم، در برابر تغییرات pH مقاومت می‌کنند. حال می‌توانیم pH یک محلول بافر را که از اسید ضعیف HA و نمک سدیم آن NaA، تهیه می‌شود، به شرح زیر به دست آوریم:



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

$$-\log [\text{H}^+] = -(\log K_a + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]})$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (pK_a = -\log k_a) \quad (3-46)$$

نظر به اینکه نمک NaA یک الکترولیت قوی است و اسید HA هم اسید ضعیفی است، می توان با تقریب قبول کرد که تمام آنیونهای A^- ، در تعادل بالا مربوط به نمک می باشد و با توجه به این موضوع می توان نوشت:

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{نمک}}{\text{اسید}}$$

به مثال زیر که مربوط به محاسبه ی pH یک محلول بافر می باشد توجه نمایید.
 مثال: سه محلول شامل استیک اسید ($K_a = 1/8 \times 10^{-5}$) با غلظت ۱M و سدیم استات با غلظت الف - ۱M، ب - ۲M و ج - ۵M موجود هستند. مقادیر pH هر یک از این سه محلول را به دست آورید.

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{نمک}}{\text{اسید}} \quad \text{حل:}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1/8 \times 10^{-5}) = 4/75$$

$$pH = 4/75 + \log \frac{1}{1} = 4/75 \quad \text{در محلول (الف)}$$

$$pH = 4/75 + \log \frac{2}{1} = 4/75 + 0/3 = 5/05 \quad \text{در محلول (ب)}$$

$$pH = 4/75 + \log \frac{5}{1} = 4/75 + 0/7 = 5/45 \quad \text{در محلول (ج)}$$

برای محاسبه ی تغییر pH یک محلول بافر با افزایش اسید یا باز به آن به مثال زیر توجه نمایید.

مثال: تغییر pH حاصل از افزایش

الف - ۱ mL هیدروکلریک اسید ۱M

ب - ۱ mL محلول سدیم هیدروکسید ۱M را به یک لیتر از محلول بافری که نسبت به هر یک

از دو ترکیب استیک اسید و سدیم استات ۱/۱ مولار است به دست آورید.

$$pK_b = -\log K_b$$

حل:

الف - مقدار هیدروکلریک اسید اضافه شده برابر با:

$$\frac{1 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times 1 \text{ M} = 0.001 \text{ mol}$$

چون محلول HCl یک اسید قوی است، تقریباً در محلول به شکل یونهای H^+ و Cl^- است. بنابراین، 0.001 مول از آن دارای 0.001 مول H^+ است. یونهای H^+ وقتی در محلول دارای استیک اسید و سدیم استات وارد می‌شوند با یونهای استات ترکیب شده و تشکیل مولکولهای استیک اسید غیر یونیزه (4/1٪) را می‌دهند. بنابراین غلظت یونهای استات به اندازه‌ی 0.001 mol/L کاهش می‌یابد.



و مقدار استیک اسید تقریباً به اندازه 0.001 mol/L افزایش پیدا می‌کند. بنابراین خواهیم داشت:

$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{0.001}{0.001 + 0.001}$$

$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{0.001}{0.002} = 4.66$$

بنابراین، pH نسبت به مثال (الف) به اندازه‌ی 0.09 کاهش می‌یابد

$$4.75 - 4.66 = 0.09$$

که چندان قابل ملاحظه نیست. شایان ذکر است که افزایش 0.09 میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید 1 M به یک لیتر آب مقطر با pH برابر 7 ما را مواجه با کاهشی به میزان 5 واحد pH می‌نماید.

ب - مقدار یون OH^- اضافه شده برابر با:

$$\frac{1 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times 1 \text{ M} = 0.001 \text{ mol}$$

0.001 مول یونهای هیدروکسید، OH^- ، با 0.001 مول اسید ضعیف واکنش می‌دهند و 0.001 مول از آنیونهای CH_3COO^- اضافی را تشکیل می‌دهند. بنابراین غلظت استیک اسید 0.001 مول کاهش و غلظت سدیم استات 0.001 مول افزایش می‌یابد. حال با توجه به غلظت‌های جدید اسید و نمک داریم:

$$\text{pH} = 4/75 + \log \frac{0/1 + 0/01}{\frac{1 \cdot 10}{0/1 - 0/01}}$$

$$= 4/75 + \log \frac{0/11}{0/09}, \quad \boxed{\text{pH} = 4/84}$$

و تغییرات pH برابر با: $4/84 - 4/75 = 0/09$ است.
 در اینجا pH به اندازه $0/09$ واحد افزایش می‌یابد که باز هم قابل ملاحظه نیست.
 همچنین افزایش 10 میلی لیتر 1M NaOH به یک لیتر آب مقطر با pH برابر 7 ما را مواجه با افزایشی به میزان 5 واحد pH می‌نماید.

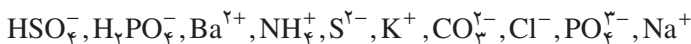
کاربرد و اهمیت محلولهای تامپون و کنترل pH: محلولهای تامپون ارزش بسیار زیادی در

تجزیه‌ی شیمیایی دارند و در برخی از واکنشهای شیمیایی دارای نقش اساسی هستند. بعضی از واکنشها در pH معینی قابل انجام است، عده‌ای از اجسام اکسید کننده در pH ویژه‌ای فعالیت خوبی دارند. برخی از ترکیبات کمپلکس^۱ در pH معینی تشکیل می‌شوند و سرانجام ته نشینی بعضی از نمکها در pH معینی امکان پذیر است. علاوه بر این، غلظت یونهای H^+ محیط، روی فعالیت آنزیمها (کاتالیزگرهای حیاتی) تأثیر دارد. pH در شیمی محیطهای زنده نقش اساسی دارد. تمام واکنشهای زیست شناختی در گستره‌ی معینی از pH انجام می‌شوند و خارج از آن زندگی تمام موجودات از میکروارگانیسمهای^۲ ساده گرفته تا انسان، مختل و متوقف می‌شود. و از این دیدگاه، محیطهای زیست شناختی باید دارای خاصیت تامپونی باشند.

تمرین

۱- Al(OH)_3 یک ماده‌ی آمفولیت است. واکنش اثر آن را بر یک اسید و یک باز به صورت معادله‌ی شیمیایی بنویسید.

۲- کدام یک از یونهای زیر در آب هیدرولیز می‌شوند؟ معادله‌ی واکنش هیدرولیز آنها را بنویسید و توضیح دهید کدام یون در مولاریته‌ی یکسان بیشتر هیدرولیز می‌شود.



۳- پیش‌بینی کنید که pH محلول نمکهای NH_4Cl ، Na_2CO_3 ، Na_2S ، KHCO_3 ،

۱- Complex Compounds

۲- Micro Organisms

AgNO₃، K₂SO₄ و KNO₃ بیش از ۷ یا کمتر یا مساوی ۷ است. چرا؟

۴- واکنش هیدرولیز آمونیوم سیانید را در آب بنویسید و با مراجعه به جدول ثابت یونیزاسیون

پایان کتاب، معین کنید محلول حاصل چه خاصیتی دارد؟

۵- برای آنکه pH آب مقطر از ۷ به ۲ برسد، چه مقدار نیتریک اسید باید در یک لیتر محلول

وجود داشته باشد؟

۶- برای آنکه pH آب خالص از ۷ به ۱۰ برسد، چه مقدار NaOH باید در یک لیتر محلول

موجود باشد؟

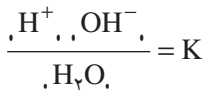
۷- درجه ی تفکیک یونی یک اسید یک پروتونی در محلول ۰/۱N برابر ۰/۱ است. pH

محلول را تعیین کنید.

۸- اگر فرض کنیم که جرم حجمی آب خالص در دمای C ۲۵ برابر ۱g/mL باشد:

الف - هر لیتر آب مقطر C ۲۵ شامل چند مول می باشد؟

ب - مقدار K را در رابطه تعادلی زیر به دست آورید.



ج - با افزایش دما چه تغییری در H^+ و pH آب داده می شود؟ آیا در این حالت آب خالص

حالت خنثی دارد؟ (تفکیک یونی آب گرماگیر است).

۹- معادلات شیمیایی واکنشهایی را بنویسید که هر یک از ترکیبات زیر در آنها به عنوان اسید

برونشند باشد.



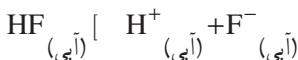
۱۰- معادلات شیمیایی واکنشهایی را بنویسید که هر یک از ترکیبات زیر در آنها، نقش باز

برونشند را دارا باشد.



۱۱- هیدروژن فلئوئورید در آب حل می شود و اسید نسبتاً ضعیفی پدید می آورد. هرگاه

واکنش تفکیک آن را به صورت زیر بنویسیم:



توضیح دهید که چگونه هر یک از تغییرات زیر بر غلظت یون H^+ اثر می گذارد؟

الف - محلول را گرم می‌کنیم مقداری از HF به صورت گاز خارج می‌شود.

ب - مقداری NaF به محلول اضافه می‌کنیم.

ج - مقداری کلسیم کلرید در محلول می‌ریزیم (می‌دانید که کلسیم فلئوئورید در آب خیلی کم حل می‌شود).

۱۲- به محلول استیک اسید در آب، شناساگر متیل اورانژ افزودیم، رنگ محلول قرمز شد. سپس به این محلول مقدار کافی محلول سدیم استات اضافه نمودیم، آن‌گاه رنگ محلول نارنجی شد. علت را توضیح دهید؟

۱۳- $\frac{1}{2}$ مول از یک اسید می‌تواند 10^{-2} M محلول نرمال سود را خنثی کند ظرفیت اسید را تعیین کنید.

۱۴- کدام یک از محلولهای زیر بازی هستند؟

الف - $\text{pH} = 9$ ب - $\text{pH} = 4/6$

ج - $[\text{H}^+] = 3 \times 10^{-14}$ د - $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-2}$

۱۵- pH محلولهای A، B و C به ترتیب ۲، ۷ و ۹ است. در هر محلول $[\text{H}^+]$ بیشتر است

یا $[\text{OH}^-]$ ؟

۱۶- فرمول شیمیایی شش اسید قوی متداول را با مراجعه به جدول ثابت تفکیک یونی اسیدها بنویسید.

۱۷- قوی بودن یا ضعیف بودن هریک از اسیدهای زیر را مشخص کنید.

الف - HCl ب - HF ج - HNO_2 د - HNO_3 ه - HCOOH

۱۸- رابطه‌ی کلی اولین ثابت یونیزاسیون H_2CO_3 را بنویسید.

۱۹- یک معادله‌ی شیمیایی بنویسید که در آن رابطه‌ی K_a به صورت زیر باشد.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$$

۲۰- ثابت یونیزاسیون HNO_3 باید کدام یک از مقادیر زیر باشد؟

الف - صفر ب - یک ج - عددی بسیار کوچک د - عددی بیشتر از یک

۲۱- هریک از ترکیبات زیر را به عنوان اسید قوی، اسید ضعیف، باز قوی یا باز ضعیف

دسته بندی کنید.

الف - NaOH ب - HClO_4 ج - HClO

د - HNO_2 ه - Ba(OH)_2 و - NH_3

۲۲- K_a برای استیک اسید 1.8×10^{-5} است.

الف - رابطه K_a را بنویسید.

ب - هرگاه $\text{CH}_3\text{COOH} = 1\text{M}$ و $\text{CH}_3\text{COO}^- = 0.1\text{M}$ باشد، H^+ را به دست

آورید.

۲۳- معادلات موازنه شده ی واکنشهای زیر را بنویسید.

الف - واکنش NH_3 با H_2O

ب - واکنش NH_3 با محلولی از H_2SO_4

ج - واکنش محلولهای NaOH و HF

قابلیت حل شدن و رسوبگیری

هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود پس از پایان این فصل بتواند:

- ۱- محلول سیر نشده، سیر شده و فراسیر شده را تشریح نماید. قابلیت حل شدن و عوامل مؤثر بر قابلیت حل شدن (دما، یون مشترک و pH) را شرح دهد.
- ۲- حاصل ضرب حلالیت را تعریف نموده و به کمک آن میزان قابلیت انحلال مواد را محاسبه کند.
- ۳- رسوبگیری و عوامل مؤثر بر آن (دما، یون مشترک و pH) را توضیح دهد.
- ۴- مواد محلول، غیر محلول و کم محلول را شرح دهد.

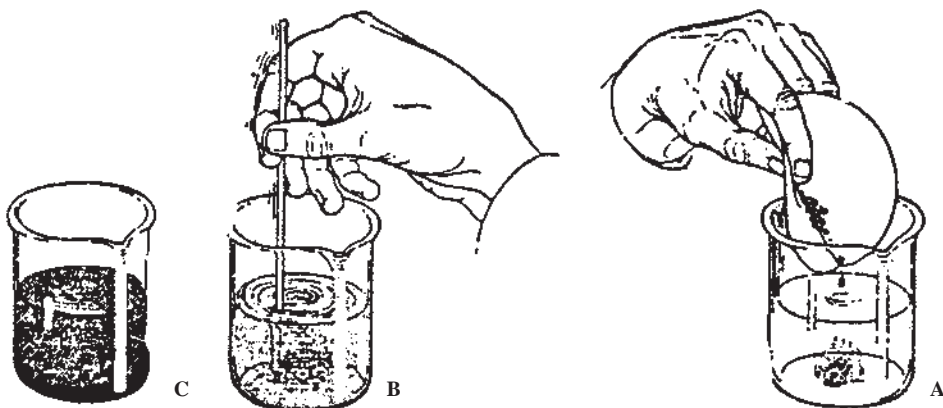
۱-۴- محلولهای سیر نشده، سیر شده و فراسیر شده^۱

برای پی بردن به اینکه یک محلول سیر نشده است، ابتدا باید محلول سیر شده را شناخت و آن‌گاه، محلول سیر نشده را تعریف کرد.

در این فصل با مثالی این موضوع را مورد بررسی قرار می‌دهیم. فرض کنید مطابق شکل ۱-۴ مقدار کافی I_2 جامد را در مخلوطی از آب و الکل (حلال دوتایی) اضافه می‌کنیم. اندکی بعد خواهیم دید که رنگ قهوه‌ای متمایل به قرمز به سرعت در اطراف ید جامد در مخلوط آب و الکل ظاهر می‌شود. اگر آن را به هم بزنیم، رنگ قرمز پراکنده می‌شود، یعنی ید جامد در آب و الکل حل شده و جزیی از محلول می‌شود. به عبارت دیگر محلولی از ید در آب و الکل در اختیار داریم. با گذشت زمان محلول کم‌کم پررنگ می‌شود و مقدار ید جامد کاهش می‌یابد، اما بعد از مدتی دیگر رنگ تغییر نمی‌کند. با آنکه ید جامد هنوز وجود دارد، دانه‌های آن کوچک نمی‌شوند. در این حال که دیگر تغییری مشاهده نمی‌شود می‌گوییم که سیستم در حال تعادل است. صفت اختصاصی تعادل، تغییرناپذیری

^۱ - Unsaturated, Saturated and Super Saturated Solutions.

خواص ماکروسکپی آن است. به عبارت دیگر، یُد جامد در یک مخلوط آب و الکل حل شده و محلول سیر شده به دست آمده است. در این محلول دیگر یُد جامد حل نمی شود و رنگ محلول ثابت باقی می ماند.



بدون تغییر حالت
تعادل وجود دارد
(محلول سیر شده)

حل شدن
یُد جامد هنوز ادامه دارد

حل شدن
یُد جامد شروع می شود

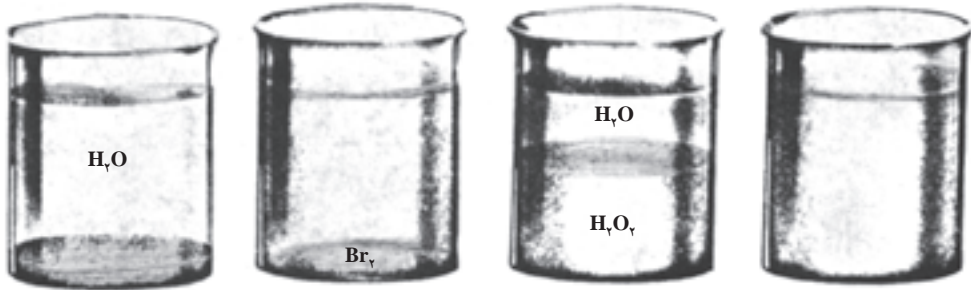
شکل ۴-۱- حل شدن یُد در محلول آب و الکل، حالت تعادل از روی رنگ ثابت محلول تشخیص داده می شود.

علت آنکه برای حل شدن یُد از حلال دوتایی آب و الکل استفاده کردیم، آن است که یُد در آب کم حل می شود و برای آنکه حلالیت یُد بیشتر شود از مخلوط آب و الکل استفاده کردیم. هنگامی که مایعی مانند برم، Br_2 ، با آب تکان داده شود، دو لایه تشکیل می شود، لایه بالایی شامل آب است که با مقدار کمی برم سیر شده است. به شکل ۴-۲ مراجعه نمایید.



بعضی از مایعات کاملاً متفاوت از برم عمل می کنند. اگر هیدروژن پراکسید، H_2O_2 ، به آب اضافه شود، فقط یک محلول به دست می آید. این حالت، بدون توجه به مقدار هیدروژن پراکسیدی است که اضافه می کنیم. همه ی H_2O_2 حل می شود و هرگز میان ماده ی حل شده و حلال به تعادل نمی رسیم. در این حالت می گوئیم که هیدروژن پراکسید به طور کامل در آب محلول است. دیگر مایعات، مانند برم، حلالیت محدودی در آب دارند. این مایعات با تشکیل یک محلول سیر شده به تعادل می رسند. بعد از برقراری تعادل، مایع بیشتری حل نمی شود.

گازی مانند کربن دی‌اکسید، مانند یک جامد یا یک مایع در آب حل می‌شود. وقتی حالت تعادل برقرار شد، یعنی محلول سیر شده تشکیل گردید، غلظت گاز حل شده ثابت می‌ماند.



محلول بعد از هم زدن 50°C از $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 50^\circ\text{C}$ 14g از $\text{Br}_2(\text{l})$ + محلول 50°C از $\text{Br}_2(\text{l})$ + یک لیتر H_2O قبل از هم زدن اشباع شده بعد از هم زدن آب قبل از هم زدن

شکل ۲-۴- حلالیت Br_2 در آب محدود است. در 25°C تا 36g برم را می‌توان در یک لیتر آب حل نمود. در این موقع محلول از Br_2 اشباع است. اگر H_2O_2 به آب اضافه کنیم دو مایع از یکدیگر جدا نمی‌شوند. H_2O_2 به هر نسبتی در آب حل می‌شود. حلالیت H_2O_2 در آب نامحدود است.

محلولی که در آن ماده‌ی حل شده با ماده‌ی حل نشده در تعادل باشد محلول سیر شده نامیده می‌شود. محلولهای I_2 در آب و الکل و Br_2 در آب در شکل‌های ۱-۴ و ۲-۴ با این توصیف هماهنگ هستند.

وقتی درباره‌ی حلالیت یک ماده در یک حلال صحبت می‌کنیم، منظور ما غلظت آن ماده برحسب مولهای حل شده در یک لیتر محلول، mol/L ، یا گرمهای حل شده در 100g حلال، در محلول سیر شده‌ی آن است.

به محلولهایی که غلظت آنها کمتر از غلظت محلول سیر شده است، محلول سیر نشده (اشباع نشده) گفته می‌شود. هر محلول آبی NaCl که غلظت سدیم کلرید در آن در دمای 25°C کمتر از $6/2\text{ mol/L}$ باشد، سیر نشده است.

در بعضی شرایط امکان رسیدن به محلول فراسیر شده (فوق اشباع) نیز وجود دارد. در این محلول مقدار ماده‌ی حل شدنی بیشتر از مقدار این ماده به هنگام تعادل است. یک محلول فراسیر شده NaCl در آب در 25°C می‌تواند بیشتر از $6/2\text{ mol/L}$ NaCl داشته باشد. البته باید در دمای بالاتر از 25°C ، سدیم کلرید را در آب حل کرد و به تدریج دما را پایین آورد تا به دمای 25°C

برسد. یک محلول فراسیر شده نیز مانند یک محلول سیر نشده، در حالت تعادل نیست، یا بهتر است بگوییم که در یک تعادل ناپایدار است. این محلول در مجاورت ماده‌ی حل شدنی پایدار نیست. اگر بلوری از NaCl را به محلول فراسیر شده آن اضافه کنیم و یا اگر میزی که این محلول روی آن قرار دارد، تکان بخورد، زیادی ماده‌ی حل شدنی به سرعت متبلور می‌شود و رسوب می‌کند. آن‌گاه محلولی که باقی می‌ماند یک محلول سیر شده است. شکل ۳-۴، سه نوع محلول سیر شده، سیر نشده و فراسیر شده را نشان می‌دهد.



سیر نشده (غیر اشباع)

سیر شده (اشباع) حالت تعادل

فراسیر شده

شکل ۳-۴ محلولهای سیر نشده، سیر شده و فراسیر شده، یک محلول سیر نشده می‌تواند مقدار بیشتری ماده‌ی حل شدنی را در خود حل کند. یک محلول سیر شده در حال تعادل با ماده‌ی حل شدنی است و نمی‌تواند در دمای ثابت مقدار بیشتری از ماده‌ی حل شدنی را در خود حل کند. یک محلول فراسیر شده، مقدار ماده‌ی حل شدنی بیشتری نسبت به حالت تعادل دارد. این محلول ناپایدار است، اگر بلور کوچکی از ماده‌ی حل شدنی به آن اضافه شود، مقدار کافی از ماده‌ی حل شدنی متبلور خواهد شد تا غلظت آن به غلظت در حال تعادل برسد.

۲-۴ عوامل مؤثر در قابلیت حل شدن

قابلیت حل شدن یک جسم در یک حلال، به طور کلی به ماهیت حلال و جسم حل شدنی و نیز به شرایط دما، فشار، یون مشترک و pH بستگی دارد. برخی از این عوامل را قبلاً مطالعه کرده‌ایم. اینک بقیه‌ی این عوامل را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

تأثیر دما در قابلیت حل شدن: غلظت تعادلی یک ماده‌ی حل شدنی با افزایش یا کاهش دما تغییر می‌کند. در مورد بسیاری از جامدات قابلیت حل شدن آنها تقریباً با بالا رفتن دما افزایش می‌یابد.

این مطلب، خالص کردن یک جامد را از طریق تبلور^۱ مجدد امکان پذیر می سازد. هرگاه یک محلول داغ و سیر شده را سرد کنیم، جامد حل شده، متبلور می شود. زیرا در دماهای پایین تر، قابلیت حل شدن جامد مورد نظر معمولاً کمتر است.

در مورد گازها، با مراجعه به جدول ۱-۴ ملاحظه می کنیم که با افزایش دما حلالیت کم می شود. اگرچه دمای بالاتر سبب برخورد بیشتر مولکولهای گاز با سطح مایع می شود، اما اثر اصلی زیاد شدن دما این است که قسمت اعظم مولکولهای حل شده دارای انرژی لازم برای خروج از مایع می شوند.

جدول ۱-۴- حلالیت گازها در آب در فشار یک اتمسفر و در دماهای متفاوت

مول حلالیت ($\frac{\text{لیتر}}{\text{لیتر}}$)			گاز
دما			
۵۰ C	۲۵ C	۰ C	
۰/۰۰۰۴۹	۰/۰۰۰۶۴	۰/۰۰۱۰۵	N _۲
۰/۰۰۰۹۳	۰/۰۰۱۲۶	۰/۰۰۲۱۸	O _۲
۰/۰۰۱۰۱	۰/۰۰۱۳۹	۰/۰۰۲۳۶	Ar
۰/۰۱۹۵	۰/۰۳۳۸	۰/۰۷۶۵	CO _۲
۰/۰۵۳۶	۰/۰۸۸۸	۰/۲۰۶	Cl _۲

پرسش ۱: چرا با افزایش دما حلالیت گازها کاهش می یابد؟

پرسش ۲: طبق جدول ۱-۴، چرا حلالیت ۵ گاز مندرج در این جدول از نیتروژن به کلر در هر

دمای معین، افزایش می یابد؟ چه نظامی در این جدول وجود دارد؟ توضیح دهید.

تأثیر فشار بر قابلیت حل شدن: قابلیت حل شدن گازها با افزایش فشار افزایش می یابد.^۲

۱- Recrystallization

۲- قابلیت انحلال گازهای کامل در مایعات از قانون هنری پیروی می کند، بدین معنا که در دمای ثابت حجم گاز حل شده

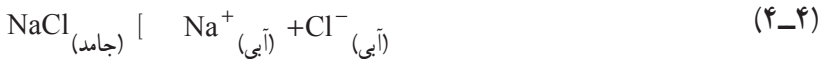
$$C = K \times P$$

در لیتر متناسب با فشار می باشد:

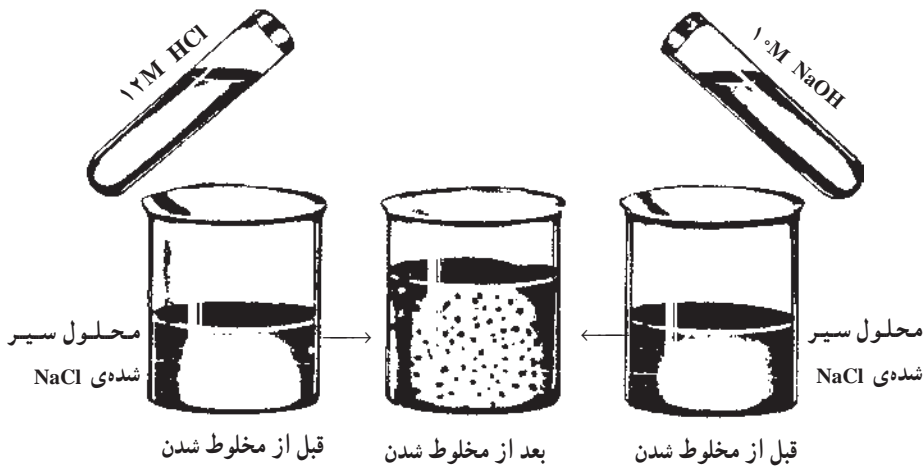
که در آن P فشار و C حجم گاز حل شده در یک لیتر حلال و K مقداری است ثابت که ضریب انحلال گاز نامیده می شود. همچنین فراموش نکنید گازهایی که بر روی حلال تأثیر می کنند مانند SO_۲ از این قانون تبعیت نمی نمایند.

برخلاف تأثیر فشار بر قابلیت حل شدن گازها، تغییر فشار اثر ناچیزی بر روی حلالیت جامدات و مایعات دارد. برای مثال حلالیت سدیم کلرید در آب با ازدیاد فشار از ۱ اتمسفر به ۱۰۰۰ اتمسفر فقط با ضریب ۱/۰۲۵ زیاد می‌شود.

اثر یون مشترک بر حلالیت: چنانچه محلول سیر شده‌ای از NaCl در C ۲۵ داشته باشیم، در این محلول تعادل ۴-۴ برقرار است.



اگر به این محلول سیر شده چند قطره محلول HCl غلیظ که غلظت آن ۱۲ مولار است اضافه کنیم، به دلیل اینکه محلول غلیظ HCl دارای یونهای H^+ (آبی) و Cl^- (آبی) می‌باشد، غلظت یون Cl^- را زیاد کرده‌ایم، که باعث به هم خوردن تعادل ۴-۴ می‌شود. بنابر اصل لوشاتلیه، با زیاد شدن غلظت یونهای Cl^- ، تعادل به سمت چپ جابه‌جا می‌شود. یعنی عده‌ای از یونهای Cl^- اضافه شده با یونهای Na^+ در محلول مطابق شکل ۴-۴ به صورت NaCl جامد رسوب می‌کند. در سمت راست شکل ۴-۴، روش دیگر رسوب دادن NaCl را از محلول سیر شده‌ی آن با افزایش محلول غلیظ NaOH مثلاً ۱۰ مولار مشاهده می‌کنید.



شکل ۴-۴ اگر محلول HCl ۱۲M را به محلول سیر شده‌ی NaCl بیفزاییم، NaCl رسوب خواهد کرد. این مثالی از اثر یون مشترک بر حلالیت است. افزودن یون مشترک Cl^- به محلول سیر شده NaCl، تعادل $(\text{آبی}) \text{Cl}^- + (\text{آبی}) \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaCl (جامد)}$ را به سمت چپ جابه‌جا می‌کند. اگر محلول ۱۰M سدیم هیدروکسید به محلول اضافه کنیم واکنشی مشابه انجام می‌شود. در این مورد یون مشترک Na^+ است.

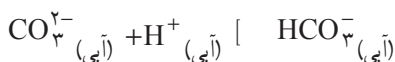
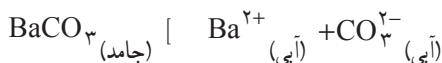
آزمایشهای توصیف شده‌ی بالا، اثر یون مشترک بر حلالیت را نشان می‌دهد. «یون مشترک» یونی است که قبلاً در محلول سیر شده وجود داشته (مانند یون Cl^- حاصل از NaCl) و با وارد کردن ماده‌ی جدیدی در محلول (مانند HCl) که باز هم یون Cl^- تولید می‌کند) غلظت آن را افزایش داده‌ایم. **اثر pH بر قابلیت حل شدن:** برای بررسی تأثیر pH بر قابلیت حل شدن به مثال زیر توجه نمایید.

مثال: Cu(OH)_2 ترکیبی است که به مقدار بسیار کم در آب حل می‌شود. قابلیت حل شدن Cu(OH)_2 در آب حدود 10^{-6} mol/L است.

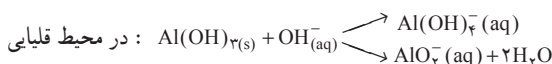
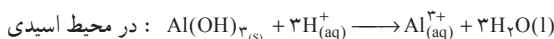


pH محلول می‌تواند قابلیت حل شدن Cu(OH)_2 را شدیداً تحت تأثیر قرار دهد. در pH پایین‌تر از 7 به دلیل اینکه غلظت یونهای (آبی) H^+ زیاد است، این یون می‌تواند با یونهای OH^- حاصل از تفکیک جزئی Cu(OH)_2 ترکیب شده و مطابق اصل لوشاتلیه تعادل را به سمت راست جابه‌جا نماید. در نتیجه قابلیت حل شدن Cu(OH)_2 افزایش می‌یابد. اما در pH بالاتر از 7 انتظار بر این است که حلالیت آن در آب کاهش یابد.^۱

اگر آنیون موجود در یک نمک کم محلول یک باز قوی باشد (یعنی اسید مزدوج آن آنیون اسید ضعیف باشد) با کاهش pH عموماً قابلیت حل شدن اینگونه نمکهای کم محلول افزایش خواهد یافت مثال زیر این مطلب را روشن می‌سازد.

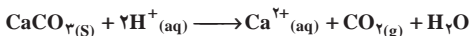
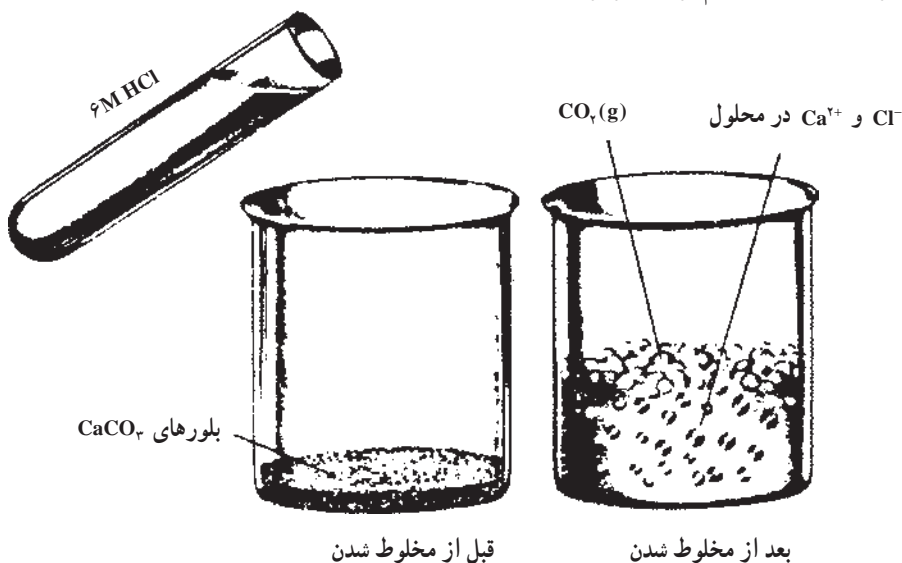


در این مثال تغییر pH محلول موجب تغییر غلظت H^+ و به دنبال آن تغییر در غلظت CO_3^{2-} می‌شود. در نتیجه قابلیت حل شدن BaCO_3 در اثر افزایش یون H^+ تغییر کرده که در ۱- اما عملاً به علت تشکیل کمپلکس (CuO_4^{2-}) در محیطهای بقدر کافی قلیایی حلالیت افزایش می‌یابد که بحث پیرامون آن فراتر از سطح این کتاب درسی است. ولی در مورد هیدروکسیدهای Cr^{III} ; Sn^{II} ; Al^{III} ; Zn^{II} ; Pb^{II} هم با نقصان pH و هم با افزایش pH حلالیت افزایش می‌یابد. به عنوان مثال در مورد آلومینیوم هیدروکسید:



این حالت غلظت یون کربنات کاهش می‌یابد و تعادل بالا به سمت راست جابه‌جا می‌شود و قابلیت حل شدن باریم کربنات افزایش می‌یابد.

شکل ۴-۵ تأثیر pH را بر قابلیت حل شدن کلسیم کربنات نشان می‌دهد. حلالیت کلسیم کربنات تقریباً با حلالیت باریم کربنات برابر است.



شکل ۴-۵- حل شدن کلسیم کربنات در pH اسیدی

۴-۳- ثابت حاصل ضرب حلالیت (انحلالی)^۱

شیمییدانها فقط به گفتن اینکه قابلیت حل شدن ماده‌ای کم است، قانع نیستند، بلکه باید بدانند که آن ماده چقدر حل می‌شود. از این جهت، باید بتوانیم به طریق کمی قابلیت حل شدن را بررسی کنیم. چنان‌که می‌دانید ارتباط کمی میان غلظتها در حالت تعادل، وجود دارد که با قانون اثر جرم بیان می‌شود. برای مثال در تعادل زیر:



$$K = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} \quad (4-6)$$

می‌توان معادله بالا را برای تعادل میان یک محلول سیر شده و ماده‌ی حل شدنی به حالت

^۱ - Solubility Product Constant

خالص به کار برد. برای مثال در مورد تعادل زیر داریم:



$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \quad (4-8)$$

به طور کلی غلظت یک ماده‌ی خالص (جامد یا مایع) برابر است با چگالی آن ماده تقسیم بر جرم مولی آن:

$$\text{غلظت} = \frac{\text{چگالی}}{M} = \frac{\text{g/cm}^3}{\text{g/mol}} = \text{mol/cm}^3$$

چگالی یک جامد یا مایع خالص در دمای معین ثابت است و با تغییر دما به طور ناچیز تغییر می‌کند. همچنین جرم مولی هر ماده نیز ثابت است پس غلظت یک جامد (نقره کلرید) در یک دمای مشخص ثابت می‌باشد پس خواهیم داشت:

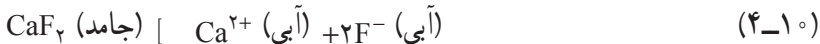
$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{\text{ثابت}}$$

$$K \times \text{ثابت} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \text{یا}$$

بنابراین، حاصل ضرب ثابت $K \times$ نیز مقدار ثابتی است که آن را با K_{sp} نشان می‌دهند و آن را ثابت حاصل ضرب حلالیت می‌نامند. و از آنجا

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (4-9)$$

مثال دیگر: حل شدن کلسیم فلوئورید، CaF_2 ، است.



در حالت تعادل

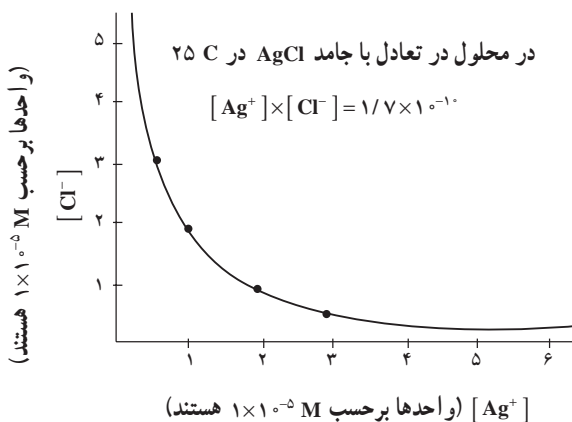
$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3/9 \times 10^{-11} \quad (4-11)$$

کوچک بودن K_{sp} نشانه‌ی آن است که غلظت یونهای در حال تعادل و در نتیجه قابلیت حل شدن کلسیم فلوئورید کم است. در جدول ضمیمه‌ی آخر کتاب ثابت حاصل ضرب حلالیت بعضی از مواد داده شده است.

مقدار K_{sp} برای AgCl مانند سایر ترکیبات یونی بسیار کم محلول، عدد بسیار کوچکی است.

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1/7 \times 10^{-10} \quad (4-12)$$

با افزایش غلظت یونهای Ag^+ در دمای ثابت باید غلظت یونهای Cl^- کاهش یابد و برعکس. این رابطه به صورت نموداری در شکل ۴-۶ نشان داده شده است.



شکل ۴-۶ اگرچه غلظت یونهای Ag^+ و Cl^- را در محلولی که در تعادل با $AgCl$ است می توان تغییر داد، اما حاصل ضرب غلظتهای یونها را در دمای ثابت نمی توان تغییر داد. مقدار آن در دمای 25 C ، ثابت و برابر با $1/7 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ می باشد.

از معادله ی ۴-۹، می توان برای محاسبه ی غلظت یکی از این یونها با دانستن غلظت یون دیگر، استفاده کرد. برای مثال فرض کنید یک محلول 0.10 M نقره نیترات را در اختیار داریم که در 25 C نسبت به $AgCl$ ، سیر شده است. در این محلول غلظت یون Cl^- چه مقدار است؟ برای پاسخ چنین عمل می کنیم:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1/7 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1/7 \times 10^{-10}}{[Ag^+]}$$

با توجه به اطلاعات داده شده داریم: $[Ag^+] = 0.1 \text{ M}$ ، و از آنجا:

$$[Cl^-] = \frac{1/7 \times 10^{-10}}{0.1} = 1/7 \times 10^{-9} \text{ M}$$

به مثال دیگری توجه نمایید.

مثال: غلظت یونهای کلرید، Cl^- ، موجود در آب دریا 0.53 M است. با فرض اینکه آب دریا در 25 C نسبت به $AgCl$ سیر شده باشد، آیا از دید اقتصادی ارزش دارد که نقره را از آب دریا استخراج نماییم؟

حل:

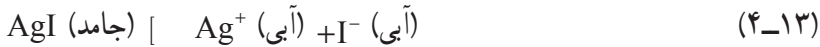
$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1/7 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = \frac{1/7 \times 10^{-10}}{0.053}, [Ag^+] = 3/2 \times 10^{-10} \text{ M}$$

بدین ترتیب، از هر لیتر آب دریا $3/2 \times 10^{-10}$ مول یون نقره به دست می‌آید که بسیار اندک است. این مقدار یون نقره برابر $3/456 \times 10^{-8}$ گرم نقره است. در چنین شرایطی باید، 345600 مترمکعب آب دریا را تصفیه کرد تا ۱ گرم نقره به دست آورد، که کار پر هزینه‌ای است.

کاربردهای K_{sp} : ثابت حاصل ضرب حلالیت، از روی اندازه‌گیری قابلیت حل شدن معلوم می‌شود و برای محاسبه‌ی قابلیت حل شدن به کار می‌رود. از مقادیر K_{sp} برای بسیاری از هدفهای دیگر می‌توان استفاده کرد. از آن جمله برای پیش‌بینی تشکیل رسوب، که به شرح هر کدام از آنها می‌پردازیم. **تعیین غلظت یک یون با معلوم بودن غلظت یون دیگر:** مثال قبلی این مورد را نشان می‌دهد.

تعیین قابلیت حل شدن از روی ثابت حاصل ضرب حلالیت: فرض کنید می‌خواهیم بدانیم که در یک لیتر آب چقدر نقره بیدید، AgI ، حل می‌شود در صورتی که برای آن داشته باشیم $K_{sp} = 1 \times 10^{-16}$ نخست معادله‌ی حل شدن را می‌نویسیم.



سپس ثابت حاصل ضرب حلالیت را برای آن می‌نویسیم.

$$K_{sp} = [Ag^+][I^-] = 1 \times 10^{-16} \quad (4-14)$$

فرض کنید قابلیت حل شدن نقره بیدید در آب برابر با S مول در لیتر محلول باشد. با توجه به آن:

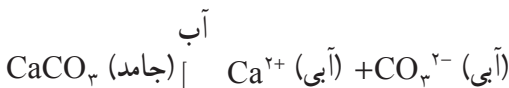
$$[Ag^+] = [I^-] = S \text{ mol/L} = \text{حل شده } AgI \quad (4-15)$$

و یا

$$K_{sp} = 1 \times 10^{-16} = (S) \times (S) = S^2$$

$$S^2 = 1 \times 10^{-16}, S = \sqrt{1 \times 10^{-16}} = 1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

محاسبه برای $CaCO_3$:

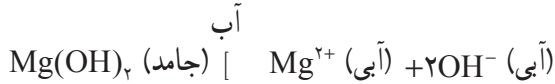


$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = S$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{sp} = 5 \times 10^{-9} \quad \text{در دمای } 25 \text{ C}$$

$$S^2 = K_{sp} \quad S = \sqrt{K_{sp}}$$

محاسبه برای $Mg(OH)_2$:



$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

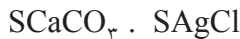
$$[OH^-] = 2S \quad , \quad K_{sp} = S \times (2S)^2$$

$$K_{sp} = 4S^3 \quad , \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

قابلیت حل شدن

تمرین: عبارت K_{sp} را برای ترکیبات زیر بنویسید :

الف - نقره کرومات ب - آلومینیم هیدروکسید
آن گاه، قابلیت حل شدن (S) را برحسب K_{sp} به دست آورید.
از مقایسه‌ی قابلیت حل شدن کلسیم کربنات با نقره کلرید درمی‌یابیم که :



$$7 \times 10^{-5} \cdot 1/3 \times 10^{-5}$$

و همین‌طور K_{sp} برای کلسیم کربنات بزرگتر از $K_{sp}AgCl$ در 25 C می‌باشد.

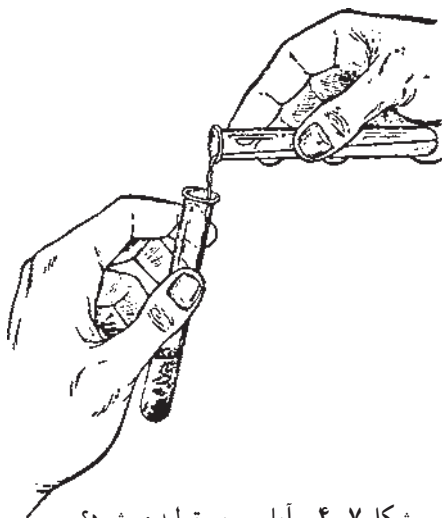


$$5 \times 10^{-9} \cdot 1/7 \times 10^{-10}$$

این نوع مقایسه برای نمکهای کم محلولی که تعداد آنیونها و کاتیونهای حاصل از تفکیک نمک کم محلول، برابر باشد، معتبر است.

پیش‌بینی تشکیل رسوب از روی ثابت حاصل ضرب حلالیت: وقتی دو محلول با هم مخلوط شوند، ممکن است رسوبی تولید شود. به عنوان مثال، فرض کنید دو محلول کلسیم کلرید، $CaCl_2$ ، و سدیم سولفات، Na_2SO_4 ، با هم مخلوط شوند، در این مخلوط هم یونهای کلسیم، Ca^{2+} ، وجود دارند و هم یونهای سولفات، SO_4^{2-} . بنابراین، ممکن است کلسیم سولفات جامد رسوب کند. از روی حاصل ضرب حلالیت می‌توانیم پیشگویی کنیم که چنین رسوبی تشکیل

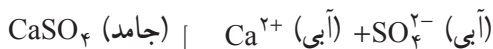
خواهد شد یا نه؟ به شکل ۴-۷ نگاه کنید. حاصل ضرب حلالیت برای کلسیم سولفات برابر با $2/4 \times 10^{-4}$ است.



شکل ۴-۷- آیا رسوبی تولید می‌شود؟

حالا به دو مورد زیر توجه کنید تا ببینید که چگونه این پیشگویی امکان‌پذیر است:
 ۱- دو حجم مساوی از محلول $CaCl_2, 0/02 M$ و محلول $Na_2SO_4, 0/0004 M$ با هم مخلوط شده‌اند.

۲- دو حجم مساوی از محلول $CaCl_2, 0/08 M$ و محلول $Na_2SO_4, 0/02 M$ با هم مخلوط شده‌اند. در کدام مورد، رسوب تشکیل می‌شود؟ آیا در هر دو مورد رسوب تولید می‌شود؟ ابتدا تعادل مورد نظر را می‌نویسیم:



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

سپس غلظت هر یون در محلول نهایی را حساب می‌کنیم.
 در مورد (۱)

$$[Ca^{2+}] = \frac{0/02 M}{2} = 0/01 M = 1 \times 10^{-2} M$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{0/0004 M}{2} = 0/0002 M = 2 \times 10^{-4} M$$

حال اگر به صورت زیر حاصل ضرب غلظت یونها را به دست آوریم:

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (1 \times 10^{-2})(2 \times 10^{-4}) = 2 \times 10^{-6}$$

و آن را با K_{sp} مقایسه کنیم، معلوم می‌شود که این حاصل ضرب یعنی 2×10^{-6} از $2/4 \times 10^{-4}$ کمتر است. بنابراین در مورد (۱) رسوب تولید نخواهد شد.

در مورد (۲) بار دیگر مقدار حاصل ضرب غلظت یونها را به دست می‌آوریم:

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (4 \times 10^{-2})(1 \times 10^{-2}) = 4 \times 10^{-4}$$

این بار حاصل ضرب غلظت یونی 4×10^{-4} از $2/4 \times 10^{-4}$ بیشتر است. بنابراین در این مورد رسوب تولید می‌شود. رسوب کردن کلسیم سولفات، $CaSO_4$ ، آن قدر ادامه می‌یابد تا اینکه $[Ca^{2+}]$ و $[SO_4^{2-}]$ کم شود و به حدی برسد که حاصل ضرب غلظت آنها مساوی K_{sp} گردد. در این صورت تعادل به وجود می‌آید. به مثال دیگری توجه نمایید.

مثال: K_{sp} برای کلسیم کربنات در دمای C برابر 5×10^{-9} می‌باشد.

الف - به محلولی که دارای یونهای Ca^{2+} با غلظت M 1×10^{-4} است یونهای CO_3^{2-} را طوری اضافه می‌کنیم که غلظت یونهای CO_3^{2-} در آن برابر M 1×10^{-5} شود. آیا رسوبی تشکیل می‌شود؟
ب - به همین محلول، محلول سدیم کربنات M 1×10^{-4} اضافه می‌کنیم در این مورد چگونه؟
آیا رسوبی تشکیل می‌شود؟ (در هر دو مورد تغییر حجم در کار نیست.)

حل:

الف - ابتدا عبارت K_{sp} را می‌نویسیم:

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 5 \times 10^{-9}$$

سپس حاصل ضرب غلظت یونها را به دست می‌آوریم:

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = (1 \times 10^{-4})(1 \times 10^{-5}) = 1 \times 10^{-9}$$

چون مقدار حاصل ضرب غلظتهای یونهای شرکت کننده 1×10^{-9} ، از مقدار 5×10^{-9} کوچکتر است، بنابراین، رسوبی تشکیل نمی‌شود.

ب - در این مورد نیز حاصل ضرب غلظت یونها را به دست می‌آوریم.



$$1 \times 10^{-4} M \quad 2 \times 10^{-4} M \quad 1 \times 10^{-4} M$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = (1 \times 10^{-4})(1 \times 10^{-4}) = 1 \times 10^{-8} M$$

در این شرایط حاصل ضرب غلظتهای یونهای به کار رفته 1×10^{-8} از مقدار 5×10^{-9}

بزرگتر است. نتیجه آنکه رسوب کلسیم کربنات تشکیل می‌شود و تشکیل رسوب با مصرف شدن یونهای کلسیم و کربنات آن قدر ادامه می‌یابد تا حاصل ضرب غلظت‌های یونها تا حد K_{sp} پایین بیاید.

۴-۴- فرآیند تشکیل رسوب^۱ و عوامل مؤثر در رسوبگیری

رسوبگیری از قدیمی‌ترین روشهای شناخته شده در شیمی تجزیه است که برای تخلیص و جداسازی ترکیبات شیمیایی از یکدیگر به کار می‌رود. فاز جامدی که در جریان رسوبگیری به وجود می‌آید، رسوب نامیده می‌شود. این رسوب ممکن است در اثر اضافه کردن یک ترکیب شیمیایی به محلول و یا الکترولیز آن به وجود آید که این عمل را به ترتیب رسوبگیری شیمیایی و رسوبگیری الکتریکی^۲ می‌نامند.

معمولاً بیشتر رسوبها در جریان تشکیل، برخی ترکیبات موجود در محلولها را هم به همراه خود ته‌نشین می‌سازند. این پدیده به‌عنوان هم‌رسوبی^۳ شناخته شده که بررسی نقش آن در تجربه‌های وزن‌سنجی^۴، رادیو شیمیایی^۵ و جداسازی، دارای اهمیت است.

استفاده از رسوبگیری برای جداسازی، به دو منظور انجام می‌گیرد:

جداسازی به منظور شناسایی و اندازه‌گیری یک گونه‌ی شیمیایی معین و جداسازی به منظور حذف یک گونه‌ی شیمیایی به‌عنوان مزاحم تشخیص یا اندازه‌گیری گونه‌ی دیگر.

در تجزیه‌های شیمیایی به کمک روش رسوبگیری، معمولاً سعی می‌کنند شرایط لازم را برای دستیابی به نتیجه‌ی بهتر فراهم سازند.

تشکیل رسوب و کامل شدن آن: باید دانست که هر اندازه رسوب کم محلول‌تر باشد واکنش مربوط به تشکیل آن کامل‌تر خواهد بود به‌گونه‌ای که می‌توان از آن واکنش برای جداسازی به‌عنوان یک عنصر مزاحم و یا اندازه‌گیری با یک روش وزنی استفاده نمود.

در بخش ۲-۱ دیدیم که یکی از روشهای اندازه‌گیری، روش تجزیه وزنی است. فرض کنید می‌خواهیم گونه‌ی Pb^{2+} را با یک روش وزنی سنجش کنیم. هر دو ترکیب سرب کلرید و سرب سولفید رسوب می‌باشند. حال اگر بخواهیم سرب را با یک روش وزنی سنجش کنیم از تشکیل رسوب سولفید آن بهره گرفته می‌شود و نه تشکیل کلرید آن، زیرا سرب سولفید کم محلول‌تر است.

۱- Precipitation Process

۲- Electrodeposition

۳- Coprecipitation

۴- Gravimetric analysis

۵- Radiochemical Analysis

$$PbCl_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)} \quad K_{sp} = [Pb^{2+}][Cl^{-}]^2 = 2 \times 10^{-5}$$

$$[Pb^{2+}] = S$$

$$[Cl^{-}] = 2S \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2 \times 10^{-5}}{4}} = 2/69 \times 10^{-2} M$$

$$K_{sp} = (S)(2S)^2$$



$$S = \sqrt{3 \times 10^{-28}} = 1/73 \times 10^{-14} M$$

پس تشکیل PbS کامل تر از سرب کلرید است.

همچنین فرض کنید محلولی در اختیار است که حاوی یونهای Pb^{2+} بوده اما وجود گونه یون Ba^{2+} مشکوک است و می‌خواهیم Ba^{2+} را با تشکیل ترکیب کم محلول $BaSO_4$ سفید رنگ شناسایی کنیم. سرب سولفات ترکیبی است کم محلول و سفید رنگ، در این شرایط گونه Pb^{2+} در شناسایی Ba^{2+} با تشکیل رسوب سفید رنگ باریم سولفات مزاحم است پس باید Pb^{2+} را جدا سازیم و چنانچه به‌عنوان دو انتخاب از ترکیب‌های کم محلول سرب سولفید و یا سرب کلرید بخواهیم استفاده نماییم با در نظر گرفتن این مطلب که واکنش تشکیل سرب کلرید کاملاً کمی (کامل) نیست باید از تشکیل رسوب کم محلول سرب سولفید بهره جست زیرا اگر از تشکیل سرب کلرید استفاده نماییم تمامی Pb^{2+} موجود در محلول رسوب نخواهد کرد و در نتیجه در شناسایی Ba^{2+} مواجه با اشکال خواهیم شد چون در این شرایط حتی اگر محلول فاقد یون Ba^{2+} باشد تشکیل رسوب سرب سولفات سفید رنگ به حساب شناسایی یون Ba^{2+} گذاشته خواهد شد.

در بهره‌گیری تجزیه‌ای از واکنشهای رسوبگیری علاوه بر ویژگیهای شیمیایی، باید خواص فیزیکی رسوبها و چگونگی تشکیل و کامل شدن آنها نیز مورد توجه واقع شود (قابل توجه است که تشکیل ترکیب کم محلول زمانی کامل تلقی می‌گردد که غلظت معرف رسوب‌دهنده بیش از حد استوکیومتری انتخاب گردد «اثر یون مشترک»، مشروط بر آنکه ترکیب کم محلول در زیادی یون مشترک با ایجاد یک ترکیب محلول (کمپلکس) حل نگردد و اگر ترکیب محلول در زیادی یون مشترک حل گردد در این شرایط از آن واکنش به منظور سنجش (به روش تجزیه وزنی) و جداسازی به منظور حذف یک گونه شیمیایی به‌عنوان مزاحم تشخیص استفاده نمی‌گردد) مکانیسم پدیده‌ی ته‌نشینی و تشکیل رسوب نسبتاً پیچیده است و برای به‌دست آوردن، رسوبهای با دانه‌های درشت و

متبلور، تأمین شرایط فیزیکی و شیمیایی خاصی ضروری است. عدم دستیابی به چنین شرایطی، منجر به تشکیل رسوبهای ژلاتینی یا کلوئیدی^۱ می‌شود و ترکیبات مزاحم دیگری نیز در ساختمان رسوب شرکت می‌نمایند که حذف آنها گاهی چندان آسان نیست. برای آگاهی از چگونگی پدیده‌های ته‌نشینی و شرایط فیزیکی تشکیل رسوبهای خالص و یکدست، بررسی تشکیل رسوب از لحظه پیدایش اولین دانه رسوب باید مورد بررسی قرار گیرد که فراتر از سطح این کتاب درسی است.

شایان ذکر است که قابلیت حل شدن مواد در آب بسیار متفاوت است. قابلیت حل شدن برخی مواد در آب قابل توجه است و برخی اندک می‌باشد. معمولاً موادی را که حلالیت آنها از 0.01% مول در لیتر کمتر باشد نامحلول می‌نامند و حلالیت مواد محلول از 1% مول در لیتر بیشتر است. حلالیت مواد کم محلول مانند کلسیم سولفات بین این دو حد است.

تمرین

۱- تعادل زیر در محلول آبی را در نظر بگیرید.



حل کردن مقدار کمی KCl جامد در محلول چه اثری بر غلظت تعادلی یون Ag^+ دارد؟

بر غلظت یون Cl^- چطور؟ بر مقدار رسوب AgCl چه اثری دارد؟

۲- با استفاده از ثابت حاصل ضرب انحلال کلسیم سولفات (جدول پیوست پایان کتاب) قابلیت حل شدن آن را تعیین نمایید و توضیح دهید که این ماده جزء کدام یک از مواد (محلول، نامحلول و یا کم محلول) است؟

۳- ثابت حاصل ضرب انحلال AgCl در دمای 25°C برابر 1.56×10^{-10} و ثابت حاصل ضرب انحلال Ag_2CO_3 در همین دما 6.15×10^{-12} می‌باشد، تجربه نشان می‌دهد که قابلیت حل شدن Ag_2CO_3 در آب بیش از AgCl است. چرا؟

۴- هرگاه محلولهای NiCl_2 (سبز رنگ) و KOH (بی‌رنگ) با هم مخلوط شوند، رسوب سبز رنگی تشکیل می‌شود. معادله‌ی واکنش را نوشته و فرمول رسوب را مشخص نمایید.

۵- محلول سیر شده‌ای از CaSO_4 در اختیار داریم. لااقل دو واکنشگر را نام ببرید که به وسیله‌ی اثر یون مشترک، مقداری CaSO_4 را از محلول رسوب دهند.

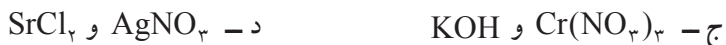
۶- کدام گزینه عبارت K_{sp} برای $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ را بیان می‌کند؟



۷- نشان دهید برای $CaF_2(s)$ رابطه‌ی میان حلالیت، S و K_{sp} به صورت $4S^3 = K_{sp}$ است.

۸- هرگاه در محلولی غلظت Ca^{2+} برابر $2 \times 10^{-3} M$ و غلظت SO_4^{2-} برابر $1 \times 10^{-2} M$ باشد آیا رسوب $CaSO_4$ تشکیل خواهد شد؟

۹- غلظت‌های Ba^{2+} و SO_4^{2-} در یک محلول در حال تعادل با $BaSO_4$ در $25^\circ C$ به ترتیب برابر با $1 \times 10^{-4} M$ و $1 \times 10^{-6} M$ است. K_{sp} را برای $BaSO_4$ محاسبه نمایید.
 ۱۰- برای واکنش‌های رسوبی که از مخلوط شدن محلول‌های M / ۱ زیر به وجود می‌آید، معادلات موازنه شده‌ای بنویسید.



۱۱- به 20° میلی‌لیتر منیزیم کلرید $1 \times 10^{-4} M$ ، 10° میلی‌لیتر نقره نیترات با چه غلظتی بیافزاییم تا محلول نسبت به نقره کلرید اشباع گردد؟



اکسایش و کاهش (اکسیداسیون و احیا)

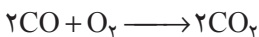
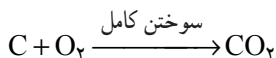
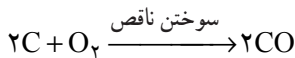
- هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود پس از پایان این فصل بتواند:
- ۱- واکنشهای اکسایش و کاهش را توضیح دهد.
 - ۲- عدد اکسایش را تعریف و تعیین نماید.
 - ۳- واکنشهای اکسایش و کاهش را از راه نیم واکنش و تغییر عدد اکسایش موازنه کند.

۱- ۵- تعریف واکنشهای اکسایش و کاهش

واژه‌ی اکسایش از لحاظ تاریخی برای واکنشهایی به کار می‌رفته که در آنها اکسیژن با ماده‌ای دیگر ترکیب می‌شده است. در مقابل، واژه‌ی کاهش برای واکنشهایی به کار می‌رفته که شامل جدا کردن اکسیژن از یک ترکیب بوده است. بنا به تعریف قدیمی اکسایش فرایندی است که در آن یک عنصر یا یک ترکیب شیمیایی با اکسیژن ترکیب می‌شود.

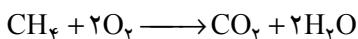
مثال:

الف- واکنشهای سوختن زغال و ترکیب کربن منواکسید با اکسیژن



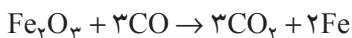
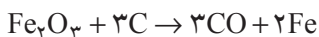
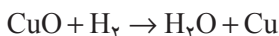
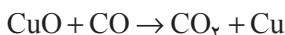
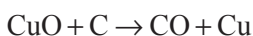
کربن در واکنش فوق اکسیژن می‌گیرد و به ترتیب به گاز کربن منواکسید کربن و گاز کربن دیواکسید اکسید می‌شود، همچنین کربن منواکسید در واکنش با اکسیژن به کربن دیواکسید اکسید شده است.

ب – واکنش سوختن کامل گاز متان



گاز CH_4 اکسیژن گرفته و به کربن دیوکسید اکسید شده است. از سوی دیگر، کاهش یک ماده بنا به تعریف قدیمی، شامل از دست دادن اکسیژن و یا گرفتن هیدروژن است. به مثالهای زیر توجه کنید:

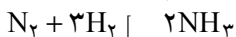
الف – کاهش اکسیدهای فلزی با زغال یا کربن منوکسید و یا هیدروژن



که هر کدام از اکسیدهای فلزی فوق به دلیل اینکه اکسیژن خود را از دست داده‌اند، کاهش شده‌اند در مقابل C ، CO و H_2 اکسید شده‌اند زیرا اکسیژن به دست آورده‌اند و چون عمل کاهش اکسیدهای فلزی به وسیله‌ی آنها انجام شده است، این مواد کاهشده هستند. بنابراین، هر ماده‌ای که اکسید شود، کاهشده و برعکس، هر ماده‌ای که کاهشده شود، خود اکسیدکننده است.

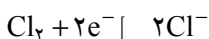
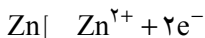
ب – واکنش تشکیل آمونیاک از ترکیب نیتروژن با هیدروژن

کاتالیزور مناسب

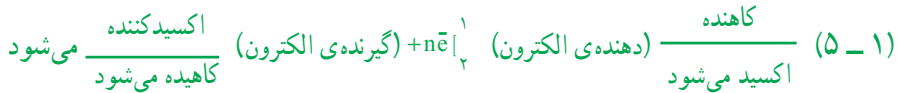


در اینجا نیتروژن کاهشده شده است، زیرا هیدروژن می‌گیرد و هیدروژن اکسید شده است. **مفهوم جدید واکنشهای اکسایش و کاهش:** امروزه با کشف ساختار اتم و آگاهی از نقش الکترون در واکنشهای شیمیایی می‌توان واکنشهای اکسایش و کاهش را بر پایه رقابت برای گرفتن یا از دست دادن الکترون توضیح داد.

واکنشهای اکسایش و کاهش شبیه واکنشهای اسید و باز هستند، با این تفاوت که در واکنشهای اسید و باز مبادله‌ی پروتون صورت می‌گیرد، در حالی که در واکنشهای اکسایش و کاهش، ذره‌ی مبادله شده، الکترون است. برای مثال،



بنابراین، ارتباط بین جسم اکسیدکننده و جسم کاهنده را می‌توان به صورت زیر نشان داد :



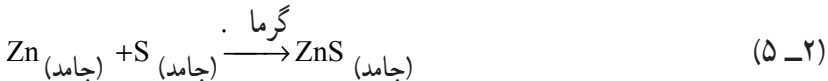
بنابه تعریف جدید در واکنشهای اکسایش و کاهش، اجسامی را اکسیدکننده گویند که تمایل به جذب الکترون دارند (گیرنده‌ی الکترون) و برعکس، کاهنده‌ها اجسامی هستند که تمایل به از دست دادن الکترون دارند (دهنده‌ی الکترون).



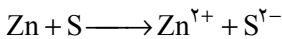
تعالیل ۱-۵ به خوبی نشان می‌دهد که وقتی اکسیدکننده‌ای الکترون می‌گیرد، به یک کاهنده تبدیل می‌شود؛ و وقتی کاهنده‌ای الکترون از دست می‌دهد، یک جسم اکسیدکننده به وجود می‌آید. به این ترتیب تعادل ۱-۵ را یک دستگاه اکسایش - کاهش می‌نامند. پس اگر اکسیدکننده را به Ox



ساده‌ترین واکنشهای اکسایش - کاهش شامل تشکیل یک ماده‌ی مرکب از عناصر سازنده‌ی آن و نیز آزاد شدن یک عنصر از ترکیبات آن به وسیله‌ی عناصر دیگر است. به مثال زیر توجه نمایید. تشکیل روی سولفید از واکنش بین گوگرد و فلز روی را می‌توان با معادله‌ی زیر نشان داد.



این واکنش را می‌توان به صورت دو نیم واکنش زیر نشان داد :



۲-۵ - عدد اکسایش^۱ و محاسبه‌ی آن

شیمیدانها برای مشخص کردن بارالکتریکی آنها در یک ترکیب شیمیایی و سهولت پیگیری تغییرات بار الکتریکی آنها در یک واکنش اکسایش - کاهش یک طرح قراردادی به نام اعداد یا

^۱ - Oxidation Number or Oxidation State.

حالت‌های اکسایش را پیشنهاد کرده‌اند. مطابق این طرح، عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب شیمیایی، بار الکتریکی منفی یا مثبتی است که برحسب قرارداد برای اتم آن عنصر در نظر می‌گیرند. برای در نظر گرفتن این بار الکتریکی باید به قطبیت پیوندهای میان اتمها توجه کرد. در یک ترکیب دو تایی که با پیوند یونی (پیوند الکترووالانسی) تشکیل شده است، مانند ZnS یا NaCl عدد اکسایش هر اتم با بار الکتریکی یون حاصل از آن اتم برابر است. در ZnS عدد اکسایش S برابر ۲- و عدد اکسایش Zn برابر ۲+ است و عدد اکسایش کلر در NaCl برابر ۱- و عدد اکسایش Na مساوی ۱+ است.

در ترکیباتی که پیوند کووالانسی دارند، تمام الکترونها هر پیوند کووالانسی قطبی به اتم الکترون‌گاتر نسبت داده می‌شود و آن‌گاه عدد اکسایش هر یک از اتمها در آن ترکیب تعیین می‌شود. مثلاً در مولکول HCl که یک مولکول قطبی است به دلیل اینکه اتم کلر الکترون‌گاتر از اتم هیدروژن است هر دو الکترون پیوندی به اتم کلر نسبت داده می‌شود و از آن‌جا عدد اکسایش کلر و هیدروژن در مولکول HCl به ترتیب برابر ۱- و ۱+ است. در مولکولهای غیرقطبی که از اتمهای مشابه با پیوند کووالانسی تشکیل شده‌اند، مانند مولکول Cl_2 ، چون اختلاف الکترون‌گاتیوی دو اتم برابر صفر می‌باشد، الکترونها پیوندی به‌طور مساوی میان این دو اتم تقسیم شده و عدد اکسایش کلر در مولکول Cl_2 برابر صفر است.

با در نظر گرفتن مطالب فوق، درجه‌ی اکسایش یک عنصر در یک ترکیب را بدون توجه به ماهیت پیوند در آن ترکیب می‌توان به‌صورت زیر تعریف نمود:

عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب، بار الکتریکی است که اتم آن عنصر می‌گیرد وقتی که تمام پیوندهای موجود در آن شکسته شود. یا به زبانی دیگر، گویی تمام پیوندها را یونی فرض می‌کنیم. **تبصره:** طبق قرارداد بین‌المللی اعداد ۱، ۲ و ۳ برای نشان دادن بار یون و اعداد رومی را برای نشان دادن عدد اکسایش به کار می‌برند. به‌عنوان مثال، در یون $Mn^{2+}(aq)$ عدد اکسایش منگنز II+ و در یون MnO_4^- عدد اکسایش منگنز به طریقی که بعداً خواهید دید VII+ است.

به‌طورکلی می‌توان قواعد زیر را برای تعیین اعداد اکسایش به کار برد:

۱- عدد اکسایش هر عنصر در حالت آزاد صفر است. عدد اکسایش Fe در فلز آهن به‌عنوان عنصر به حالت آزاد صفر است. همچنین عدد اکسایش کلر در Cl_2 مساوی صفر و عدد اکسایش فسفر در مولکولهای P_4 مساوی صفر است.

۲- هرگاه یک یون ساده دارای بار $+n$ باشد درجه اکسایش آن عنصر در آن یون $+N$ است و هرگاه یک یون ساده دارای بار $-n$ باشد درجه‌ی اکسایش آن عنصر در آن یون $-N$ است. مثلاً

درجه‌ی اکسایش روی در $Zn^{2+}_{(aq)}$ مساوی II+ است و درجه‌ی اکسایش گوگرد در یون $S^{2-}_{(aq)}$ مساوی با II- است.

۳- عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب یا مولکول به طریق زیر محاسبه می‌گردد:

مولکولها خنثی هستند پس مجموع جبری اعداد اکسایش همه اتم‌های شرکت کننده در مولکول مساوی صفر است و اگر مواجه با یک یون چند اتمی باشیم، مجموع جبری اعداد اکسایش اتمهای شرکت کننده در آن یون چند اتمی برابر با بار یون است. با استفاده از این قاعده و با در نظر گرفتن مطالب زیر می‌توان درجه اکسایش را در مولکولها یا یونهای چند اتمی محاسبه کرد.

الف - هیدروژن در همه‌ی ترکیبات خود دارای درجه‌ی اکسایش +1 می‌باشد به جز در هیدریدها که عدد اکسایش هیدروژن -1 است. مثلاً در NaH (سدیم هیدرید) که عدد اکسایش هیدروژن -1 است.

ب - فلزات قلیایی در همه‌ی ترکیبات خود دارای عدد اکسایش +1 و فلزات قلیایی خاکی در تمام ترکیباتشان دارای عدد اکسایش +2 هستند.

ج - اکسیژن در همه‌ی ترکیبات خود دارای عدد اکسایش -2 است، به جز در پراکسیدها مثلاً باریم پراکسید (BaO_2) که عدد اکسایش اکسیژن -1 است، و در سوپراکسیدها مانند KO_2 که عدد اکسایش اکسیژن $-\frac{1}{2}$ و در ازونیدها مانند KO_3 (پتاسیم ازونید) عدد اکسایش اکسیژن $-\frac{1}{3}$ است. همچنین در ترکیبات اکسیژن دار فلئوئور عدد اکسایش اکسیژن +2 است مانند OF_2 .

حال با استفاده از قواعد فوق می‌توانیم اعداد اکسایش اتمها را در ترکیبات و یونهای مختلف محاسبه کنیم. مثال زیر نحوه‌ی انجام این کار را نشان می‌دهد:

مثال: اعداد اکسایش اتم عناصر زیر را در ترکیبات و یونهای داده شده، حساب کنید.

الف - Cr در $Cr_2O_7^{2-}$ ب - S در Na_2SO_4

ج - N در NO_3^- د - S در H_2SO_3

حل:

الف - Cr در $Cr_2O_7^{2-}$:

$$2x + 7(-2) = -2 \quad x = +6$$

ب - S در Na_2SO_4 :

$$2(+1) + x + 4(-2) = 0 \quad x = +6$$

ج - N در NO_3^- :

$$x + 3(-2) = -1. \quad x = +5$$

د - S در H_2SO_3 :

$$2(+1) + x + 3(-2) = 0. \quad x = +4$$

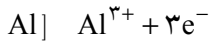
توجه داشته باشید که در یک واکنش اکسایش - کاهش، اکسایش با افزایش عدد اکسایش و کاهش با کاهش عدد اکسایش همراه است.

اکسایش = افزایش عدد اکسایش

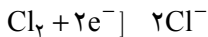
کاهش = کاهش عدد اکسایش

این تعریف با تعریف قبلی مبنی بر از دست دادن الکترون برای اکسایش و به دست آوردن الکترون برای کاهش هماهنگ است.

به عنوان مثال، در نیم واکنش زیر



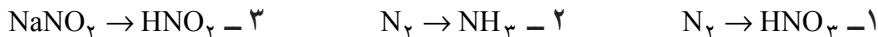
می گوئیم که آلومینیوم اکسید شده است. Al الکترون از دست می دهد و عدد اکسایش آن از صفر به +3 افزایش می یابد و نیز در نیم واکنش زیر :



حالت اکسایش کلر از صفر در مولکول Cl_2 به -1 در یون کلرید تغییر یافته و در نتیجه Cl_2 کاهش شده است.

تعریف اکسایش - کاهش برحسب تغییر عدد اکسایش، در مورد نیم واکنشهای پیچیده تر، به آسانی به کار می رود. مثال زیر نحوه ای انجام این کار را نشان می دهد.

مثال: در هر یک از تبدیلات زیر مشخص کنید که نیتروژن اکسید شده یا کاهش شده است.



حل:

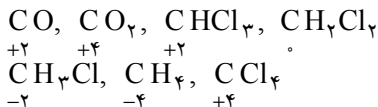
1- عدد اکسایش نیتروژن در N_2 صفر است و عدد اکسایش آن در HNO_3 برابر +5 می باشد. بنابراین عدد اکسایش N از صفر به +5 افزایش یافته و اکسید شده است.

2- عدد اکسایش نیتروژن در N_2 صفر است و در NH_3 برابر -3 است. بنابراین حالت اکسایش N از صفر به -3 کاهش یافته و کاهش شده است.

3- عدد اکسایش نیتروژن در $NaNO_2$ برابر +3 و در HNO_2 نیز +3 می باشد. بنابراین عدد اکسایش N تغییر نکرده است.

تمرین

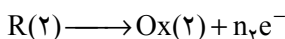
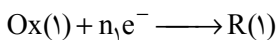
۱- عدد اکسایش کربن در ترکیبات زیر داده شده است. در هر مورد دلیل آن را بیان کنید.



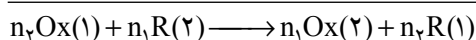
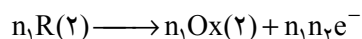
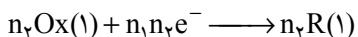
و نیز ظرفیت کووالانسی کربن را در هر یک از ترکیبات فوق تعیین کنید. می دانیم تعداد الکترونهايي که یک اتم مانند کربن در ترکیبات بالا به اشتراک می گذارد ظرفیت کووالانسی آن اتم نامیده می شود.
۲- آیا ظرفیت هر عنصر با عدد اکسایش آن برابر است؟ پاسخ خود را با ذکر دلیل بیان کنید.

۳-۵- اصول کلی موازنه ی معادله ی واکنشهای اکسایش - کاهش

روش اول - موازنه به طریق تنظیم نیم واکنشها: الکترون به حالت آزاد موجود نیست. برای اینکه اکسیدکننده ای مانند Ox(۱) بتواند الکترون گیرد باید در حضور کاهنده ای مناسب مانند R(۲) قرار گیرد:



هر واکنش اکسایش - کاهش از جمع دو نیم واکنش یا دو نیم پیل حاصل می گردد که باید نیم واکنشها را در ضرایب مناسب ضرب نماییم تا الکترونهايي ایجاد شده با الکترونهايي گرفته شده مساوی گردد.



به خاطر دارید که R(۱) و Ox(۱) یک دستگاه اکسایش و کاهش، R(۲) و Ox(۲) نیز یک دستگاه اکسایش - کاهش است. پس در یک واکنش اکسایش و کاهش الزاماً مواجه با دو دستگاه اکسایش و کاهش می باشیم.

یک دستگاه اکسایش و کاهش را معمولاً بدین طریق نمایش می دهند.

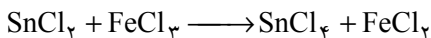
پس در واکنش اکسایش کاهش بالا، دو دستگاه اکسایش و کاهش عبارتند از:



مثالهای زیر نحوه ی موازنه ی واکنشهای اکسایش و کاهش را به روش تنظیم نیم واکنشها روشن می سازد:

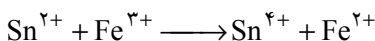
مثال ۱: موازنه ی معادله ی اکسایش قلع (II) کلرید به کمک آهن (III) کلرید:

هرگاه قطره قطره محلول بی‌رنگ قلع (II) کلرید را بر محلول زرد رنگ آهن³⁺ (III) کلرید بریزیم



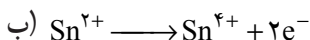
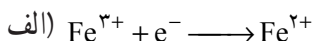
به محلول تقریباً بی‌رنگی می‌رسیم که شامل قلع (IV) کلرید و آهن (II) کلرید است.

از آنجا که یونهای کلرید در آغاز و پایان واکنش وجود دارند لذا برای سهولت موازنه می‌توان آنها را از دو طرف معادله حذف کرد (معمولاً این‌گونه یونها را که نقشی در واکنش اصلی اکسایش-کاهش ندارند «یونهای ناظر» می‌نامند) بنابراین به نوشتن واکنش اکسایش کاهش کاتیونهای شرکت‌کننده در واکنش اصلی اکتفا می‌کنیم:



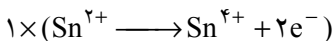
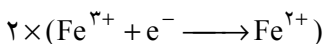
حال برای موازنه به ترتیب زیر عمل می‌نماییم:

- ۱- واکنش را می‌نویسیم (واکنش باید به‌طور تجربی برای ما معلوم باشد یا به عبارت دیگر نوشتن معادله‌ی واکنش اکسایش کاهش با مجسم نمودن مواد اولیه و مواد حاصل).
 - ۲- تشخیص عنصر اکسید شده و عنصر کاهشیده شده و حد پیشرفت عمل:
- عنصر کاهشیده شده آهن می‌باشد و درجه‌ی اکسایش از +۳ به +۲ تنزل می‌کند. عنصر اکسیدشده قلع است که درجه اکسایش آن از +۲ به +۴ پیشرفت می‌کند.
- ۳- نوشتن نیم‌واکنش برای عناصری که تغییر درجه‌ی اکسایش می‌دهند:

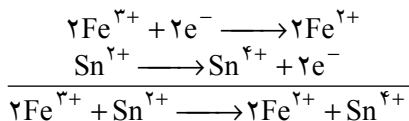


۴- تعیین ضرایب در نیم‌واکنشها به طوری که الکترونهای مبادله شده برابر باشد.

پس نیم‌واکنش (الف) را باید در ۲ و نیم‌واکنش (ب) را باید در ۱ ضرب کنیم.



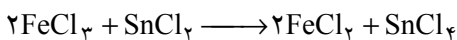
۵- دو نیم‌واکنش را با هم جمع می‌کنیم:



۶- تکمیل موازنه اگر لازم باشد یا نوشتن معادله‌ی کامل واکنش شامل یونهای ناظر (در مثال

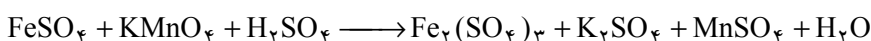
فوق یون کلرید)

۱- آهن (III) کلرید در محلولهای غلیظ آجری رنگ می‌باشد. قابل ذکر است که $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ بی‌رنگ است.



مثال ۲: موازنه‌ی معادله‌ی واکنش کاهش پتاسیم پرمنگنات توسط آهن (II) سولفات در محیط سولفوریک اسید (هرگاه قطره قطره به محلول آهن (II) سولفات در مجاورت سولفوریک اسید، پتاسیم پرمنگنات بیافزاییم رنگ بنفش پتاسیم پرمنگنات از بین می‌رود):

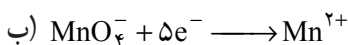
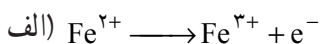
۱- واکنش را می‌نویسیم (نوشتن معادله‌ی واکنش با مجسم نمودن مواد اولیه و مواد حاصل)



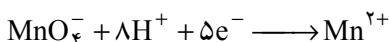
۲- تشخیص عنصر اکسید شده و عنصر کاهش شده و حد پیشرفت عمل.

عنصر اکسید شده آهن می‌باشد و درجه‌ی اکسایش آن از ۲+ به ۳+ پیشرفت می‌کند و عنصر کاهش شده منگنز است که عدد اکسایش آن از ۷+ به ۲+ تنزل می‌یابد. ملاحظه می‌کنید که سایر عناصر موجود در واکنش تغییر عدد اکسایش نداده‌اند.

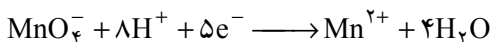
۳- نوشتن نیم‌واکنش اکسایش و کاهش برای عناصری که تغییر درجه اکسایش می‌دهند:



چون واکنش در محیط اسیدی انجام می‌گیرد، ما می‌توانیم در صورت نیاز یونهای H^+ یا مولکولهای آب را به هر یک از دو طرف نیم‌واکنش اضافه کنیم، چون اتم‌های اکسیژن موجود در KMnO_4 تغییر عدد اکسایش نداده است، با توجه به معادله واکنش درمی‌یابیم که یونهای H^+ را باید به سمت چپ و مولکولهای آب را به سمت راست نیم‌واکنش اضافه کنیم. تنها شیوه برای موازنه بار در هر دو سوی این نیم‌واکنش افزودن ۸ یون H^+ به سمت چپ نیم‌واکنش (ب) می‌باشد:

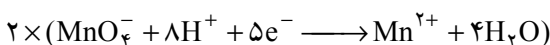
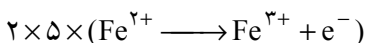


و نیز تنها شیوه برای موازنه‌ی تعداد اتم‌های اکسیژن افزودن چهار مولکول H_2O به سمت راست نیم‌واکنش است؛ پس در نهایت نیم‌واکنش (ب) بصورت زیر نوشته می‌شود:

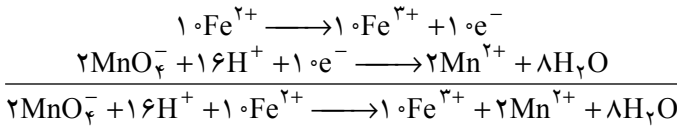


۴- تعیین ضرایب در نیم‌واکنشها به طوری که الکترونهای مبادله شده برابر باشند.

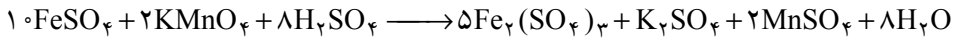
هر دو یون Fe^{2+} ، دو الکترون می‌دهند و به صورت آهن (III) سولفات درمی‌آیند و هر یک از یونهای منگنز (KMnO_4) پنج الکترون می‌گیرند. پس نیم‌واکنش (الف) را باید در 2×5 و نیم‌واکنش (ب) را باید در ۲ ضرب کرد.



۵- دو نیم واکنش را با هم جمع می کنیم :



۶- تکمیل موازنه اگر لازم باشد و یا نوشتن معادله ی کامل واکنش شامل یونهای ناظر



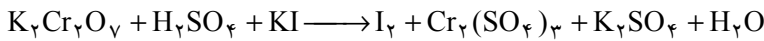
در مورد بند ۶ بهتر است یونی که بیشتر در دو طرف خود را نشان می دهد موازنه کنیم ؛ در مثال فوق در سمت راست ۱۸ یون سولفات موجود است، در سمت چپ هم باید همان ۱۸ یون سولفات را داشته باشیم ؛ پس باید $8\text{H}_2\text{SO}_4$ بگیریم و در نتیجه چون هیدروژنهای اسید به آب تبدیل می شود، در آن طرف هم ۸ مولکول آب خواهیم داشت و بنابراین عملاً معادله واکنش موازنه شده است.

مثال ۳: موازنه ی معادله ی واکنش کاهش پتاسیم دی کرومات، توسط پتاسیم یدید در محیط

سولفوریک اسید.

هرگاه قطره قطره به محلول پتاسیم یدید در مجاورت سولفوریک اسید، پتاسیم دی کرومات نارنجی رنگ بیافزاییم رنگ قهوه ای I_2 ظاهر می گردد.

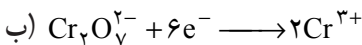
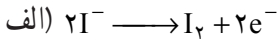
۱- واکنش را می نویسیم (نوشتن معادله واکنش با مجسم نمودن مواد اولیه و مواد حاصل)



۲- تشخیص عنصر اکسید شده و عنصر کاهش شده و حد پیشرفت عمل.

عنصر اکسید شده یون یدید می باشد و درجه اکسایش آن از -۱ به صفر ترقی می یابد و عنصر کاهش شده کروم است که عدد اکسایش آن از +۶ به +۳ تنزل می یابد. ملاحظه می کنید که سایر عناصر موجود در واکنش تغییر عدد اکسایش نداده اند.

۳- نوشتن نیم واکنش اکسایش و کاهش برای عناصری که تغییر درجه اکسایش می دهند :

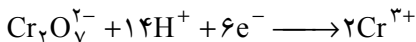


(به علت آن که هر یون $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ حاوی دو اتم کروم است که بایستی از عدد اکسایش +۶

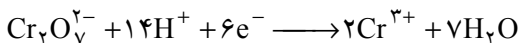
به +۳ کاهش شود لذا در نیم واکنش (ب) شش الکترون مصرف می شود.)

چون واکنش در محیط اسیدی انجام می گیرد، ما می توانیم در صورت نیاز یونهای H^{+} یا مولکولهای آب را به هر یک از دو طرف نیم واکنش اضافه کنیم چون اتمهای اکسیژن موجود در $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ تغییر عدد اکسایش نداده است، با توجه به معادله ی واکنش درمی یابیم که یونهای H^{+}

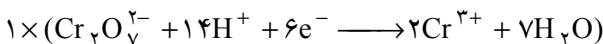
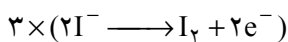
را باید به سمت چپ و مولکولهای آب را به سمت راست نیم واکنش اضافه کنیم. تنها شیوه برای موازنه ی بار در هر دو سوی این نیم واکنش افزودن ۱۴ یون H^+ به سمت چپ واکنش (ب) می باشد:



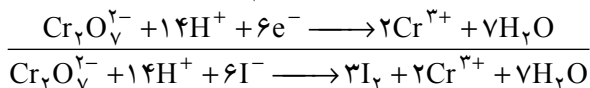
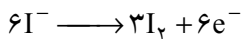
و نیز تنها روش برای موازنه ی تعداد اتم های اکسیژن افزودن هفت مولکول H_2O به سمت راست نیم واکنش است پس در نهایت نیم واکنش (ب) بصورت زیر نوشته می شود:



۴- تعیین ضرایب دو نیم واکنش به طوری که الکترونهای حاصل به کار رفته برابر باشند. پس باید نیم واکنش (الف) را در ۳ و نیم واکنش (ب) را در ۱ ضرب کنیم.



۵- دو نیم واکنش را با هم جمع می کنیم:



۶- تکمیل موازنه اگر لازم باشد و یا نوشتن معادله کامل واکنش شامل یونهای ناظر



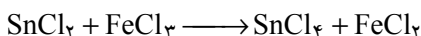
در مورد بند ۶ بهتر است یونی را موازنه کنیم که بیشتر در دو طرف، خود را نشان می دهد. در مثال فوق در سمت راست ۷ یون سولفات موجود است، در سمت چپ هم باید همان ۷ یون سولفات را داشته باشیم پس باید $7H_2SO_4$ بگیریم.

در نتیجه چون هیدروژنهای اسید به آب تبدیل می شود در آن طرف هم ۷ مولکول آب خواهیم داشت بنابراین عملاً معادله واکنش موازنه شده است.

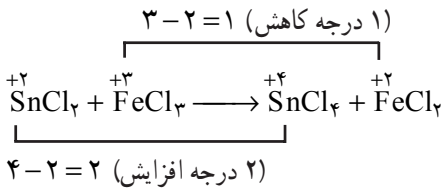
روش دوم - موازنه ی معادله ی واکنشهای اکسایش - کاهش به روش محاسبه تغییر

عدد اکسایش: استفاده از نیم واکنشها برای موازنه ی معادله ی واکنشهای اکسایش و کاهش شاید تا اندازه ای مشکل و وقت گیر باشد. برای سهولت می توان از تغییر اعداد اکسایش استفاده کرد. این روش در اصل مبنی بر داد و ستد الکترونها است. برای درک مطلب به مثالهای زیر توجه کنید:

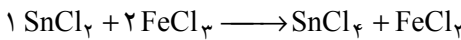
مثال ۱: موازنه ی معادله ی اکسایش قلع (II) کلرید به کمک آهن (III) کلرید



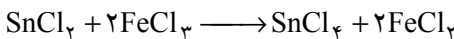
الف - در این روش ابتدا عدد اکسایش گونه‌های شرکت کننده در واکنش و مواد حاصل را تعیین نموده، در نتیجه تغییر عدد اکسایش آنها را حساب می‌کنیم:



ب - به منظور یکسان کردن تعداد الکترونهای داده شده و گرفته شده، نقصان عدد اکسایش ماده‌ی اکسیدکننده یعنی $\text{Fe}^{۳+}$ ضریب ماده‌ی کاهنده یعنی $\text{Sn}^{۲+}$ قرار می‌دهیم و افزایش عدد اکسایش ماده‌ی کاهنده یعنی $\text{Sn}^{۲+}$ را ضریب ماده‌ی اکسیدکننده یعنی $\text{Fe}^{۳+}$ در نظر می‌گیریم:

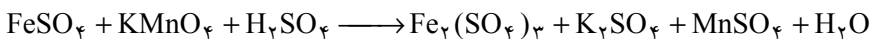


ج - با مشخص شدن این دو ضریب به سهولت می‌توان بقیه‌ی مراحل موازنه را انجام داد به این ترتیب که تعداد هر یک از اتم‌های فلزی آهن و قلع را در دو طرف معادله یکسان می‌کنیم (بر طبق قانون بقای جرم) و در صورتی که تعداد اتم‌های نافلزی کل برابر نباشد، برابر می‌کنیم:

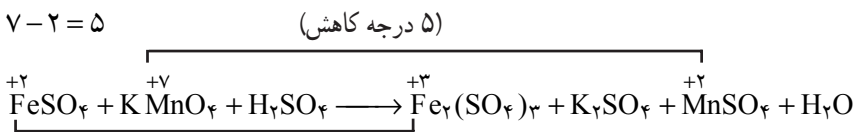


مثال ۲: موازنه‌ی معادله‌ی واکنش کاهش پتاسیم پرمنگنات توسط آهن (II) سولفات در محیط

سولفوریک اسید

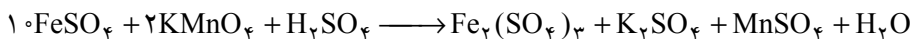


مشابه مثال ۱ هر یک از مراحل الف و ب و ج را انجام می‌دهیم:



۱) درجه افزایش به‌ازای یک اتم آهن) $۳ - ۲ = ۱$

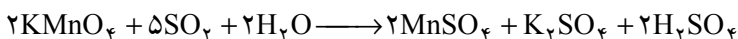
برای یکسان شدن کاهش عدد اکسیداسیون منگنز (در KMnO_4) با افزایش عدد اکسیداسیون آهن (در FeSO_4) باید واکنش بین ۵ اتم آهن (۵ مول FeSO_4) و یک اتم منگنز (۱ مول KMnO_4) برقرار گردد. اما با توجه به طرف دوم واکنش و در نظر گرفتن اینکه در هر مول $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ، دو اتم آهن وجود دارد؛ بنابراین عملاً واکنش مابین ۱۰ اتم آهن (۱۰ مول FeSO_4) و ۲ اتم منگنز (۲ مول KMnO_4) برقرار می‌گردد.



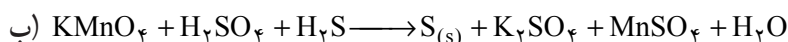
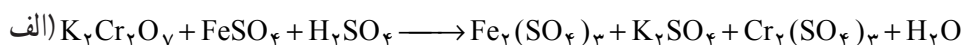
با مشخص شدن این دو ضریب به سهولت می‌توان بقیه‌ی مراحل موازنه را انجام داد :



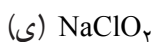
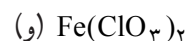
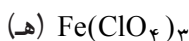
قابل توجه است در واکنشهای اکسایش کاهش هنگامی که یک اسید در سمت چپ بین مواد اولیه ظاهر می‌شود در سمت راست حتماً آب خواهیم داشت و برعکس هنگامی که در سمت راست اسید داریم، در سمت چپ باید آب بکار ببریم. به مثال زیر توجه کنید :



تمرین ۱: معادله‌ی واکنشهای زیر را با دو روش فوق موازنه کنید.



تمرین ۲: عدد اکسایش عناصری را که زیر آنها خط کشیده شده است، تعیین کنید.



۴-۵- اکی‌والان گرم مواد اکسیدکننده و کاهنده

تعیین اکی‌والان گرم (هم‌ارز گرم) مواد اکسیدکننده و کاهنده: از فصل محلولها و تعادلات

یونی به یاد دارید که اکی‌والان گرم هر ماده را مقداری از آن ماده دانستیم که معادل یک یون گرم H^+ باشد. و از این تعریف برای محاسبه‌ی اکی‌والان گرم اسیدها، بازها و نمکها استفاده کردیم.

در مورد اکی‌والان گرم مواد اکسیدکننده و کاهنده با استفاده از تعریف فوق می‌توان نوشت:

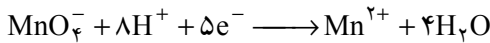
$\text{H}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{H}^0$ ، که هر یک مول الکترون معادل یک یون گرم H^+ است. بنابراین، به جای یک اتم H یک الکترون را می‌توانیم ملاک محاسبه قرار دهیم.

همان‌طور که از مثالهای بند ۳-۵ دریافتید در موازنه‌ی واکنشهای اکسایش - کاهش می‌توان برای سادگی به جای الکترونها مبادله شده در این واکنشها از تغییر عدد اکسایش استفاده کرد. یعنی تغییر عدد اکسایش را برابر با تعداد الکترونها مبادله شده دانست. بنابراین، برای به دست آوردن اکی‌والان گرم مواد اکسیدکننده و کاهنده باید وزن یک مول جسم اکسیدکننده یا کاهنده را به تغییر عدد اکسایش آنها در واکنش مورد نظر تقسیم کرد. یعنی:

$$n \cdot (\text{تغییر عدد اکسایش}) = \frac{\text{وزن یک مول}}{\text{وزن اکی والان گرم}} \quad (\text{اکسیدکننده یا کاهشدهنده})$$

به مثالهای زیر توجه نمایید :

مثال ۱: اکی والان گرم KMnO_4 را در واکنشهای اکسایش - کاهش که در محیط اسیدی انجام می‌شوند به دست آورید.



پس

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{1 \text{ mol KMnO}_4}{5} = \frac{158 \text{ g}}{5} = 31.6 \text{ g}$$

بنابراین، برای تهیه یک لیتر محلول نرمال از پتاسیم پرمنگنات باید 31.6 g آن را در آب مقطر حل کرده و حجم محلول را در بالن حجمی یک لیتری تا خط نشانه به یک لیتر رساند.

مثال ۲: اکی والان آهن (III) سولفات براساس نیم واکنش $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ برحسب مول کدام است؟

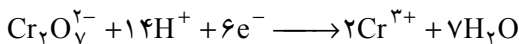
$$\frac{1}{4} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{1}{4}$$

حل: گزینه‌ی (۱) درست است زیرا هر اتم آهن بنا به واکنش فوق یک درجه کاهشدهنده شده است و چون آهن (III) سولفات، $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ، دارای دو اتم Fe است، بنابراین، تغییر عدد اکسایش آن $2 \times 1 = 2$ می‌باشد و

$$E = \frac{1}{2} \quad (\text{برحسب مول})$$

مثال ۳: اکی والان گرم پتاسیم دی کرومات در واکنشهای اکسایش کاهش را که در محیط اسیدی انجام می‌شود، حساب کنید :

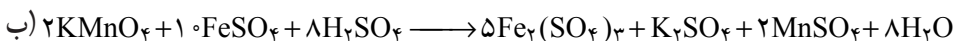
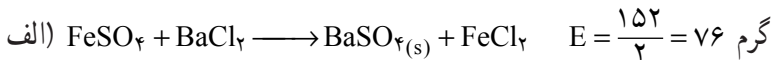
حل: به یاد دارید :



بنابراین

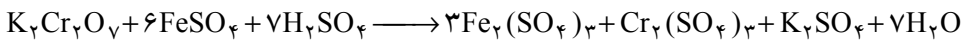
$$E = \frac{K_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{6} = \frac{294}{6} = 49 \text{ گرم}$$

مثال ۴: اکی والان گرم آهن (II) سولفات را در واکنشهای زیر حساب کنید :



$$E = \frac{152}{1} = 152 \text{ گرم}$$

مثال ۵: ۲۵ میلی لیتر از یک نمونه محلول آهن (II) سولفات در مجاورت سولفوریک اسید، ۱۲/۵ میلی لیتر پتاسیم دی کرومات ۱/۰° نرمال را بی رنگ می کند، نرمالیت و غلظت آهن (II) سولفات را حساب کنید:
حل:



$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad N_1 \times 25 = 0.1 \times 12.5 \quad N_1 = 0.05 \quad \text{نرمال}$$

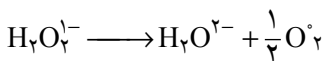
از طرفی بین نرمالیت و غلظت وزنی و اکی والان گرم رابطه زیر برقرار است:

$$N = \frac{C}{E}$$

که C غلظت وزنی، E اکی والان گرم و N نرمالیت می باشد پس

$$C = N \times E = 0.05 \times \frac{152}{1} = 7.6 \text{ گرم در لیتر}$$

تبصره ۱: در مورد محلول بعضی از مواد گازی شکل و یا دارای توانایی آزاد کردن گاز، از اکی والان حجمی و ارزش حجمی نیز استفاده می شود. چون اکی والان گرم را معادل جرم مولکولی، تقسیم بر تغییر عدد اکسایش دانستیم، در مورد این گونه مواد می توان اکی والان حجمی را برابر حجم گاز آزاد شده از یک مول ماده تقسیم بر تغییر درجه ی اکسایش عنصر در آن ماده دانست. ارزش حجمی هر محلول برابر حجم گازی است بر حسب لیتر (در شرایط متعارفی) که از هر لیتر محلول آزاد می شود، بین اکی والان حجمی (E_v) و ارزش حجمی (a) رابطه $a = N \cdot E_v$ برقرار است. مثلاً در مورد هیدروژن پراکسید، اگر واکنش تجزیه ی آن را به صورت زیر بنویسیم:



در آن صورت، نیم مول یا ۱۱/۲ لیتر گاز از یک مول هیدروژن پراکسید به دست می آید. چون درجه اکسیداسیون هر اتم اکسیژن در این واکنش یک درجه تغییر می کند و در مولکول نیدروژن پراکسید ۲ اتم اکسیژن وجود دارد، پس:

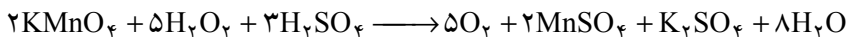
$$E_v = \frac{11.2}{2} = 5.6 \text{ لیتر} \quad \text{اکی والان حجمی پراکسید هیدروژن}$$

بنابراین هرگاه ارزش حجمی محلولی از هیدروژن پراکسید برابر ۵/۶ باشد، یک لیتر محلول آن توانایی آزاد کردن ۵/۶ لیتر گاز اکسیژن (در شرایط متعارفی) را داشته و چنین محلولی نرمال به شمار می رود.

مثال ۶: ۱ cc از یک محلول هیدروژن پراکسید در مجاورت سولفوریک اسید، می تواند

۲۵cc محلول نرمال پتاسیم پرمنگنات را بی‌رنگ کند. معادله‌ی واکنش را بنویسید. همچنین نرمالیه و ارزش حجمی هیدروژن پراکسید را حساب کنید.

حل:



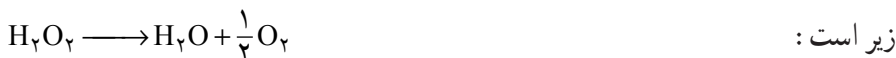
$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad N_1 \times 10 = 1 \times 25 \quad N_1 = 2/5 \text{ نرمال}$$

$$N = \frac{C}{E} \text{ یا } = \frac{a}{E_v} \frac{\text{(ارزش حجمی به جای غلظت)}}{\text{(اکی‌والان حجمی به جای اکی‌والان گرم)}}$$

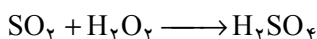
$$2/5 = \frac{a}{5/6}$$

$$a = 2/5 \times 5/6 = 14 \quad \text{ارزش حجمی هیدروژن پراکسید مصرف شده}$$

ارزش حجمی که بدین طریق برای H_2O_2 محاسبه می‌شود، مربوط به تجزیه آب اکسیژنه به صورت



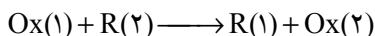
تبصره‌ی ۲: هیدروژن پراکسید (آب اکسیژنه) در برابر اجسام اکسیدکننده نقش یک کاهنده دارد و در برابر اجسام کاهنده به عنوان یک جسم اکسیدکننده عمل می‌نماید. به عنوان مثال در برابر پتاسیم پرمنگنات در محیط سولفوریک اسید نقش یک کاهنده و در برابر گاز گوگرد دی‌اکسید مطابق واکنش زیر:



نقش یک اکسیدکننده را داراست.

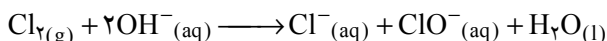
۵-۵- واکنشهای تسهیم نامتناسب^۱

می‌دانیم در یک واکنش اکسایش کاهش با دو دستگاه اکسایش و کاهش مواجه هستیم:



حال اگر در واکنش اکسایش کاهش ماهیت $\text{Ox}(1)$ و $\text{R}(2)$ یکسان باشد گوئیم واکنش تسهیم نامتناسب صورت گرفته است. به مثالهای زیر دقت کنید.

مثال ۱: هرگاه گاز کلر را در محلول سود سرد و رقیق وارد کنیم واکنش زیر صورت می‌گیرد:

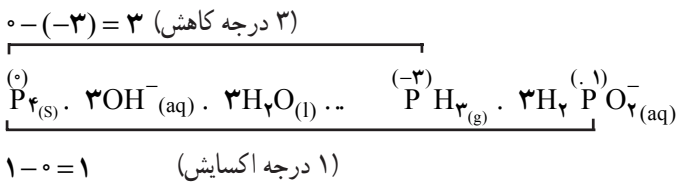


دو دستگاه اکسایش کاهش در واکنش فوق عبارتند از:



پس واکنش تسهیم نامتناسب، یک واکنش اکسایش کاهش است که گونه‌ای همزمان هم به عنوان اکسیدکننده و هم نقش کاهنده را داراست. در این واکنشها ماده‌ی واکنش دهنده حداقل باید دارای سه درجه اکسایش مختلف باشد.

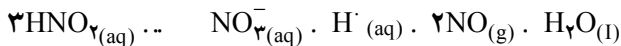
مثال ۲: فسفر در محیط قلیایی طبق واکنش زیر تسهیم نامتناسب می‌یابد:



سه درجه اکسایش مختلف برای فسفر در مثال بالا؛ (-۳)، (۰) و (۱) می‌باشد.

مثال ۳: نیترواسید HNO_3 با تبدیل به $(\text{N}^{-\text{V}})\text{NO}_3^{-}(aq)$ و $(\text{N}^{-\text{II}})\text{NO}(g)$ تسهیم نامتناسب

می‌یابد:



تمرین

۱- در هر یک از واکنشهای زیر معادله‌ی واکنش را بنویسید و با روش استفاده از تغییر عدد اکسایش آن را موازنه کنید.

الف - گاز H_2S در هوا می‌سوزد و SO_2 تولید می‌کند.

ب - گاز H_2S در هوا می‌سوزد و $\text{S}(s)$ تولید می‌کند.

ج - اگر گاز H_2S را در محلول هیدروژن پراکسید، H_2O_2 ، وارد کنیم، گوگرد کلوتیدی رسوب می‌کند.

د - گاز کلر در محلول گرم و غلیظ سود وارد می‌شود سدیم کلرات و سدیم کلرید به دست می‌آید.

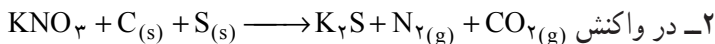
ه - محلول آهن (II) سولفات در مجاورت سولفوریک اسید در اثر محلول هیدروژن پراکسید به آهن (III) سولفات تبدیل می‌شود.

و - محلول آهن(II) سولفات در مجاورت سولفوریک اسید، محلول نارنجی رنگ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

را سبز رنگ می‌کند (به علت تشکیل یون Cr^{3+}).

ز - برای پاک کردن لکه‌ی ید از محلول سدیم تیوسولفات، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، استفاده می‌کنند. در

این عمل سدیم تراتیونات، $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ، تولید می‌شود.



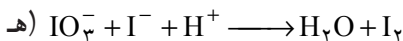
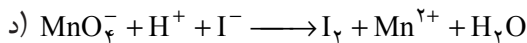
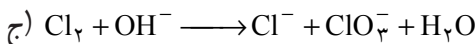
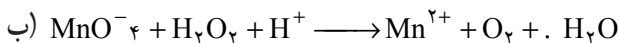
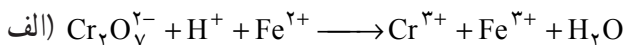
الف - کدام گونه به عنوان اکسیدکننده و کدام گونه به عنوان کاهنده عمل نموده است.

ب - واکنش فوق را به روش تغییر عدد اکسایش موازنه کنید.

۳- معادله‌ی واکنش اثر آب بر سدیم هیدرید (NaH) را بنویسید و تعیین کنید کدام عنصر اکسید

و کدام عنصر کاهیده می‌شود؟

۴- معادله‌های زیر را با روش نیم‌واکنش موازنه کنید.



۵- محلولی از حل کردن $2/168\text{g}$ آهن (II) سولفات در آب تهیه شده است. چه حجم محلول

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.500N برای واکنش با محلول FeSO_4 لازم است؟ (در محیط سولفوریک اسید)

۶- چند گرم KMnO_4 برای اکسید کردن 100g FeSO_4 لازم است؟ (در محیط سولفوریک

اسید)

۷- چه حجم گاز H_2S در شرایط متعارفی برای واکنش با 100mL محلول نیتریک اسید 2N

لازم است؟ (در این شرایط گاز H_2S اکسید به گوگرد صفر می‌گردد).

۸- محلول 0.1% مولار پتاسیم پرمنگنات و محلول 2% مولار FeSO_4 در اختیار داریم.

100mL از محلول FeSO_4 را در یک ارلن‌مایر ریخته و به آن سولفوریک اسید اضافه می‌کنیم.

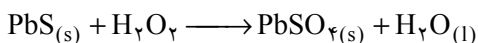
سپس از بورت قطره قطره محلول پتاسیم پرمنگنات فوق را به آن اضافه می‌کنیم. چه حجم محلول

پتاسیم پرمنگنات در این سنجش حجمی مصرف می‌شود؟

۹- معادله‌ی واکنش زیر را از طریق عدد اکسایش موازنه کنید.



۱۰- واکنش زیر را موازنه کنید.



الکترو شیمی پیلها

هدف‌های رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود که بعد از پایان این فصل بتواند:

- ۱- ضمن شرح اجزای یک پیل، نیم واکنش‌های پیل را بنویسد و نیروی محرکه پیل را توضیح دهد.
- ۲- توضیح دهد که هر پیل از دو نیم پیل تشکیل شده و هر نیم پیل دارای یک الکتروود است. ضمناً نیروی محرکه پیل را محاسبه نماید.
- ۳- پتانسیل الکتروودی را توضیح دهد و کاربرد ساده‌ی آن را تشریح نماید.
- ۴- الکترودهای استاندارد هیدروژن، کالومل و شیشه‌ای را به طور مختصر شرح دهد.
- ۵- باطری معمولی، باطری سربی و پیل سوختی را به طور ساده تشریح نماید.

پیشگفتار

قبل از اینکه دینامو الکتریک (ماشین دینامو) در سال ۱۸۶۶ به وسیله ورنرفون زیمنس^۱ اختراع شود، انرژی الکتریکی مورد استفاده در صنایع، فقط از طریق شیمیایی تولید می‌شد. با اینکه امروزه تأمین انرژی الکتریکی صنایع و منازل به وسیله نیروگاه‌های حرارتی و آبی و تا اندازه‌ای از طریق نیروگاه‌های هسته‌ای انجام می‌گیرد، اما هنوز تولید انرژی الکتریکی به طرق شیمیایی اهمیت خود را از دست نداده است. فقط کافی است دستگاههایی را در نظر بگیرید که مستقل از شبکه برق شهر کار می‌کنند. مانند چراغ قوه، انباره و چراغ‌های چشمک‌زن خودروها، رادیوترانزیستوری، بی‌سیم دستی، سمعک الکترونیکی و دستگاههایی که در هواپیما و سفینه‌های فضایی به کار می‌روند.

^۱ Verener Von Siemens

کلیه‌ی مواد دارای انرژی ذخیره‌ی شیمیایی هستند. این انرژی را می‌توان از طریق واکنشهای شیمیایی به انواع دیگر انرژی تبدیل کرد. به عنوان مثال، می‌توان با سوزاندن زغال، نفت و چوب انرژی گرمایی و انرژی نورانی به دست آورد. انرژی شیمیایی بسیاری از مواد را مستقیماً می‌توان به انرژی الکتریکی تبدیل کرد. دستگاهی را که در آن انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود، پیل الکتروشیمیایی می‌نامند.

۱-۶- معرفی اجزای تشکیل دهنده‌ی یک پیل

هنگامی که آب رودخانه‌ها به اعماق دره‌ها سرازیر می‌شود، مقدار بسیار زیادی از انرژی پتانسیل آب در اثر برخورد با تخته سنگها به هدر می‌رود. این انرژی پتانسیل معمولاً به صورت انرژی گرمایی درآمده (از نوع جنبشی) که ابتدا دمای آب را به طور جزئی بالا برده و سپس وارد فضای بی‌کران می‌شود. انسان هوشمند سدی بر روی رودخانه برپا می‌کند و پشت سد توربین قرار می‌دهد. آنگاه توربینها را به ژنراتور وصل می‌نماید و انرژی پتانسیل آب را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند، و این انرژی مهار شده می‌تواند به انرژی نورانی، گرمایی، شیمیایی و کار مکانیکی تبدیل شود.

بسیاری از واکنشهای شیمیایی مانند امواج خروشان آب بعد از شروع، خود به خود راه خود را می‌پیمایند و گرما آزاد می‌کنند. برای اینکه به این مورد بی‌بیرید در آزمایشگاه می‌توانید واکنش بین گرد منیزیم و محلول مس (II) سولفات را که یک واکنش گرما ده می‌باشد انجام دهید و با استفاده از دماسنج

افزایش دما را مشاهده نمایید. می‌توانید

$$Q = mc\Delta t$$

با استفاده از رابطه‌ی

گرمای آزاد شده را محاسبه نمایید.

پیل الکتروشیمیایی دستگاهی

است که در آن انرژی یک واکنش

اکسایش - کاهش مناسب که اغلب به

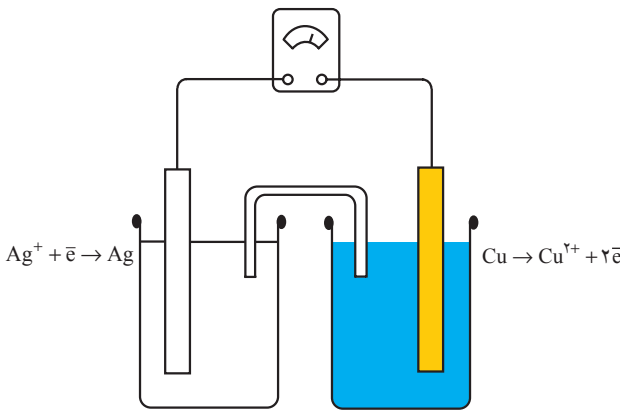
صورت گرما آزاد می‌شود، به انرژی

الکتریکی قابل استفاده تبدیل می‌گردد.

به احترام دانشمندانی چون

ولتا^۱ و گالوانی^۲ که کوششهای زیادی

برای تهیه و ساخت این پیلها کردند، اغلب از این پیلها، به نام پیلهای ولتایی یا پیلهای گالوانی یاد



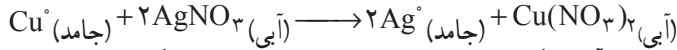
شکل ۱-۶- نمایش یک پیل الکتروشیمیایی

^۱- Volta

^۲- Galvani

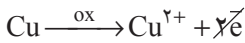
می‌شود (شکل ۶-۱).

می‌دانید که یک واکنش اکسایش-کاهش را می‌توان به دو نیم واکنش تقسیم کرد. به عنوان مثال، واکنش فلز مس با محلول نقره نیترات را می‌توان به دو نیم واکنش، که یکی به از دست دادن الکترون به وسیله‌ی Cu و دیگری به گرفتن الکترون به وسیله‌ی Ag^+ مربوط می‌شود، تقسیم نمود. به شکل ۶-۲ خوب توجه کنید.

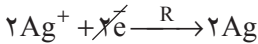


بی رنگ

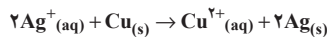
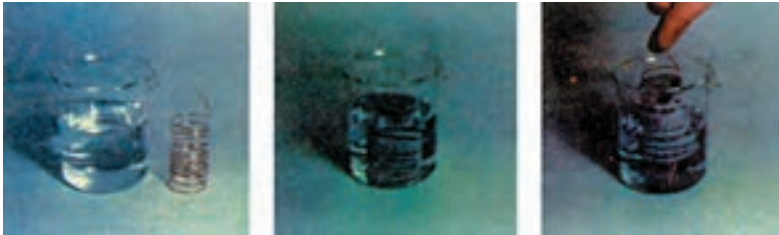
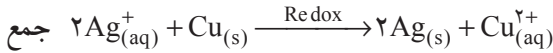
آبی رنگ



نیم واکنش اکسایش



نیم واکنش کاهش

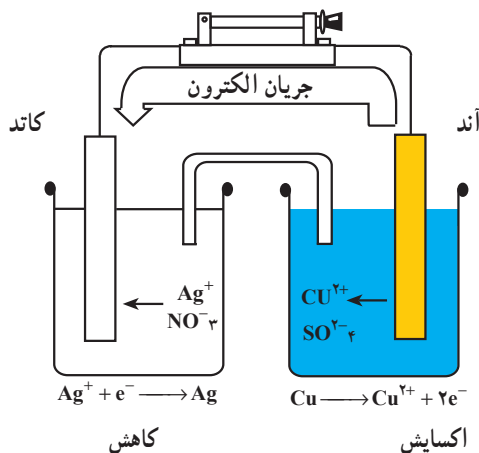


شکل ۶-۲ — (سمت چپ) سیم مسی در مجاورت بشر حاوی محلول نقره نیترات است. (وسط) وقتی که سیم مسی درون محلول قرار می‌گیرد، مس حل می‌شود، محلول آبی رنگی حاصل می‌شود و فلز نقره روی سیم مسی رسوب می‌کند. (سمت راست) بعد از اینکه مقدار زیادی مس حل شده است و تقریباً تمام نقره به صورت فلز آزاد رسوب کرده است.

حال خواهیم دید که می‌توان این دو نیم واکنش را در دو ظرف جداگانه انجام داد. یک ظرف برای آزاد شدن الکترون و دیگری برای گرفتن آن است. آنگاه فرآیند مبادله‌ی الکترون را که میان دو ظرف به صورت انتقال الکتروسیسته جلوه می‌نماید می‌توان با ولت‌سنج یا آمپرسنج تشخیص داد.

شکل ۶-۳ یک پیل الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. در بشر سمت راست یک تیغه‌ی مس (الکتروود) در محلول ۱ مولار مس II سولفات فرو برده شده و بشر سمت چپ دارای یک تیغه‌ی نقره (الکتروود) در محلول ۱ مولار نقره نیترات است. دو الکتروود با یک سیم رسانا به دو سر ولت‌سنج

متصل شده‌اند. برای تکمیل مدار الکتریکی باید به طریقی دو محلول ارتباط داشته باشند که اتصال الکتریکی بین دو ظرف برقرار گردد. برای این کار می‌توان از یک لوله‌ی رابط U شکل شیشه‌ای استفاده کرد و آن را از محلول سیر شده‌ی KNO_3 پر کرد و دو سر آن را که با جسم متخلخلی بسته شده مطابق شکل در بشرهای حاوی محلولهای مس II سولفات و نقره نترات فرو برد. به این لوله پل نمکی^۱ گفته می‌شود. این پل برای تکمیل مدار و مهاجرت یونها به کار برده می‌شود (نفوذ یونها از دو سر پل نمکی جهت خنثی کردن محلولهای الکترولیت دو نیم پیل از لحاظ بار الکتریکی در حین کارکرد پیل بکار می‌رود).



کاهش
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$
 اکسایش
 $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

در پیل الکتروشیمیایی همیشه اکسایش در
 آند و کاهش در کاتد صورت می‌گیرد.

شکل ۳-۶- نمایش یک پیل الکتروشیمیایی

از بررسی پیل الکتروشیمیایی فوق می‌توان چنین نتیجه گرفت که:

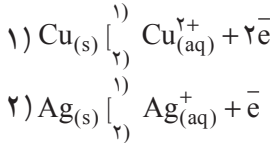
- ۱- هر پیل شامل دو نیم پیل است.
- ۲- هر نیم پیل دارای الکترودی است که در محلول الکترولیت مربوط به خود قرار دارد.
- ۳- هر الکترود به عنوان یک هادی الکترونی است.
- ۴- الکترودهای بسیاری از پیلها مانند پیل فوق علاوه بر هدایت الکترون، در واکنش شیمیایی پیل نیز شرکت می‌کنند^۲. یکی بر اثر حل شدن از وزنش کاسته می‌شود و دیگری بر اثر رسوبی که به آن

۱- Salt bridge

۲- همچنین الکترود ممکن است در واکنش اکسایش - کاهش شرکت نکند و در این شرایط به چنین الکترودی، الکترود بی‌اثر گفته می‌شود نظیر الکترود پلاتین.

اضافه می‌شود، وزنش افزایش می‌یابد.

۵- در پیل الکتروشیمیایی مانند پیل شکل ۳-۶ بین الکتروود و محلول الکتروولیت مربوط به آن، قبل از اتصال به سیم الکتروودها، تعادل وجود دارد.



۶- در هر پیل الکتروشیمیایی، الکتروودی که دانسیته‌ی الکترونی الکترونهای برجای مانده در آن بیشتر باشد، آند^۱ نام دارد و آند قطب منفی پیل را تشکیل می‌دهد. الکتروود دیگر کاتد^۲ است و کاتد قطب مثبت پیل می‌باشد. در پیل شکل ۳-۶ Cu قطب منفی و Ag قطب مثبت است.

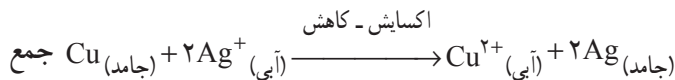
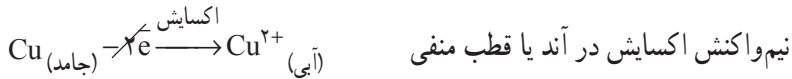
۷- در هر پیل اکسایش در آند و کاهش در کاتد صورت می‌گیرد.

۸- یونهای مثبت که کاتیون نام دارند، روانه‌ی کاتد و یونهای منفی که آنیون نامیده می‌شوند، روانه‌ی آند می‌گردند. (چرا؟ فکر کنید و پاسخ دهید.)

۹- لازم است میان دو محلول ارتباط برقرار شود. این امر باید برای دو منظور صورت گیرد. یکی برای تکمیل شدن مدار و دیگری برای مهاجرت یونها (عبور جریان از درون محلول به وسیله‌ی حرکت یونهای که با خود بار حمل می‌کنند تأمین می‌گردد، این پدیده را مهاجرت گویند). این ارتباط از طریق به کار بردن پل نمکی امکان‌پذیر است.

تمرین: آیا می‌توان پیلی تشکیل داد که در آن از پل نمکی استفاده نشود؟ پاسخ مثبت است فکر کنید و با رسم شکل پاسخ دهید.

۱۰- واکنش کلی پیل از جمع دو نیم‌واکنش به دست می‌آید. در پیل فوق



۱- Anode

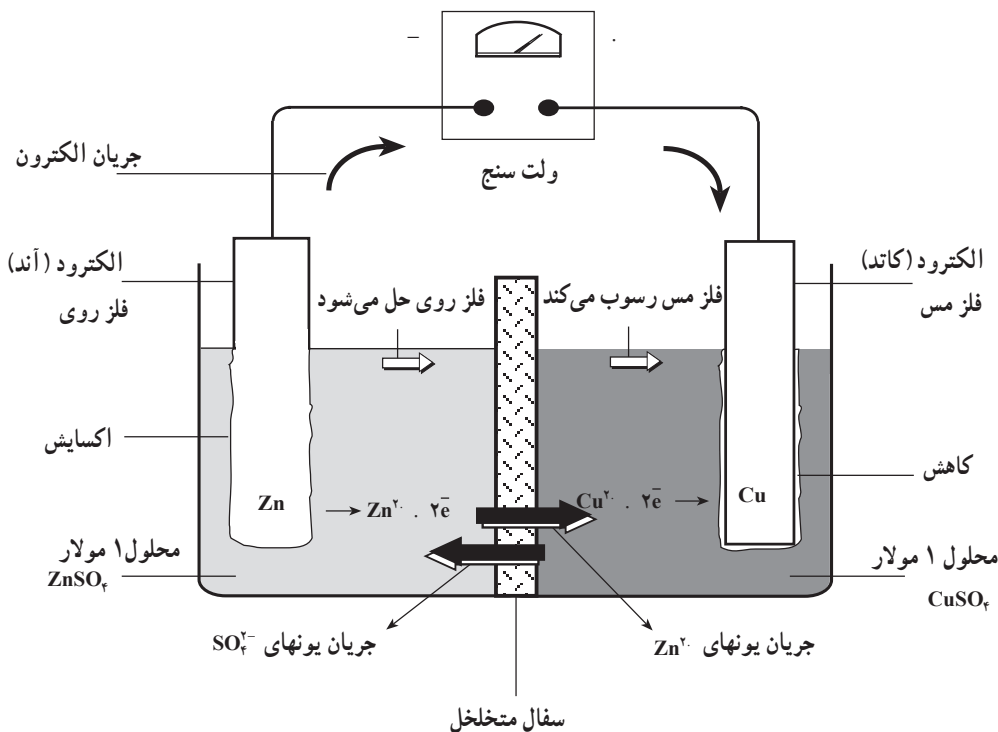
۲- Cathode

۱۱- هر پیل دارای یک نیروی محرکه الکتریکی^۱ است که آن را با E نشان می‌دهند.
 ۱۲- برای نمایش یک پیل قاعده آن است که آند در طرف چپ و کاتد در طرف راست باشد و فازهای مختلف را که به یکدیگر در تماس هستند به وسیله یک خط عمود از یکدیگر جدا می‌کنند و به هنگام استفاده از پیل نمکی با دو خط موازی ممتد دو نیم پیل یا دو الکتروود را از هم جدا می‌سازند. مثلاً پیل نقره - مس را این گونه نمایش می‌دهند:



۲- ۶- معرفی نیم واکنشهای یک پیل الکتروشیمیایی (پیل دانیل) و واکنش آن

در آزمایش قبل برای ساختن یک پیل الکتروشیمیایی فلز مس را در مقابل فلز نقره قرار دادیم. در اینجا مطابق شکل فلز مس را در مقابل فلز روی قرار می‌دهیم این پیل یک پیل دانیل است.

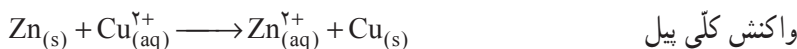


شکل ۴-۶- پیل دانیل (Zn - Cu)

^۱ - Electromotive force (e.m.f)

در طرف راست ظرف، تیغه‌ی مسی در محلول مس (II) سولفات و در طرف چپ ظرف، تیغه‌ی روی در محلول روی سولفات قرار دارد مهاجرت یونها (نه انتقال بار الکتریکی بین دو بخش) از طریق یک قطعه سفال متخلخل صورت می‌گیرد. حال اگر دو الکتروود را با رابطه‌های مناسب به هم متصل کنیم سلول پیل الکتروشیمیایی روی - مس مطابق شکل ۴-۶ حاصل می‌شود. الکتروود روی در سلول حاصل در پیل فوق (آند) و الکتروود مس (کاتد) است؛ با اتصال این دو الکتروود، الکترونها جمع شده بر روی تیغه روی از محیط عمل خارج می‌شوند؛ پس واکنش تعادلی $Zn_{(s)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(aq)}^{2+}$ به هم خورده و به سمت چپ هدایت می‌شود. در این شرایط تعداد بیشتری از اتم‌های روی از تیغه‌ی روی رانده شده و ضمن از دست دادن الکترون وارد محلول می‌شود، در ظرف دیگر تعادل $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$ به سمت راست جابجا می‌شود و یا به عبارت دیگر تعداد بیشتری از یونها Cu^{2+} موجود در محلول از تیغه‌ی مسی الکترونها رانده شده از طرف تیغه روی را گرفته و به اتم‌های مس کاهش می‌یابد. پس در این پیل الکتروشیمیایی مرتباً کاهش مداوم جرم تیغه‌ی روی و افزایش دائم جرم تیغه‌ی مسی صورت می‌گیرد.

در شرایطی که غلظت هر یک از یونها Zn^{2+} و Cu^{2+} ، ۱ مولار باشد، ولت سنج نیروی الکتروموتوری پیل را ۱/۱ ولت^۱ نشان می‌دهد. پس نیم واکنشهای اکسایش و کاهش و واکنش کلی پیل به صورت زیر نوشته می‌شود:



آزمایشهای مربوط به شکل‌های ۳-۶ و ۴-۶ به خوبی نشان می‌دهند که فلز روی و فلز مس هر دو تمایل به از دست دادن الکترون دارند. اما تمایل فلز مس در این مورد کمتر بوده و در مقام رقابت با فلز روی بازنده است.

از نتایج آزمایشهای مربوط به شکل‌های ۳-۶ و ۴-۶ می‌توان جدول ۱-۶ را تنظیم کرد.

۱- قابل تذکر است که اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری پیل‌ها بر اساس عدم عبور جریان عملی می‌شود. زیرا عبور جریان ما را با تغییر غلظت گونه‌ها در محلول‌های الکترولیت هر نیم پیل مواجه می‌نماید (واکنش شیمیایی که در پیل صورت می‌گیرد) بر همین اساس در ساختار ولت سنج یک مقاومت بزرگ بکار می‌رود تا عملاً ولتاژ دو سر ولت سنج (V) با نیروی الکتروموتوری پیل (E) بر اساس رابطه‌ی زیر برابر باشد:

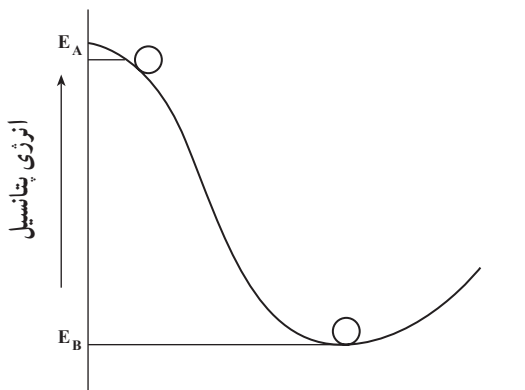
$$V = E - ir$$

جدول ۱-۶ - مربوط به کشش الکترونی فلزها

افزایش قدرت کاهندگی فلزها	Zn ...	Zn ^۲	۲e ⁻	افزایش قدرت اکسیدکنندگی کاتیونهای فلزی
	Cu ...	Cu ^۲	۲e ⁻	
	Ag ...	Ag	e ⁻	

۳-۶ - نیروی محرکه‌ی پیل چگونه حاصل می‌شود؟

سیستمهای شیمیایی، شبیه سیستم مکانیکی نشان داده شده در شکل ۵-۶ هستند.



شکل ۵-۶ - یک سیستم فیزیکی را می‌توان برحسب نمودار تراز انرژی توصیف نمود.

فرض کنید توبی در بالای تپه قرار دارد. همان‌طور که در شکل ۵-۶ نشان داده شده است، توب در این وضعیت دارای انرژی پتانسیل (E_A) است. وقتی توب تحت شرایط عادی (به‌طور خودبه‌خودی) از بالای تپه به طرف پایین تپه حرکت کند، به محض رسیدن به پایین تپه با انرژی E_B در موقعیت B می‌ایستد.

سیستم تپه/توب (مانند سیستم یون فلز/فلز) وقتی به حداقل انرژی خود می‌رسد پایدارتر می‌شود. حداقل انرژی با E_B یعنی وقتی که توب به پایین تپه می‌رسد، مطابقت دارد.

به عبارت دیگر، سیستم تپه / توب به‌طور خود به خودی از حالت ناپایدار (توب در بالای تپه) عبور کرده و به حالت پایدارتر (توب در پایین تپه) یعنی با انرژی کمتر می‌رسد.

$$E_B \perp E_A$$

یک واکنش شیمیایی هم به عنوان یک سیستم، دارای انرژی است که به طور طبیعی میل دارد به کمترین انرژی برسد، برای رسیدن به حد انرژی کمتر لازم است واکنش شیمیایی انجام شود.

۴-۶- نیروی محرکه‌ی پیل و ارتباط آن با پتانسیل الکتریکی نیمه پیل‌های تشکیل دهنده‌ی آن

ولتاژ یا نیروی الکتروموتوری (e.m.f) یک پیل ولتایی یا گالوانی یک کمیت الکتریکی است که جریان الکتریکی را از درون یک سیم از آند به کاتد می‌راند و بر حسب واحد الکتریکی ولت (V) اندازه‌گیری می‌شود. (بیان می‌شود).
در سیستم SI، ولت عبارت از اختلاف پتانسیل بین دو نقطه است وقتی که یک کولن الکتریسته از میان دو نقطه عبور کند، مقدار یک ژول کار انجام دهد.

$$1V = 1J/C$$

۵-۶- پتانسیل الکترودی استاندارد

می‌دانید که هر پیل گالوانی شامل دو نیم پیل است، که در هر نیم پیل یک نیم واکنش انجام می‌شود و نیز الکترودهای هر نیم پیل از طریق یک هادی فلزی به یکدیگر متصل شده‌اند. از طرفی دو نیم پیل با یک پل نمکی با یکدیگر ارتباط دارند، ولتاژ یک پیل اختلاف پتانسیل الکتریکی میان دو نیم پیل را معرفی می‌کند. چون قادر نیستیم که مقدار مطلق پتانسیل هر نیم پیل را به طور جداگانه اندازه بگیریم، تا از تفاوت میان آن دو به ولتاژ پیل برسیم لذا تنها راه ممکن آن است که یک نیم پیل استاندارد را مرجع قرار داده و یک پتانسیل قراردادی برای آن انتخاب نماییم و سپس بقیه نیم پیلها را نسبت به آن بسنجیم.
بر این اساس نیم پیل $2H^+(aq) + 2e^-$ به عنوان مبنای مقایسه انتخاب شده است؛
 $H_2(g)$ و مقدار پتانسیل این نیم پیل، E ، در صورتی که گاز هیدروژن و یون H^+ هر دو در حالت استاندارد خود باشند، صفر ولت در نظر گرفته می‌شود.

۶-۶- کاربردهای پتانسیلهای الکترودی

پتانسیلهای الکترودی استاندارد از بسیاری جهات سودمند هستند. سه کاربرد آنها را مورد بررسی قرار می‌دهیم:

– برای محاسبه‌ی ولتاژ پیل

– برای مقایسه‌ی قدرت عوامل اکسید کننده و کاهنده

– برای پیش‌بینی احتمال انجام یک واکنش اکسایش – کاهش

محاسبه‌ی ولتاژ پیل: می‌دانید که واکنش پیل به دو قسمت تقسیم می‌شود. نیم واکنش اکسایش

(از دست دادن الکترون) و نیم واکنش کاهش (گرفتن الکترون). به طور کلی، در سطح بین الکتروود و

محلول اختلاف پتانسیلی وجود دارد که پتانسیل الکتروود یا پتانسیل نیم پیل نامیده می‌شود و پتانسیل

پیل یا نیروی الکتروموتوری آن، E عبارتست از:

$$E_{\text{پیل}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}}$$

مثال: E پیلی را که واکنشهای زیر در آن انجام می‌گیرد محاسبه نمایید.

الف) $Mg \cdot Fe^{2+} \dots Mg^{2+} \cdot Fe \quad E = ?$

ب) $Fe \cdot 2Ag^{+} \dots Fe^{2+} \cdot 2Ag \quad E = ?$

حل: با استفاده از جدول پتانسیلهای الکتروودی کاهش

$$E_{Mg^{2+}/Mg} = -2/37V \quad E_{Fe^{2+}/Fe} = -0/44V$$

$$E_{Ag^{+}/Ag} = 0/8V$$

با توجه به مطلب عنوان شده در زیر نویس:

الف) $E_{\text{پیل}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}} = -0/44 - (-2/37)$

$$E_{\text{پیل}} = 0/93V$$

ب) $E_{\text{پیل}} = 0/8 - (-0/44) = 0/124V$

مقایسه‌ی قدرت عوامل اکسید کننده و کاهنده: در جدول پیوست شماره‌ی ۳ آخر کتاب،

دستگاههای اکسایش و کاهش گوناگون درج شده‌اند. به هر سیستم اکسایش و کاهش کمیته‌ی به نام

پتانسیل استاندارد کاهش (E) نسبت داده می‌شود، هر اندازه (E) بزرگتر باشد قدرت اکسیدکنندگی

فرم اکسیدکننده آن دستگاه بیشتر و قدرت کاهندگی فرم کاهنده آن دستگاه کمتر است و برعکس.

۱- نیروی الکتروموتوری هر پیل ($E_{\text{پیل}}$) برابر است با پتانسیل کاهش الکتروودی که در آن عمل کاهش صورت می‌گیرد

منهای پتانسیل کاهش الکتروودی که در آن عمل اکسایش صورت می‌گیرد. عملاً نیروی الکتروموتوری استاندارد (E°) را در بالا

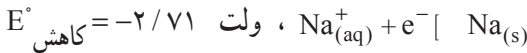
محاسبه نمودیم؛ زیرا به هر دستگاه اکسایش – کاهش پتانسیلی به نام E° (پتانسیل کاهش استاندارد) وقتی که غلظت مساوی ۱ M

باشد نسبت داده می‌شود که مقادیر آن در پیوست شماره‌ی ۳ ارائه شده‌اند.

به عنوان مثال در دستگاه



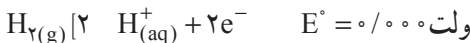
$F_{2(g)}$ اکسید کننده بی نهایت قوی و $F_{(aq)}^{-}$ یک کاهنده بی نهایت ضعیف است. همچنین در دستگاه



$Na_{(s)}$ کاهنده بی نهایت قوی و Na^{+} و یک اکسید کننده بی نهایت ضعیف است.

۶-۶- الکتروستندارد هیدروژن

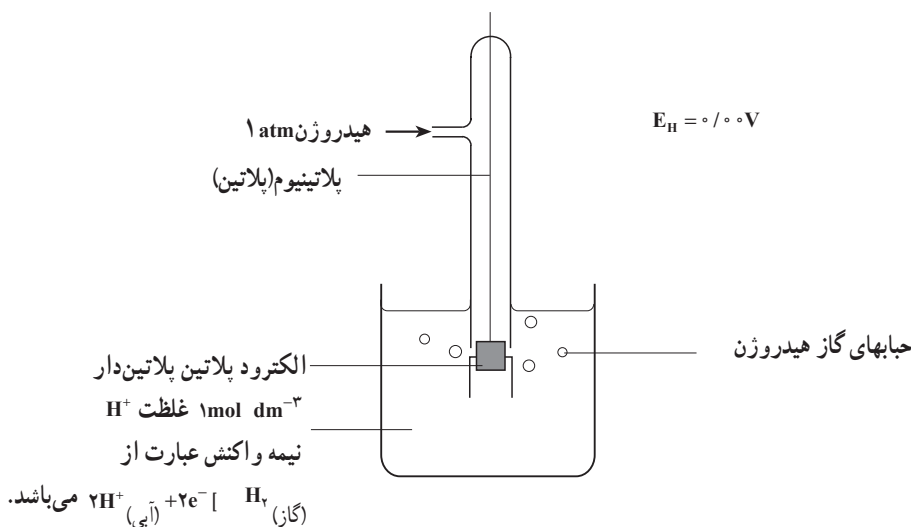
اولین الکترودی که از آن به عنوان الکتروستندارد مبنای مرجع (شاهد) استفاده شد، الکتروستندارد هیدروژن (SHE) است. در الکتروستندارد هیدروژن: گاز هیدروژن با فشار ۱ اتمسفر در حال تعادل با محلول یک اسید با $1M$ ، H^{+} ، قرار دارد. پس تعادلی که در الکتروستندارد هیدروژن صورت می گیرد عبارت است از:



طبق قرارداد برای این الکتروستندارد در هر دمایی پتانسیل را برابر با صفر ولت در نظر می گیرند. الکتروستندارد هیدروژن از یک صفحه پلاتین پلاتین دار که به یک مفتول پلاتین لحیم شده و این مجموعه از یک سرپوش شیشه ای که در قسمت جانبی دارای منفذی برای ورود گاز هیدروژن می باشد، ترکیب یافته است. تقریباً نیم ساعت قبل از اجرای آزمایش گاز هیدروژن صددرصد خالص را با فشار یک اتمسفر از منفذ جانبی وارد می کنند، بدیهی است که این مجموعه در یک بشر حاوی یون H^{+} ($1M$)، قرار می گیرد. باید نیمی از صفحه ی پلاتین پلاتین دار درون محلول حاوی یون H^{+} و نیمی خارج از آن قرار گیرد. مدت نیم ساعت کافی است که گاز هیدروژن جذب سطحی ذرات ریز پلاتین شده، و با یونهای H^{+} در حال تعادل قرار گیرد. شکل ۶-۶ ساختمان الکتروستندارد هیدروژن را نشان می دهد.

تهیه و کاربرد الکتروستندارد هیدروژن، عملاً دشوار است. از این رو به جای آن از الکترودهای مرجع دیگری نظیر الکتروستندارد کالومل و الکتروستندارد نقره - نقره کلرید استفاده می شود. تهیه و استفاده از الکترودهای اخیر بسیار آسان است و پتانسیل آنها با دقت زیاد نسبت به الکتروستندارد هیدروژن با تشکیل یک پیل اندازه گیری می شود.

۱- دقیقتر آن است که بگوییم فعالیت H^{+} برابر با واحد است.



شکل ۶-۶ الکتروود استاندارد هیدروژن

۸-۶ الکتروود کالومل^۱

از الکتروودهای مرجع دیگر، الکتروود کالومل است. برای تهیه الکتروود کالومل جیوه را با جیوه (I) کلرید، Hg_2Cl_2 (کالومل) مخلوط می کنند و به عنوان الکتروود از محلول KCl استفاده می کنند. سه غلظت متفاوت برای KCl معمولاً بکار برده می شود: 0.1M ، 1M ، 3M (اشباع) KCl: تعادلی که در الکتروود کالومل از هر نوع به وقوع می پیوندد چنین است:



پتانسیل کاهش انواع الکتروودهای کالومل تابع دمای محیط آزمایش است و مقادیر آن در دمای 25°C نسبت به پتانسیل استاندارد هیدروژن در جدول ۶-۲ درج شده است.

جدول ۶-۲

اشباع شده	1M	0.1M	غلظت محلول KCl
0.246	0.282	0.337	پتانسیل برحسب ولت نسبت به S.H.E. ^۲

۱ - Calomel electrode

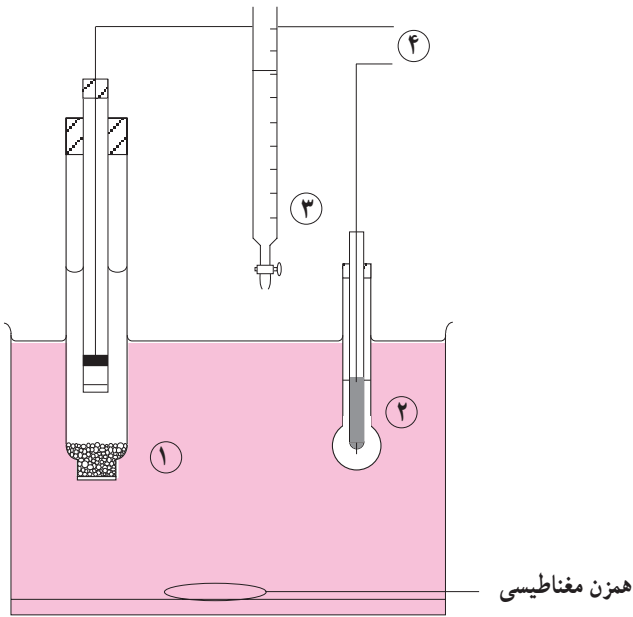
۲ - S.H.E=Standard Hydrogen Electrode

۹-۶- الکتروُد شیشه^۱

از چندین سال قبل، غالباً الکتروُدی موسوم به «الکتروُد شیشه» برای اندازه‌گیری pH محلولها به کار می‌برند. شکل ۶-۷ الکتروُد شیشه و کاربرد آن را نشان می‌دهد. یک الکتروُد شیشه از یک کره‌ی شیشه‌ای کوچک با ضخامت فوق‌العاده کم تشکیل می‌شود. حباب الکتروُد شیشه محتوای یک محلول با غلظت H^+ ثابت و یک الکتروُد با پتانسیل معین مثل الکتروُد $Ag-AgCl$ در محلول $N/1$ هیدروکلریک اسید است. این حباب را در داخل محلول مورد اندازه‌گیری قرار می‌دهند و الکتروُد شیشه‌ی مذکور را با الکتروُد مرجع مانند الکتروُد کالومل ترکیب می‌کنند تا پیل زیر تشکیل شود.

الکتروُد کالومل | محلول مورد اندازه‌گیری | شیشه $[HCl(0/1N), Ag, AgCl(s)]$ شیشه‌ی مخصوصی^۲ که برای تهیه‌ی الکتروُد شیشه به کار می‌رود، از ۷۲ درصد SiO_2 ، ۲۲ درصد Na_2O و ۶ درصد CaO تشکیل شده است. این شیشه دارای دمای ذوب نسبتاً پایین و دارای هدایت الکتریکی زیاد است.

برای اندازه‌گیری pH، الکتروُد‌های شیشه را می‌توان در محلولهای آبی به کاربرد، مشروط بر اینکه تغییرات pH بین ۱ و ۹ باشد. برای pH‌های بالاتر تا ۱۲ باید الکتروُد شیشه‌ی مخصوصی به کار برد. به دلیل اینکه مواد اکسید کننده، یونهای فلزی و سموم بر شیشه اثری ندارند و نیز به خاطر آنکه الکتروُد شیشه به آسانی به کار برده می‌شود، الکتروُد شیشه در تعیین pH (تیتراسیونهای پتانسیومتری اسید - باز) در آزمایشگاههای شیمی، بیوشیمی، بیولوژی و روشهای کنترل در صنایع شیمیایی موارد استعمال زیادی پیدا کرده است.



ب- کاربرد الکترو شیشه

الف- یک الکترو شیشه

- ۱- الکترو مقایسه‌ای کالومل
- ۲- الکترو شیشه (پتانسیل به pH محلول بستگی دارد)
- ۳- بورت حجم محلول تیتر شده را اندازه‌گیری می‌کند.
- ۴- به طرف پتانسیومتر که emf پیل را اندازه‌گیری می‌کند.

شکل ۶-۷- یک روش پتانسیومتری برای تیتراسیون اسید- باز که در آن از الکترو شیشه استفاده شده است.

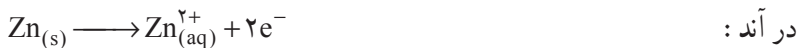
۱۰- ۶- باطری معمولی، باطری سربی، پیل سوختی (پیل‌های تجاری)

می‌دانید که ساختن پیل‌های ولتایی آسان است ولی این پیل حداقل برای استفاده‌ی روزمره، منبع انرژی الکتریکی قابل استفاده‌ی نیست، چون نمی‌تواند انرژی زیادی تولید کند. برای استفاده‌ی تجاری، پیل‌های دیگری ساخته شده‌اند. این پیل‌ها، چراغ قوه، رادیوهای ترانزیستوری و اتومبیل‌ها را به کار می‌اندازند که در اینجا به نحوه‌ی کار آنها اشاره خواهد شد.

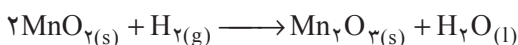
پیل خشک معمولی یا پیل نکلانته: در شکل ۸- ۶ پیل خشک معمولی نشان داده شده است. دیواره‌ی آن را فلز روی تشکیل داده است که در حکم آند است. گرافیت که از مرکز پیل می‌گذرد کاتد می‌باشد. فضای بین الکترودها با خمیر مرطوبی از NH_4Cl ، ZnCl_2 و MnO_2 پر شده

است. یعنی دو الکتروود با این خمیر از یکدیگر جدا می‌شوند. پس عملاً الکترولیت پیل شامل NH_4Cl ، ZnCl_2 و MnO_2 است.

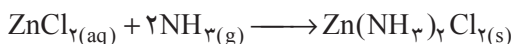
نیم واکنش‌های آندی و کاتدی در پیل لکلانسه عبارتند از:



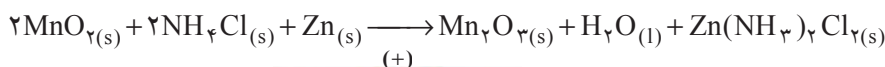
چنانچه ملاحظه می‌کنید محصول نیم‌واکنش کاتدی شامل گازهای NH_3 و H_2 است که باید از بین بروند؛ بکاربردن MnO_2 در این باطری برای از بین بردن گاز H_2 مطابق واکنش زیر است:



همچنین گاز آمونیاک با یونهای روی واکنش می‌دهد:



بنابراین واکنش کلی باطری لکلانسه به صورت زیر نوشته می‌شود:



شکل ۸-۶- یک باطری خشک. نیروی محرکه‌ی الکتریکی این پیل ۱/۵ ولت است و قابل برگردن دوباره نیست. منبع نسبتاً ارزانی است که مقدار کمی انرژی الکتریکی تولید می‌کند.

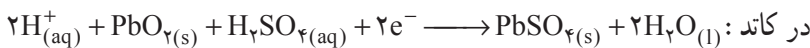
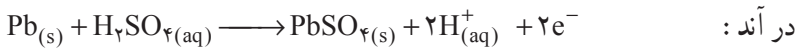
باطری سربی (انباره‌ی سربی): باطری انباره‌ی سربی ۱۲ ولت که در اتومبیل به کار می‌رود،

از ۶ پیل ولتایی (شکل ۹-۶- الف) تشکیل یافته که به طور سری به یکدیگر متصل شده‌اند. ولتاژ

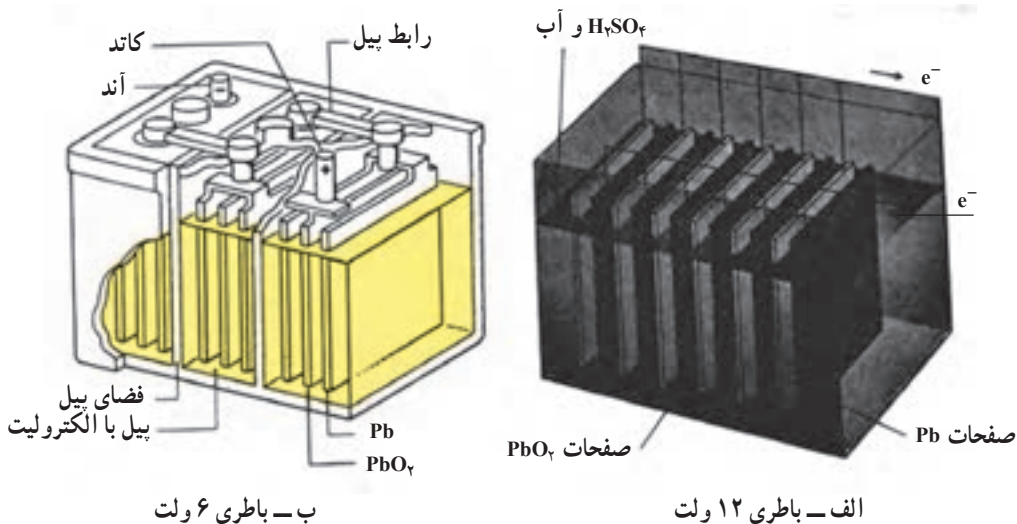
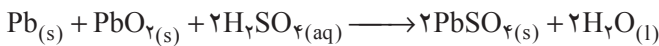
باطری انباره‌ی سربی جزء آکومولاتورهاست Leadstorage Battery – ۱

هر یک از این ۶ پیل ولتایی ۲ ولت است. هر دو الکتروود از پنجره‌های سربی ساخته شده‌اند. پنجره‌ی سربی در آند را با سرب اسفنجی فشرده که ظاهری خاکستری دارد، پر می‌کنند و پنجره‌ی کاتدی با سرب دیوکسید PbO_2 ، قهوه‌ای پر می‌شود. این دو نوع الکتروود را در محلول رقیق سولفوریک اسید به عنوان الکتروولیت فرو می‌برند. ضمناً هر کدام از دو الکتروود به وسیله‌ی غشای نازکی از آلیاژ $Pb-Sb$ که در برابر خوردگی شیمیایی مقاوم‌تر از سرب خالص است، پوشیده می‌شود.

عامل کاهشنده در این باطری چنانکه گفته شد: سرب اسفنجی فشرده است، همچنین عامل اکسیدکننده PbO_2 است؛ بنابراین نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی در موقع خالی شدن باطری سربی مطابق نیم‌واکنشهای زیر است:

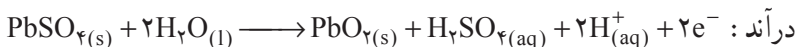
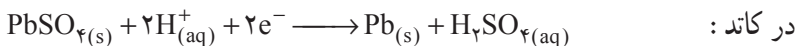


پس واکنش کلی در هنگام خالی شدن از جمع دونیم‌واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

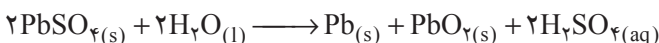


شکل ۹-۶- یک باطری انباری سربی که از ۶ پیل ولتایی به طور سری ترکیب یافته است ولتاژ این باطری ۱۲ ولت (۶×۲۷) می‌باشد و برای مدت کوتاهی مقدار زیادی انرژی الکتریکی فراهم می‌کند. مزیت دیگر این باطری آن است که می‌تواند دوباره پرشود. علاوه بر آن پتانسیل آن ثابت است. کارایی آن بر حسب انرژی به میزان ۷۰ تا ۷۵ درصد است. اشکال آن سنگین بودن و شکننده بودن آن است.

در هنگام پرشدن؛ نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی چنین است:



پس واکنش کلی به هنگام پرشدن باتری (در بخش بعدی، الکترولیز و کاربردهای آن، خواهیم دید که در این شرایط الکترولیز صورت می‌گیرد) به صورت زیر نوشته می‌شود:



پیل‌های سوختی^۱: درست مانند باتری انباره‌ی سربی و باتری Zn-Cu که بیش از یک قرن از کاربرد آنها می‌گذرد و هم‌اکنون نیز مورد استفاده‌ی همگان هستند، در پیل سوختی نیز عملیات انتقال ذرات باردار به وقوع می‌پیوندد.

اساس پیل سوختی در سال ۱۸۳۹ به وسیله‌ی سیرویلیام گراو^۲ کشف شد و ادامه‌ی کار وی از طرف شیمیدان آلمانی، ویلهلم استوالد^۳، به سال ۱۸۹۴ انجام گرفت. ولی در ۱۵ سال اخیر پیل سوختی توجه بیشتری را به خود جلب کرده است.

هر گاه ماده‌ای سوختی در هوا بسوزد، در این صورت نیروی پیش برنده‌ی واکنش همان میل ترکیبی ماده‌ی سوختی با اکسیژن است. در احتراق معمولی، انرژی حاصل از سوختن ماده‌ی سوختی به صورت گرما آزاد می‌شود.

گرما + محصول یا محصولات اکسایش → اکسیژن + ماده‌ی سوختی

از این راه برای «تولید انرژی» در نیروگاه بخار استفاده می‌کنند. بدین ترتیب که با تولید بخار توربین نیروگاه، انرژی مکانیکی به دست آمده به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. با وجود این می‌توان واکنش را در یک طریق مستقیم قرار داد، به نحوی که در تبدیل انرژی فوراً انرژی الکتریکی آزاد گردد. وسیله‌ای که دستیابی به این نتیجه را ممکن می‌سازد، پیل سوختی می‌نامند. پیل سوختی یک دستگاه پیل شیمیایی است که مستقیماً بدون گذر از انرژی گرمایی، انرژی شیمیایی ناشی از واکنش اکسایش ماده‌ی سوختی را بی‌واسطه به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند، در حالی که اجزای شرکت کننده در واکنش دائماً به الکترودها تغذیه می‌شوند.

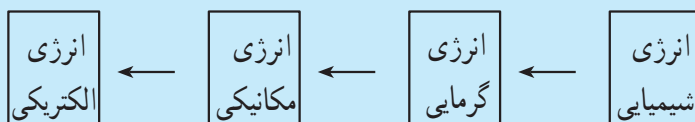
۱ - Fuel Cells

۲ - Sir William Grove

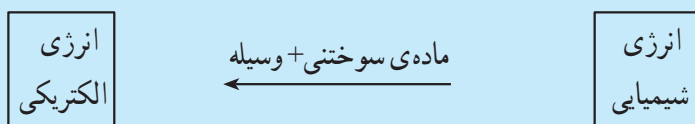
۳ - Wilhelm Ostwald (1859 - 1932)

در فعل و انفعال حرارتی، انرژی شیمیایی از طریق انرژی گرمایی و مکانیکی به انرژی الکتریکی تبدیل

می‌شود :



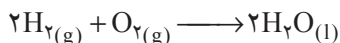
در پیل سوختی یک فعل و انفعال الکتروشیمیایی مستقیم صورت می‌گیرد :



چه عملی در یک احتراق معمولی به وقوع می‌پیوندد؟

از نظر فیزیکی، یک پیل سوختی از دو الکتروود که به وسیله‌ی یک الکترولیت از هم جدا شده‌اند، تشکیل می‌شود. یکی از الکتروودها (آند) دائماً با ماده‌ی سوختی، برای مثال هیدروژن تغذیه می‌گردد. فقط هدایت‌کننده‌های الکترولیتی (اسیدها، بازها و نمکها در آب) به عنوان الکترولیت مناسب هستند. اینک به کمک یک پیل سوختی هیدروژن - اکسیژن که شامل یک الکترولیت قلیایی است، به تشریح دقیق طرز کار پیل سوختی می‌پردازیم. به شکل ۱-۶ دقیقاً توجه کنید.

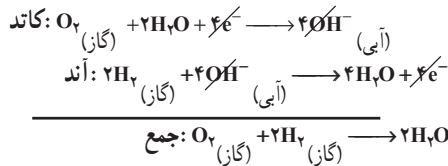
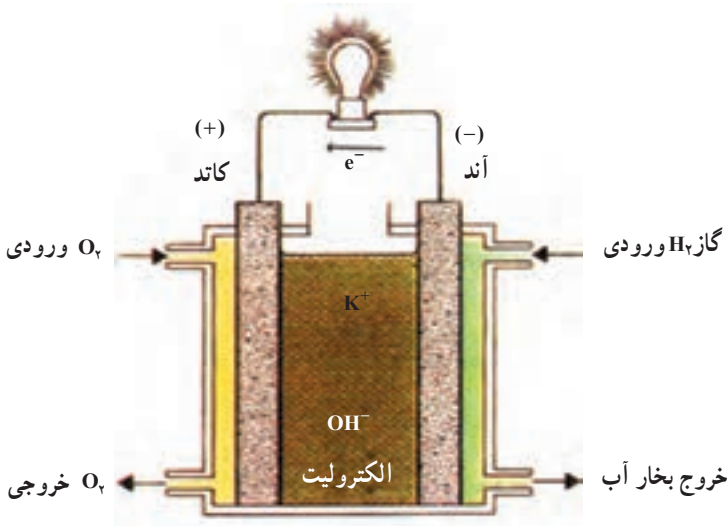
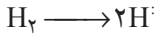
اکسایش ماده‌ی سوختی هیدروژن در پیل بر اساس واکنش زیر صورت می‌گیرد.



با مخلوط کردن هیدروژن و اکسیژن و گرم کردن آنها و یا به وسیله‌ی جرقه، این واکنش به طور انفجاری انجام می‌گیرد. به همین دلیل به پیل سوختی $\text{H}_2 - \text{O}_2$ پیل گاز انفجاری نیز گویند. در این مسیر تمام انرژی واکنش به صورت گرما آزاد می‌شود. این واکنش گرماده، که گرمای بسیار زیادی آزاد می‌کند، در پیل سوختی چنان هدایت می‌شود که بدون آزاد کردن مستقیم گرمای مذکور به طور آهسته و منظم انجام می‌گیرد.

۱- در ماده‌ی کاتالیزوری آند (نیکل)، هیدروژن با از دست دادن الکترون اکسید می‌شود. الکترونها با انجام کار از مدار خارجی عبور کرده و به کاتد می‌روند.

واکنش آند (اکسایش)

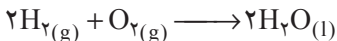


شکل ۱۰-۶ - نحوه‌ی کار یک پیل سوختی

۲- در کاتد که به فاصله‌ی معینی از آند قرار دارد، اکسیژن با دریافت الکترونهاى خارج شده از آند به یونهاى OH^- کاهیده می‌شوند.



الکترولیت در اینجا پتاسیم هیدروکسید است، و واکنش کلی پیل از جمع دو نیم واکنش کاتد و آند به دست می‌آید، یعنی:



با اتصال کاتد و آند از طریق یک مقاومت خارجی، می‌توان از پیل انرژی الکتریکی دریافت کرد. واکنش فوق مستلزم جریان مداوم هر دو گاز است که در دمای حدود 25°C و فشار 5 atm با یکدیگر ترکیب می‌شوند. در این پیلها مواد اولیه به طور مرتب از خارج وارد پیل می‌شوند در صورتی که در پیلهاى الکتروشیمیایی مواد اولیه در درون پیل وجود دارند. محصول واکنش که آب است در

سفینه‌های فضایی می‌تواند به عنوان آب مشروب مورد استفاده قرار گیرد.
یک چنین پیلی حدود $70^\circ - 60^\circ$ درصد کار مفید را به الکتروسیته تبدیل می‌نماید.

تمرین

۱- فلز نیکل بر یون مس، Cu^{2+} ، اثر می‌کند ولی بر روی یون روی، Zn^{2+} ، اثر نمی‌کند. اما فلز منیزیم بر Zn^{2+} اثر می‌کند. علت را بیان کنید.

۲- مطالب زیر در محلول اسیدی صادق‌اند. H_2S با اکسیژن ترکیب می‌شود و H_2O و گوگرد تولید می‌کند. H_2S با سلنیوم یا تلور ترکیب نمی‌شود و واکنشی مشابه واکنش فوق ایجاد نمی‌کند. H_2Se با گوگرد ترکیب می‌شود و از این عمل H_2S و سلنیوم به دست می‌آید. اما H_2Se با تلور ترکیب نمی‌شود. از روی آنچه که گفته شد ترکیبات دوتایی هیدروژن‌دار گروه VI جدول تناوبی یعنی H_2O ، H_2S ، H_2Se و H_2Te را به ترتیب تمایلی که برای از دست دادن الکترون و تولید عناصر O_2 ، S ، Se و Te دارند، مرتب کنید.

۳- معادلات واکنشهای زیر را کامل کنید. ضمناً پتانسیل کلی پیلی را که از هر یک از این واکنشها ممکن است تشکیل شود به دست آورید. همچنین معین کنید که آیا واکنشی روی می‌دهد یا خیر؟

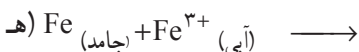
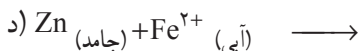
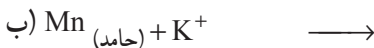
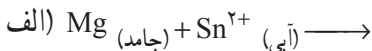


۴- برای هر یک از موارد زیر:

الف- نیمه واکنشها را بنویسید.

ب- واکنش کلی را معین کنید.

ج- پیشگویی کنید که آیا واکنشی روی می‌دهد یا نه. ضمناً اساس پیشگویی خود را بیان کنید.



۵- نیمه پیلی مرکب از یک میله‌ی پالادیم که در محلول یک مولار $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ قرار دارد با یک نیم پیل استاندارد هیدروژن مربوط شده است. ولتاژ پیل ۰/۹۹ ولت است و الکتروود پلاتین در نیم پیل هیدروژن آند است. E واکنش زیر را تعیین کنید.



۶- شکل ۱-۶ در همین فصل نشان می‌دهد که الکترون‌ها از الکتروود Cu به سمت الکتروود Ag روانه می‌شوند. اما به کمک آزمایش معلوم شده است که هر دو نیم پیل از نظر الکتریکی قبل از عبور جریان، خنثی هستند. و وقتی پیل کار می‌کند به همین وضع نیز باقی می‌مانند. علت را توضیح دهید.

۷- در تشکیل پیل‌های الکتروشیمیایی چرا باید از پل نمکی استفاده کنیم؟

۸- با توجه به جدول E چه فلزهایی را می‌توان با فلز آلومینیم در تشکیل پیل شرکت داد به طوری که الکتروود آلومینیم الف - کاتد پیل باشد. ب - آند پیل باشد.

الکترولیز^۱ و کاربردهای آن

هدفهای رفتاری: از فراگیر انتظار می‌رود بعد از پایان این فصل بتواند:

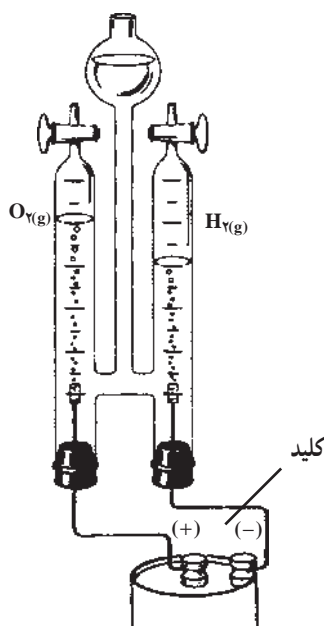
- ۱- به شرح دستگاه الکترولیز و اجزای تشکیل دهنده‌ی آن بپردازد.
- ۲- واکنشهای انجام شده در فرآیند الکترولیز را نوشته و نیم واکنشهای آن و کاتد را در الکترولیز تشخیص دهد. ضمناً فرق بین پیل شیمیایی را با الکترولیز بیان کند.
- ۳- رقابت برای واکنشهای اکسایش و کاهش را که در کاتد و آنود انجام می‌شوند، توضیح دهد.
- ۴- جداسازی و خالص کردن مواد را به کمک الکترولیز بیان کند.
- ۵- آبکاری را توضیح دهد.
- ۶- ضمن تشریح خوردگی الکتروشیمیایی، انواع حفاظت از خوردگی را بیان کند.

۱-۷- دستگاههای الکترولیز و اجزای تشکیل دهنده‌ی آن

دستگاهی که از خارج انرژی الکتریکی به آن وارد و در نتیجه‌ی آن یک واکنش شیمیایی مطلوب انجام شود، یک دستگاه الکترولیز یا یک سلول الکترولیتی^۲ نامیده می‌شود. از مثالهای آشنا می‌توان دستگاه تجزیه‌ی الکتریکی آب و دستگاه تجزیه‌ی الکتریکی سدیم کلرید مذاب را نام برد که در اولی آب به اکسیژن و هیدروژن و در دومی نمک طعام مذاب به گاز کلرو فلز سدیم تجزیه می‌شود. یک سلول الکترولیتی که در آن عمل الکترولیز انجام می‌شود، برای مثال دستگاه الکترولیز آب مانند شکل ۱-۷ است که شامل قسمتهای اساسی زیر است:

۱ - Electrolysis

۲ - Electrolytic cell



شکل ۱-۷- دستگاه الکترولیز محلول آبی H_2SO_4 (یک سلول الکترولیتی)

- ۱- دو الکترود که معمولاً از جنس پلاتین یا زغال است (چرا الکترودها را از جنس پلاتین یا زغال انتخاب می‌کنند؟ فکر کنید و پاسخ دهید).
- ۲- یک ظرف که معمولاً از جنس شیشه است و محلول الکترولیت در آن قرار دارد.
- ۳- یک منبع مولد جریان الکتریسیته‌ی مستقیم (جریان مستقیم)، مانند یک باتری خشک و یا یک انباره‌ی سربی.

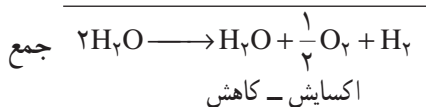
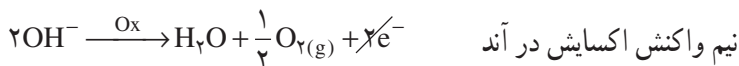
در اینجا الکترودها واسطه‌ای برای مبادله‌ی الکترون هستند. می‌دانید که الکترودها جزء هدایت‌کننده‌های الکترونی^۱ هستند. آنها را با هدایت‌کننده‌های الکترولیتی اشتباه نکنید. محلول درون سلول یک هدایت‌کننده الکترولیتی است. الکترودها در واکنش الکتروشیمیایی مورد نظر شرکت ندارند و فقط در مبادله‌ی الکترون به عنوان واسطه دخالت دارند.

قسمت پایین شکل ۱-۷، دستگاه مولد جریان الکتریسیته را نشان می‌دهد. این دستگاه خود یک پیل الکتروشیمیایی و دارای قطب منفی و یک قطب مثبت می‌باشد. همانطور که می‌دانید در قطب منفی پیل فشار الکترون بیشتر است، این قطب وقتی که به الکترود دستگاه، الکترولیز متصل می‌شود آن را نیز به قطب منفی تبدیل می‌کند در نتیجه یونهای مثبت به سمت این قطب کشیده شده و

احیا می‌شوند پس قطب مزبور (قطب منفی دستگاه الکترولیز) به عنوان کاتد خواهد بود، الکتروود دیگر دستگاه الکترولیز که به قطب مثبت مولد جریان (پیل) متصل می‌شود خود نیز قطب مثبت می‌باشد (یعنی در آن به طور نسبی کمبود الکترون وجود دارد) در نتیجه، آنیونها (یونهای منفی) به سمت قطب مذکور کشیده می‌شوند و به آن الکترون می‌دهند و اکسید می‌شوند از این رو قطب مثبت دستگاه الکترولیز به عنوان آند خواهد بود.

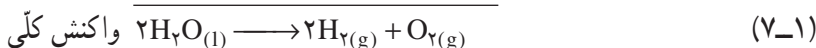
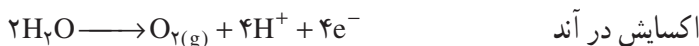
۲-۷- واکنشهای انجام شده در فرآیند الکترولیز با توجه به نیم واکنشهای آندی و کاتدی

با توجه به بند ۱-۷ فرآیند الکترولیز آب را در سلول الکترولیتی شکل ۱-۷ مورد بررسی قرار می‌دهیم. در داخل دستگاه (منبع) به مقدار کافی آب مقطر که در آن چند قطره سولفوریک اسید حل شده است، می‌ریزیم. آنگاه با فشار دادن کلید قطع و وصل، مدار را کامل می‌کنیم. می‌دانید که سولفوریک اسید در محلول بسیار رقیق به صورت $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$ تفکیک می‌شود و آب نیز به طور جزئی تفکیک می‌شود: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ و نیز می‌دانید که ثابت یونیزاسیون H_2SO_4 در آب به مراتب خیلی بیشتر از ثابت یونیزاسیون H_2O است. باتری موجود در مدار، به طور همزمان الکترون را از آند دستگاه تجزیه‌ی آب به طرف کاتد دستگاه روانه می‌کند. الکترونهای گرفته شده از آند از طریق اکسایش یونهای منفی مجاور آن تأمین می‌شود. در اینجا یونهای منفی، SO_4^{2-} و OH^- هستند که چون یونهای SO_4^{2-} به دلیلی که بعداً مورد بررسی قرار خواهد گرفت تمایل به اکسید شدن در آند ندارند. این یونهای OH^- هستند که الکترون از دست می‌دهند و اکسید می‌شوند در مقابل الکترونهای روانه شده به طرف کاتد موجب کاهش یونهای مثبت یعنی یونهای H^+ می‌شود. در اینجا فقط یک نوع یون مثبت یعنی H^+ برای شرکت در نیم واکنش کاهش موجود است زیرا هم H_2SO_4 و هم H_2O هر دو بر اثر تفکیک یون مشترک H^+ را تولید می‌کنند. بدین ترتیب:



واکنش کلی الکترولیز آب $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ یعنی آنچه که بدان

اشاره شد، مکانیسم الکترولیز آب در حضور چند قطره سولفوریک اسید می‌باشد. از این مکانیسم درمی‌یابیم که بهتر است نیم واکنشهای آندی و کاتدی الکترولیز آب را به صورت زیر بنویسیم:

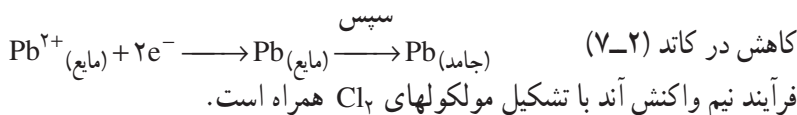
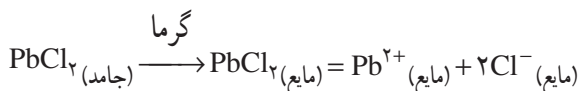


پرسش: آیا در الکترولیز آب در حضور H_2SO_4 ، در پایان الکترولیز H_2SO_4 دست نخورده باقی خواهد ماند؟ فکر کنید و پاسخ دهید.

به مثالهای دیگری در مورد الکترولیز توجه نمایید.

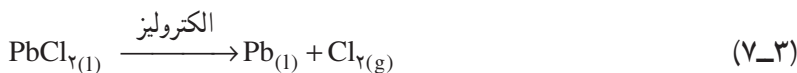
مثال: الکترولیز PbCl_2 مذاب

وقتی یک نمک مذاب مانند سرب (II) کلرید الکترولیز می‌شود یونهای فلزی به سمت کاتد می‌روند. کاتد که الکترود منفی است الکتردهای لازم را در اختیار کاتیونها می‌گذارد تا کاهیده شوند. (بار مثبت کاتیونها خنثی می‌شود.) در مورد PbCl_2 مذاب:



بعد از جمع کردن دو نیم واکنش فوق به واکنش کلی الکترولیز سرب (II) کلرید مذاب می‌رسیم.

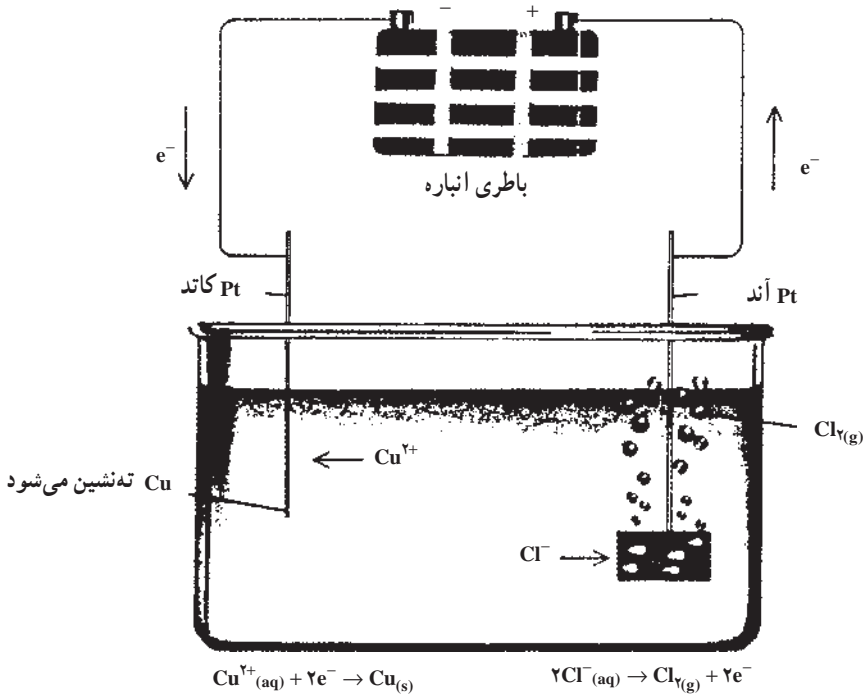
یعنی:



مثال: الکترولیز محلول غلیظ CuCl_2 به صورت واکنش زیر،

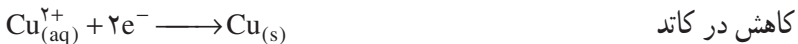


در شکل ۷-۲ نشان داده شده است، ظرف الکترولیز که دارای محلول CuCl_2 می باشد، دارای دو الکتروود پلاتینی است. هر کدام از الکتروودها به یکی از پایه های یک باطری انباره ی سریبی وصل شده است.



شکل ۷-۲ الکترولیز محلول CuCl_2 . انرژی الکتریکی ظرف الکترولیز به وسیله ی یک باطری انباره فراهم می شود. فلز مس بر روی سطح الکتروود پلاتین رسوب می کند از اکسایش یونهای Cl^- در آند گاز کلر تولید می شود.

باطری انباره ی سریبی به عنوان یک « پمپ الکترون » عمل می کند. همان طور که در شکل ۷-۲ مشاهده می کنید، باطری الکترونها را از آند (قطب مثبت) به کاتد (قطب منفی) می راند. در کاتد الکترونها، یونهای Cu^{2+} را می کاهند. بنابراین داریم :

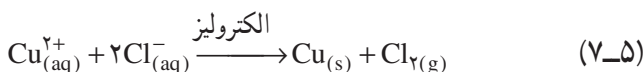
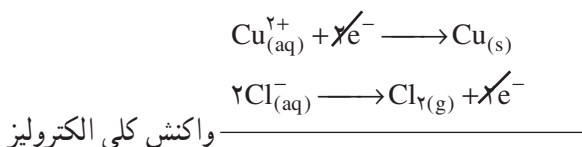


در همین حال به طور همزمان باطری انباره ی سریبی الکترونهایی را که از اکسید شدن یونهای Cl^- در آند به وجود می آیند، به طرف خود می کشاند. یعنی :



از جمع دو نیم واکنشی که در کاتد و آند صورت می گیرد می توان واکنش کلی الکترولیز را به

شرح زیر نتیجه گرفت :



از الکترولیز محلول CuCl_2 موقعی گاز کلر حاصل می‌شود که محلول غلیظ مس (II) کلرید در اختیار باشد. اما اگر این محلول رقیق باشد، یونهای OH^{-} حاصل از یونش آب، در آند اکسید می‌شوند و در این صورت گاز اکسیژن در آند آزاد خواهد شد. یعنی :



و یا



زیرا قدرت کاهندگی H_2O بیشتر از یونهای Cl^{-} می‌باشد^۱.

۳-۷- سربهای الکتروشیمیایی و رقابت برای اکسایش و کاهش در آند و کاتد در واکنش الکترولیز

اگر محلولی شامل یونهای مس (II) و یونهای روی، الکترولیز شود به هنگام الکترولیز، یونهای روی در محلول باقی می‌مانند، در حالی که یونهای مس (II) کاهیده می‌شوند. اگر محلولی

۱- متذکر می‌گردیم در بین اجسام قابل اکسایش در آند، گونه‌ای اکسید می‌شود که پتانسیل کاهش آن کوچکتر باشد و در بین اجسام قابل کاهش در کاتد گونه‌ای کاهش می‌یابد که پتانسیل کاهش آن بزرگتر باشد. بحث محاسبه پتانسیل کاهش فراتر از سطح این کتاب درسی است و فقط در شرایط استاندارد با در دست داشتن کمیته E می‌توان واکنشهای اکسایش، کاهش را ضمن اجرای عمل الکترولیز پیش‌بینی نمود. از طرف دیگر تحت یک قانون کلی وقتی در یک نیم‌واکنش یون H^{+} شرکت کند پتانسیل کاهش و در نتیجه E آن دستگاه بستگی به pH دارد؛ با توجه به این که اگر محلول غلیظ مس (II) کلرید را ۱ M انتخاب کنیم pH محلول مس (II) کلرید ۱ M، تقریباً حدود ۴ بوده و در این $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ، pH حدود ۱ ولت می‌باشد. پس باید طبق قاعده بالا آب اکسید گردد اما در عمل باید پتانسیل بیشتری تحمل کنیم تا اکسایش آب در آند با یک سرعت قابل ملاحظه‌ای صورت گیرد. پتانسیل بیشتر تحت عنوان اورولتاژ (ولتاژ اضافی) خوانده می‌شود. ولتاژ اضافی در مورد اکسایش آب در آند در سطح تیغه پلاتین برای حدود ۵/۰ ولت می‌باشد و بنابراین عملاً آب در پتانسیل ۱/۵ ولت در آند اکسید می‌گردد و از سوی دیگر با در نظرگیری $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-}$ که برابر ۱/۳۵ ولت می‌باشد، این یون Cl^{-} است که در مقام رقابت جهت اکسایش در آند پیروز می‌گردد.

شامل یونهای برمید، Br^- ، و یونهای یدید، I^- ، باشد، یونهای یدید اکسید می‌شوند، در حالی که یونهای برمید در محلول باقی می‌مانند.

کاتیونها می‌توانند برحسب سهولت نسبی کاهش آنها در کاتد، مرتب شوند. آنیونها نیز می‌توانند برحسب سهولت نسبی اکسید شدنشان در آند مرتب شوند. فهرست یونها برحسب سهولت کاهش شدن یا اکسید شدن آنها سریهای الکتروشیمیایی^۱ نامیده می‌شود.

یک فهرست کوتاه از سریهای الکتروشیمیایی در جدول ۱-۷ نشان داده شده است [همچنین به جدول ۱-۶ خوب توجه کنید].

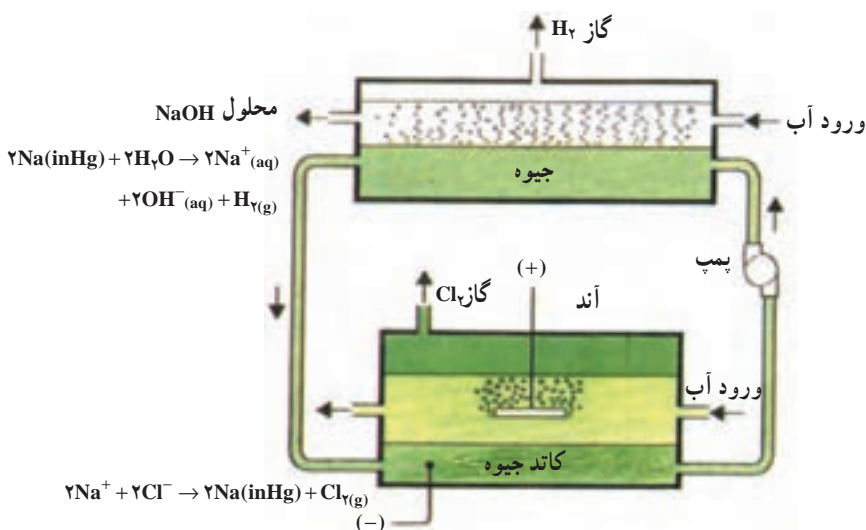
جدول ۱-۷ – سریهای الکتروشیمیایی

کاتیونها		آنیونها
K^+		F^-
Ca^{2+}		NO_3^-
Na^+		SO_4^{2-}
Mg^{2+}		سهولت اکسید شدن Cl^-
Al^{3+}	سهولت کاهش یافتن	$\text{A}^{n-} \rightarrow \text{A} + n\text{e}^-$ H_2O
Zn^{2+}	$\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}$	افزایش می‌یابد Br^-
Fe^{2+}	افزایش می‌یابد	I^-
Sn^{2+}		OH^-
Pb^{2+}		
H_3O^+	فعالیت شیمیایی $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$	
Cu^{2+}	کاهش می‌یابد	
Ag^+		
Au^{3+}		

اگر غلظت یک یون خیلی بیشتر از غلظت یون دیگر باشد، این فاکتور می‌تواند با آنچه که از تخلیه انتظار می‌رود دخالت نماید. زیرا پتانسیل کاهش (محاسبه پتانسیل کاهش فراتر از سطح این کتاب درسی است) بستگی به غلظت فرم Ox و R آن دستگاه اکسایش و کاهش دارد.

در الکترولیز محلولی شامل مخلوطی از یونها، برای پی بردن به اینکه کدام یون در تخلیه بار پیشی می‌گیرد باید از پایین سری الکتروشیمیایی شروع کنید. نخست یونی که از همه پایین‌تر است در تخلیه بار شرکت خواهد کرد، سپس یون بالاتر و الی آخر (در شرایط استاندارد).

عامل دیگری که می‌تواند در سریهای الکتروشیمیایی مداخله نماید، ماهیت کاتد است. در یک کاتد جیوه، ولتاژ لازم برای تخلیه ی بار یونهای هیدروژن خیلی بزرگتر از یک الکتروود پلاتین یا گرافیت است (از لحاظ قدر مطلق)^۱. ترجیحاً یونهای سدیم به جای یونهای هیدروژن در یک کاتد جیوه با تشکیل ملغمه^۲ سدیم تخلیه می‌شوند. یک کاتد جیوه به کار رفته در الکترولیز صنعتی محلول آبی سدیم کلرید در شکل ۳-۷ نشان داده شده است.

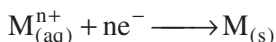


شکل ۳-۷ الکترولیز محلول آبی سدیم کلرید با استفاده از کاتد جیوه

سریهای الکتروشیمیایی ترتیب فعالیت فلزها را در اکسید شدن به شرح زیر بیان می‌کند:



نیم واکنش بالعکس نیم واکنش احیاء به شرح زیر است:



بنابراین میزان فعالیت یونهای فلزی برای کاهش یافتن عکس میزان فعالیت فلزهای مزبور برای

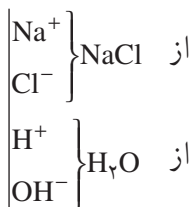
۱- عملاً ولتاژ اضافی بستگی به ماهیت الکتروود دارد.

۲- ملغمه: اسم مفعول از مصدر إغلام (باب افعال) است به معنی آلیاژ کردن جیوه با فلزها

اکسید شدن می‌باشد.

مثال : الکترولیز محلول سدیم کلرید

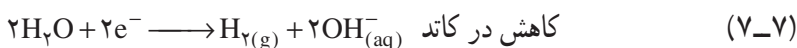
یونهای موجود در محلول عبارتند از :



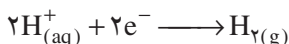
بنابراین، چهار نوع یون در محلول آبی سدیم کلرید وجود دارد.

الف – در کاتد : در مقام رقابت میان H_2O و Na^+ ، چون H_2O در سری الکتروشیمیایی

پایین‌تر از Na^+ قرار دارد^۱، در کاتد^۲ کاهش می‌شود و بر اثر کاهش H_2O ، گاز هیدروژن در کاتد آزاد می‌شود بنابراین :



و



افزایش چند قطره محلول فنل فتالئین به محلول و ارغوانی شدن آن در اطراف کاتد گواه این

است که یونهای H^+ حاصل از تفکیک آب به مصرف رسیده‌اند و یونهای OH^- باقیمانده در اطراف کاتد موجب خاصیت قلیایی و بالا رفتن pH در این ناحیه است. و در اثر عمل الکترولیز، محلول اولیه NaCl به محلول NaOH تبدیل می‌شود.

ب – در آند: در میدان رقابت میان Cl^- و OH^- حاصل از تفکیک یونی H_2O باید H_2O

پیروز شده و اکسیژن آزاد شود. در محلولهای رقیق چنین پدیده‌ای انجام می‌شود. اما از الکترولیز محلول غلیظ سدیم کلرید که در آن غلظت یونهای Cl^- زیاد است، یونهای Cl^- در آند اکسید شده و گاز کلر تولید می‌شود.



با به کار بردن یک دیافراگم از تماس گاز کلر با محلول NaOH جلوگیری می‌شود. و در

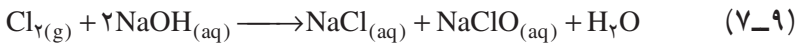
صنعت با استفاده از یک دیافراگم از الکترولیز آب نمک مقادیر عظیمی گاز هیدروژن، کلر و سود

۱- عملاً کاهش آب در محیط اسیدی، همان کاهش H^+ است.

۲- در این الکترولیز ماهیت کاتد جیوه نمی‌باشد.

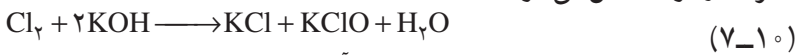
به دست می آید.

اگر دیافراگم به کار نرود، گاز کلر حاصل بر محلول سود تولید شده اثر کرده مخلوطی از NaCl و NaClO به دست می آید که آب ژاول نامیده می شود و به عنوان اکسید کننده به کار می رود.

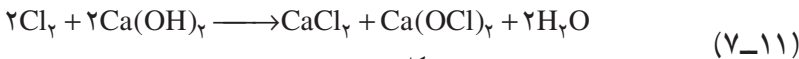


آب ژاول

به همین ترتیب از اثر گاز کلر بر محلول پتاس، آب لاباراک و بر محلول کلسیم هیدروکسید (آب آهک)، کلرید دوشو^۱ حاصل می شود.



آب لاباراک



کلرید دوشو

تمرین: هر کدام از معادلات شیمیایی 7-9 و 7-11 را با روش تغییر عدد اکسایش و روش یون-الکترون موازنه نمایید. آیا پدیده‌ی تسهیم نامتناسب در این واکنشها برای Cl_2 روی داده است؟ برای پاسخ خود دلیل بیاورید.

محلولی که از این واکنشها تهیه می شود با نامهای تجاری گوناگون فروخته می شود از این مواد در منزل به عنوان سفید کننده و ضد عفونی کننده استفاده می شود. این اثرها به علت قدرت اکسید کنندگی یون هیپوکلریت، ClO^- ، است. ترکیبات جامدی که برای ضد عفونی کردن استخرهای شنا یا آب آشامیدنی و یا برای پاک کردن کاشیهای حمام به کار می روند (کلرید دوشو) نیز دارای این یون هستند.

قوانین فاراده در مورد الکترولیز: فاراده با آزمایشهای فراوانی که در مورد واکنشهای

الکترولیز انجام داد، متوجه شد که مقدار موادی که در هر یک از نیم واکنشهای الکترودی شرکت می کنند با مقدار الکتروسیته‌ای که از آن سلول می گذرد، متناسب است.

فاراده دو قانون مربوط به الکترولیز را از راه تجربه کشف کرد که می توان نتیجه آنها را در معادله

زیر خلاصه کرد:

$$m = \frac{q}{F} \times \frac{M}{n}$$

m - مجرم ماده‌ای است که در الکتروود مورد نظر تولید می شود یا از بین می رود (بر حسب گرم)

– q مقدار الکتریسیته‌ای است که از محلول یا از مذاب مورد الکترولیز عبور می‌کند و خود برابر با $q = It$ است که I جریان الکتریکی و t زمان است (I باید برحسب آمپر و t برحسب ثانیه باشد).
 – F ثابت فاراده است که بار ۱ مول الکترون را می‌رساند و آن برابر با ۹۶۴۸۶ کولن است (به طور تقریب برابر با ۹۶۵۰۰ کولن است).

– M جرم یک مول ماده مورد نظر را به گرم می‌رساند.

– n تعداد مولهای الکترون به کار رفته برای تولید یا مصرف شدن ۱ مول ماده مورد نظر در الکتروود مربوط را می‌رساند.

مثال: یک جریان $۰/۵$ آمپر از محلول نقره نیترات به مدت ۳ دقیقه عبور داده می‌شود چه مقدار نقره رسوب می‌کند؟

$$m = \frac{It}{F} \times \frac{M}{n}$$

$$m = \frac{0/5 A \times 3 \times 60 s}{96500} \times \frac{108 g}{1} = 0/1 g$$

مثال: دو سلول الکترولیتی به طور سری (متوالی) به یکدیگر متصل شده‌اند یکی دارای محلول $AgNO_3$ و دیگری دارای محلول $CuSO_4$ است. جریان الکتریسیته از سلولها عبور داده شد تا اینکه $۱/۲۷۳$ گرم نقره رسوب کرد. چه مقدار مس در همان زمان رسوب کرده است؟
 حل: وزن اتمی Ag برابر $۱۰۷/۸۷$ و یک اتم گرم آن $۱۰۷/۸۷$ گرم و یک اکی والان گرم آن نیز $۱۰۷/۸۷$ گرم می‌باشد. وزن اتمی Cu برابر $۶۳/۵۴$ و اتم گرم آن $۶۳/۵۴$ گرم است. چون مس به صورت Cu^{2+} در محلول وجود دارد، اکی والان گرم آن $۳۱/۷۷$ گرم است.

$$m_1 = \frac{q_1}{F} \times E_1$$

$$m_2 = \frac{q_2}{F} \times E_2$$

$$q_1 = q_2 \quad \frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2}$$

$$\frac{1/273 g Ag}{107/87} = \frac{1/273}{107/87} \quad \text{فاراده}$$

فاراده

بنابراین وزن مس رسوب داده شده برابر

$$\frac{1/273}{107/87} \text{faraday} \times 31/77 \text{gCu} / \text{faraday} = 0/3749 \text{gCu}$$

است.

۴-۷- مفهوم عدد آووگادرو در الکترولیز

می‌دانید که یک اتم گرم (یک مول اتم) از هر عنصری دارای N_A اتم است که N_A همان عدد آووگادرو است و برابر $6/023 \times 10^{23}$ است. و نیز می‌دانید که به دست آوردن یک اکی والان گرم از یک عنصر از راه الکترولیز بر به دست آوردن یا از دست دادن N_A الکترون دلالت دارد. بنابراین در فرآیند الکترولیز N_A الکترون در ازای یک اکی والان گرم به کار گرفته می‌شود که بار الکتریکی این N_A الکترون همان یک فاراد الکتروسیته را می‌رساند. یعنی یک فاراد الکتروسیته برابر با بار الکتریکی $6/023 \times 10^{23}$ الکترون (یک مول الکترون) روی هم می‌باشد و چون هر یک الکترون دارای $1/6023 \times 10^{-19}$ کولن الکتروسیته است.

$$C = 6/023 \times 10^{23} \times 1/6023 \times 10^{-19} = 96486$$

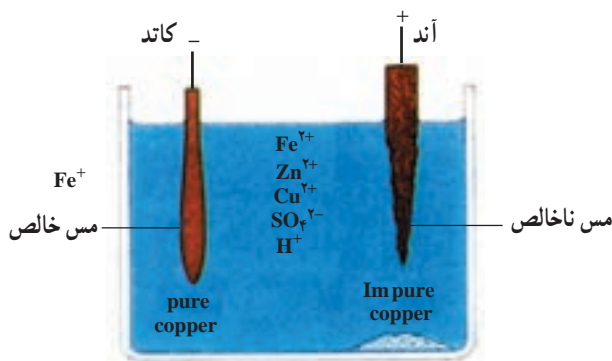
بنابراین یک فاراد الکتروسیته برابر با ۹۶۴۸۶ کولن الکتروسیته است.

۵-۷- جدا کردن و خالص کردن به روش الکترولیز

امروزه تعداد زیادی از فلزها را از راه الکترولیز، در محلول آبی و یا در محیط مذاب تهیه می‌کنند. از این روش برای پالایش برخی از فلزها نیز استفاده می‌شود. این روش نسبت به روشهای دیگر مزایای بسیار دارد. از این راه محصولات بسیار خالص تهیه می‌شود. در روش حل شدن آندی فلز ناخالص در آند گذاشته می‌شود و به تدریج حل می‌شود و فلز خالص بر روی کاتد رسوب می‌کند. از این راه می‌توان فلزهای نظیر مس، نقره، سرب و ... را به صورت خالص تهیه کرد. برای مثال به چند نمونه اشاره می‌شود.

تصفیه الکتریکی فلز مس :

تصفیه الکتریکی فلز از بهترین روشهای خالص سازی فلزها است. فلز مس که در کارخانه استخراج می‌شود، آبله گون است با ظاهری ناهموار و نامنظم. این شکل عمدتاً به علت حبابهایی است که هنگام جدا شدن فلز مذاب در آن حبس می‌شود. حدود ۱٪ مس آبله گون را ناخالصیهای از قبیل روی، آهن با مقادیر کمی نقره، طلا و پلاتین تشکیل می‌دهد. کاربرد اصلی مس در سیمهای الکتریکی است که مس باید ۹۹/۹٪ خالص باشد. برای بالا بردن درجه خلوص مس باید مس آبله گون را از طریق الکترولیز تصفیه نمایند. مطابق شکل ۴-۷ مس ناخالص به عنوان آند در سلول الکترولیتی عمل می‌نماید و به یونهای Cu^{2+} اکسید می‌شود.

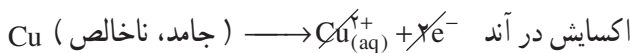


لجن شامل نقره، طلا و پلاتین $\text{CuSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$

یکی از منابع عمده‌ی طلا الکترولیت

شکل ۴-۷- تخلیص مس با روش الکترولیز

این یونها در کاتد که ورقه‌ای از مس خالص است به اتمهای Cu کاهیده می‌شوند. الکترولیت داخل سلول الکترولیتی را محلول CuSO_4 با غلظت 1M تشکیل می‌دهد. غلظت Cu^{2+} در تمام مدت الکترولیز در حدود 1M ثابت می‌ماند. محیط باید اسیدی باشد تا از تشکیل رسوب $\text{Cu}(\text{OH})_2$ جلوگیری شود. نیم واکنشها و واکنش کلی الکترولیز به شرح زیر است:



انرژی الکتریکی لازم برای این الکترولیز کم است. آیا می‌توانید بگویید چرا؟ با ادامه‌ی الکترولیز، فلزهای فعالتر مانند Fe و Zn در آند اکسید شده و به یونهای Fe^{2+} و Zn^{2+} تبدیل می‌شوند. کاهش این یونها مشکل است (به جدول سریهای الکتروشیمیایی مراجعه کنید) و نیز غلظت این یونها از 1M کمتر است. بنابراین، در کاتد ته نشین نمی‌شوند. بهتر است که بعد از مدتی محلول داخل ظرف الکترولیز را با CuSO_4 تازه عوض کرد. آیا برای این مورد می‌توانید دلیلی ارائه نمایید.

فلزهای با فعالیت کمتر مانند نقره، طلا و پلاتین در ولتاژ به کار رفته در آند اکسید نمی‌شوند این فلزها که مقدارشان بسیار کم است، در ته ظرف جمع شده و «گل آندی» یا «لجن آندی» نامیده می‌شوند. این فلزها را با روشهای مخصوص از یکدیگر جدا کرده و خالص می‌نمایند. ارزش این

فلزها از ارزش انرژی الکتریکی که برای انجام الکترولیز به کار می‌رود بیشتر است. شکل ۵-۷، تهیه‌ی صنعتی مس خالص را با روش الکترولیز نشان می‌دهد. در مجتمع مس سرچشمه‌ی کرمان در کشورمان این فرآیند انجام می‌شود.



شکل ۵-۷- کاتدهای مس با درجه‌ی خلوص ۹۹/۹۶٪ می‌باشند. حدود ۲۸ روز طول می‌کشد تا اینکه آندهای مس ناخالص حل شوند و به صورت مس خالص در کاتد رسوب نمایند.

سؤال : آیا می‌توانید با استفاده از مطالب گفته شده درباره‌ی مس، روشی برای تصفیه‌ی فلزاتی چون Mg و Zn ، Fe معرفی نمایید؟

۶-۷- آبکاری^۱، کاربرد دیگری از الکترولیز (مطالعه‌ی آزاد)

یکی از مهمترین کاربردهای سلولهای الکترولیتی فرآیند آبکاری است که در آن لایه‌ی نازکی از فلز (به ضخامت $1/1000$ اینچ یا بیشتر) روی فلز دیگر رسوب داده می‌شود. ولی به میزان نسبتاً کمی عناصر غیرفلزی را هم شامل می‌شود. در آبکاری استفاده‌ی مؤثر از انرژی الکتریکی در مقابل مرغوبیت روکش، قطعاً

^۱ Electroplating

در درجه‌ی دوم اهمیت قرار دارد. در حالی که جریان زیاد و مؤثر همیشه مورد نظر است. اما می‌توان جنبه‌های اقتصادی را در این مورد نادیده گرفت.

خواص فلزهایی که در کاتد روکش می‌شوند، برحسب الکترولیت ممکن است خیلی متغیر باشند که در این صورت به یون موجود در محلول بستگی دارد. به عنوان مثال نقره وقتی از محلول AgNO_3 روی کاتد می‌نشیند، بلورهای درشتی که به آسانی قابل تشخیص هستند، تشکیل می‌دهد و برای تبدیل این بلورهای درشت به بلورهای ریز، باید ماده‌ای به محلول نقره نیترات اضافه نمود تا تعداد یونهای Ag^+ را کم کند و این یونها با سرعت کمتری در کاتد رسوب نمایند. روکش سرب از محلول سرب کلرید یا استات به طور وضوح با روکش حاصل از محلول کلرات یا سرب پرکلرات متفاوت است. سرب از حمام سولفات ممکن است روکش محکمی بدهد که به آسانی قابل پرداخت نباشد. در حالی که از محلول سرب بتا نفتالین سولفات،

روکش درخشانی می‌دهد که فقط پرداخت کمی لازم دارد. $\left(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2 \right)_2 \text{Pb}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$

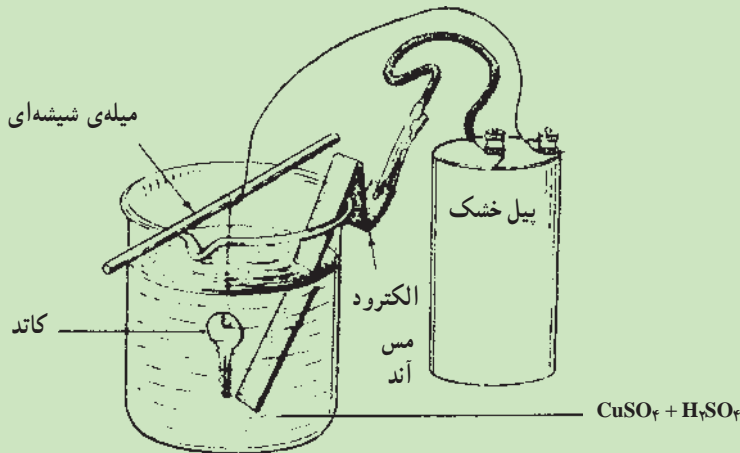
مشخصات الکترولیت، pH محلول، غلظت یون فلزی، دانسیته‌ی جریان آندی و کاتدی، دمای الکترولیت، ساده یا کمپلکس بودن یون فلزی و نیز موادی که جزء عوامل اصلاح‌کننده‌ی محلول الکترولیت هستند همگی، اثر مهمی روی روکش فلزی دارند. بعضی اوقات از لجن بعضی از حمامها برای اصلاح حمام دیگر در جهت تشکیل بلورهای درخشان به نسبت معینی استفاده می‌شود.

روکش کردن ممکن است به منظور تزیین به کار رود و معمولاً بعد از روکش کردن اعمال شیمیایی و الکتروشیمیایی ثانوی برای تهیه‌ی رنگهای مختلف روی آن صورت می‌گیرد. و نیز روکش کردن به منظور بالا بردن مقاومت فلز پایه در برابر خوردگی و در بسیاری موارد روکش کردن برای هر دو منظور فوق روی فلز انجام می‌شود.

آبکاری ممکن است در روی فلزهایی که زود خراب شده و تحت اثر خوردگی قرار می‌گیرند انجام شود. اسبابهای دقیق را معمولاً در ابعاد کوچکتر تهیه می‌کنند و بعد با روکش کردن آن را به اندازه‌ی مورد نظر می‌رسانند و ممکن است فلز روکش سخت تر

و مقاومتر از فلز اصلی باشد.

آبکاری با فلز مس: یکی از ساده‌ترین فرآیندهای آبکاری که به کار می‌رود مربوط به مس می‌باشد. مطابق شکل ۶-۷ جسم مورد نظر را (مانند کلید) که می‌خواهند روکش مس بدهند به کاتد وصل می‌کنند. محلول الکترولیت مس سولفات ۲٪ است. به این محلول برای اینکه یونهای Cu^{2+} به صورت $\text{Cu}(\text{OH})_2$ رسوب نکنند محلول ۳٪ سولفوریک اسید اضافه می‌کنند. آند نیز فلز مس انتخاب می‌شود.



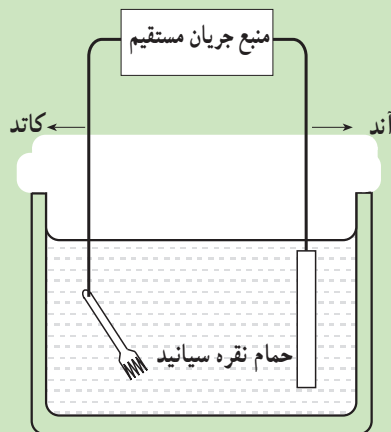
شکل ۶-۷- آبکاری با مس - کاربرد دیگری از الکترولیز

آبکاری با نقره: مطابق شکل ۷-۷ که یک نوع دستگاه به کار گرفته شده برای آبکاری است، آند فلز نقره است و کاتد جسمی است که باید آب نقره داده شود. روکش کردن همیشه در محلول نقره سیانید انجام می‌شود. زیرا اگر محلول الکترولیت AgNO_3 باشد، نقره بلورهای درشت و خشنی روی جسم می‌نشانند. محلول الکترولیت معمولاً نمک پتاسیم یا سدیم آنیون کمپلکس دی سیانو آرژانات (I) با فرمولهای $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ یا $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ است. ترکیب اول ترجیح داده می‌شود زیرا املاح پتاسیم هدایت بیشتری نشان می‌دهند.

نیم واکنشها و واکنش کلی الکترولیز به شرح زیر است:



اکسایش در آند با حمله‌ی یونهای سیانید به آند نقره صورت می‌گیرد.

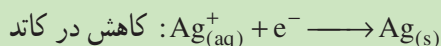


شکل ۷-۷- آبکاری با نقره. کاربرد دیگری از فرآیند الکترولیز

یونهای کمپلکس $[Ag(CN)_2]^-$ به مقدار کمی مطابق واکنش تعادلی زیر در محلول تفکیک می‌شوند:



یونهای Ag^+ با غلظت کم در کاتد (در اینجا چنگال برنجی در شکل ۷-۷) کاهیده می‌شوند و به صورت رسوب برآق Ag روی جسم قرار می‌گیرند.



پرسش: واکنش کلی الکترولیز فوق را بنویسید.

باید توجه کرد که یونهای CN^- بسیار سمی و خطرناک هستند و حوادث مرگ و میر را به دنبال دارند.

۷-۷- خوردگی و انواع آن

خوردگی واژه‌ای است که به ضایع شدن فلزها از راه ترکیب فلز با اکسیژن و سایر مواد شیمیایی که انجام می‌گیرد، گفته می‌شود.

سایش^۱: این نوع استهلاک در اثر تماس با ضربه یا انجام اعمال مکانیکی روی فلز یا هر ماده‌ی جامد دیگری که منجر به تغییر شکل یا تغییر فشاردگی بین اتمها گردد شناخته می‌شود.

گاهی خوردگی و سایش با هم انجام می‌گیرد که ممکن است انجام آن در یک زمان نباشد. ترکیباتی که غیر فلزها با هوا و یا سایر مواد شیمیایی در محیط خشک و یا مرطوب می‌دهند، نتیجه‌ی واکنش شیمیایی است و برای غیر فلزها در این مورد اصطلاح خوردگی معمول نیست. به عنوان مثال، ابزارهای پلاستیکی که قسمت اصلی ساختمان آنها از غیر فلزها تشکیل شده است، در محیط و در شرایطی خاص متورم می‌شوند یا ترک می‌خورند که دلیل برخوردگی آنها نیست. چوب به مرور زمان شکاف خورده و فاسد می‌شود. در گرافیت در اثر تماس فیزیکی سایش به وجود می‌آید. سیمان در هوای خشک یا مرطوب و سرد به تدریج پوسته پوسته می‌شود که اصطلاح خوردگی در این موارد هم به کار نمی‌رود.

زنگ زدن: فقط در مورد اکسایش آهن و آلیاژهای آهنی در هوای خشک یا مرطوب اصطلاح زنگ زدن به کار می‌رود. محصول خوردگی آهن (III) هیدروکسید، $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، یا اکسید آهن (III) آبدار، $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ، است. این اصطلاح در مورد اکسایش فلزات غیر از آهن (مانند مس، آلومینیم، روی و غیره) معمول نیست.

فیلم، قشر، لایه: این سه اصطلاح کاملاً با هم متفاوت بوده و تعاریف جداگانه‌ای دارند. وقتی که فلز یا آلیاژ فلزی در هوا با اکسیژن، اکسید می‌شود، این اکسید در بیشتر مواقع روی فلز را پوشانده و به آن می‌چسبد. اگر ضخامت این اکسید خیلی خیلی کم و حدود چندین آنگستروم ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$) باشد و از یک ترکیب خاص تشکیل شود، اصطلاح فیلم به آن اطلاق می‌شود.

اگر ضخامت در حدود کسری از میلیمتر و از اکسید مشخصی تشکیل شود، قشر نامیده می‌شود.

اما لایه معمولاً به ضخیم‌ترین پوشش اکسیدی گفته می‌شود که اغلب موارد این لایه خود از دو قشر مستقل جداگانه‌ای تشکیل می‌شود. به عنوان مثال، لایه‌ی آهن اکسید در دماهای بالا که روی فلز را می‌پوشاند شامل دو قشر Fe_2O_3 و Fe_3O_4 است و گاهی که دما خیلی زیاد باشد، این لایه از ۳ قشر ترکیب یافته است.

با پیشرفت علم و رشد تکنولوژی و اختراع و ابداع روشهای جدید در علوم و فنون، خوردگی نیز پا به پای پیشرفت علوم و فنون پیش رفته است و امروزه با انواع خوردگی مواجه هستیم که به چند نوع آن اشاره می‌شود.

۱- خوردگی فلزها ناشی از وجود اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو نقطه از فلز (خوردگی الکتروشیمیایی)

۲- خوردگی ناشی از واکنشهای شیمیایی مختلف

۳- خوردگی ناشی از خستگی فلزها^۱

۴- خوردگی ناشی از جریان گازها در شیرهای فشار شکن، در پمپها و توربینهای گازی، به خصوص در آن دسته از خوردگیها که ناشی از جریان هوا می شود.

۵- خوردگیهای ناشی از بمبارانهای اتمی در ابزارهایی که با این قبیل تشعشعات سرو کار دارند.

۶- اثر باکتریهای کاهنده فلزها و خوردگیهای ناشی از فعالیتهای آنها

۷- خوردگیهای روی سازههای بتونی در دریاها

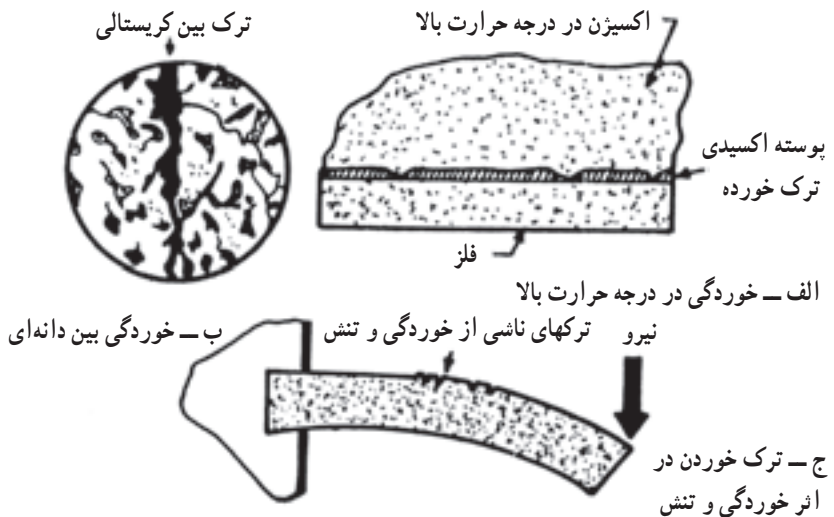
۸- خوردگیهای وسایل حفاری در معادن و صنایع مختلف در حفر چاهها

۹- خوردگی در بدنه ی هواپیماها و وسایل پرنده

۱۰- خوردگی قطعات کار گذاشته شده در بدن انسان

۱۱- خوردگی بین دانه ای

مسئله است که با رشد تکنولوژی و دستیابی بشر به علوم و فنون باز هم جدیدتر، شکلهای جدیدتری از خوردگی نیز پا به عرصه ی وجود خواهد گذاشت. به شکل ۸- ۷ که سه نوع خوردگی



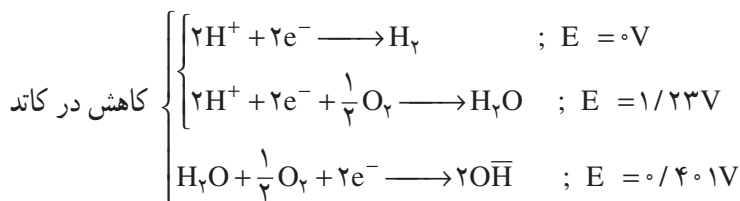
شکل ۸- ۷- سه نوع خوردگی

۱- Fatigue

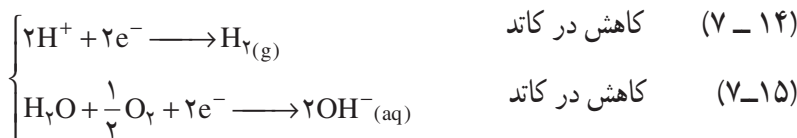
خستگی ناشی از استعمال مکرر یک فلز بوده و یک خاصیت مکانیکی می باشد. خوردگی ناشی از خستگی حاصل از خستگی فلز و عوامل محیطی است.

را نشان می‌دهد توجه نمایند. به لحاظ اینکه پراسیب‌ترین خوردگی از راه حمله‌ی الکتروشیمیایی به فلز صورت می‌گیرد توجه شما را به این نوع خوردگی جلب می‌کنیم.

خوردگی الکتروشیمیایی: در فصل ۶ به واکنش‌های پیل الکتروشیمیایی پی برده‌اید. با وجود اینکه پیل‌های الکتروکی مشخصی به مفهوم پیل الکتروشیمیایی معمولی در سطح فلز تشکیل نمی‌شود، شواهد تجربی نشان می‌دهد که چنین پیل‌هایی در سطح فلز ایجاد می‌شود. بخار آب موجود در هوا، آب رودخانه‌ها، چاه‌ها، و دریاها و آب موجود در لوله‌ها به جای الکترولیت در این پیل‌ها عمل می‌کنند. اگر دو فلز مختلف در چنین الکترولیتی در تماس باشند، دو الکتروپیل را به وجود می‌آورند. به عنوان مثال شیر آب که از آلیاژ برنز ساخته شده در آن فلز مس به کار رفته است. این شیر در تماس با لوله‌ی آب است که از جنس فولاد می‌باشد (فولاد آلیاژی از آهن با حدود ۳٪ کربن است). چون پتانسیل کاهش آهن منفی‌تر از پتانسیل کاهش مس می‌باشد (به جدول سری‌های الکتروشیمیایی مراجعه کنید) آهن در حکم آند اکسید می‌شود و فلز مس موجود در شیر برنزی در حکم کاتد است. نیم واکنش‌هایی که در فرآیند زنگ زدن الکتروشیمیایی (خوردگی) آهن موجب اکسید شدن آهن می‌شوند غالباً شامل کاهش H^+ یا O_2 به شرح زیر هستند.



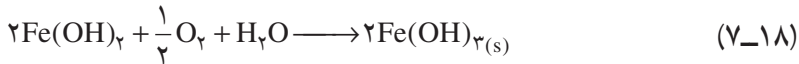
چون هر سه پتانسیل کاهش استاندارد اخیر از پتانسیل کاهش الکترو استاندارد آهن بزرگترند، بنابراین هر سه نیم واکنش فوق می‌توانند در آهن خوردگی ایجاد نمایند که مکانیسم آن به شرح زیر است.



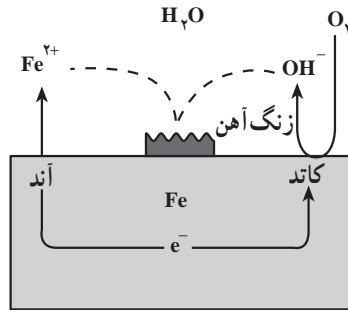
گاز هیدروژن موجود در اطراف کاتد با اکسیژن هوا به تدریج ترکیب می‌شود.



یونهای Fe^{2+} حاصل با یونهای OH^- حاصل از کاهش آب در کاتد تولید رسوب $\text{Fe}(\text{OH})_2$ می نمایند که سپس با اکسیژن هوا رسوب $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ایجاد می شود و به صورت زنگ آهن، $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ درمی آید که X می تواند تا ۳ متغیر باشد.



فرآیند خوردگی فوق را می توانید در شکل ۷-۹ ملاحظه کنید.



شکل ۷-۹ - هنگامی که فلز آهن در آبی غوطه ور شود که حاوی اکسیژن محلول باشد؛ اکسایش آهن و کاهش O_2 می تواند در نقاط مختلف در سطح فلز رخ دهد. نتیجه ی نهایی این واکنش تشکیل یونهای Fe^{2+} و OH^- است که به سوی یکدیگر منتشر شده تا ترکیبی را تشکیل دهند که دیگر بار اکسید شده تا زنگ آهن $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ را ایجاد نماید.

۸-۷ - حفاظت و انواع آن (شیوه های مقابله با خوردگی)

روشن است که بشر به دلیل قرار گرفتن در مقابل تهدیدها و ضررهای حاصل از خوردگی از دیرباز به فکر چاره جویی و چاره اندیشی جهت برخورد با این دشمن تهدید کننده یعنی خوردگی بوده است و راههایی را ابداع و تجربه کرده است. یکی از رایجترین این شیوه ها استفاده از پوششهای مقاوم اعم از فلزی یا غیرفلزی بر روی مصالحی است که در معرض خوردگی قرار دارند. حفاظت کاتدی راه دیگر مقابله با خوردگی است که به آن خواهیم پرداخت، طراحی و ساخت آلیاژهای مقاوم در برابر انواع خوردگی و نیز ایجاد شرایطی که فلز کمتر در معرض خوردگی قرار گیرد، از دیگر روشهای

مبارزه با خوردگی است. با ذکر نکات فوق روشن می‌شود که شناخت دقیق‌تر پدیده‌ی خوردگی و ابداع روشهای مبارزه با آن نیازمند تحقیقات و مطالعات باز هم بیشتر است.

انواع حفاظت: تاکنون درباره‌ی اصول اولیه، پیلهای الکتروشیمیایی و انواع خوردگی صحبت کرده‌ایم. حال به ابعاد عملی‌تر مسأله یعنی ابزار مبارزه در نبرد علیه خوردگی و در مورد آهن، علیه زنگ زدن می‌پردازیم.

۱- ساده‌ترین راه جلوگیری از زنگ زدن آهن و فولاد، دور کردن آن از اکسیژن و آب است. برای این منظور می‌توان سطح آهن را رنگ کرد. رنگ کردن در و پنجره و بدنه‌ی اتومبیل (شکل ۱-۷) و یا رنگ کردن تیرآهن و میله گرد با ماده‌ی قرمز رنگ معروف به سرنج، Pb_3O_4 ، را مشاهده کرده‌اید. رنگ آمیزی یا پوشش دادن سطوح علاوه بر اینکه از سطح خوردگی حفاظت می‌نماید، موجب زیباسازی سطح، علامتگذاری و تأمین سلامت و بهداشت نیز می‌شود. در کتاب شناخت مواد ۱ با رنگها و رنگدانه‌ها آشنا شده‌اید. با توجه به تنوع مواد اولیه در صنعت رنگ و موقعیت محیط، لازم است که در انتخاب رنگ و عواملی از قبیل رطوبت و دمای محیط در طول سال، میزان و نوع گازهای خورنده‌ی محیط، و در سواحل دریا به مقدار و نوع املاح موجود در آب و نوع فلز و نیز کاربرد آن فلز به طور دقیق مورد توجه قرار گیرد. به عنوان مثال اشیایی که در معرض آب و هوای شهری و صنعتی قرار می‌گیرند، باید با دو لایه رنگ آستری، یک لایه رنگ میانی و یک لایه رنگ رویه با ضخامت نهایی $180 - 160$ میکرون رنگ آمیزی شوند و اشیایی که در معرض هوای خورنده و یا دریایی قرار می‌گیرند، باید با ۴ تا ۶ لایه رنگ با ضخامت نهایی $250 - 180$ میکرون رنگ شوند.

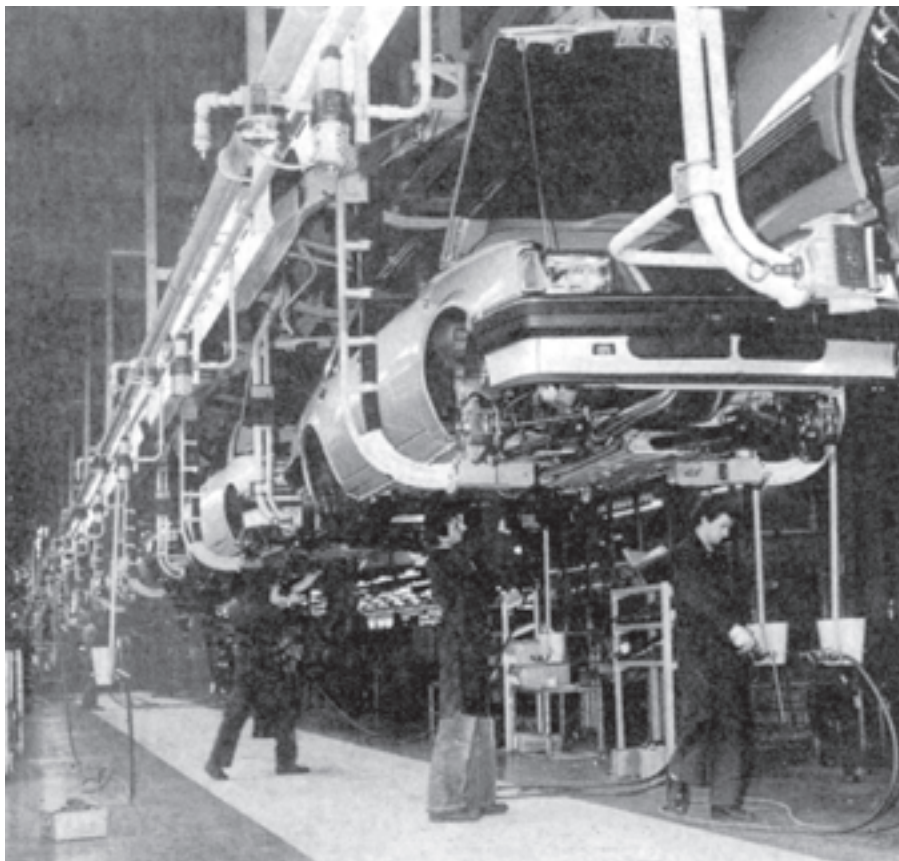
پوششهای محافظ در برابر خوردگی و رنگها با توسعه‌ی حلالهای شیمیایی و آسترهای ممانعت‌کننده به سرعت متداول شده و روز به روز توسعه پیدا می‌کنند و حفاظت بیشتر و مطمئن‌تری برای تجهیزات و دستگاهها به وجود می‌آورند.

۲- برای حفاظت از خوردگی سطح آهن را با یک ماده‌ی محافظ نفتی می‌پوشانند. به عنوان مثال با قیر اندود کردن سطح لوله‌های نفت که از زیر دریا عبور می‌کنند و یا با قیربایستی سطح زیر اتومبیل از زنگ زدن آهن جلوگیری می‌کنند. همچنین ابزار و دستگاهها و ورقه‌های آهنی که با کشتی به نقاط دور دست حمل می‌شوند باید با مواد روغنی و نفتی مانند گریس چرب شوند.

۳- پلاستیکها یکی از تجهیزات جدید در نبرد با خوردگی می‌باشند که هم به عنوان وسیله‌ی کار و هم به عنوان پوشش به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند. شما نیز ممکن است با نوار پلاستیکی بدنه‌ی دوچرخه‌ی تان را از زنگ زدن حفاظت کرده باشید.

۴- استفاده از آلیاژها مقاومت در برابر خوردگی را زیاد می‌نماید.

الف – چدن و فولاد ساده‌ی کربن‌دار: چدن محتوی ۳ تا ۳/۵ درصد کربن، به همراه سیلیسیم و عناصر دیگر است. فولاد کمتر از ۳ درصد کربن دارد. مقاومت در مقابل خوردگی چدن و فولاد ساده‌ی کربنی، تقریباً یکسان است. متالورژیست‌ها متوجه شده‌اند که علیرغم نقش مهمی که کربن در خواص مکانیکی فولاد دارد، بر خاصیت خوردگی آن اثر کمی می‌گذارد.



شکل ۱۰-۷- رنگ آمیزی بدنه‌ی اتومبیل نوعی حفاظت از خوردگی می‌باشد.

ب – فولادهای مس‌دار: افزودن مقادیر کمی مس به فولاد، مقاومت آن را در برابر خوردگی، مخصوصاً خوردگی آتمسفری افزایش می‌دهد. ولی، افزودن مس به فولاد در بالا بردن مقاومت خوردگی فولاد در آبهای زیرزمینی و خاکها اثر کمی دارد. افزودن فسفر به فولادهای مس‌دار مقاومت در برابر خوردگی را زیاد می‌کند. آزمایش نشان می‌دهد که اگر فسفر از ۰/۰۰۵ به ۰/۰۷ مقاومت در فولاد محتوی ۰/۵ درصد مس افزایش یابد، مقاومت در مقابل خوردگی ناشی از آتمسفرهای

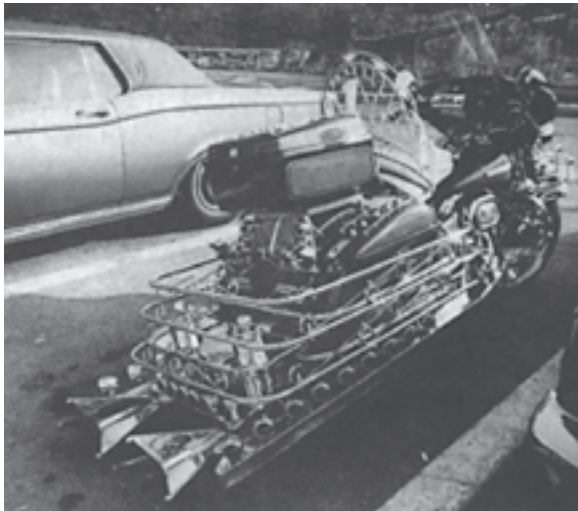
صنعتی ۲۵ درصد افزایش می‌یابد.

ج – فولادهای زنگ نزن آستنیتی: مقاومت در مقابل خوردگی و اکسایش تمام فولادهای زنگ نزن به خاطر کروم آنهاست. مانند فولاد آستنیتی زنگ نزن ۸ – ۱۸ با ترکیب اسمی ۱۸ درصد کروم و ۸ درصد نیکل.

د – فولادهای زنگ نزن مولیبدن دار: افزودن ۱/۷۵ تا ۴ درصد فلز مولیبدن به فولادهای زنگ نزن آستنیتی باعث بهبود مقاومت در برابر خوردگی در انواع اسیدها، آبهای نمک‌دار و آب دریا می‌شود.

ه – نیکل و آلیاژهای آن: نیکل به تنهایی یا آلیاژهای آن با مس، کروم و مولیبدن مقاومت بسیار بالایی در مقابل خوردگی دارند. استحکام و سختی آنها به خوبی فولادهای کربن‌دار بوده و در دماهای زیر صفر و نیز در دماهای بالا، از انعطاف‌پذیری و استحکام زیادی برخوردارند. نیکل با تشکیل یک لایه‌ی اکسید یا یک لایه‌ی روئین^۱ خود را محافظت می‌کند.

۵ – روش دیگر حفاظت آهن، پوشاندن سطح آن با یک فلز مناسب دیگر است. فلز دیگر طوری انتخاب می‌شود که اکسید آن لایه‌ی محافظی تشکیل دهد و در نتیجه از زنگ زدن جلوگیری نماید. مانند کروم و نیکل که با روش الکترولیز (آبکاری آهن با کروم یا نیکل) آنها را روی سطح آهن روکش می‌نمایند. شکل ۱۱ – ۷ روکش کردن با فلز کروم را در بعضی از قسمتهای وسائط نقلیه نشان می‌دهد.



شکل ۱۱-۷ – روکش با آب کروم در بعضی از اجزای وسائط نقلیه نوعی حفاظت از خوردگی می‌باشد.

پاسیو شدن یا روئین شدن به مفهوم تشکیل یک لایه‌ی اکسید روی سطح فلز است که بقیه‌ی فلز را از اکسیدشدن حفاظت می‌کند مانند کروم، آلومینیم، روی و نیکل. همچنین برای پوشاندن سطح آهن می‌توان فلزهای قلع و روی را ذوب نمود و آهن را در آنها فرو برد (تهیه حلی و آهن سفید). اگر سطح آهن از فلز قلع پوشیده شده باشد، آن را حلی و اگر سطح آن با فلز روی روکش شده باشد، آن را آهن سفید یا آهن گالوانیزه^۱ می‌نامند. شکل ۷-۱۲ تهیه آهن گالوانیزه را نشان می‌دهد.



شکل ۷-۱۲- تهیه آهن گالوانیزه که با فروبردن آهن در فلز روی مذاب به دست می‌آید.

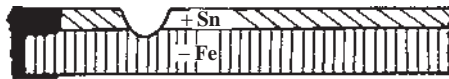
یک موضوع تحقیقی

اگر به طریقی خراشی در سطح آهن سفید یا حلبی ایجاد شود (این کار را در منزل و یا در آزمایشگاه انجام دهید) کدام یک زودتر زنگ می‌زند. بخار آب موجود در هوا در محلّ خراش، پیل به وجود می‌آورد. از پتانسیلهای کاهش الکتروود (E) هر یک از نیم واکنشهای مربوط به Zn، Fe و Sn می‌توان برای پیشگویی و پاسخ به پرسش فوق کمک گرفت.

به نظر شما با مقایسه‌ی پتانسیلهای کاهش الکتروود Fe و Zn در پیل تشکیل شده، کدام یک از این دو عنصر قطب منفی و کدام یک قطب مثبت پیل را تشکیل می‌دهد و با توجه به این پاسخ فکر کنید و توضیح دهید که در این مورد آهن زودتر اکسید می‌شود یا فلز روی. در مورد Fe و Sn نیز به همین پرسش پاسخ دهید.

درستی پاسخ خود را با شکل ۷-۱۳ امتحان کنید و آن را تفسیر نمایید.

آهن زنگ می‌زند



قلع نسبت به آهن مثبت تر است.

روی خورده می‌شود آهن زنگ نمی‌زند



روی نسبت به آهن منفی تر است.

شکل ۷-۱۳- مقایسه‌ی حلبی و آهن سفید از لحاظ خراش در سطح و خوردگی

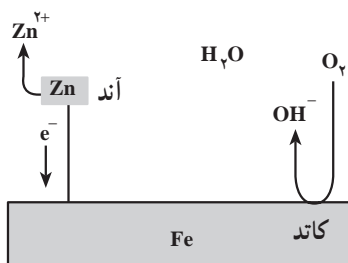
۶- حفاظت کاتدی: در این روش از فلزی که فعالتر است، یعنی پتانسیل کاهش نسبتاً کوچکی

دارد (مانند Al یا Zn یا Mg) استفاده می‌شود. در پیل تشکیل شده این فلزها به عنوان قطب منفی یا آند قربانی و آهن به عنوان قطب مثبت یا کاتد عمل می‌کنند.

می‌دانید که در پیل الکتروشیمیایی آند به سرعت خورده می‌شود^۱ به این دلیل به آنها آند قربانی گفته می‌شود و تا زمانی که تمام این قطب خورده نشده است، قطب مثبت که آهن است سالم می‌ماند و حفاظت می‌شود (حفاظت کاتدی). این روش برای حفاظت از آب گرم‌کن، پایه‌ی پلها، اسکله‌ها،

۱- در صورتی که آند فلزی اثر نظیر پلاتین نباشد.

بدنه‌ی کشتی و لوله‌های نفت و گاز که در زیر خاک مدفون می‌شوند مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکلهای ۷-۱۳ و ۷-۱۴ روشهای حفاظت کاتدی را نشان می‌دهند.



شکل ۷-۱۴- از خوردگی آهن می‌توان با حفاظت کاتدی جلوگیری نمود. آهن جهت ایجاد آهن گالوانیزه با روی پوشیده می‌شود یا آن که به قطعه‌ای از فلز روی یا منیزیم متصل می‌گردد روی و منیزیم هر دو عوامل کاهنده‌ی قوی‌تری نسبت به آهن هستند، بنابراین آنها به‌جای آهن اکسید می‌شوند. پس آهن کاتد شده که در آن O_2 کاهیده می‌شود، که در این صورت آهن از خوردگی محفوظ می‌ماند.

تمرین

- ۱- عوامل مهمی را که در خوردگی فلزها تأثیر دارند، نام ببرید.
- ۲- در الکترولیز محلول آبی $CuBr_2$ ، $50^\circ C$ / گرم مس بر یکی از الکترودها رسوب کرده است. چند گرم برم در الکترود دیگر تشکیل شده است؟ نیم واکنشهای کاتد و آند را بنویسید.
جواب $1/26$ گرم Br_2
- ۳- اثرات اقتصادی خوردگی و مقابله‌ی با آن را مورد بحث قرار دهید.
- ۴- چند الکترون در یک کولن الکتریسیته وجود دارد؟
- ۵- با 50000 کولن الکتریسیته چند گرم از یونهای Ag^+ ، Cu^{2+} و Fe^{3+} رسوب خواهد کرد؟
- ۶- چند میلی لیتر گاز هیدروژن از الکترولیز آب در شرایط متعارفی با به کار بردن جریان یک آمپر به مدت یک دقیقه آزاد خواهد شد؟
- ۷- یک جریان 500 میلی آمپر به مدت یک ساعت، 60.95 / گرم فلز روی را رسوب داده است. اکی والان گرم Zn را به دست آورید.
- ۸- منظور از حفاظت کاتدی چیست؟ توضیح دهید.

- ۹ - منظور از خوردگی الکتروشیمیایی چیست؟ با ذکر مثال توضیح دهید.
- ۱۰ - نوار منیزیم در مجاورت آب مقطر سریعتر زنگ می‌زند یا در مجاورت آب نمک؟
- ۱۱ - در الکتrolیز محلول آبی کدام نمک زیر آنیون آن در واکنش آندی و H_2O در واکنش کاتدی شرکت می‌کند؟
- ۱ - جیوه (II) برمید ۲ - پتاسیم فلوئورید ۳ - مس (II) نترات ۴ - منیزیم یدید

پیوست شماره ۱
جدول تبدیل غلظتها

دانشیهی محلول = d $\frac{g}{ml}$ وزن مولکولی حل شده = M_w $E =$ وزن و الان گرم حل شده = E یکی

Concentration	A	B	C	N	M	L
برحسب درصد، گرمهای حل شده در ۱۰۰ گرم محلول (%), A =	A	$\frac{100B}{100+B}$	$\frac{C}{10d}$	$\frac{NE}{10d}$	$\frac{MM_w}{10d}$	$\frac{100LM_w}{1000+LM_w}$
گرمهای حل شده در ۱۰۰ گرم محلول B = گرم حلال	$\frac{100A}{100-A}$	B	$\frac{100C}{1000d-C}$	$\frac{100NE}{1000d-NE}$	$\frac{100MM_w}{1000d-MM_w}$	$\frac{LM_w}{10}$
گرم در لیتر یک محلول (g/L), C =	10Ad	$\frac{1000Bd}{100+B}$	C	NE	MM_w	$\frac{1000LM_w d}{1000+LM_w}$
نرمال = N	$\frac{10Ad}{E}$	$\frac{1000Bd}{(100+B)E}$	$\frac{C}{E}$	N	$\frac{MM_w}{E}$	$\frac{1000LM_w}{(1000+LM_w)E}$
مولار = M	$\frac{10Ad}{M_w}$	$\frac{1000Bd}{(100+B)M_w}$	$\frac{C}{M_w}$	$\frac{NE}{M_w}$	M	$\frac{1000Ld}{1000+M_w L}$
مولال، تعداد مولهای حل شده در ۱۰۰۰ گرم حلال = L	$\frac{1000A}{(100-A)M_w}$	$\frac{10B}{M_w}$	$\frac{1000C}{(1000d-C)M_w}$	$\frac{1000NE}{(1000d-NE)M_w}$	$\frac{1000M}{1000d-MM_w}$	L

پیوست شماره ۲
نابتهای یونش اسیدی

نام ترکیب	واکنش تعادلی یونش	K_a
استیک اسید	$CH_3CO_2H \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H^+$	$1/75 \times 10^{-5}$
یون آمونیوم	$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$	$5/8 \times 10^{-10}$
بنزویک اسید	$C_6H_5CO_2H \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^- + H^+$	$6/3 \times 10^{-5}$
بوریک اسید	$H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+$	$7/3 \times 10^{-10}$
کربونیک اسید	$\left\{ \begin{array}{l} H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \\ HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4/5 \times 10^{-7} \\ 4/7 \times 10^{-11} \end{array} \right.$
کلریک اسید	$HClO_3 \rightleftharpoons ClO_3^- + H^+$	$5/0 \times 10^2$
کلرواستیک اسید	$ClCH_2CO_2H \rightleftharpoons ClCH_2CO_2^- + H^+$	$1/4 \times 10^{-3}$
کلرو اسید	$HClO_2 \rightleftharpoons ClO_2^- + H^+$	$1/1 \times 10^{-2}$
دی کلرواستیک اسید	$Cl_2CHCO_2H \rightleftharpoons Cl_2CHCO_2^- + H^+$	$5/1 \times 10^{-2}$
فرمیک اسید	$HCO_2H \rightleftharpoons HCO_2^- + H^+$	$1/8 \times 10^{-4}$
هیدروبرمیک اسید	$HBr \rightleftharpoons Br^- + H^+$	1×10^9
هیدروکلریک اسید	$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$	1×10^6
هیدروسیانیک اسید	$HCN \rightleftharpoons CN^- + H^+$	6×10^{-10}
هیدروفلوئوریک اسید	$HF \rightleftharpoons F^- + H^+$	$7/2 \times 10^{-4}$
هیدرویدیک اسید	$HI \rightleftharpoons I^- + H^+$	3×10^9
هیدروژن سلنید	$\left\{ \begin{array}{l} H_2Se \rightleftharpoons HSe^- + H^+ \\ H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/0 \times 10^{-4} \\ 1/0 \times 10^{-7} \end{array} \right.$
هیدروژن سولفید	$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$	$1/3 \times 10^{-13}$
هیپوبرمو اسید	$HOBr \rightleftharpoons OBr^- + H^+$	$2/4 \times 10^{-9}$
هیپوکلرو اسید	$HOCl \rightleftharpoons OCl^- + H^+$	$2/9 \times 10^{-8}$
هیپویدو اسید	$HOI \rightleftharpoons OI^- + H^+$	$2/3 \times 10^{-11}$
یدیک اسید	$HIO_3 \rightleftharpoons IO_3^- + H^+$	$0/16$
نیتریک اسید	$HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$	28
نیترو اسید	$HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$	$5/1 \times 10^{-4}$
اکسالیک اسید	$\left\{ \begin{array}{l} H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+ \\ HC_2O_4^- \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + H^+ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5/4 \times 10^{-2} \\ 5/4 \times 10^{-5} \end{array} \right.$

نام ترکیب	واکنش تعادلی یونش	K_a
پرکلریک اسید	$\text{HOClO}_3 \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	1×10^8
پریدیک اسید	$\text{H}_2\text{IO}_6 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{IO}_6^- + \text{H}^+$	$2/3 \times 10^{-2}$
فنول	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$	$1/0 \times 10^{-10}$
فسفریک اسید	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$7/1 \times 10^{-3}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6/3 \times 10^{-8}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$4/2 \times 10^{-13}$
فسفرو اسید	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}^+$	$1/00 \times 10^{-2}$
	$\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$2/6 \times 10^{-7}$
سولفوریک اسید	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	10^3
	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1/2 \times 10^{-2}$
سولفورو اسید	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$1/7 \times 10^{-2}$
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$6/4 \times 10^{-8}$
تری کلرواستیک اسید آب	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{Cl}_3\text{CCO}_2^- + \text{H}^+$	$0/22$
	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	$1/8 \times 10^{-16}$

ثابتهای یونش بازی

نام ترکیب	واکنش تعادلی یونش	K_b
آمونیاک	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1/8 \times 10^{-5}$
آنیلین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4/0 \times 10^{-10}$
دی متیل آمین	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$5/9 \times 10^{-4}$
اتیل آمین	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$	$4/4 \times 10^{-4}$
متیل آمین	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4/8 \times 10^{-4}$
تری متیل آمین	$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$6/3 \times 10^{-5}$
اوره	$\text{H}_2\text{NCONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NCONH}_3^+ + \text{OH}^-$	$1/5 \times 10^{-14}$

پیوست شماره ۳

پتانسیل کاهش استاندارد در C ۲۵

نیم واکنش	E (V)	نیم واکنش	E (V)
$\text{Li}^+ + e^- \mid \text{Li}$	-۳/۰۴۵	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \mid 4\text{OH}^-$	۰/۴۰۱
$\text{Rb}^+ + e^- \mid \text{Rb}$	-۲/۹۲۵	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- \mid \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	۰/۴۵
$\text{K}^+ + e^- \mid \text{K}$	-۲/۹۲۴	$\text{Cu}^+ + e^- \mid \text{Cu}$	۰/۵۲۲
$\text{Cs}^+ + e^- \mid \text{Cs}$	-۲/۹۲۳	$\text{I}_2 + 2e^- \mid 2\text{I}^-$	۰/۵۳۵
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \mid \text{Ba}$	-۲/۹۰	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \mid \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	۰/۵۸۸
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \mid \text{Sr}$	-۲/۸۹	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \mid \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	۰/۵۹
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \mid \text{Ca}$	-۲/۷۶	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{H}_2\text{O}_2$	۰/۶۸۲
$\text{Na}^+ + e^- \mid \text{Na}$	-۲/۷۱۰۹	$\text{Fe}^{3+} + e^- \mid \text{Fe}^{2+}$	۰/۷۷۰
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \mid \text{Mg}$	-۲/۳۷۵	$\text{Ag}^+ + e^- \mid \text{Ag}$	۰/۷۹۹۶
$\text{H}_2 + 2e^- \mid 2\text{H}^-$	-۲/۲۳	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \mid \text{Hg}$	۰/۸۵۱
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \mid \text{Al} (0.1M \text{NaOH})$	-۱/۷۰۶	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- \mid 2\text{OH}^-$	۰/۸۸
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \mid \text{Be}$	-۱/۷۰	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \mid \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	۰/۸۹
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \mid \text{Ti}$	-۱/۶۳	$\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	۰/۹۴
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \mid \text{Mn}$	-۱/۰۲۹	$\text{NO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \mid \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	۰/۹۶
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \mid \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-۰/۹۲	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \mid \text{Pd}$	۰/۹۸۷
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \mid \text{Cr}$	-۰/۹۱	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \mid \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	۰/۹۹
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \mid \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-۰/۸۲۷۷	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \mid \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	۱/۰۸۵
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \mid \text{Zn}$	-۰/۷۶۲۸	$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \mid 2\text{Br}^-$	۱/۰۸۷
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \mid \text{Cr}$	-۰/۷۴	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \mid \text{Cr}^{2+}$	۱/۱۰
$2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \mid \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-۰/۵۸	$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ + 2e^- \mid \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	۱/۱۵
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- \mid \text{Ga}$	-۰/۵۶۰	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \mid \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	۱/۱۹
$\text{S} + 2e^- \mid \text{S}^{2-}$	-۰/۵۰۸	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \mid \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	۱/۱۹
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-۰/۴۹	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \mid \text{Pt}$	۱/۲
$\text{Cr}^{3+} + e^- \mid \text{Cr}^{2+}$	-۰/۴۱	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۲۰۸
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \mid \text{Fe}$	-۰/۴۰۹	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \mid 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۲۲۹
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \mid \text{Cd}$	-۰/۴۰۲۶	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \mid \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	۱/۲۴
$\text{In}^{3+} + 3e^- \mid \text{In}$	-۰/۳۳۸	$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \mid \text{Ti}^+$	۱/۲۴۷
$\text{Tl}^+ + e^- \mid \text{Tl}$	-۰/۳۳۶۳	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \mid \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	۱/۲۷
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \mid \text{Co}$	-۰/۲۸	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \mid 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	۱/۳۳
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-۰/۲۷۶	$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ + 2e^- \mid \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	۱/۳۴
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \mid \text{Ni}$	-۰/۲۳	$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \mid 2\text{Cl}^-$	۱/۳۵۸۳
$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-۰/۲۲۴	$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \mid \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	۱/۳۷
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{HCO}_2\text{H}$	-۰/۲۰	$\text{ClO}_2^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \mid \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	۱/۴۵
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \mid \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-۰/۱۴۶	$2\text{ClO}_2^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \mid \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	۱/۴۷
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \mid \text{Sn}$	-۰/۱۳۶۴	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- \mid \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	۱/۴۹
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \mid \text{Pb}$	-۰/۱۲۶۳	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \mid \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	۱/۴۹۱
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \mid \text{Fe}$	-۰/۱۰۳۶	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4e^- \mid \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	۱/۵۶
$2\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{H}_2$	۰/۰۰۰۰۰۰۰	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \mid \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	۱/۶۳
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \mid \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	۰/۰۱	$\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۶۳
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \mid 2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	۰/۰۸۹۵	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	۱/۶۴
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \mid \text{Sn}^{2+}$	۰/۱۵	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \mid \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۶۷۹
$\text{Cu}^{2+} + e^- \mid \text{Cu}^+$	۰/۱۵۸	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \mid 2\text{H}_2\text{O}$	۱/۷۷۶
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \mid \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	۰/۱۷	$\text{Co}^{3+} + e^- \mid \text{Co}^{2+}$	۱/۸۴۲
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	۰/۲۰	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \mid 2\text{SO}_4^{2-}$	۲/۰۵
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 6e^- \mid \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	۰/۲۶	$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- \mid \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	۲/۰۷
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \mid \text{Cu}$	۰/۳۴۰۲	$\text{F}_2(g) + 2e^- \mid 2\text{F}^-$	۲/۸۷
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \mid \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	۰/۳۵		

پیوست شماره ۴

نام، فرمول و بارهای بعضی از یونهای معمولی

یونهای منفی (آنئون)	یونهای مثبت (کاتیون)
CH ₃ COO ⁻ استات	Al ⁺³ آلومینیم
Br ⁻ برمید	NH ₄ ⁺ آمونیم
CO ₃ ⁻² کربنات	Ba ⁺² باریم
HCO ₃ ⁻ یون کربنات هیدروژن، بیکربنات	Ca ⁺² کلسیم
ClO ₃ ⁻ کلرات	Cr ⁺² کروم (II)، کرومو
Cl ⁻ کلرید	Cr ⁺³ کروم (III)، کرومیک
ClO ₂ ⁻ کلریت	Cu ⁺ مس (I)، کوئوروس*
CrO ₄ ⁻² کرومات	Cu ⁺² مس (II)، کوئوریک
Cr ₂ O ₇ ⁻² دی کرومات	H ⁺ , H ₃ O ⁺ هیدروژن، هیدرونیم
F ⁻ فلوئورید	Fe ⁺² آهن (II)، فرو*
OH ⁻ هیدروکسید	Fe ⁺³ آهن (III)، فریک
ClO ⁻ هیپوکلریت	Pb ⁺² سرب
I ⁻ یدید	Li ⁺ لیتیم
NO ₃ ⁻ نیترات	Mg ⁺² منیزیم
NO ₂ ⁻ نیتريت	Mn ⁺² منگنز (II)، منگنو
C ₂ O ₄ ⁻² اکسالات	Hg ₂ ⁺² جیوه (I)، مرکوروس*
HC ₂ O ₄ ⁻ یون اکسالات هیدروژن	Hg ⁺² جیوه (II)، مرکوریک
ClO ₄ ⁻ پرکلرات	K ⁺ پتاسیم
MnO ₄ ⁻ پرمنگنات	Ag ⁺ نقره
PO ₄ ⁻³ فسفات	Na ⁺ سدیم

HPO_4^{2-}	منوهیدروژن فسفات	Sn^{+2}	قلع (II) ، استانو*
H_2PO_4^-	دی هیدروژن فسفات	Sn^{+4}	قلع (IV) ، استانیک
SO_4^{2-}	سولفات	Zn^{+2}	روی
HSO_4^-	یون هیدروژن سولفات		
S^{2-}	سولفید		
HS^-	یون هیدروژن سولفید، بی سولفید		
SO_3^{2-}	سولفیت		
HSO_3^-	یون هیدروژن سولفیت ، بی سولفیت		

* محلولهای آبی به آسانی در مقابل هوا اکسید می شوند.
تذکر: در مواد مرکب یونی، عده‌ی یونهای مثبت و منفی به نسبتی است که مجموع بارهای الکتریکی آنها صفر می شود.

بیوست شماره ۵
جدول مواد اکسید کننده و کاهنده مهم

اکسید کننده‌ها				کاهنده‌ها			
شرایط عمل	حالت کاهیده شده	نمونه	ماده اکسید کننده	شرایط عمل	حالت اکسید شده	نمونه	ماده کاهنده
در محیط اسیدی	Mn^{2+}	$KMnO_4$	MnO_4^-		S	H_2S	S^{2-}
محلول قلیایی ضعیف یا خنثی	MnO_2	$KMnO_4$	MnO_4^-	سوختن در حالت گازی	SO_2		S^{2-}
محلول قلیایی قوی	MnO_4^{2-}	$KMnO_4$	MnO_4^-	در مقابل اکسید کننده قوی	SO_4^{2-}	سولفیدها	S^{2-}
					SO_2		S
	Cr^{2+}	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$		SO_4^{2-}	Na_2SO_3	SO_3^{2-}
اسید غلیظ	NO_2	HNO_3	NO_3^-		$S_2O_8^{2-}$	$Na_2S_2O_3$	$S_2O_3^{2-}$
اسید رقیق	NO	HNO_3	NO_3^-		NO_3^-	KNO_2	NO_2^-
	NO	HNO_2	NO_2^-		Fe^{3+}	$FeSO_4$	Fe^{2+}
	$2O$		O_2		H^+	H_2	H^+
	$O_2 + O$		O_3		M^{n+}	Zn	فلز (M)
اسید گرم و غلیظ	SO_2	H_2SO_4	SO_4^{2-}	در محلول گرم و غلیظ قلیا	ClO_3^-		$\frac{1}{2}Cl_2^*$
	$\frac{1}{2}H_2^*$	اسید	H^+				
	Cl^-		$\frac{1}{2}Cl_2^*$	در محلول سرد قلیا	ClO^-		$\frac{1}{2}Cl_2^*$
	Cl^-	NaClO	ClO^-				
اگر Cl^- به عنوان کاهنده به کار رود.	$\frac{1}{2}Cl_2$	NaClO	ClO^-		Sn^{4+}	$SnCl_2$	Sn^{2+}

* موادی که هم می‌توانند اکسید کننده و هم کاهنده باشند.

پیوست شماره ۶
ثابت‌های حاصلضرب حلالیت

فرمول شیمیایی ترکیب	K_{sp}	فرمول شیمیایی ترکیب	K_{sp}	فرمول شیمیایی ترکیب	K_{sp}
AgBr	$5/0 \times 10^{-15}$	Cr(OH) ₃	$6/3 \times 10^{-31}$	PbSO ₄	$1/6 \times 10^{-8}$
Ag ₂ CO ₃	$8/1 \times 10^{-12}$	CuBr	$5/3 \times 10^{-9}$	SnS	$1/0 \times 10^{-25}$
AgOH	$2/0 \times 10^{-8}$	CuCl	$1/2 \times 10^{-6}$	Sn(OH) ₂	$1/4 \times 10^{-28}$
AgOAc	$4/4 \times 10^{-3}$	CuCrO ₄	$3/6 \times 10^{-6}$	Sn(OH) ₄	1×10^{-56}
AgCl	$1/8 \times 10^{-10}$	CuCO ₃	$1/4 \times 10^{-10}$	SrCO ₃	$1/1 \times 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	$1/1 \times 10^{-12}$	Cu(OH) ₂	$2/2 \times 10^{-20}$	SrCrO ₄	$2/2 \times 10^{-5}$
AgI	$8/3 \times 10^{-17}$	CuI	$1/1 \times 10^{-13}$	SrF ₂	$2/5 \times 10^{-9}$
Ag ₂ S	$6/3 \times 10^{-50}$	Cu ₂ S	$2/5 \times 10^{-48}$	SrSO ₄	$3/2 \times 10^{-7}$
AgSCN	$1/0 \times 10^{-12}$	CuS	$6/3 \times 10^{-36}$	TlBr	$3/4 \times 10^{-6}$
Ag ₂ SO ₄	$1/4 \times 10^{-5}$	CuSCN	$4/8 \times 10^{-15}$	TlCl	$1/7 \times 10^{-4}$
Al(OH) ₃	$1/3 \times 10^{-33}$	FeCO ₃	$3/2 \times 10^{-11}$	TlI	$6/5 \times 10^{-8}$
AuCl	$2/0 \times 10^{-13}$	Fe(OH) ₂	$8/0 \times 10^{-16}$	ZnCO ₃	$1/4 \times 10^{-11}$
AuCl ₃	$3/2 \times 10^{-23}$	Fe(OH) ₃	4×10^{-38}	Zn(OH) ₂	$1/2 \times 10^{-17}$
AuI	$1/6 \times 10^{-23}$	FeS	$6/3 \times 10^{-18}$		
AuI ₃	$5/5 \times 10^{-46}$	HgS	4×10^{-53}		
BaCO ₃	$5/1 \times 10^{-9}$	MgCO ₃	$3/5 \times 10^{-8}$		
BaCrO ₄	$1/2 \times 10^{-10}$	MgF ₂	$6/5 \times 10^{-9}$		
BaF ₂	$1/0 \times 10^{-6}$	Mg(OH) ₂	$1/8 \times 10^{-11}$		
Ba(OH) ₂	5×10^{-3}				
BaSO ₄	$1/1 \times 10^{-10}$				
Bi ₂ S ₃	1×10^{-97}				
CaCO ₃	$2/8 \times 10^{-9}$				
CaCrO ₄	$7/1 \times 10^{-4}$				
CaF ₂	$4/0 \times 10^{-11}$				
Ca(OH) ₂	$5/5 \times 10^{-6}$				
CdCO ₃	$5/2 \times 10^{-12}$				
Cd(OH) ₂	$2/5 \times 10^{-14}$				
CdS	8×10^{-27}				
CoCO ₃	$1/4 \times 10^{-13}$				
Co(OH) ₃	$1/6 \times 10^{-44}$				

این داده‌ها با تقریب متفاوتی اندازه‌گیری شده‌اند به اختلاف آنها به داده‌های داخل کتاب توجه نکنید.

۱۰۰۲۸۱۳
۱۹۹۹۴
۳۷۷۷۵
۱۷۵۹

Rh
کرومیتوم

جدول تناوبی عنصرها

* پایداریزین ایزوتوپ

- فلز
- فلز واسطه خارجی (سوی ک)
- فلز واسطه داخلی (سوی f)
- شماره گروه
- نامگذاری IUPAC در سال ۱۹۷۰
- نامگذاری IUPAC در سال ۱۹۸۹

۱ H ۱.۰۰۷۹۴ -۱۰۵۸.۱۴ ۱.۰۰۸ ۱	۲ He ۴.۰۰۲۶۰۳ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۸
۳ Li ۷.۰۱۶۰۰۳ ۱۳۱۲.۷ ۱.۰۰۷ ۱	۴ Be ۹.۰۱۲۱۱۶ ۱۱۲۳.۹ ۱.۰۰۷ ۲
۵ B ۱۰.۰۱۲۱۱۶ ۱۱۲۳.۹ ۱.۰۰۷ ۱۳	۶ C ۱۲.۰۱۰۸۳۶ ۱۲۰۱.۰ ۱.۰۰۷ ۱۴
۷ N ۱۴.۰۰۷۰۳۰ ۱۲۰۱.۰ ۱.۰۰۷ ۱۵	۸ O ۱۶.۰۰۹۳۹۰ ۱۲۷۳.۷ ۱.۰۰۷ ۱۶
۹ F ۱۸.۰۰۹۳۹۰ ۱۲۷۳.۷ ۱.۰۰۷ ۱۷	۱۰ Ne ۲۰.۰۱۷۹۹۹ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۸
۱۱ Na ۲۲.۹۸۹۲۳ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۹	۱۲ Mg ۲۴.۳۰۴۰۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۲۰
۱۳ Al ۲۶.۹۸۱۵۳ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۳	۱۴ Si ۲۸.۰۸۵۶۳ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۴
۱۵ P ۳۰.۹۷۳۷۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۵	۱۶ S ۳۲.۰۶۱۵۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۶
۱۷ Cl ۳۵.۴۵۳۰۹ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۷	۱۸ Ar ۳۹.۹۴۸ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۸
۱۹ K ۳۹.۰۹۸۳۰۹ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۹	۲۰ Ca ۴۰.۰۷۸ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۲۰
۲۱ Sc ۴۴.۹۵۵۹۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۳	۲۲ Ti ۴۷.۸۸۰۷۲ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۴
۲۳ V ۵۰.۹۴۱۵۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۵	۲۴ Cr ۵۲.۰۰۴۰۱ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۶
۲۵ Mn ۵۴.۹۳۸۰۳ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۷	۲۶ Fe ۵۵.۹۳۴۹۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۸
۲۷ Co ۵۸.۹۳۳۲۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۹	۲۸ Ni ۵۸.۹۳۳۲۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۰
۲۹ Cu ۶۳.۵۴۶۳۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۱	۳۰ Zn ۶۵.۹۳۰۰۹ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۲
۳۱ Ga ۷۰.۹۲۰۱۳ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۳	۳۲ Ge ۷۲.۶۴۰۲۳ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۴
۳۳ As ۷۴.۹۲۱۶۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۵	۳۴ Se ۷۶.۹۲۹۰۹ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۶
۳۵ Br ۷۹.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۷	۳۶ Kr ۸۳.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۸
۳۷ Rb ۸۵.۴۶۸ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۹	۳۸ Sr ۸۷.۹۰۵ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۲۰
۳۹ Y ۸۸.۹۰۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۳	۴۰ Zr ۹۱.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۴
۴۱ Nb ۹۲.۹۰۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۵	۴۲ Mo ۹۵.۹۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۶
۴۳ Tc ۹۸.۹۰۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۷	۴۴ Ru ۹۸.۹۰۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۸
۴۵ Rh ۱۰۱.۰۷۲ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۹	۴۶ Pd ۱۰۱.۰۷۲ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۰
۴۷ Ag ۱۰۷.۸۶۸ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۱	۴۸ Cd ۱۱۲.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۲
۴۹ In ۱۱۴.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۳	۵۰ Sn ۱۱۷.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۴
۵۱ Pb ۲۰۷.۹۷۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۵	۵۲ Bi ۲۰۸.۹۸۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۶
۵۳ Tl ۲۰۴.۳۸۷ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۳	۵۴ Pb ۲۰۷.۹۷۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۴
۵۵ Po ۲۰۹.۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۵	۵۶ At ۲۰۹.۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۶
۵۷ Fr ۲۲۳.۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۹	۵۸ Ra ۲۲۶.۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۲۰

۳۹ Y ۸۸.۹۰۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۳	۴۰ Zr ۹۱.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۴	۴۱ Nb ۹۲.۹۰۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۵	۴۲ Mo ۹۵.۹۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۶	۴۳ Tc ۹۸.۹۰۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۷	۴۴ Ru ۹۸.۹۰۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۸	۴۵ Rh ۱۰۱.۰۷۲ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۹	۴۶ Pd ۱۰۱.۰۷۲ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۰	۴۷ Ag ۱۰۷.۸۶۸ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۱	۴۸ Cd ۱۱۲.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۲	۴۹ In ۱۱۴.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۳	۵۰ Sn ۱۱۷.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۴	۵۱ Pb ۲۰۷.۹۷۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۵	۵۲ Bi ۲۰۸.۹۸۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۶	۵۳ Tl ۲۰۴.۳۸۷ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۳	۵۴ Pb ۲۰۷.۹۷۶ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۴	۵۵ Po ۲۰۹.۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۵	۵۶ At ۲۰۹.۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۶	۵۷ Fr ۲۲۳.۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۹	۵۸ Ra ۲۲۶.۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۲۰	۵۹ Ac ۲۲۷.۰ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۳
۴۹ La ۱۳۸.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۳	۵۰ Ce ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۴	۵۱ Pr ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۵	۵۲ Nd ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۶	۵۳ Pm ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۷	۵۴ Sm ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۸	۵۵ Eu ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۹	۵۶ Gd ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۰	۵۷ Tb ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۱	۵۸ Dy ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۲	۵۹ Ho ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۳	۶۰ Er ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۴	۶۱ Tm ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۵	۶۲ Yb ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۶	۶۳ Lu ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۷						

طبیعی
رادیوایزوتوپ
رادیوایزوتوپ
طبیعی
طبیعی
مابقی

اکتییدها		۶۴ Gd ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۰	۶۵ Tb ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۱	۶۶ Dy ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۲	۶۷ Ho ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۳	۶۸ Er ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۴	۶۹ Tm ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۵	۷۰ Yb ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۶	۷۱ Lu ۱۴۰.۹۰۴ ۱۳۸۰.۳۵۰ ۱.۰۰۷ ۱۷
----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

فهرست منابع و مآخذ

الف - منابع و مراجع فارسی

- ۱ - شیمی آنالیتیک - تألیف دکتر علی معصومی، دکتر محمد ادریسی
- ۲ - اصول شیمی تجزیه‌ای - تألیف دکتر سیدمهدی گلایی، دکتر محمدحسین پور نقی آذر
- ۳ - روشهای تجزیه‌ای نوین - تألیف دکتر سیدمهدی گلایی، دکتر سید واقف حسین
- ۴ - مبانی تجزیه شیمیایی - ترجمه دکتر سید محمد حسین ارباب
- ۵ - شیمی تجزیه کمی معدنی - ترجمه محمدباقر پورسید، فرشته عباسزاده توسلی
- ۶ - مبانی شیمی تجزیه - ترجمه دکتر عبدالرضا سلاجقه، ابوالقاسم نجفی
- ۷ - شیمی تجزیه - سال سوم هنرستانهای صنایع شیمیایی (نظام قدیم) تألیف محمد امیری، دکتر قدرت‌الله آبسالان
- ۸ - روشهای الکتروشیمیایی تجزیه - نوشته دی. آر. براونینگ ترجمه دکتر سیدمهدی گلایی. دانشگاه تبریز
- ۹ - خوردگی فلزها و جلوگیری از آن - ترجمه و تألیف مهندس علیزاده طوسی استادیار دانشگاه علم و صنعت
- ۱۰ - خوردگی - از انتشارات شرکت ملی گاز شیراز. تألیف مهندس هوشنگ شیخزاده

ب - کتابهای مرجع عمومی خارجی

1. ASTM Standards. American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1964.
2. D. Abbott and R.S. Andrews (1970). *An Introduction to Chromatography*, 2nd edn. London; Longman.
3. J.A. Barnard and A. Chayen (1965). *Modern Methods of Chemical Analysis*. London; McGraw-Hill.
4. R. Belcher and A. J. Nutten (1970). *Quantitative Inorganic Analysis*. 3rd edn. London; Butterworth.

5. R. Belcher and C. L. Wilson (1964). *New Methods of Analytical Chemistry*. 2nd edn. London; Chapman and Hall.
6. E. W. Berg (1963). *Physical and Chemical Methods of Separation*. New York; McGraw-Hill.
7. W. G. Berl (1960). *Physical Methods in Chemical Analysis*. 2nd edn. New York; Academic Press.
8. D. Betteridge and H. E. Hallam (1972). *Modern Analytical Methods*. London; The Chemical Society.
9. D. R. Browning (1969). *Electrometric Methods*. London; McGraw-Hill.
10. D. Charlot (1960). *Les méthodes de la Chimie Analytique: analyse quantitative minérale*. 4th edn. Paris. Masson et cie.
11. J. A. Dean (1969). *Chemical Separation Methods*. New York; Van Nostrand.
12. G. W. Ewing (1968). *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. 3rd edn. New York; McGraw-Hill.
13. G. W. Ewing (1971). *Topics in Chemical Instrumentation*. Easton; Chemical Education Pub. Co.
14. W. Fresenius and G. Jander (from 1944). *Handbuch der Analytischen Chemie, Dritter Teil*. Berlin; Springer - Verlag.
15. N. H. Furman and F. G. Welcher (1962). *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6th edn. Princeton; Van Nostrand.
16. W. F. Hildebrand, G. E. J. Lundell, H. A. Bright and J. A. Hoffman (1953). *Applied Inorganic Analysis*. 2nd edn. New York; Wiley.
17. K. Kodoma (1963). *Methods of Quantitative Inorganic Analysis: an encyclopaedia of gravimetric, titrimetric and colorimetric methods*. New York; Wiley.
18. I. M. Kolthoff and P. J. Elving (from 1959). *Treatise on Analytical Chemistry*. New York: Wiley.
19. P. Kruger (1971) *Principles of Activation Analysis*. New York; Wiley Interscience.
20. N. A. Lange (1966). *Handbook of Chemistry*. 10th edn. New York; McGraw -

Hill.

21. H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winslow, P.D. Zemany, and S.S. Liebhafsky, (1972). *X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry*. New York; Wiley Interscience.
22. L.Meites (1963). *Handbook of Analytical Chemistry*. New York; McGraw- Hill.
23. W.F. Pickering (1971). *Modern Analytical Chemistry*. New York; Marcel Dekker.
24. D. Samuelson (1963). *Ion-exchange Separations in Analytical Chemistry*. New York; Wiley.
25. A. Seidell and W. F. Linke (1958). *Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds*. 4th edn. Princeton, Van Nostrand.

ج – مجله‌ها، چکیده‌ها و مجله‌های مروری

1. *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*.
2. *Analytical Abstracts*.
3. *Analytica Chimica Acta*.
4. *Analytical Chemistry (includes Annual Review in April issue)*.
5. *Annual Reports of the Chemical Society, London*.
6. *Chemical Abstracts*.
7. *Chemia Analityczna*.
8. *Chemical Titles*.
9. *Chimie Analytique*.
10. *Current Chemical Papers*.
11. *Journal of Analytical Chemistry of the USSR (Zhurnal Analiticheskoi Khimii)*.
12. *Selected Annual Reviews of the Analytical Sciences*.
13. *Spectrochimica Acta*
14. *Talanta*.
15. *The Analyst*.
16. *Zeitschrift für analytische chemie*.

17. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*
18. *Journal of the Polarographic Society.*
19. *Journal of Scientific Instruments.*
20. *Mikrochimica Acta.*

د - در تصحیح کتاب حاضر از منابع ذیل استفاده شده است:

۱- شیمی عمومی جلد دوم، تألیف چارلز مور تیر، ترجمه منصور عابدینی، احمد خواجه نصیر طوسی.

1. "Chemistry, *An experimental Science 2/e*", G.M.Bodner, H. L. Pardue, John Wiley & Sons, Inc. 1995.
2. "Chemistry, *The Study of matter and its changes*, Second edition", J. E. Brady, J. R. Holun. John - Wiley & Sons, Inc. 1996.

