

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

راهنمای معلم

ثیمه

دوره پیش دانشگاهی

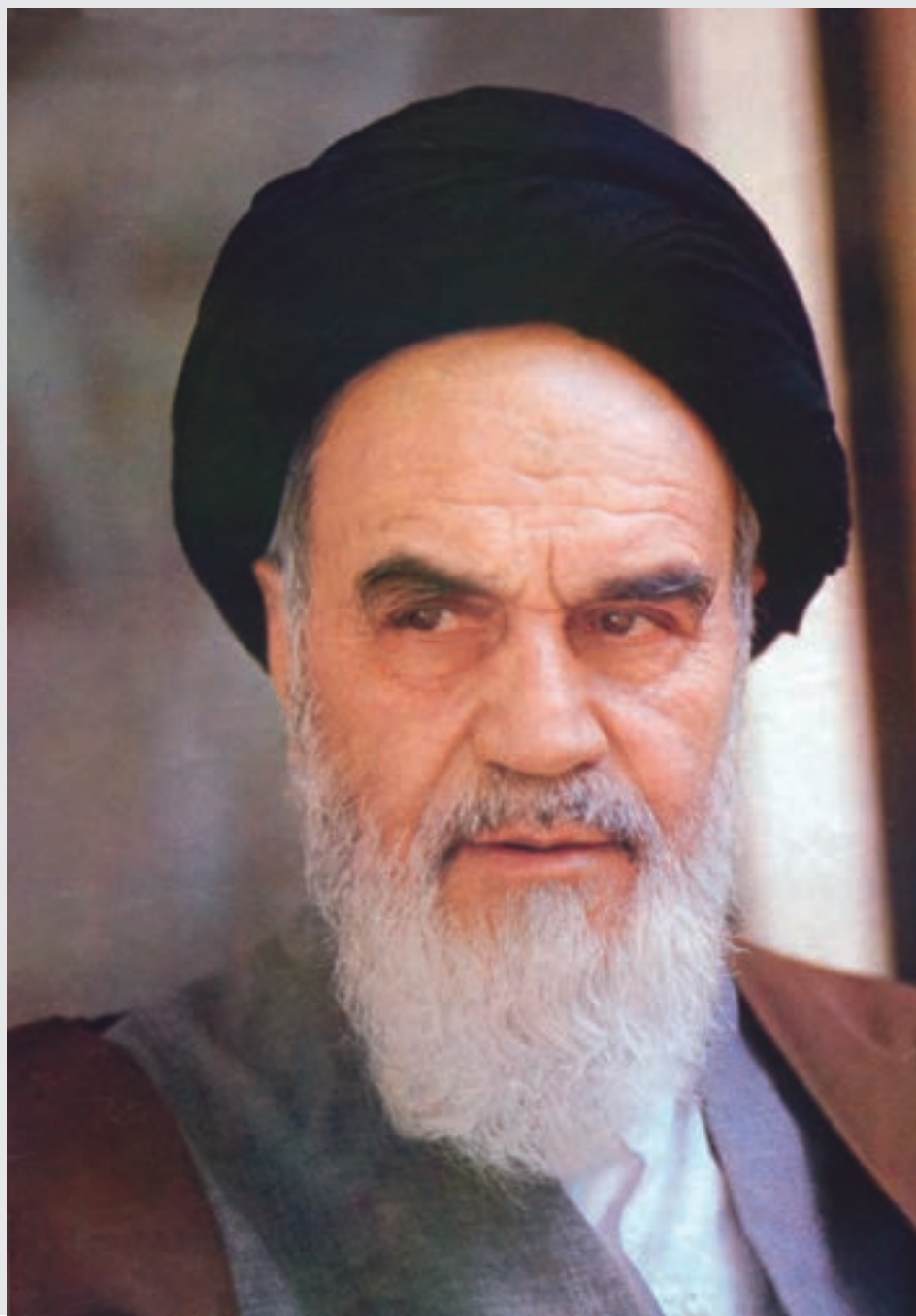
رشته علوم تجربی



وزارت آموزش و پرورش
سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی

نام کتاب :	راهنمای معلم شیمی دورهٔ پیش‌دانشگاهی - ۳۹۰
پدیدآورنده :	سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی
مدیریت برنامه‌ریزی درسی و تألیف :	دفتر تألیف کتاب‌های درسی عمومی و متوسطه نظری
شناسه افزوده برنامه‌ریزی و تألیف :	نعمت‌الله ارشدی، سیف‌الله جلیلی، حسن حذرخانی، احمد روح‌الهی، دوست‌محمد سمیعی (اعضای شورای برنامه‌ریزی) حسن حذرخانی، علیرضا عابدین، معصومه شاه‌محمدی اردبیلی، راضیه بنکدارسخی و منصور مختاری (اعضای گروه تألیف) - حسن حذرخانی (ویراستار علمی)
مدیریت آماده‌سازی هنری :	اداره کل نظارت بر نشر و توزیع مواد آموزشی
شناسه افزوده آماده‌سازی :	لیدا نیک‌روش (مدیر امور فنی و چاپ) - مرضیه مختاری (طراح گرافیک) - شهرزاد قنبری (صفحه‌آرا) - مریم دهقان‌زاده (رسام) - سیده‌فاطمه محسنی، زهرا ایمانی‌نصر، سپیده ملک‌ایزدی، علیرضا کاهه، علیرضا ملکان، فاطمه رئیس‌یان‌فیروز‌آباد، ناهید خیام‌باشی (امور آماده‌سازی)
نشانی سازمان :	تهران : خیابان ایرانشهر شمالی - ساختمان شمارهٔ ۴ آموزش و پرورش (شهید موسوی) تلفن : ۸۸۸۳۱۱۶۱-۹، دورنگار : ۸۸۳۰۹۲۶۶، کد پستی : ۱۵۸۴۷۴۷۳۵۹ وب‌گاه : www.irtextbook.ir و www.chap.sch.ir
ناشر :	شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران : تهران - کیلومتر ۱۷ جادهٔ مخصوص کرج - خیابان ۶۱ (داروبخش) تلفن : ۴۴۹۸۵۱۶۱-۵، دورنگار : ۴۴۹۸۵۱۶۰، صندوق پستی : ۳۷۵۱۵-۱۳۹
چاپخانه :	شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران «سهامی خاص»
سال انتشار :	۱۳۹۶

کل به حقوق مادی و معنوی این کتاب متعلق به سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش است و هرگونه استفاده از کتاب و اجزای آن به صورت چاپی و الکترونیکی و ارائه در پایگاه‌های مجازی، نمایش، اقتباس، تلخیص، تبدیل، ترجمه، عکس‌برداری، نقاشی، تهیه فیلم و تکثیر به هر شکل و نوع بدون کسب مجوز ممنوع است و متخلفان تحت پیگرد قانونی قرار می‌گیرند.



من در اینجا به جوانان عزیز کشورمان، به این سرمایه‌ها و ذخیره‌های عظیم الهی و به این گل‌های
معطر و نوشکفته جهان اسلام سفارش می‌کنم که قدر و قیمت لحظات شیرین زندگی خود را بدانید و
خودتان را برای یک مبارزه علمی و عملی بزرگ تا رسیدن به اهداف عالی انقلاب اسلامی آماده کنید.
امام خمینی (رحمة الله علیه)

مقدمه

بدون تردید توانایی و عملکرد آموزشی شما معلمان و دبیران گرامی از عوامل اصلی موفقیت برنامه درسی و رسیدن به هدف‌های قصد شده در برنامه است. بنابراین، تولید انواع منابع رسانه‌های آموزشی حمایتی برای معلم از اولویت بالایی برخوردار است. کتاب معلم یکی از این منابع است که سه هدف کلی زیر را دنبال می‌کند.

(آ) تبیین هدف‌های آموزشی برای هر یک از دروس کتاب درسی

(ب) افزایش سطح علمی و دانش تخصصی دبیران

(پ) گسترش روش‌های یادگیری فعال

گروه شیمی نیز در راستای وظایف سازمانی خود تألیف کتاب‌های راهنمای معلم را شروع کرده است. هر چند این فعالیت‌ها دیر هنگام شروع شده‌اند، اما مصداق ضرب‌المثل هستند که: «ماهی را هر وقت از آب بگیرید تازه است!»

به بیان دیگر تهیه و تألیف منابع آموزشی حمایتی برای معلمان، محدودیت زمانی ندارد. از این رو، پس از تهیه و تولید CD راهنمای معلم شیمی (۱) و کتاب‌های راهنمای معلم شیمی (۲) و (۳)، اکنون کتاب راهنمای معلم شیمی پیش‌دانشگاهی آماده شده و در اختیار شماست. تألیف این کتاب حاصل تلاش‌های بی‌وقفه و جدی همکاران و کارشناسان گروه شیمی دفتر برنامه‌ریزی و تألیف کتاب‌های درسی است.

در این کتاب تلاش شده است که هدف‌های ذکر شده در بالا محقق شود. برای این منظور

از تجربیات چندین نفر از دبیران مجرب شیمی استفاده کرده و هر یک از فصل‌های کتاب درسی به واحدهای یادگیری کوچک تقسیم شده‌اند (منظور از واحد یادگیری، قسمتی از فصل است که در یک جلسه آموزشی تدریس می‌شود). سپس برای هر واحد یادگیری محتوای مناسب، مؤثر و جامعی تحت عنوان‌های زیر تهیه و تألیف شده است.

۱- هدف‌های آموزشی

۲- ارزشیابی تشخیصی

۳- روش تدریس پیشنهادی

۴- بر دانش خود بیفزایید.

لازم به یادآوری است که در انتهای هر فصل واحدی به نام «خودارزشیابی» تألیف شده است. منظور از خودارزشیابی این است که معلمان و دبیران گرامی پس از مطالعه فصل، صحت یافته‌های خود را بسنجند. همچنین گفتنی است که روش‌های تدریس پیشنهادی به عنوان نمونه ارائه شده‌اند. شما می‌توانید با الگو گرفتن از این روش‌ها، روش‌های دیگری را طراحی و براساس آن تدریس خود را پیش ببرید. امید است که این کتاب بتواند پاسخگوی نیاز شما همکاران باشد. در پایان اعلام می‌کنیم، مشتاقانه منتظر نظرات، پیشنهادات و انتقادات شما هستیم.

گروه شیمی دفتر تألیف کتاب‌های درسی عمومی و متوسطه نظری

فهرست

بخش ۱ - سینتیک شیمیایی	۱
واحد یادگیری ۱	۲
واحد یادگیری ۲	۳
واحد یادگیری ۳	۴
واحد یادگیری ۴	۵
واحد یادگیری ۵	۶
واحد یادگیری ۶	۷
واحد یادگیری ۷	۸
واحد یادگیری ۸	۹
بخش ۲ - تعادل شیمیایی	۴۰
واحد یادگیری ۹	۴۱
واحد یادگیری ۱۰	۴۲
واحد یادگیری ۱۱	۴۳
واحد یادگیری ۱۲	۴۴
واحد یادگیری ۱۳	۴۵
واحد یادگیری ۱۴	۴۶
واحد یادگیری ۱۵	۴۷
بخش ۳ - اسید و بازها	۷۶
واحد یادگیری ۱۶	۷۷
واحد یادگیری ۱۷	۷۸
واحد یادگیری ۱۸	۷۹

۸۰.....	واحد یادگیری ۱۹
۸۱.....	واحد یادگیری ۲۰
۸۲.....	واحد یادگیری ۲۱
۸۳.....	واحد یادگیری ۲۲
۸۴.....	واحد یادگیری ۲۳
۸۴.....	واحد یادگیری ۲۴
۸۵.....	واحد یادگیری ۲۵

بخش ۴ - الکتروشیمی..... ۱۶۷

۱۶۸.....	واحد یادگیری ۲۶
۱۶۹.....	واحد یادگیری ۲۷
۱۷۰.....	واحد یادگیری ۲۸
۱۷۰.....	واحد یادگیری ۲۹
۱۷۱.....	واحد یادگیری ۳۰
۱۷۲.....	واحد یادگیری ۳۱
۱۷۳.....	واحد یادگیری ۳۲
۱۷۴.....	واحد یادگیری ۳۳
۱۷۵.....	واحد یادگیری ۳۴
۱۷۶.....	واحد یادگیری ۳۵
۱۷۷.....	واحد یادگیری ۳۶

منابع..... ۲۱۹



بخش ۱

سینتیک شیمیایی



هوای آلوده، بوی بدی دارد و چهره شهر را زشت می کند. چنین هوایی فرسودگی ساختمان ها و پوسیدگی خودروها را سرعت می بخشد. همچنین کاهش فراورده های کشاورزی و از بین رفتن برخی گونه های جانوری را در پی دارد. افزون بر اینها باعث به وجود آمدن و تشدید بیماری های تنفسی مانند برونشیت، آسم، سرطان ریه و بسیاری از بیماری های دیگر نیز می گردد. از این رو، امروزه داشتن هوایی پاک و سالم، دغدغه روزافزون بسیاری از ساکنان شهرهای صنعتی و کلان شهرها شده است.

آیا شیمی به ویژه سینتیک شیمیایی و کاربردهای آن برای حلّ این مشکلات و داشتن هوایی پاک تر، راهگشاست؟

هریک از شهروندان چه سهمی در میزان آلودگی هوای شهر خود دارند؟

واحد یادگیری ۱

موضوع : سرعت

از صفحه ۱ تا صفحه ۴ کتاب درسی

• هدف‌های آموزشی

- ۱- با واکنش‌های شیمیایی آهسته و سریع آشنا شود.
- ۲- توانایی دسته‌بندی واکنش‌ها را در گروه‌های سریع و آهسته کسب کند.
- ۳- سینتیک و ترمودینامیک را مکمل هم بداند.
- ۴- با واحدهای اندازه‌گیری سرعت آشنا شود.
- ۵- بین سریع بودن یک واکنش و خودبه‌خودی بودن آن تفاوت قائل شود.
- ۶- با نشانه‌های قابل اندازه‌گیری تغییرات شیمیایی برای اندازه‌گیری سرعت آشنا شود.
- ۷- مهارت اندازه‌گیری سرعت در واکنش‌های شیمیایی را کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- به‌عنوان یک شهروند مسئول به فکر کاهش سرعت برخی واکنش‌های شیمیایی باشد.
- ۹- به این آگاهی دست پیدا کند که می‌تواند سرعت برخی واکنش‌ها را کاهش دهد.



• فعالیت‌های پیشنهادی

تصاویری مانند حاشیه را به دانش‌آموزان نشان داده و از آنها بخواهید تا بین این تصاویر وجه مشترکی پیدا کنند. آنها را هدایت کنید تا به مفهوم سرعت واکنش یا زمان انجام این واکنش‌ها برسند. سپس با انجام آزمایش سدیم و منیزیم در آب مفهوم واکنش‌های سریع و کند را برای آنها بیان کنید.

واحد یادگیری ۲

موضوع : سرعت متوسط

از صفحه ۴ تا صفحه ۸ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- تفاوت تغییر تعداد مول برای واکنش دهنده و فراورده‌ها را درک کند.
- ۲- مهارت استخراج داده‌ها از روی نمودارهای مول-زمان را کسب و در خود تقویت کند.
- ۳- با مفهوم Δn آشنا شده و بتواند از روی جداول و نمودارها مقدار Δn را برای واکنش دهنده‌ها و فراورده تعیین کند.
- ۴- مهارت رسم نمودار تغییرات مول واکنش دهنده و فراورده‌ها برحسب زمان را در خود تقویت کند.
- ۵- مفهوم شیب نمودار مول-زمان را درک کند.
- ۶- رابطه بین سرعت مصرف واکنش دهنده و فراورده‌ها با ضرایب استوکیومتری مواد در واکنش را درک کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

در یک بادکنک مقداری جوش شیرین بریزید و آن را به دهانه یک ارلن که دارای سرکه است متصل کنید. به آرامی جوش شیرین را در سرکه بریزید و از دانش‌آموزان بخواهید دربارهٔ چگونگی اندازه‌گیری سرعت واکنش نظر بدهند. در هر مرحله آنها را راهنمایی کنید تا با خواص قابل اندازه‌گیری آشنا شوند و مفهوم تغییر مقدار ماده و تغییر مول را درک کنند و بتوانند به رابطه‌ای برای بیان سرعت دست یابند.



واحد یادگیری ۳

موضوع : محاسبه سرعت

از صفحه ۸ تا صفحه ۹ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- توانایی ارتباط شیب نمودار مول - زمان را با معادله واکنش کسب و در خود تقویت کند.
- ۲- بتواند با استفاده از سرعت تولید یا مصرف یک ماده، جدول تغییرات را برای سایر مواد تهیه کند.
- ۳- با کاربرد غلظت مولی در محاسبه سرعت آشنا شود.
- ۴- توانایی نوشتن نسبت سرعت مصرف یا تولید مواد شرکت کننده در واکنش را داشته باشد.
- ۵- رابطه سرعت واکنش با سرعت تولید یا مصرف مواد شرکت کننده در واکنش را درک کند.

واحد یادگیری ۴

موضوع : عوامل مؤثر بر سرعت
از صفحه ۱۰ تا صفحه ۱۳ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با عوامل مؤثر بر سرعت واکنش آشنا شود.
- ۲- بتواند از عوامل مؤثر بر سرعت واکنش در کنترل و یا تسریع واکنش‌ها استفاده کند.
- ۳- بتواند با بررسی شرایط مختلف در آزمایش‌های یکسان عامل مؤثر در افزایش سرعت واکنش را شناسایی کند.
- ۴- مفهوم قانون سرعت را درک کند.
- ۵- توانایی نوشتن رابطه سرعت واکنش برای واکنش‌های مختلف با استفاده از اطلاعات داده شده را کسب و در خود تقویت کند.
- ۶- مرتبه هر واکنش دهنده و واکنش و اثر تغییر آن در سرعت واکنش را درک کند.



واحد یادگیری ۵

موضوع : نظریه های سینتیک برخورد

از صفحه ۱۴ تا صفحه ۱۶ کتاب درسی

هدف های آموزشی

- ۱- با نظریه های سینتیک شیمیایی آشنا شود.
- ۲- مفهوم نظریه برخورد را درک کند.
- ۳- تأثیر تعداد برخوردها در افزایش یا کاهش سرعت واکنش ها را درک کند.
- ۴- مفهوم جهت گیری مناسب در برخورد را درک کند.
- ۵- توانایی تشخیص برخورد مؤثر و غیرمؤثر را کسب و در خود تقویت کند.
- ۶- توانایی پیشنهاد برخورد مؤثر برای یک واکنش شیمیایی ساده را کسب و در خود تقویت کند.
- ۷- با مفهوم انرژی فعال سازی و نماد آن آشنا شود.
- ۸- دریابد که برای انجام هر واکنش شیمیایی به حداقل انرژی نیاز است.

واحد یادگیری ۶

موضوع : نظریه حالت گذار

از صفحه ۱۷ تا صفحه ۱۹ کتاب درسی

• هدف‌های آموزشی

- ۱- با نظریه حالت گذار آشنا شده و مزیت این نظریه نسبت به نظریه برخورد را درک کند.
- ۲- با مفهوم پیچیده فعال آشنا شود.
- ۳- با مفهوم انرژی فعال سازی واکنش برگشت آشنا شده و شرایط برگشت پذیر بودن واکنش با توجه به E_a را درک کند.
- ۴- توانایی رسم نمودار انرژی - پیشرفت را کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- با مقایسه E_a و E_a' بتواند سرعت واکنش های رفت و برگشت را مقایسه کند.
- ۶- رابطه بین ΔH با E_a و E_a' را درک کند.
- ۷- توانایی رسم نمودار انرژی - پیشرفت را برای واکنش های بنیادی کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- توانایی محاسبه ΔH را با استفاده از مقادیر E_a و E_a' کسب و در خود تقویت کند.
- ۹- با مقایسه E_a و E_a' ، گرماده یا گرماگیر بودن واکنش را تشخیص دهد.
- ۱۰- با نقش دانشمندان مسلمان در پیشرفت علم شیمی آشنا شود.



واحد یادگیری ۷

موضوع : شیمی و زندگی
از صفحه ۲۰ تا صفحه ۲۳ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با آلاینده‌های هوا و عوامل ایجاد آنها و بیماری‌های ناشی از هوای آلوده آشنا شود.
- ۲- به نقش سینتیک شیمیایی در داشتن هوایی پاک و زندگی سالم پی ببرد.
- ۳- با گازهای خروجی از اگزوز خودروها و زیان‌های آنها آشنا شود.
- ۴- با سوختن ناقص کربن و تولید گاز SO_2 آشنا شود.
- ۵- لزوم حذف آلاینده‌های هوا را درک کند و برای حذف آنها راهکارهای مناسب پیشنهاد بدهد.
- ۶- دلیل ایجاد باران‌های اسیدی را درک و با ضررهای آنها آشنا شود.



واحد یادگیری ۸

موضوع : نقش کاتالیزورها از صفحه ۲۴ تا صفحه ۲۷ کتاب درسی

• هدف‌های آموزشی

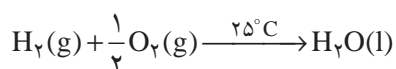
- ۱- با کاتالیزورها به عنوان یکی از عوامل مؤثر در سرعت واکنش‌ها آشنا شود.
- ۲- نقش کاتالیزگر در افزایش سرعت واکنش‌ها را بررسی کند.
- ۳- تأثیر کاتالیزگر بر مقدار E_a و E'_a را درک کند.
- ۴- بداند که کاتالیزگر بر سطح انرژی واکنش دهنده و فراورده و مقدار ΔH تأثیر ندارد.
- ۵- دلایل انتخاب یک کاتالیزگر برای یک واکنش را درک کند.
- ۶- با کاتالیزورهای موجود در آگروز خودروها آشنا شود.
- ۷- مبدل‌های کاتالیستی و ویژگی‌های فیزیکی آنها را بشناسد.
- ۸- با نقش عوامل دیگری که در سرعت واکنش مؤثر هستند آشنا شود.
- ۹- به عنوان یک شهروند مسئول به میزان آلاینده‌های تولید شده در شهر و کشور خود توجه کرده و در راه کاهش این آلودگی، رفتارهای صحیح را انجام و گسترش دهد.



ترمودینامیک و سینتیک شیمیایی

در شیمی ۳ با ترمودینامیک شیمیایی آشنا شدید. ترمودینامیک، دانش تابع‌های حالت است. کمیت‌هایی مانند مول (n)، دما (T)، حجم (V)، فشار (p)، انرژی درونی (E)، آنتالپی (H)، آنتروپی (S) و انرژی آزاد گیبس (G) در یک سامانه، تابع حالت هستند. هر تابع حالت تنها به حالت کنونی سامانه بستگی داشته و به مسیری که سامانه طی آن به این مقدار از تابع رسیده است، بستگی ندارد. بیان مقدار تابع‌های حالت یک سامانه، وضعیت سامانه را نشان می‌دهد. انجام فرایند در یک سامانه، باعث تغییر در هر تابع حالت شده و تغییر قابل اندازه‌گیری هر تابع حالت مانند، ΔE ، ΔH ، ΔS و ΔG نیز به مسیر انجام آن تغییر در سامانه بستگی ندارد.

به کمک ΔG یک واکنش می‌توان به خودبه‌خود بودن یا غیرخودبه‌خود بودن آن پی برد اما این کمیت مانند دیگر کمیت‌های ترمودینامیکی، دربارهٔ زمان، مسیر (سازو کار) انجام واکنش و نیز سرعت آن هیچ اطلاعاتی به ما نمی‌دهد. واکنش خودبه‌خود پس از آغاز بدون نیاز به محرک بیرونی ادامه یافته و از انجام آن، کار مفید به‌دست می‌آید (واکنش کارزا). در حالی که انجام واکنش غیرخودبه‌خود به محرک بیرونی نیاز داشته و برای انجام آن باید کار مفید هزینه شود (واکنش کارگیر). این ویژگی‌ها نشان می‌دهند که ترمودینامیک به خودبه‌خودی و غیرخودبه‌خودی بودن واکنش‌ها و نیز میزان پیشرفت آنها در شرایط معین می‌پردازد. برای روشن شدن این ویژگی، به واکنش زیر نگاه کنید:



$$\Delta G^\circ_{\text{واکنش}} = \Delta G^\circ_{\text{تشکیل}} [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -237 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

بر پایهٔ $\Delta G^\circ_{\text{واکنش}}$ درمی‌یابیم که این واکنش، خودبه‌خودی است و پس از آغاز، بدون عامل بیرونی، ادامه یافته و با پیشرفت زیادی که دارد، تا مرز کامل شدن پیش می‌رود (هرچه ΔG واکنشی منفی‌تر باشد، واکنش پیشرفت بیشتری داشته و فراورده‌های بیشتری تولید می‌کند).

حال این پرسش پیش می‌آید که اگر این نسبت مولی از مواد واکنش‌دهنده را در فشار ۱ atm و دمای 25°C درون سامانه بسته‌ای داشته باشیم، یک مول آب مایع و خالص به آسانی و سریع به دست می‌آید؟ ترمودینامیک به این پرسش پاسخی نمی‌دهد! زیرا آنچه در ترمودینامیک اهمیت دارد این است که سازنده‌های آغازین آب، همین واکنش‌دهنده‌ها هستند و ترمودینامیک پاسخگوی اینکه چه شرایطی برای انجام این واکنش نیاز است و یا چه زمانی طول می‌کشد تا انجام شود، نیست. پاسخ چنین پرسش‌هایی را باید در سینتیک شیمیایی جستجو کرد.

واکنش بالا در فشار ۱ atm و دمای 25°C آن قدر کند است که انجام نمی‌شود. از این رو شیمی‌دان‌ها می‌گویند: چنین واکنشی از دیدگاه ترمودینامیک مساعد و از دیدگاه سینتیک نامساعد بوده یا به‌طور سینتیکی کنترل می‌شود. اگر این واکنش در شرایط مناسب سریع انجام شود، به آن واکنش پربازده می‌گویند زیرا در مدت زمان کوتاهی، فراورده زیادی تولید می‌کند (واکنش‌های پربازده از هر دو دیدگاه ترمودینامیک و سینتیک مساعد هستند).

اینک باید پی برده باشید که سینتیک شیمیایی شاخه‌ای از دانش شیمی است که به بررسی مسیر انجام واکنش، سرعت آن و عوامل مؤثر بر سرعت واکنش می‌پردازد. سینتیک شیمیایی کاربردهای فراوانی دارد برای نمونه در فرایندهای صنعتی، سرعت واکنش‌ها به اندازه ثابت تعادل اهمیت دارد. در فرایندهای هابر، برای تولید آمونیاک، ثابت تعادل ما را از بیشترین بازده تولید NH_3 در دما و فشار معین آگاه می‌کند درحالی که اگر سرعت واکنش میان گازهای N_2 و H_2 بسیار کم باشد، بهره‌برداری از واکنش اقتصادی نیست. این نمونه نشان می‌دهد که برای پیش‌بینی رفتار یک سامانه شیمیایی باید ترمودینامیک و سینتیک شیمیایی هم‌زمان به کار گرفته شوند.

سرعت متوسط مصرف و تولید مواد شرکت‌کننده در واکنش

با تابع $y=f(x)$ آشنا هستید و می‌دانید که سرعت از یک واژه همگانی به نام نرخ یا آهنگ تغییر سرچشمه می‌گیرد. برای تابع $y=f(x)$ ، سرعت لحظه‌ای برابر با $\frac{dy}{dx}$ بوده و در گستره معین و قابل اندازه‌گیری از x ، سرعت متوسط برابر با $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ است. در فیزیک اگر جسمی روی محور x حرکت کند، برای نشان دادن بردار مکان آن در لحظه t می‌توان x را با تابعی از زمان نشان داد $x=f(t)$. حرکت این جسم را می‌توان با نمودار «مکان-زمان» بررسی کرد که در آن سرعت لحظه‌ای و سرعت متوسط جسم به ترتیب با $\frac{dx}{dt}$ و $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ گزارش می‌شوند.



در شیمی، مقدار (برحسب مول) و یا غلظت هر ماده شرکت کننده در واکنش (یا هر جزء واکنش مانند ماده i)، وابسته به زمان بوده و یک تابع به شمار می رود. بنابراین برای ماده i داریم:

$$n(i) = f(t) \text{ و } [i] = f(t)$$

($n(i)$ = مول ماده i ، t = زمان انجام واکنش، $[i]$ = غلظت مولی ماده i). انجام واکنش

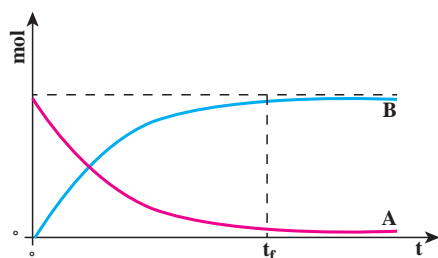
را می توان با نمودارهای «مول - زمان» و «غلظت - زمان» برای هر ماده شرکت کننده بررسی کرد که در آن سرعت لحظه ای و سرعت متوسط ماده i به ترتیب با $R(i) = \frac{dn(i)}{dt}$ و $\bar{R}(i) = \frac{\Delta n(i)}{\Delta t}$ یا $\bar{R}(i) = \frac{d[i]}{dt}$ گزارش می شوند.

نمودار «مول - زمان» برای واکنش: $A \rightarrow B$ ، که در آن A و B جامد یا مایع هستند،

به شکل زیر است (t_f = زمان پایان واکنش). این نمودار نشان می دهد

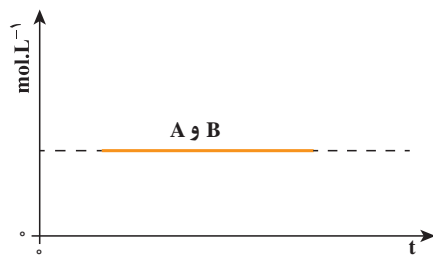
$\Delta n(A) = n(A)_f - n(A)_i < 0$ و $\Delta n(B) = n(B)_f - n(B)_i > 0$ بوده و چون سرعت متوسط

کمیتی مثبت است، می توان نوشت:



نمودار ۱

$$\bar{R}(A) = -\frac{\Delta n(A)}{\Delta t} \text{ و } \bar{R}(B) = +\frac{\Delta n(B)}{\Delta t}$$



نمودار ۲

از آنجا که غلظت ماده جامد و مایع

خالص در دمای معین، مقداری ثابت

بوده و به حجم سامانه بستگی ندارد،

نمودار «غلظت - زمان» برای مواد A و

B به شکل روبه رو است. بنابراین یکای

سرعت متوسط مصرف یا تولید ماده

جامد و مایع خالص، «مول بر زمان» است

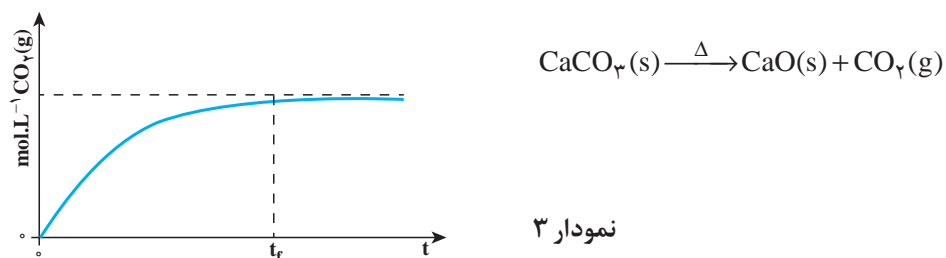
نه «غلظت بر زمان».

در این بخش فرض می شود که همه واکنش ها تا مرز کامل شدن پیش می روند

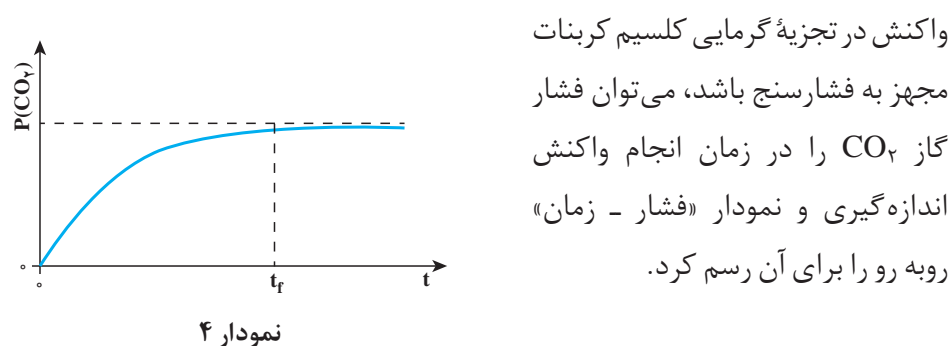
و یا مقدار A در پایان واکنش نزدیک به صفر خواهد شد (نه برابر با صفر). به چنین

واکنش هایی، واکنش یک طرفه می گویند.

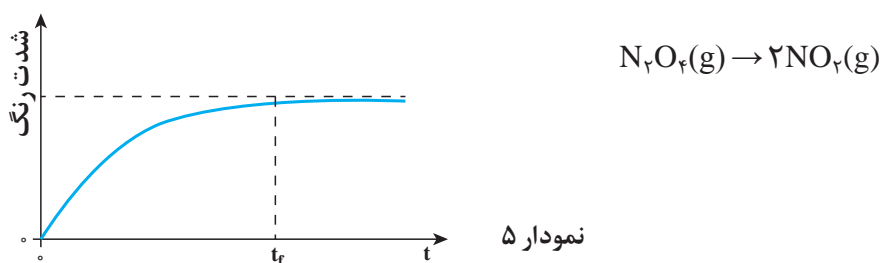
چون برای هر ماده به حالت گاز یا محلول، حجم ظرف یا محلول اهمیت زیادی دارد، سرعت متوسط تولید یا مصرف چنین موادی را در بیشتر موارد با یکای «غلظت مولی بر زمان» گزارش می‌دهند. بر این پایه نمودارهای «غلظت - زمان» برای گاز CO_2 حاصل از تجزیه گرمایی کلسیم کربنات جامد (سنگ آهک) بر حسب «مول - زمان» و «غلظت - زمان» برای اجزای جامد این واکنش مانند نمودار ۳ است.



گاهی اندازه‌گیری غلظت مولی یک ماده در زمان انجام واکنش دشوار است. در این شرایط می‌توان کمیتی مانند حجم گاز، فشار گاز یا شدت رنگ سامانه را که وابسته به غلظت است، در زمان انجام واکنش اندازه‌گیری کرد. سپس به جای نمودار «غلظت - زمان»، نمودار «کمیت وابسته به غلظت - زمان» را برای آن رسم نمود. برای نمونه اگر سامانه



در واکنش تجزیه گرمایی دی‌نیتروژن تترااکسید، N_2O_4 و NO_2 به ترتیب بی‌رنگ و خرمایی‌رنگ هستند. بنابراین می‌توان در زمان‌های گوناگون شدت رنگ سامانه را به دلیل تولید NO_2 خرمایی‌رنگ، با دستگاه رنگ‌سنج اندازه‌گیری و نمودار زیر را رسم کرد.



اندازه‌گیری سرعت واکنش

برای اندازه‌گیری R باید غلظت واکنش‌دهنده یا فراورده را با زمان دنبال کرد. در **روش شیمیایی**، چند ظرف با ترکیب یا مخلوط آغازی یکسان را در حمام با دمای ثابت جای می‌دهند و در فاصله‌های زمانی معین نمونه‌ها را از حمام درآورده و واکنش درون آنها را کند یا متوقف نموده و مخلوط را به سرعت تجزیه شیمیایی می‌کنند. روش‌های کند کردن می‌توانند سرد کردن، بیرون آوردن کاتالیزگر، رقیق کردن زیاد مخلوط واکنش یا افزودن گونه‌هایی که به سرعت با یک واکنش‌گر ترکیب می‌شوند، باشند. نمونه‌های گازی را بیشتر با یک طیف‌سنج جرمی یا یک کروماتوگراف گازی اندازه‌گیری می‌کنند.

روش‌های فیزیکی کمتر خسته‌کننده بوده و دقیق‌ترند. در این روش‌ها یک خاصیت فیزیکی وابسته سامانه در حال واکنش را به شکل تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌گیرند. این روش‌ها این امکان را فراهم می‌کنند که واکنش را همان‌گونه که پیش می‌روند، دنبال کنیم. برای یک واکنش گازی که با پیشرفت واکنش، در سامانه بسته، مول‌ها در آن تغییر می‌کنند می‌توان فشار کل را اندازه‌گیری کرد (به شرط آنکه واکنش جانبی رخ ندهد). اگر واکنشی با تولید فراورده گازی همراه باشد، می‌توان جرم مخلوط واکنش را در زمان‌های گوناگون در یک سامانه باز دنبال کرد (در کتاب درسی این روند مشاهده می‌شود). اگر یکی از گونه‌ها، فعال نوری باشد می‌توان چرخش نوری را بررسی کرد. برای واکنش‌های یونی در محلول‌ها می‌توان اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی با تابعی از زمان را به کار برد.

بیشتر واکنش‌گرها در یک ظرف بسته، مخلوط و نگهداری می‌شوند که به آن **روش ایستا** می‌گویند. در **روش جاری**، واکنش‌گرها پیوسته به درون ظرف واکنش در دمای ثابت، جریان داشته و فراورده‌ها پیوسته بیرون می‌روند. اندکی پس از آغاز واکنش، سیستم به حالت پایا رسیده و غلظت‌های خروجی با زمان، ثابت می‌مانند. رابطه سرعت و ثابت سرعت با اندازه‌گیری غلظت‌های خروجی برای چند غلظت ورودی، با سرعت جریان‌های گوناگون به دست می‌آیند. سیستم‌های جاری در صنایع تولید مواد شیمیایی کاربرد گسترده‌ای دارند.

به روش‌های بالا، روش‌های **سینتیکی کلاسیک** می‌گویند و برای واکنش‌هایی با نیمه‌عمر دست کم چند ثانیه به کار می‌روند (نیمه عمر زمانی است که در آن غلظت یک واکنش‌دهنده نصف می‌شود). **برای واکنش‌های سریع** که نیمه عمری از یک تا 10^{-11} ثانیه دارند مانند واکنش میان رادیکال‌های آزاد، واکنش‌های یونی در محلول‌های آبی و واکنش در سیستم‌های بیولوژیکی، روش‌های دیگری مانند **روش آسایش** به کار می‌رود.

سرعت واکنش

می‌دانید که سرعت متوسط هر ماده، متناسب با ضریب استوکیومتری آن ماده در معادله واکنش است. بنابراین می‌توان به تعداد اجزای واکنش، سرعت متوسط محاسبه کرد. از آنجا که کار کردن با یک سرعت، آسان‌تر از کار کردن با سرعت‌های گوناگون است، سرعت متوسط هر جزء واکنش را به ضریب استوکیومتری آن تقسیم می‌کنیم. نتیجه این تقسیم، یکسان بوده و به آن سرعت واکنش می‌گویند. مهم‌ترین ویژگی سرعت واکنش این است که به ضریب استوکیومتری اجزای واکنش بستگی ندارد.

بر این پایه برای واکنش $aA + bB \rightarrow cC + dD$ می‌توان نوشت:

$$R(\text{واکنش}) = \frac{\bar{R}(A)}{a} = \frac{\bar{R}(B)}{b} = \frac{\bar{R}(C)}{c} = \frac{\bar{R}(D)}{d}$$

اگر بخواهیم سرعت واکنش را با یکای مول بر زمان گزارش کنیم، رابطه بالا به شکل

زیر درمی‌آید:

$$R(\text{واکنش}) = -\frac{1}{a} \frac{\Delta n(A)}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta n(B)}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta n(C)}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta n(D)}{\Delta t}$$

اما اگر بخواهیم سرعت واکنش همگنی (در فاز گاز یا فاز محلول) را با یکای غلظت

مولی بر زمان گزارش کنیم، می‌توان نوشت:

$$R(\text{واکنش}) = -\frac{1}{a} \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta [B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta [C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta [D]}{\Delta t}$$

توجه کنید سرعت واکنش را نباید با واژه «سرعت متوسط واکنش» بیان کرد زیرا این

کمیت می‌تواند به صورت زیر نیز ارائه شود:

$$R(\text{واکنش}) = -\frac{1}{a} \frac{dn(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn(B)}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dn(C)}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dn(D)}{dt}$$

قانون سرعت

آزمایش‌ها و شواهد تجربی نشان می‌دهند که میان سرعت واکنش و غلظت

واکنش‌دهنده‌ها رابطه‌ای مستقیم وجود دارد به گونه‌ای که برای واکنش

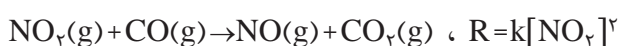
«فرآورده‌ها $aA + bB \rightarrow$ » می‌توان نوشت:

$$R \propto [A]^m \cdot [B]^n \Rightarrow R = k[A]^m \cdot [B]^n$$

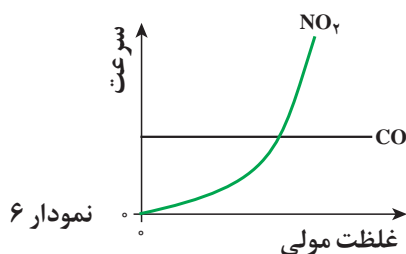


به این رابطه ریاضی میان سرعت واکنش و غلظت واکنش دهنده‌ها، **قانون سرعت** می‌گویند (برای هر واکنش از داده‌های تجربی به دست می‌آید). در این رابطه k ، **ثابت سرعت** نام دارد که مانند سرعت واکنش، کمیتی تجربی و وابسته به دما است. m و n توان غلظت مولی هر واکنش دهنده را نشان می‌دهد که به آن **مرتبه واکنش نسبت به آن واکنش دهنده** می‌گویند (در رابطه قبل سرعت واکنش برحسب A ، از مرتبه m و برحسب B از مرتبه n است).

مرتبه هر واکنش دهنده می‌تواند عدد درست، صفر یا کسری باشد. به مجموع مرتبه واکنش دهنده‌ها، **مرتبه کلی واکنش** (x) گفته می‌شود. در رابطه $R = k[A]^m[B]^n$ ، مرتبه کلی واکنش $x = n + m$ است. برای درک بهتر مفهوم مرتبه هر واکنش دهنده به واکنش روبه‌رو و قانون سرعت آن توجه کنید.



در اینجا سرعت واکنش برحسب NO_2 از مرتبه دو است. یعنی اگر در شرایط یکسان تنها $[\text{NO}_2]$ دو برابر شود، R چهار برابر می‌شود ($2^2 = 4$). همچنین سرعت واکنش برحسب CO ، از مرتبه صفر است. یعنی اگر $[\text{CO}]$ تغییر کند، R ثابت می‌ماند ($[\text{CO}]^0 = 1$). مرتبه کلی این واکنش، برابر با دو است ($x = 2 + 0 = 2$). به نمودار «سرعت - غلظت» این واکنش توجه کنید.



از روی یکای ثابت سرعت نیز می‌توان به مرتبه کلی واکنش پی برد. اگر رابطه $R = k[A]^m[B]^n$ را بازآرایی کرده و یکای هر کمیت را در این رابطه قرار دهیم، به یکای k می‌رسیم.

$$R = k[A]^m[B]^n \Rightarrow k = \frac{R}{[A]^m[B]^n} \Rightarrow ? = \frac{\text{mol.L}^{-1} \cdot (\text{time})^{-1}}{(\text{mol.L}^{-1})^m \cdot (\text{mol.L}^{-1})^n}$$

$$\Rightarrow ? = \frac{\text{mol.L}^{-1} \cdot (\text{time})^{-1}}{(\text{mol.L}^{-1})^{m+n}} \xrightarrow{m+n=x} ? = \frac{\text{mol.L}^{-1} \cdot (\text{time})^{-1}}{(\text{mol.L}^{-1})^x}$$

$$(\text{time})^{-1} \cdot (\text{mol.L}^{-1})^{1-x} = \text{یکای ثابت سرعت (k)}$$

بر این پایه، ثابت سرعت واکنش‌های مرتبهٔ صفر، یک، دو و سه، مطابق جدول زیر است.

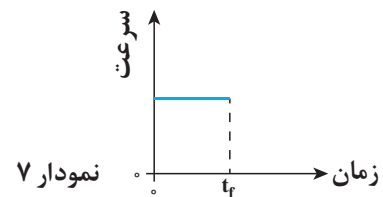
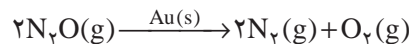
جدول ۱- یکای ثابت سرعت

مرتبهٔ کلی واکنش (x)	صفر (x=۰)	یک (x=۱)	دو (x=۲)	سه (x=۳)
یکای ثابت سرعت (k) $(\text{mol.L}^{-1})^{(1-x)} \cdot (\text{time})^{-1}$	$(\text{mol.L}^{-1}) \cdot (\text{time})^{-1}$	$(\text{time})^{-1}$	$(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}) \cdot (\text{time})^{-1}$	$(\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2) \cdot (\text{time})^{-1}$

برای نمونه اگر برای واکنشی $k = 2 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ باشد، مرتبهٔ کلی واکنش، دو

است.

در واکنش‌های مرتبهٔ صفر تا هنگامی که مقداری از واکنش‌دهنده در سامانه وجود داشته باشد، سرعت واکنش مستقل از غلظت واکنش‌دهنده‌هاست. برای نمونه واکنش تجزیهٔ گاز دی‌نیتروژن مونواکسید روی کاتالیزگر طلا در فشار بالا، مرتبهٔ صفر بوده و نمودار «سرعت - زمان»، آن به صورت زیر است.



جدول زیر قانون سرعت برخی واکنش‌ها را نشان می‌دهد که از داده‌های تجربی مربوط به هر واکنش به دست آمده است.

جدول ۲- قانون سرعت برخی واکنش‌ها

شماره	فاز واکنش همگن	قانون سرعت	معادلهٔ واکنش
۱	گازی	$R = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$
۲	گازی	$R = k[\text{N}_2\text{O}_5]$	$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
۳	گازی	$R = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$
۴	گازی	$R = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
۵	گازی	$R = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{3}{2}}$	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
۶	گازی	$R = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{NO}} 2\text{SO}_3$
۷	محلول	$R = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] + k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-][\text{H}^+]$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
۸	محلول	$R = k \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Hg}^{3+}]}$	$\text{Hg}^{2+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow 2\text{Hg}^{3+} + \text{Ti}^{4+}$

توجه کنید:

نمودارهای سرعت-زمان و سرعت - غلظت جزو هدف‌های آموزشی کتاب درسی نیست، تنها برای دبیران گرامی ارائه شده است.

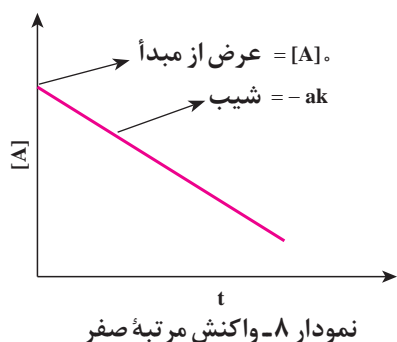
مقدار k به دما وابسته بوده و برای هر واکنش مقدار معینی است. در واکنش نخست $\left(\frac{3}{2}\right)$ یک ثابت بوده و تعیین مرتبه واکنش ممکن نیست. مرتبه واکنش پنجم، کسری $\left(\frac{3}{2}\right)$ است. در واکنش هفتم نیز هر جمله، مرتبه ویژه‌ای دارد. در واکنش ششم، NO سرعت واکنش را افزایش می‌دهد ولی در معادله کلی واکنش نمی‌آید و به آن کاتالیزگر می‌گویند. در واکنش هشتم، مرتبه نسبت به Hg^{2+} برابر با ۱- است. در واکنش‌های ۱، ۲، ۵، ۶، ۷ و ۸، توان‌ها در قانون سرعت می‌توانند متفاوت از ضریب‌های استوکیومتری در معادله واکنش باشند و قانون سرعت برای آنها از اندازه‌گیری سرعت واکنش به دست می‌آیند (نه از استوکیومتری واکنش). درحالی که برای واکنش‌های ۳ و ۴ توان‌ها در قانون سرعت با ضریب استوکیومتری واکنش دهنده‌ها همخوانی دارد.

روش‌های تعیین قانون سرعت

الف) روش گرافیکی (رسم نمودار): برای واکنش مرتبه صفر ($aA \rightarrow \dots$) می‌توان

نوشت:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 \rightarrow [A] - [A]_0 = -akt$$

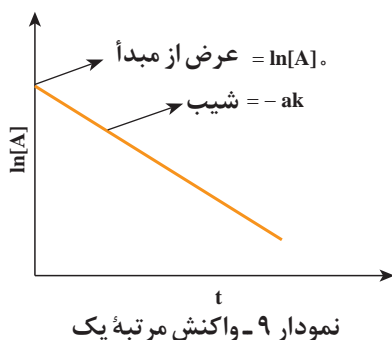


$[A]_0$: غلظت آغازی A : بدیهی است

که از رسم نمودار $[A]$ برحسب t ، خط راستی با شیب $-ak$ و عرض از مبدأ $[A]_0$ به دست می‌آید (نمودار ۸). زمان نیمه عمر چنین واکنش‌هایی، $t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2ak}$ است.

برای واکنش مرتبه یک ($aA \rightarrow \dots$) خواهیم داشت:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = -akt$$



از رسم نمودار $\ln[A]$ برحسب t ، خط

راستی با شیب $-ak$ و عرض از مبدأ $\ln[A]_0$ به دست می‌آید (نمودار ۹).

زمان نیمه عمر چنین واکنش‌هایی برابر است با:

$$[A] = [A]_0 / 2 \rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -akt \rightarrow \ln \frac{1}{2} = -akt \frac{1}{2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$$

رابطه بالا نشان می‌دهد که زمان نیمه عمر واکنش‌های مرتبه اول به غلظت آغازی

واکنش دهنده وابسته نیست مانند تلاشی مواد پرتوزا.

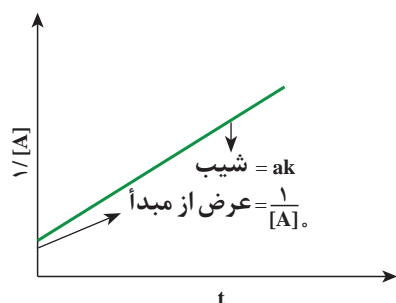
برای واکنش مرتبه دوم ($aA \rightarrow \dots$ یا $aA + bB \rightarrow \dots$) قانون سرعت دو شکل دارد،

$R = k[A]^2$ و $R = k[A][B]$ که در آن A و B واکنش دهنده‌های گوناگونی هستند. اگر

غلظت آغازی واکنش دهنده‌های A و B یکسان باشند، $R = k[A][B]$ رابطه‌ای همانند

$R = k[A]^2$ خواهد بود و خواهیم داشت:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt$$



نمودار ۱۰- واکنش مرتبه دو

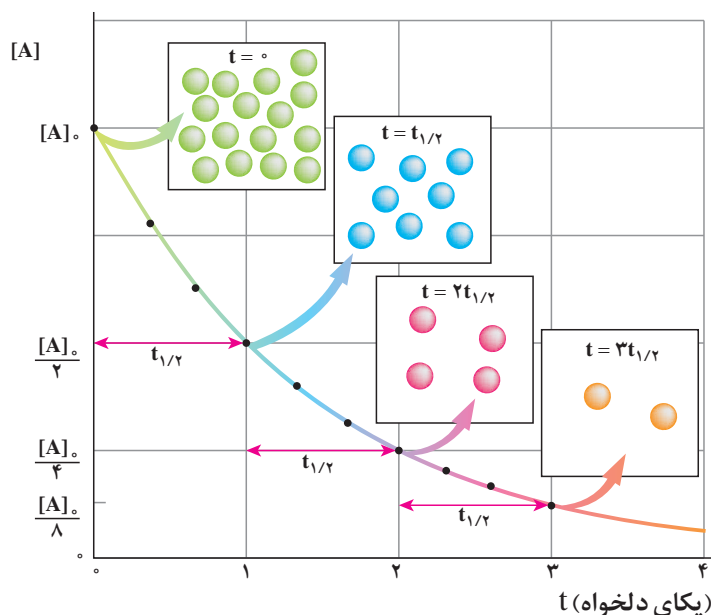
از رسم نمودار $[A]^{-1}$ بر حسب t، خط

راستی با شیب ak و عرض از مبدأ $[A]^{-1}_0$

به دست می‌آید (نمودار ۹).

زمان نیمه عمر در این واکنش‌ها،

$$\frac{1}{t_{1/2}} = \frac{1}{ak[A]_0} \text{ است (نمودار ۱۱).}$$



نمودار ۱۱- زمان نیمه عمر واکنش مرتبه دوم

برای واکنش $aA + bB \rightarrow \dots$ ، با غلظت آغازی متفاوت از A و B که از قانون سرعت

$R = k[A]^a[B]^b$ پیروی می کند، خواهیم داشت:

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt$$

ب) **روش نیمه عمر:** این روش هنگامی به کار می رود که قانون سرعت $R = k[A]^n$ و

($n \neq 1$) باشد. بر این پایه:

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{[A]_0}{[A]_0'} \right)^{1-n}$$

پ) **روش سرعت آغازی:** در این روش، سرعت آغازی (R_0) برای چند آزمایش با

غلظت های آغازی گوناگون برای یک واکنشگر اندازه گیری می شود. این روش می تواند برای واکنش هایی که قانون سرعت $R = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda$ دارند نیز به کار رود. اگر چند آزمایش ترتیب دهیم که غلظت آغازی B و دیگر گونه ها در آنها یکسان و تنها غلظت آغازی A تغییر کند، با رسم نمودار $\ln R_0$ بر حسب $\ln[A]_0$ می توان α را پیدا کرد. در آزمایش های دیگر می توان غلظت آغازی A و دیگر گونه ها را ثابت نگه داشت و غلظت آغازی B را تغییر داد. در این شرایط از رسم نمودار $\ln R_0$ بر حسب $\ln[B]_0$ می توان β را پیدا کرد و ...

نمونه حل شده: با توجه به جدول، قانون سرعت رابطه دست آورید.

آزمایش	$[A]_0$	$[B]_0$	$R_0 (\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$
۱	۰/۱	۰/۱	۰/۲۵
۲	۰/۲	۰/۱	۰/۵
۳	۰/۱	۰/۲	۰/۲۵

پاسخ:

$$\frac{R_0(1)}{R_0(2)} = \frac{(k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta)_1}{(k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta)_2} = \frac{([A]_0^\alpha)_1}{([A]_0^\alpha)_2} \rightarrow \frac{0.25}{0.5} = \left(\frac{0.1}{0.2} \right)^\alpha \rightarrow \alpha = 1$$

$$\frac{R_0(1)}{R_0(3)} = \frac{(k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta)_1}{(k[A]_0^\alpha [B]_0^\beta)_3} = \frac{([B]_0^\beta)_1}{([B]_0^\beta)_3} \rightarrow \frac{0.25}{0.5} = \left(\frac{0.1}{0.2} \right)^\beta \rightarrow \beta = 0$$

پس قانون سرعت، $R = k[A]$ خواهد بود.

ت) **روش مجزا کردن (Isolation):** این روش هنگامی به کار می رود که قانون

سرعت $R = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda$ باشد. در این روش نخست غلظت های آغازی را به گونه ای

برمی داریم که غلظت همه گونه ها به جز A بسیار زیاد باشد. با انجام واکنش غلظت دیگر گونه ها تقریباً ثابت مانده و $R=k[A]^{\alpha}$ گردد (این روش را **شبه مرتبه سازی** نیز می گویند)، اکنون می توان α را به دست آورد. با همین روند می توان β ، ... و λ را نیز به دست آورد.

نظریه های سینتیک شیمیایی

هر نظریه چارچوبی با فرض های روشن دارد. هریک از این فرض ها (اصول موضوعه) می تواند یک قانون علمی باشد (چنان که در فرض های نظریه اتمی دالتون، قانون پایستگی جرم در واکنش ها و قانون نسبت های معین وجود دارد). برای بررسی و درک چارچوب هر نظریه نخست باید فرض های آن را درک و در آن قلمرو به کار برد.

- نظریه های سینتیک شیمیایی، روند انجام واکنش ها را از دیدگاه ذره ای (میکروسکوپی) بررسی می کنند. ساده ترین نظریه در سینتیک شیمیایی، نظریه برخورد^۱ نام دارد.

الف) نظریه برخورد: فرض های نظریه برخورد به شرح زیر است:

سرعت مولکولی واکنش
در نظریه برخورد به سه
عامل بستگی دارد:
الف) سرعت برخورد میان
ذره های واکنش دهنده
ب) انرژی برخورد میان
ذره های واکنش دهنده
پ) کسری از برخوردها
که در جهت مناسب رخ
می دهد.

۱- باید ذره های واکنش دهنده با یکدیگر برخورد کنند تا واکنش انجام شود.
۲- از ساختار درونی ذره های واکنش دهنده چشم پوشی شده و آنها را گوی های سختی می دانند که در هنگام برخورد، تغییر شکل نمی دهند. این فرض برای ذره های یک اتمی و دواتمی، به واقعیت نزدیک تر است زیرا این ذره ها ساختار ساده تری دارند.
۳- این نظریه برای بررسی واکنش های بنیادی، میان ذره های ساده (یک اتمی یا دواتمی) و در فاز گاز به کار می رود.

۴- از آنجا که ذره های واکنش دهنده را گوی های سختی می دانند، این ذره ها تنها جنبش های انتقالی داشته و با یکدیگر برخوردهای کشسان دارند. برخورد کشسان، برخوردی است که مجموع انرژی جنبشی ذره ها پیش و پس از برخورد با هم برابر است. از این رو در این برخوردها، انرژی جنبشی تلف نشده و به انرژی پتانسیل نیز تبدیل نمی شود.
۵- فراورده ها از برخورد مؤثر ذره های واکنش دهنده تولید می شوند. برخوردی مؤثر است که در جهت مناسب و با انرژی کافی انجام شود.

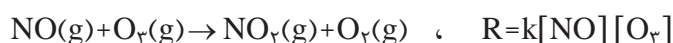
۶- سرعت واکنش متناسب با شمار برخوردها در واحد حجم و واحد زمان است.
واکنش بنیادی: به واکنشی که در یک مرحله از واکنش دهنده ها، فراورده ها پدید می آیند، واکنش یک مرحله ای یا بنیادی می گویند. در قانون سرعت آنها،

واکنش هایی که
در بیش از یک مرحله
انجام می شوند **واکنش
کلی یا چند مرحله ای**
نام دارند (چند واکنش
بنیادی پی در پی). در
این واکنش ها ضرورتی
نیست که توان ها در قانون
سرعت همان ضریب های
استوکیومتری در معادله ی
کلی واکنش باشند.

توان‌ها همان ضریب‌های استوکیومتری هستند.

به شمار ذره‌های واکنش‌دهنده در یک واکنش بنیادی، مولکولاریته می‌گویند (عددی درست و مثبت). مولکولاریته برای واکنش‌های بنیادی از نوع تجزیه و ایزومری شدن، برابر با یک، برای واکنش‌های بنیادی جایگزینی و ترکیب، برابر با دو است. مولکولاریته برابر با سه بسیار کمیاب و بالاتر از آن ممکن نیست (زیرا احتمال برخورد همزمان بیش از سه ذره در جهت مناسب و با انرژی کافی برای تولید فراورده‌ها، تقریباً صفر است).

برای نمونه واکنش زیر یک واکنش بنیادی دو مولکولی است و می‌توان با توجه به معادله واکنش، قانون سرعت را برای آن نوشت:



بر پایه قانون سرعت، اگر $[\text{NO}]$ و یا $[\text{O}_3]$ در دمای ثابت افزایش یابد، یعنی شمار ذره‌های واکنش‌دهنده در واحد حجم افزایش یابد شمار برخوردها در واحد حجم و واحد زمان و در پی آن، سرعت واکنش افزایش خواهد یافت.

در این واکنش برخورد مؤثر هنگامی رخ می‌دهد که NO از سر N به یکی از اکسیژن‌های کناری در O_3 با انرژی کافی برخورد کند.

این گفته‌ها نشان می‌دهد اگر واکنشی بنیادی باشد می‌توان برای آن برخورد مؤثر توصیف کرد یا اگر برخورد مؤثر برای واکنشی توصیف می‌شود به طور حتمی واکنش بنیادی است.

ب) نظریه حالت گذار: فرض‌های نظریه حالت گذار (نظریه پیچیده فعال) به شرح زیر است:

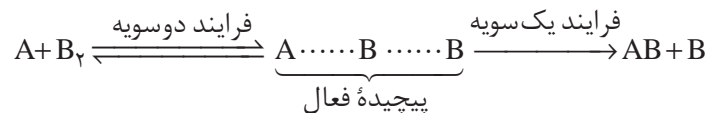
۱- ذره واکنش‌دهنده گوی سخت نبوده و ارتعاش پیوندهای کووالانسی در آن، اهمیت ویژه‌ای دارد.

۲- هنگام برخورد مؤثر میان ذره‌های واکنش‌دهنده به دلیل تغییر انرژی ارتعاشی پیوندها، برخی از پیوندهای اولیه سست شده و پیوندهای جدیدی میان اتم‌هایی که به هم برخورد کرده‌اند، شروع به تشکیل می‌کند. به این ترتیب ابر مولکولی با ساختار پیچیده‌تر پدید می‌آید که به آن پیچیده فعال یا حالت گذار می‌گویند.

۳- ساختار پیچیده فعال ناپایدار بوده و محتوای انرژی آن از واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها بیشتر است. این ساختار ناپایدار، عمر کوتاهی داشته و نمی‌توان با جداسازی مخلوط واکنش، آن را به دست آورد.

۴- تغییر در انرژی ارتعاشی پیوندهای سست درون پیچیده فعال، باعث گسستن برخی اتم‌ها از یکدیگر و به هم پیوستن برخی اتم‌ها به یکدیگر می‌شود. این ویژگی نشان می‌دهد که از تجزیه پیچیده فعال، واکنش دهنده‌ها یا فراورده‌ها پدید می‌آیند.

۵- تجزیه پیچیده فعال به واکنش دهنده‌ها، فرایندی دوسویه است. یعنی این ساختارها در هر لحظه می‌توانند به یکدیگر تبدیل شوند. در حالی که تجزیه پیچیده فعال به فراورده‌ها، فرایندی یک‌سویه است.

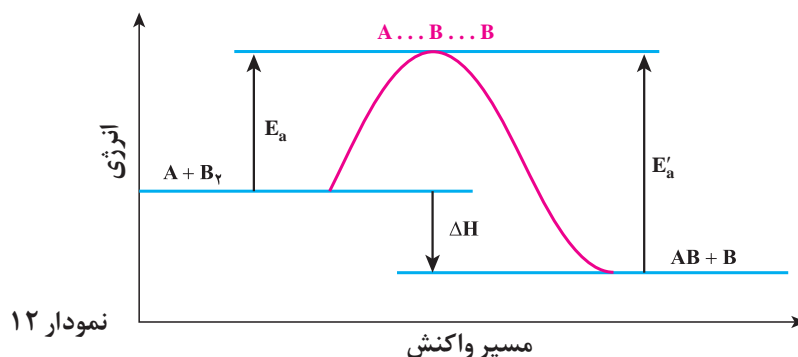
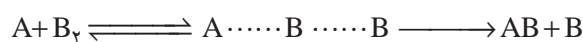
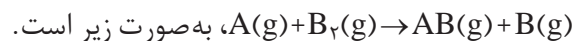


۶- سرعت واکنش به غلظت پیچیده فعال تشکیل شده در واحد زمان بستگی دارد.

۷- این نظریه برای واکنش‌های بنیادی و نیز چند مرحله‌ای (کلی) در فازهای گاز و محلول به کار می‌رود.

اینک بر پایه نظریه پیچیده فعال به بررسی ویژگی‌های واکنش‌های گرماده و گرماگیر می‌پردازیم.

بر پایه نظریه پیچیده فعال، روند انجام واکنش بنیادی گرماده



نمودار ۱۲

نمودار بالا نشان می‌دهد:

الف) E_a انرژی لازم برای تشکیل یک مول پیچیده فعال از واکنش دهنده‌ها است که

به آن انرژی فعالسازی واکنش رفت می‌گویند.

ب) اگر فرض کنیم که فراورده‌ها بتوانند به واکنش دهنده‌ها تبدیل شوند، E'_a انرژی

لازم برای تشکیل یک مول پیچیده فعال از فراورده‌ها است که به آن انرژی فعالسازی

واکنش برگشت می‌گویند.

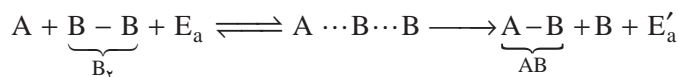
پ) E_a و E'_a همواره کمیت‌هایی مثبت هستند ($E_a > 0$, $E'_a > 0$).

ت) با کم کردن انرژی فعالسازی واکنش برگشت از انرژی فعالسازی واکنش رفت، تغییر آنتالپی واکنش به دست می‌آید. $\Delta H = E_a - E'_a$ در حالی که E_a و E'_a کمیت‌های سینتیکی هستند، ΔH کمیتی ترمودینامیکی بوده و $\Delta H = E_a - E'_a$ رابطه‌ای میان ترمودینامیک و سینتیک است. ویژگی‌های «آ، ب، پ و ت» در مورد واکنش‌های گرماگیر نیز به کار می‌روند.

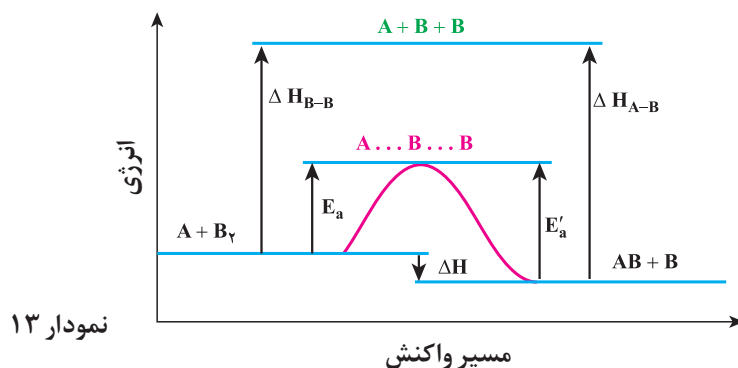
ث) چون در واکنش‌های گرماده $E_a < E'_a$ است، بنابراین $\Delta H_{\text{واکنش}} < 0$ بوده و در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت بیشتر از واکنش برگشت است زیرا هرچه انرژی فعالسازی واکنش بیشتر باشد، غلظت پیچیده فعال تشکیل شده در واحد زمان کمتر است (سرعت واکنش با انرژی فعالسازی آن رابطه وارونه دارد).

ج) در واکنش گرماده همواره $E'_a > |\Delta H|$ است اما نمی‌توان E_a را با $|\Delta H|$ مقایسه کرد.

برای همه واکنش‌ها در فاز گازی، E_a کمتر از آنتالپی آن پیوندی است که در تبدیل واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها شکسته می‌شود. همچنین، E'_a کمتر از آنتالپی آن پیوندی است که در تبدیل فراورده‌ها به واکنش دهنده‌ها شکسته می‌شود. برای مثال در واکنش:

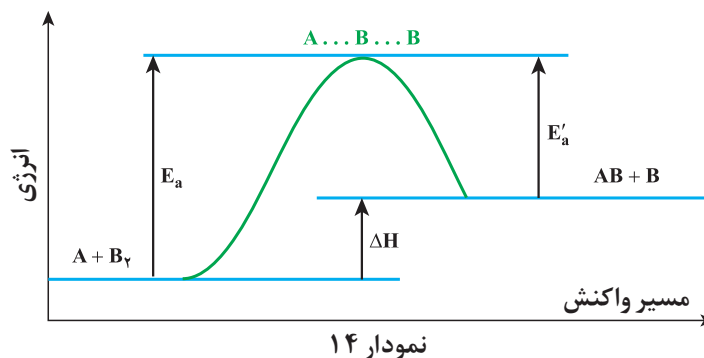
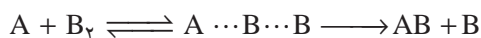


همواره $E_a < \Delta H_{B-B}$ و $E'_a < \Delta H_{A-B}$ است به این مقایسه در نمودار زیر توجه کنید (ΔH_{B-B} = آنتالپی پیوند B-B و ΔH_{A-B} = آنتالپی پیوند A-B).



از این نمودار درمی‌یابیم که در واکنش‌های گرماده همان گونه که E_a از E'_a کمتر است، مجموع آنتالپی پیوندها در واکنش دهنده‌ها کمتر از مجموع آنتالپی پیوندها در فراورده‌هاست.

بر پایهٔ نظریهٔ پیچیدهٔ فعال، روند انجام واکنش بنیادی گرماگیر:
 $A(g) + B_2(g) \rightarrow AB(g) + B(g)$ به صورت زیر است.



نمودار بالا نشان می‌دهد:

الف) چون در واکنش‌های گرماگیر $E_a > E'_a$ است، بنابراین $\Delta H_{\text{واکنش}} < 0$ بوده و در شرایط یکسان سرعت واکنش برگشت بیشتر از واکنش رفت است.

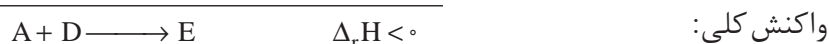
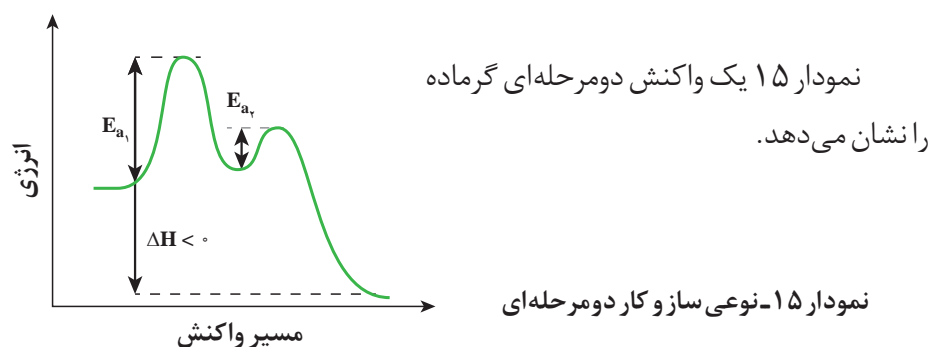
ب) در واکنش گرماگیر همواره $E_a > \Delta H$ است اما نمی‌توان E'_a را با ΔH مقایسه کرد.

پ) چون در واکنش‌های گرماگیر E'_a از E_a کمتر است، مجموع آنتالپی پیوندها در فراورده‌ها کمتر از مجموع آنتالپی پیوندها در واکنش‌دهنده‌ها می‌باشد.

واکنش چندمرحله‌ای (کلی)

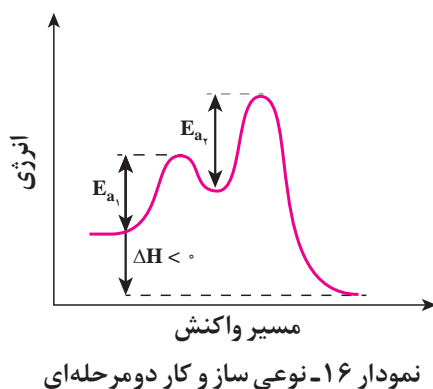
پیش از این دریافتید که یک واکنش چندمرحله‌ای یا کلی، شامل چند واکنش بنیادی پی در پی است. در واقع این واکنش‌ها همانند آنچه که معادلهٔ کلی واکنش نشان می‌دهد، انجام نمی‌شوند. به دیگر سخن از برخورد مستقیم ذره‌های واکنش‌دهنده مطابق معادلهٔ واکنش، فراورده‌ها تولید نمی‌شوند، از این رو نمی‌توان برای آنها براساس معادلهٔ واکنش برخورد مؤثر توصیف کرد. با این توصیف معادله این واکنش‌ها تنها استوکیومتری واکنش را نشان می‌دهد و نحوهٔ انجام (سازوکار) آن براساس داده‌های تجربی به دست می‌آید. به مراحل انجام یا مجموعه واکنش‌های بنیادی وابسته به یک واکنش کلی، سازوکار می‌گویند.

در واکنش‌های بنیادی تنها یک پیچیده فعال تشکیل می‌شود، از این رو در نمودار انرژی - مسیر واکنش آنها تنها یک قله (پیچیده فعال) دیده می‌شود، اما در واکنش‌های کلی مانند واکنش‌های دومرحله‌ای صفحهٔ بعد، در نمودار انرژی - مسیر واکنش دو پیچیده فعال مشاهده می‌شود.

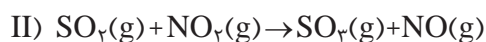
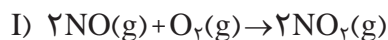


B: کاتالیزور، C: ذره حد واسط (چرا؟) چون در نمودار ۱۵ دو قله (پیچیده فعال) دیده می‌شود، یک واکنش با ساز و کار دومرحله‌ای است که در آن E_{a_1} بزرگ‌تر و سرعت واکنش در این مرحله کمتر از مرحله دوم است. از این رو گفته می‌شود مرحله نخست آن تعیین کننده سرعت (کلی) واکنش است (هر قله نشان‌دهنده یک پیچیده فعال و هر ذره میان دو قله، نشان‌دهنده یک ذره حد واسط می‌باشد).

توجه کنید قانون سرعت واکنش کلی شبیه به قانون سرعت مرحله کند است. در اینجا قانون سرعت $R = k[A][B]$ خواهد بود که k خود مجموعه‌ای از ثابت‌های سرعت مراحل آن است. انرژی فعالسازی واکنش کلی برابر با تفاوت انرژی بالاترین پیچیده فعال با واکنش‌دهنده‌هاست. در این نمونه انرژی فعالسازی واکنش برابر با E_{a_1} می‌باشد. نمودار انرژی - مسیر واکنش برای برخی واکنش‌های کلی با ساز و کار دومرحله‌ای می‌تواند همانند نمودار ۱۶ باشد. در این واکنش‌ها مرحله دوم کند بوده و تعیین کننده سرعت واکنش خواهد بود. در این واکنش‌ها انرژی فعالسازی واکنش کلی برابر با $E_{a_2} + \Delta H_1$ است (چرا؟)



اینک واکنش $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$ که با $\text{NO}(\text{g})$ کاتالیز می‌شود و یک واکنش با سازوکار دومرحله‌ای است را در نظر بگیرید:



چون دو مولکول NO_2 در مرحله نخست تولید می‌شوند، مرحله دوم باید دو بار انجام شود. جمع دو بار از مرحله دوم با مرحله نخست، استوکیومتری کل واکنش، $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ را می‌دهد. به شمار دفعاتی که یک مرحله در سازوکار باید انجام شود تا واکنش کلی مانند آنچه که نوشته شده، یک بار انجام گیرد، عدد استوکیومتری می‌گویند. در این سازوکار، عدد استوکیومتری مرحله نخست برابر با یک و مرحله دوم برابر با دو است. عدد استوکیومتری یک مرحله را با ضریب استوکیومتری یک گونه شیمیایی (v) اشتباه نگیرید.

گونه‌هایی مانند NO_2 ، ذره حد واسط (در یک مرحله، تولید و در مرحله دیگری مصرف شده) و گونه‌هایی مانند NO که در واکنش کلی دیده نمی‌شوند، کاتالیزگر (در یک مرحله، مصرف و در مرحله دیگری تولید شده) نام دارند. مرحله I و II، هریک واکنش بنیادی بوده و جمع آنها واکنش کلی نام دارد.

کاتالیزگر و واکنش‌های کاتالیز شده

بازدارنده‌ها و کاتالیزگرها دو دسته از موادی هستند که باعث تغییر سرعت برخی واکنش‌ها می‌شوند.

بازدارنده ماده‌ای است که سرعت واکنش را کاهش می‌دهد. برای مثال تترااتیل سرب که سرعت سوختن مولکول‌های راست زنجیر بنزین را پایین می‌آورد، یک بازدارنده است.

کاتالیزگر ماده‌ای است که سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. برای مثال آلومینیم اکسید که سرعت فرایند کراکینگ را افزایش داده تا در دمای پایین‌تری انجام شود، یک کاتالیزگر است.

از آنجا که در این قسمت از کتاب درسی تنها کاتالیزگر بررسی شده است، ما نیز به توضیح ویژگی‌های آن می‌پردازیم.

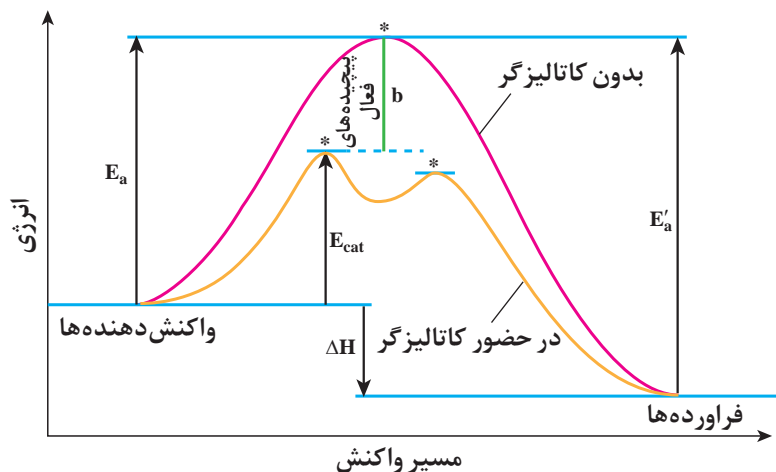
۱- کاتالیزگر از بین نرفته و می‌تواند بازیافت شود. هرچند گاهی بازیافت آن ممکن است به دلیل تنگناهای عملی، صد درصد نباشد.

۲- از آنجا که کاتالیزگر در یک مرحله از واکنش مصرف شده و در مرحله دیگری پدید



می‌آید، هر واکنش کاتالیز شده، یک واکنش کلی است.

۳- هر واکنش بنیادی هنگامی که کاتالیز می‌شود به یک واکنش کلی تبدیل می‌شود. برای مثال نمودار «انرژی - مسیر واکنش» برای یک واکنش بنیادی که در حضور کاتالیزگر، دو مرحله‌ای شده، به صورت زیر است.



شکل ۱۷

۴- همان گونه که نمودار نشان می‌دهد، کاتالیزگر واکنش را از مسیر دیگری پیش می‌برد که در این مسیر، محتوای انرژی بلندترین قله نسبت به واکنش کاتالیز نشده، کاهش یافته است. بر این اساس انرژی فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت، به یک اندازه کاهش یافته و ثابت سرعت‌های آنها، به یک نسبت افزایش می‌یابد اما ΔH واکنش هیچ تغییری نمی‌کند (به اثبات آن توجه کنید).

$$\Delta H_{\text{cat}} = E_{\text{cat}} - E'_{\text{cat}} = (E_a - b) - (E'_a - b) = E_a - E'_a \xrightarrow{\Delta H = E_a - E'_a} \boxed{\Delta H_{\text{cat}} = \Delta H}$$

۵- در صنعت برای افزایش سرعت یک واکنش می‌توان دما را بالا برد و یا از کاتالیزگر استفاده کرد. چون افزایش دما، از یک سو باعث مصرف بیشتر انرژی شده و از سوی دیگر ممکن است باعث تجزیه مواد حساس به گرما شود، استفاده از کاتالیزگر صرفه اقتصادی بیشتری دارد.

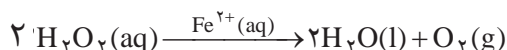
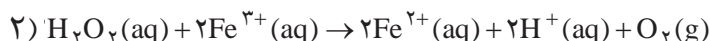
یکی از مثال‌های کتاب درسی، واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید است. هیدروژن پراکسید در ظرف‌های تیره رنگ نگهداری می‌شود زیرا در دمای اتاق و بر اثر روشنائی مطابق واکنش $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta H = -98 \text{ kJ}$ ، به کندی تجزیه می‌شود. این واکنش با افزودن برخی مواد کاتالیز می‌شود (جدول ۳). به ساز و کار این واکنش در حضور کاتالیزگرهای $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ و $\text{I}^{-}(\text{aq})$ توجه کنید.

جدول ۳- اثر کاتالیزگرهای گوناگون بر واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید

انرژی فعال سازی	معادله واکنش
17 kcal mol^{-1}	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
10 kcal mol^{-1}	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{Fe}^{2+}} 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
12 kcal mol^{-1}	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{Pt(s)}} 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
2 kcal mol^{-1}	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{آنزیم کاتالاز}} 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

آبکافت استرها نیز هم با $\text{H}_2\text{O}^+(\text{aq})$ و هم با $\text{OH}^-(\text{aq})$ (نه با اسید یا باز برونستد) کاتالیز می گردد. برخی OH^- را کاتالیزگر نمی دانند زیرا با RCOOH پدید آمده از آبکافت، ترکیب می شود و خود یک واکنش گر است.

سازوکار واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگر $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ به صورت زیر است:



واکنش های کاتالیز شده همگن و ناهمگن

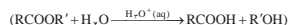
در واکنش هایی مانند تجزیه محلول هیدروژن پراکسید در حضور $\text{I}^-(\text{aq})$ یا $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ که واکنش دهنده ها و کاتالیزگر در یک فاز هستند، واکنش کاتالیز شده همگن به شمار می رود. اما انجام همین واکنش در حضور Pt(s) یک واکنش کاتالیز شده ناهمگن است. توجه کنید که در این واکنش های کاتالیز شده ناهمگن، واکنش در فصل مشترک دو فاز رخ می دهد. بیشتر واکنش های صنعتی با کاتالیزگرهای جامد انجام می شوند. برای نمونه کاتالیزگر Fe(s) در تهیه NH_3 از N_2 و H_2 ، کاتالیزگر $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در کراکینگ هیدروکربن های سنگین و کاتالیزگر Pt(s) یا $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ برای اکسایش SO_2 به SO_3 به کار می روند.

برای اینکه کاتالیزگر جامد به خوبی عمل کند باید یک یا چند واکنش گر روی آن جذب شیمیایی شوند (جذب سطحی فیزیکی تنها در واکنش های کاتالیز شده ناهمگن مانند ترکیب رادیکال ها با یکدیگر نقش دارند).

در جذب سطحی فیزیکی تغییر ماهیتی در ماده پدید نمی آید و به دلیل برهم کنش های واندروالس میان مولکول های جذب شده روی سطح کاتالیزگر جامد با دیگر مولکول های درون ظرف، ممکن است لایه های دوم و سوم نیز پدید آیند. این ΔH جذب سطحی، ناچیز و نزدیک به فرایند میعان است. این جذب تنها به ویژگی های جذب شونده بستگی دارد. در جذب شیمیایی که همواره تک لایه رخ می دهد، مواد جذب شده روی سطح با پیوند شیمیایی به سطح می چسبند تا با یکدیگر واکنش داده و فرآورده تولید کنند. در این جذب پس از تشکیل تک لایه، دیگر هیچ واکنشی میان جامد و گاز رخ نمی دهد. مقدار ΔH

واکنش خود کاتالیزوری

واکنشی است که در آن یکی از فرآورده ها به واکنش سرعت می بخشد. هنگامی که آبکافت استرها با یون هیدرونیوم کاتالیز می شود



با پدید آمدن RCOOH و یونیده شدن جزئی آن H_2O^+ پدید می آید که خود، سرعت واکنش را افزایش می دهد. نوع دیگر واکنش خود کاتالیزی، $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + 2\text{A}$ است که در آن غلظت A کم کم افزایش می یابد و این افزایش، کاهش r را به دلیل کاهش $[\text{B}]$ جبران می کند.

در این جذب از جذب فیزیکی بیشتر است. بیشتر کاتالیزگرهای ناهمگن، فلزهای واسطه و اکسید آنها هستند. اگر ΔH جذب شیمیایی واکنش گرما روی سطح کاتالیزگر کوچک باشد، جذب سطحی کمتری رخ می‌دهد و واکنش کند انجام می‌شود.

برای افزایش سطح کاتالیزگر آن را روی یک پایه خلل و فرج‌دار پخش می‌کنند. این پایه اغلب دارای سیلیکاژل (SiO_2)، آلومینا (Al_2O_3) و زغال است.

فعالیت و عمر یک کاتالیزگر ممکن است با افزودن موادی به نام **پیش‌برنده** افزایش یابد. برای نمونه به کاتالیزگر Fe در تهیه NH_3 اندکی از اکسیدهای V و Zr، Ti، Mg، Si، Al، Ca، K می‌افزایند تا از به هم چسبیدن بلورهای ریز آهن به یکدیگر و کاهش سطح فعالیت آن جلوگیری کنند.

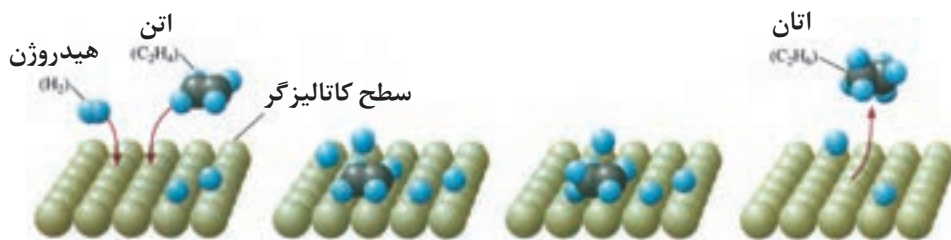
اندکی از برخی از مواد با پیوندی قوی به کاتالیزگر می‌چسبند و آن را از کار می‌اندازند. این مواد **سم کاتالیزگر** نام دارند و ممکن است به شکل ناخالصی در واکنش گرما بوده و یا یک فراورده جانبی باشند.

سم کاتالیزگرها اغلب موادی دارای اتم‌های S، P و N هستند که جفت الکترون ناپیوندی داشته و با یک واکنش شیمیایی به سطح می‌چسبند.

مقدار سم کاتالیزگر برای از کار انداختن (مسموم کردن) یک کاتالیزگر بسیار کمتر از مقداری است که برای پوشاندن کامل سطح آن نیاز می‌باشد. این ویژگی نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیزگر به کسری از مکان‌ها به نام **مکان‌های فعال** محدود می‌گردد. سطح هر کاتالیزگر جامد در اندازه‌های اتمی، صاف و هموار نیست. همین ناهمواری‌هاست که می‌تواند مکان‌های فعال برای کاتالیز کردن را فراهم نماید.

در واکنش‌هایی با فاز سیال (مایع یا گاز) که با جامدی کاتالیز می‌شوند، مراحل زیر رخ می‌دهند.

- (آ) جذب فیزیکی سپس جذب شیمیایی واکنش‌دهنده‌ها روی سطح جامد.
- (ب) واکنش شیمیایی میان مولکول‌های جذب شده در مکان‌های فعال کنار هم یا میان یک مولکول جذب شده و دیگر مولکول‌های فاز سیال برای تولید فراورده‌ها.
- (پ) جدا شدن فراورده‌ها از سطح.
- (ت) پراکنده شدن فراورده در توده سیال (شکل ۱).



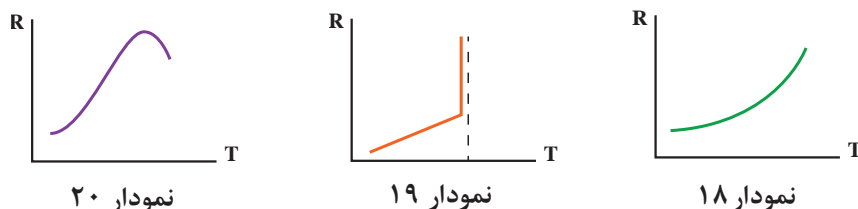
شکل ۱. سازوکار واکنش کاتالیز شده ناهمگن با کاتالیزگر جامد

اثر دما بر سرعت واکنش

دریافتید قانون سرعت و ثابت سرعت هر واکنش از اندازه گیری سرعت آن در دمای ثابت به دست می آید. اگر آزمایش در دماهای گوناگون انجام شود، اغلب قانون سرعت تغییری نمی کند بلکه تنها ثابت سرعت وابسته به دما بوده و مقدار آن با افزایش دما، تغییر می کند. بر همین پایه، قانون سرعت هر واکنش هم ارز است با:

$$\text{جرمۀ تابع غلظت} (k(T) = \text{سرعت}$$

که در آن $k(T)$ ، ثابت سرعت و تابع دما است. در بیشتر واکنش ها، سرعت با افزایش دما بیشتر می شود (نمودار ۱۸). در واکنش های انفجاری با افزایش دما، سرعت بیشتر می شود تا اینکه در دمای معینی سرعت واکنش بی نهایت می شود (نمودار ۱۹). در واکنش های کاتالیز شده با آنزیم، با افزایش دما تا اندازه ای سرعت واکنش افزایش یافته و در بالاتر از آن دما، سرعت واکنش کاهش می یابد (نمودار ۲۰).

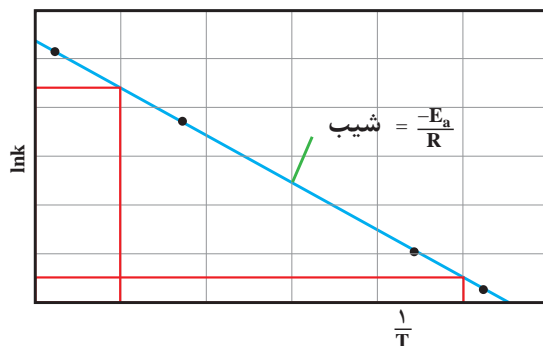


نخستین بار آرنیوس دریافت که برای بسیاری از واکنش ها، $k(T)$ هم ارز است با:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{رابطه ۱-۱۴}$$

E_a : انرژی فعال سازی آرنیوس، A : ضریب پیش نمایی (ضریب آرنیوس) که یکایی همانند k دارد.

بدیهی است که با گرفتن لگاریتم طبیعی از دوسوی رابطه ۱-۱۴، به $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$ می رسیم. اینک از رسم نمودار $\ln k$ بر حسب T^{-1} ، خط راستی با شیب $-E_a/R$ و عرض از مبدأ $\ln A$ به دست می آید (نمودار ۲۱).



نمودار ۲۱- نمایش k

همۀ واکنش ها از رابطه آرنیوس پیروی نمی کنند. در برخی واکنش ها با تغییر دما، سازوکار تغییر می کند و یا در رابطه ثابت سرعت، ضریب بیش نمایی خود، تابع دماست.

در رابطه آرنیوس، هنگامی که $T \rightarrow \infty$ ، $k \rightarrow \infty$ ، در حالی که اگر $T \rightarrow 0$ (یا $E_a \rightarrow 0$)
 آنگاه $k \rightarrow 0$ ، که نشان می‌دهد هر برخوردی میان ذره‌های واکنش دهنده به تولید فراورده
 می‌انجامد. از رابطه درمی‌یابیم که E_a یک واکنش با k آن، رابطه وارونه دارد. از این رو
 واکنشی که در شرایط یکسان E_a کمتری دارد، ثابت سرعت بیشتری خواهد داشت.
نمونه حل شده: E_a واکنشی را به دست آورید که در دمای اتاق با افزایش دما به
 اندازه 10°C ثابت سرعت آن دو برابر می‌گردد.

پاسخ: اگر $T_1 = 298\text{K}$ و $T_2 = 308\text{K}$ باشد، می‌توان ثابت سرعت در T_1 را با k_1
 و در T_2 را با k_2 نمایش داد.

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\ln 2 = \frac{E_a}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left(\frac{308 - 298}{308 \times 298} \right) \text{ K}^{-1} \rightarrow E_a \approx 53 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 13 \text{ kcal mol}^{-1}$$

نمونه حل شده: در دمای اتاق نسبت ثابت‌های سرعت دو واکنش با A یکسان را
 به دست آورید که انرژی فعال‌سازی آنها 1 kcal mol^{-1} با یکدیگر تفاوت دارند.

$$R = 1/9 \text{ cal (mol K)}^{-1}$$

پاسخ: نخست رابطه آرنیوس را برای دو واکنش در دمای یکسان ($T = 298\text{K}$)
 می‌نویسیم:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_{a1}}{RT} \quad (\text{I})$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_{a2}}{RT} \quad (\text{II})$$

اگر رابطه (I) را از (II) کم کنیم، خواهیم داشت:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_{a2}}{RT} - \left(-\frac{E_{a1}}{RT} \right) \rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{(1000 \text{ cal mol}^{-1})}{(1/9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \rightarrow \frac{k_2}{k_1} = 0.184$$

آنکه انرژی فعال‌سازی بیشتری دارد، ثابت سرعت کوچک‌تری خواهد داشت.

$$۱- \text{آهنگ مصرف یون ها} = \frac{\text{شمار مول های مصرف شده}}{\text{زمان مصرف آنها}} = \frac{۰/۰۲ \text{ mol}}{۲۰ \text{ min}} = ۱۰^{-۳} \text{ mol min}^{-۱}$$

۲- «اندازه گیری سرعت واکنش»

$$\text{سرعت متوسط مصرف ماده رنگی} = \frac{\text{شمار مول های مصرف ماده}}{\text{زمان مصرف آن}} = \frac{۰/۰۵ \text{ mol}}{۵ \text{ min}} = ۱۰^{-۲} \text{ mol min}^{-۱}$$

همچون دانشمندان صفحه ۴

زمان (ثانیه)	۰	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰
جرم مخلوط واکنش (گرم)	۶۵/۹۸	۶۵/۳۲	۶۴/۸۸	۶۴/۶۶	۶۴/۵۵	۶۴/۵۰	۶۴/۵۰
جرم کربن دی اکسید (گرم)	۰	۰/۶۶	۱/۱۰	۱/۳۲	۱/۴۳	۱/۴۸	۱/۴۸

الف) گاز CO_2 تولید شده در این واکنش از ظرف (سامانه باز) بیرون می رود.

ب) جدول کامل شده است.

پ) افزایش می یابد زیرا از مقدار واکنش دهنده ها به تدریج کاسته و بر مقدار فراورده ها

افزوده می شود.

ت) ۵°S ، زیرا پس از آن جرم مخلوط واکنش ثابت مانده است. این ویژگی نشان

می دهد که تولید و خروج گاز CO_2 متوقف شده است.

ث)

زمان (S)	$n(\text{CO}_2), (\text{mol})$	$\Delta n(\text{CO}_2), (\text{mol})$	$\bar{R}(\text{CO}_2) = \frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{\Delta t} (\text{mols}^{-1})$
۰	۰		$۱/۵۰ \times ۱۰^{-۳}$
۱۰	$۱/۵۰ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۵۰ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۰۰ \times ۱۰^{-۳}$
۲۰	$۲/۵۰ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۰۰ \times ۱۰^{-۲}$	$۰/۵۰ \times ۱۰^{-۴}$
۳۰	$۳/۰۰ \times ۱۰^{-۲}$	۵×۱۰^{-۳}	$۲/۵۰ \times ۱۰^{-۴}$
۴۰	$۳/۲۵ \times ۱۰^{-۲}$	$۲/۵۰ \times ۱۰^{-۳}$	$۱/۲ \times ۱۰^{-۴}$
۵۰	$۳/۳۷ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۲ \times ۱۰^{-۳}$	

چ) کاهش می یابد زیرا به تدریج از مقدار واکنش دهنده ها کاسته می شود.

ح) زیرا ضریب استوکیومتری هر سه فراورده در معادله موازنه شده، یکسان و برابر با یک

است در واقع در هر گستره زمانی معین، مول های برابری از هر سه فراورده تولید می شود.

پاسخ فکر کنید صفحه ۷

۱- سرعت مصرف CaCO_3 نصف سرعت مصرف HCl است.

(به ضرایب استوکیومتری آنها در معادله موازنه شده توجه کنید)

$$\frac{\bar{R}(\text{CaCO}_3)}{\bar{R}(\text{HCl})} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{\bar{R}(\text{N}_2)}{\bar{R}(\text{O}_2)} = \frac{1}{1} \rightarrow \bar{R}(\text{N}_2) = \bar{R}(\text{O}_2) = 0.15 \text{ mol.s}^{-1} = 0.9 \text{ mol.min}^{-1}$$

$$\bar{R}(\text{NO}) = 2\bar{R}(\text{N}_2) = 0.30 \text{ mol.s}^{-1} = 1.8 \text{ mol.min}^{-1}$$

۳- الف) کاهش یافته است، زیرا در این واکنش، رنگ غذا نقش واکنش دهنده را

دارد و به تدریج مصرف می شود (توجه کنید این نمودار براساس داده های پرسش شماره ۲

در فکر کنید صفحه ۴ رسم شده است).

ب) علامت منفی دارد زیرا شیب این نمودار هم ارز با $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ می باشد. همواره $\Delta t > 0$

بوده درحالی که برای مواد واکنش دهنده: $\Delta n < 0$ $\xrightarrow{n_2 < n_1} \Delta n < 0$ است، از این رو

این نسبت (شیب) منفی می شود.

پ) از آنجا که سرعت متوسط مصرف یا تولید هر ماده شرکت کننده در واکنش، کمیتی

مثبت است در رابطه سرعت متوسط داده شده، علامت منفی ضمن تأکید بر مصرف ماده

واکنش دهنده، نشان می دهد که سرعت متوسط کمیتی مثبت است.

ت) براساس نمودار $\Delta t = 30 \text{ s} = 0.5 \text{ min}$ و $\Delta n = 0 - 0.5 = -0.5 \text{ mol}$ است از این رو:

$$\bar{R}(\text{رنگ غذا}) = -\frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{-0.5 \text{ mol}}{0.5 \text{ min}} = 1 \text{ mol.min}^{-1}$$

پاسخ فکر کنید صفحه ۹

۱- الف)

$$\frac{\bar{R}(\text{O}_2)}{\bar{R}(\text{NO}_2)} = \frac{1}{4} \rightarrow \bar{R}(\text{NO}_2) = 4 \times 0.1 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$$

$$\frac{\bar{R}(\text{N}_2\text{O}_5)}{\bar{R}(\text{O}_2)} = \frac{2}{1} \rightarrow \bar{R}(\text{N}_2\text{O}_5) = 2 \times 0.1 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$$

ب)

$$\begin{aligned} \frac{\bar{R}(\text{N}_2\text{O}_5)}{2} &= \frac{\bar{R}(\text{NO}_2)}{4} = \frac{\bar{R}(\text{O}_2)}{1} \rightarrow \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}}{2} = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}}{4} = 0.5 \times 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1} \\ &= \frac{5 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}}{1} \end{aligned}$$

برای همهٔ نسبت‌ها، مقدار یکسان $\text{mol.s}^{-1} \times 10^{-4} \times 5$ به دست می‌آید.

$$R(\text{واکنش}) = \frac{\bar{R}(\text{N}_2\text{O}_5)}{2} = \frac{\bar{R}(\text{NO}_2)}{4} = \frac{\bar{R}(\text{O}_2)}{1} \quad (\text{پ})$$

ت) علامت منفی در کنار هر کسر نشان می‌دهد که آن ماده، واکنش دهنده است در حالی که علامت مثبت، نشان دهندهٔ فرآوردهٔ واکنش است. عددهای ثابت در مخرج کسر (پشت Δt) نشان دهندهٔ ضریب استوکیومتری آن ماده در معادلهٔ موازنه شدهٔ واکنش است. ث) سرعت واکنش برابر با سرعت متوسط مصرف یا تولید شرکت کننده‌ای است که ضریب استوکیومتری برابر با یک دارد.

-۲

$$\bar{R}(\text{O}_2) = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{(\text{°}/\text{°}9 - \text{°}/\text{°}1)\text{mol.L}^{-1}}{(3 - \text{°})\text{h}} = \frac{1}{300}\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1} \quad (\text{الف})$$

$$\bar{R}(\text{NO}_2) = +\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = +\frac{(\text{°}/\text{°}2 - \text{°})\text{mol.L}^{-1}}{(3 - \text{°})\text{h}} = \frac{1}{150}\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

(ب)

$$R_1(\text{واکنش}) = \bar{R}(\text{O}_2) = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{(\text{°}/\text{°}85 - \text{°}/\text{°}1)\text{mol.L}^{-1}}{(7 - \text{°})\text{h}} = \frac{3}{1400}\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

$$R_2(\text{واکنش}) = \bar{R}(\text{O}_2) = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{(\text{°}/\text{°}8 - \text{°}/\text{°}85)\text{mol.L}^{-1}}{(14 - 7)\text{h}} = \frac{1}{1400}\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

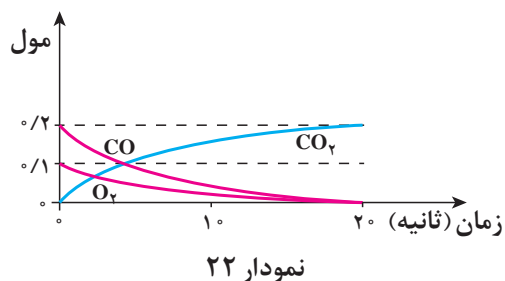
همان گونه که محاسبه نشان می‌دهد در هفت ساعت نخست، سرعت واکنش بیشتر است زیرا غلظت واکنش دهنده‌ها در گسترهٔ زمانی آغازی بیشتر است.

پ) دو منحنی نزولی نمایندهٔ دو واکنش دهنده و یک منحنی صعودی، نمایندهٔ یک فرآورده است. از این رو منحنی a مربوط به NO_2 است. از بین منحنی b و c، منحنی b که شیب تندتری دارد مربوط به واکنش دهندهٔ NO است که ضریب استوکیومتری بزرگ‌تری از O_2 دارد (شیب منحنی متناسب با ضریب استوکیومتری هر شرکت کننده و عرض از مبدأ، نشان دهندهٔ مقدار یا غلظت آغازی آن شرکت کننده است)

توجه کنید: اگر واکنش بیش از یک نوع واکنش دهنده داشته و در آن واکنش دهنده‌ها با نسبت‌های استوکیومتری باهم مخلوط نشده باشند، تعیین واکنش دهندهٔ محدود کننده و اضافی اهمیت دارد. برای نمونه واکنش $2\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CO}_2\text{(g)}$ را در حالت‌های ۱ و ۲ در نظر بگیرید.

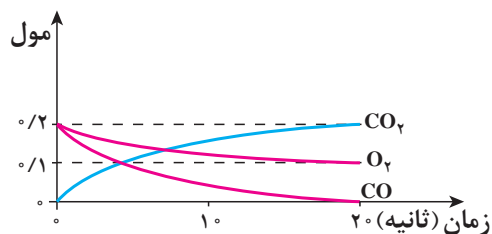
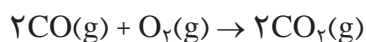
۱- اگر 2mol CO(g) و $1\text{mol O}_2\text{(g)}$ را در ظرفی وارد کنیم تا در شرایط مناسب





در مدت ۲۰ ثانیه با یکدیگر واکنش دهند، در پایان تنها $0.2 \text{ mol CO}_2(g)$ در ظرف باقی می ماند. نمودارهای «مول - زمان» برای اجزای این واکنش در نمودار ۲۲ آورده شده است.

۲- اگر $0.2 \text{ mol CO}(g)$ و $0.2 \text{ mol O}_2(g)$ را در ظرفی وارد کنیم تا در شرایط مناسب در مدت ۲۰ ثانیه با یکدیگر واکنش دهند، در پایان $0.2 \text{ mol CO}_2(g)$ و $0.1 \text{ mol O}_2(g)$ در ظرف باقی می ماند زیرا در این حالت $\text{CO}(g)$ واکنش دهنده محدودکننده و $\text{O}_2(g)$ واکنش دهنده اضافی است. نمودار «مول - زمان» برای اجزای این واکنش به صورت زیر است.



مول ماده در آغاز واکنش	۰/۲	۰/۲	۰
تغییر مول ماده	-۰/۲	-۰/۱	+۰/۲
مول ماده در پایان	۰	۰/۱	۰/۲

نمودار بالا نشان می دهد پس از گذشت ۲۰ ثانیه، $\text{CO}(g)$ به طور کامل مصرف شده (واکنش دهنده محدودکننده) در حالی که از $\text{O}_2(g)$ هنوز ۰/۱ مول باقی مانده است (واکنش دهنده اضافی).

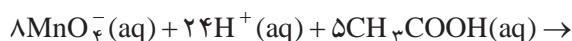
پاسخ فکر کنید صفحه ۱۱

۱- الف) در شرایط یکسان، سرعت واکنش پتاسیم با آب بیشتر از سدیم است زیرا فعالیت شیمیایی پتاسیم از سدیم بیشتر است (شعله ایجاد شده به دلیل واکنش گاز هیدروژن تولید شده با اکسیژن هواست).

ب) با افزایش سطح تماس میان واکنش دهنده ها، $\text{Fe}(s)$ و $\text{O}_2(g)$ سرعت واکنش افزایش می یابد و باعث سوختن گرد آهن می شود.

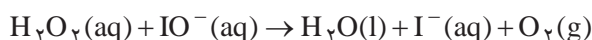
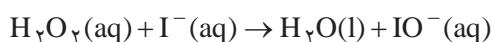
پ) یون $\text{MnO}_4^-(aq)$ بنفش رنگ در محلول اسیدی مانند یک اسید آلی به $\text{Mn}^{2+}(aq)$ بی رنگ تبدیل می شود. این واکنش در دماهای بالاتر، سرعت بیشتری دارد و محلول سریع تر بی رنگ می شود. معادله واکنش $\text{MnO}_4^-(aq)$ با استیک اسید (محلول سرکه)

به صورت زیر است:



ت) در هوا نزدیک به ۲۱ درصد حجمی (یا درصد مولی) اکسیژن موجود است در حالی که در ارلن پر از اکسیژن نزدیک به پنج برابر هوا، اکسیژن وجود دارد. افزایش مقدار یا غلظت یکی از واکنش دهنده ها سرعت واکنش را افزایش می دهد.

ث) در واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید، $\text{I}^- (\text{aq})$ به عنوان کاتالیزگر سرعت واکنش را افزایش می دهد در واقع در مدت زمانی معین حجم بسیار بیشتری از $\text{O}_2 (\text{g})$ تولید می شود. نحوه عمل $\text{I}^- (\text{aq})$ به صورت زیر است:



۲- الف) با کاهش دمای سامانه انجام واکنش، کاهش سرعت واکنش و در پی آن افزایش زمان انجام واکنش رخ می دهد، از این رو منحنی C مربوط به آن است.

ب) با افزایش غلظت یکی از واکنش دهنده ها، افزایش سرعت واکنش و در پی آن کاهش زمان انجام واکنش رخ می دهد، از این رو منحنی B مربوط به آن است.

پاسخ فکر کنید صفحه ۱۸

در دمای اتاق (25°C) انرژی فعال سازی برای انجام واکنش میان گازهای H_2 و O_2 تأمین نمی شود و واکنشی میان آنها رخ نمی دهد هرچند که در همین شرایط واکنش از دیدگاه ترمودینامیک مساعد است ($\Delta G < 0$). چنین واکنش هایی در این شرایط از دیدگاه ترمودینامیک مساعد بوده اما به لحاظ سینتیکی کنترل می شوند.

پاسخ فکر کنید صفحه ۲۱

۱- الف) گازهای CO ، CO_2 ، SO_2 ، H_2O ، NO ، C_xH_y .

ب) CO : از سوختن ناقص سوخت های هیدروکربنی. SO_2 : از سوزاندن سوخت های فسیلی مانند زغال سنگ، نفت خام، گازوئیل و ... در نیروگاه ها و خودروها. NO : از واکنش O_2 و N_2 هوا در موتور خودرو. C_xH_y : از سوخت های با کیفیت پایین در خودروها.



$$? \text{TonCO} = 10^6 \text{ (خودرو)} \times \frac{50 \text{ km}}{1 \text{ (خودرو)}} \times \frac{5/49 \text{ gCO}}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 299/5 \text{ TonCO}$$

$$? \text{TonC}_x\text{H}_y = 10^6 \text{ (خودرو)} \times \frac{50 \text{ km}}{1 \text{ (خودرو)}} \times \frac{1/67 \text{ gC}_x\text{H}_y}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 83/5 \text{ TonC}_x\text{H}_y$$

$$? \text{TonNO} = 10^6 \text{ (خودرو)} \times \frac{50 \text{ km}}{1 \text{ (خودرو)}} \times \frac{1/46 \text{ gNO}}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 52 \text{ TonNO}$$

پاسخ فکر کنید صفحه ۲۲

الف) در شرایط یکسان سرعت واکنش برگشت بیشتر از واکنش رفت است زیرا انرژی فعال سازی واکنش برگشت کمتر بوده و در واحد زمان تعداد بیشتری پیچیده فعال می تواند تشکیل شود.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = +181 \text{ kJ} - 298 \text{ K}(0.25 \text{ kJ.K}^{-1}) = 173/55 \text{ kJ} > 0 \text{ (ب)}$$

چون برای این واکنش، $\Delta G > 0$ است، در این شرایط غیر خودبه خود است.
پ) برای درک اینکه چرا اندکی NO در گازهای خروجی از آگروز مشاهده می شود، به یک مثال توجه کنید. اگر در لیوانی ۱۰۰ g آب خالص با دمای 30°C موجود باشد، آیا سرعت و انرژی جنبشی تک تک مولکول های H_2O با یکدیگر برابر است؟ بدیهی است که پاسخ منفی می باشد زیرا در این نمونه برخی مولکول های H_2O به صورت تصادفی، سرعت و انرژی جنبشی بیشتری دارند که اگر اتفاقی به سطح مایع برسند می توانند در فرایند تبخیر سطحی شرکت کنند.

اینک مولکول های O_2 و N_2 را در دمای بالاتر از 1000°C در موتور خودرو در نظر بگیرید. در این مولکول ها برخی انرژی بیشتری داشته که می توانند به صورت اتفاقی در برخورد مؤثر شرکت کرده و NO تولید نمایند.

ت) انرژی فعال سازی واکنش رفت و برگشت بسیار زیاد است و در 25°C و ۱ atm تأمین نمی شود. از این رو می توان گفت تقریباً انجام نمی شوند (در بخش ۲ خواهید دید که چنین مخلوط هایی در سامانه بسته هرگز به تعادل نمی رسند زیرا فراورده ای در این شرایط تولید نمی شود که با باقی مانده واکنش دهنده ها به تعادل برسد).

پاسخ فکر کنید صفحه ۲۶

۱- زیرا توری امکان عبور گازهای آلاینده را با سطح تماس بیشتر برای کاتالیز شدن و تبدیل آنها به مواد غیر آلاینده فراهم می کند.

۲- الف) هر کاتالیزگر برای بهترین عملکرد و کارایی مناسب، نیاز به دمای معینی دارد. در واقع دمای بهینه برای کارایی کاتالیزگر اهمیت ویژه‌ای دارد.

ب) در خودروهای امروزی با بازکردن سوپاپ (پیش از روشن کردن خودرو) گرمکن‌های الکتریکی، کاتالیزگر را به دمای موردنظر می‌رسانند تا پس از روشن کردن خودرو، مقدار آلاینده‌های خروجی از اگزوز به کمترین مقدار ممکن برسد.

۳- مش دانه‌های تقریباً کروی است که تعداد زیاد آنها در محفظهٔ مبدل کاتالیستی باعث افزایش سطح تماس زیادی برای کاتالیز کردن می‌گردد (افزایش سطح تماس در این شرایط به مراتب بیش از توری سرامیکی است).

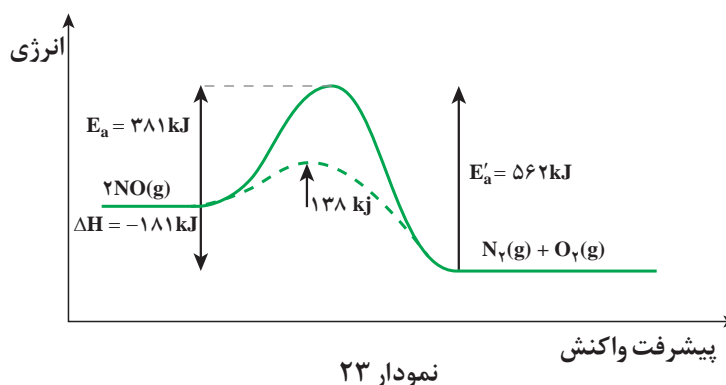
۴-

$$? \text{TonCO} = 10^6 (\text{خودرو}) \times \frac{50 \text{ km}}{1 (\text{خودرو})} \times \frac{(5/99 - 0/61) \text{ gCO}}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 269 \text{ TonCO}$$

$$? \text{TonC}_x\text{H}_y = 10^6 (\text{خودرو}) \times \frac{50 \text{ km}}{1 (\text{خودرو})} \times \frac{(1/67 - 0/07) \text{ gC}_x\text{H}_y}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 80 \text{ TonC}_x\text{H}_y$$

$$? \text{TonNO} = 10^6 (\text{خودرو}) \times \frac{50 \text{ km}}{1 (\text{خودرو})} \times \frac{(1/04 - 0/04) \text{ gNO}}{1 \text{ km}} \times \frac{1 \text{ Ton}}{10^6 \text{ g}} = 50 \text{ TonNO}$$

۵- الف)



ب) ΔH در واکنش کاتالیز شده و کاتالیز نشده یکسان و برابر با -181 kJ است از

این‌رو:

$$\Delta H = E_a - E'_a \Rightarrow -181 \text{ kJ} = 381 \text{ kJ} - E'_a \Rightarrow E'_a = 562 \text{ kJ}$$

$$\Delta H(\text{Cat}) = (E_a - E'_a)_{\text{Cat}} \Rightarrow -181 \text{ kJ} = 138 \text{ kJ} - E'_a(\text{Cat}) \rightarrow E'_a(\text{Cat}) = 319 \text{ kJ}$$

توجه کنید که کاتالیزگر E_a و E'_a را به یک اندازه (در اینجا 243 kJ) کاهش می‌دهد.

بی‌تردید شما نیز از دیدن مناظر زیبای طبیعت لذت می‌برید؛ اما آیا تا به حال به آنچه دیده‌اید، اندیشیده‌اید؟ برای نمونه، آیا از خود پرسیده‌اید که چرا به رغم وجود جریان آب رودخانه، حجم آب درون حوضچه‌های آبی ثابت باقی می‌ماند؟ این ثبات را چگونه می‌توان توجیه کرد؟

تبادل شیمیایی

۲ بخش

گاهی در طبیعت با چشم‌اندازهایی روبه‌رو می‌شوید که به ظاهر ایستا ولی در باطن پویا هستند.



واحد یادگیری ۹

موضوع : تعادل

از صفحه ۳۰ تا صفحه ۳۳ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم برگشت پذیری آشنا شود.
- ۲- برگشت پذیری فیزیکی را درک کند.
- ۳- با مفهوم تعادل و سامانه تعادلی آشنا شود.
- ۴- با نشانه‌های ظاهری تعادل ها آشنا شود.
- ۵- با تعادل های شیمیایی آشنا شده و مفهوم واکنش های رفت و برگشت را درک کند.
- ۶- تغییر غلظت واکنش دهنده و فراورده را در حین انجام واکنش درک کند.
- ۷- مهارت مقایسه سرعت واکنش رفت و برگشت را با توجه به تعداد مول های مواد در خود تقویت کند.
- ۸- توانایی رسم سرعت سنج ها را کسب و در خود تقویت کند.
- ۹- پویا بودن تعادل را درک کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

دو ظرف شیشه‌ای یکسان آماده کنید. داخل یکی از آنها آب بریزید و ظرف دیگر خالی باشد. در هر ظرف یک بشر کوچک قرار دهید. روی ظرف دارای آب برچسب واکنش دهنده و روی ظرف خالی برچسب فراورده بچسبانید از ظرف دارای آب، یک بشر پر کرده و در ظرف خالی بریزید و از ظرف خالی، یک بشر داخل ظرف آب بریزید. به این ترتیب مفهوم برگشت پذیری و واکنش های رفت و برگشت را برای دانش آموزان بیان کنید. این کار را آن قدر ادامه دهید تا مقدار آبی که در هر دو ظرف جابه جا می شود یکسان باشد. اکنون از دانش آموزان بخواهید مفهوم برگشت پذیری و تعادل را با هم مقایسه کنند.



واحد یادگیری ۱۰

موضوع : نمودار و ثابت تعادل
از صفحه ۳۴ تا صفحه ۳۷ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- توانایی بررسی نمودارهای غلظت - زمان در واکنش‌های تعادلی را در خود تقویت کند.
- ۲- توانایی تشخیص زمان رسیدن به تعادل را از روی نمودار در خود تقویت کند.
- ۳- با عبارت ثابت تعادل آشنا شود.
- ۴- توانایی نوشتن عبارت ثابت تعادل برای واکنش‌های مختلف را در خود تقویت کند.
- ۵- تعادل‌های همگن و ناهمگن را بشناسد.
- ۶- با نحوه نوشتن عبارت ثابت تعادل برای واکنش‌های ناهمگن آشنا شود.
- ۷- با مفهوم غلظت تعادلی آشنا شود.
- ۸- توانایی محاسبه ثابت تعادل را کسب و در خود تقویت کند.

واحد یادگیری II

موضوع : محاسبه ثابت تعادل و غلظت‌های تعادلی

از صفحه ۳۸ تا صفحه ۴۱ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- ارتباط بین تغییر غلظت‌ها و ضرایب استوکیومتری را در خود تقویت کند.
- ۲- با استفاده از مقدار ثابت تعادل، میزان تغییر غلظت گونه‌های مختلف را حساب کند.
- ۳- غلظت گونه‌های مختلف را در لحظه تعادل محاسبه کند.
- ۴- توانایی محاسبه غلظت گونه‌های مختلف را با استفاده از غلظت تعادلی یک گونه کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- توانایی محاسبه غلظت‌های تعادلی را با توجه به مقدار K کسب و در خود تقویت کند.



واحد یادگیری ۱۲

موضوع: تغییر ثابت تعادل و پیش‌بینی جهت پیشرفت تعادل

از صفحه ۴۱ تا صفحه ۴۶ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- مفهوم ثابت تعادل را درک کند.
- ۲- K را به عنوان معیاری از میزان پیشرفت واکنش بداند.
- ۳- رابطه بین غلظت واکنش‌دهنده و فراورده را با مقدار عددی K درک کند.
- ۴- مفهوم تعادل در سمت چپ یا راست است را درک کند.
- ۵- نقش مقدار عددی K را در کامل بودن واکنش‌ها درک کند.
- ۶- با مفهوم کنترل سینتیکی واکنش‌ها آشنا شود.
- ۷- تبدیل یک واکنش تعادلی به کامل را فرا بگیرد و عوامل آن را بشناسد.
- ۸- با خارج قسمت واکنش آشنا شود و از کاربرد آن آگاه شود.
- ۹- توانایی پیش‌گویی جهت پیشرفت واکنش را با استفاده از خارج قسمت واکنش کسب و در خود تقویت کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

برای یک واکنش مقدار عددی K را بدهید و غلظت‌های واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها را به دلخواه بیان کنید. حال از دانش‌آموزان بخواهید تا بررسی کنند آیا واکنش در حال تعادل است یا خیر. هنگامی که رابطه K را نوشتند به آنها یادآور شوید چون این رابطه مربوط به لحظه تعادل است و شما مطمئن نیستید که واکنش به تعادل رسیده یا نه، این رابطه را با Q نشان دهید و به آن خارج قسمت واکنش بگویید. پس از محاسبه این عدد، از آنها بخواهید درباره چگونگی رسیدن از Q به K نظر بدهند. توجه آنها را به کاهش و افزایش غلظت‌ها در واکنش‌های رفت و برگشت جلب کنید.

واحد یادگیری ۱۳

موضوع : عوامل مؤثر بر تعادل ۱
از صفحه ۴۶ تا صفحه ۵۰ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با تغییر غلظت به عنوان عاملی در به هم زدن تعادل آشنا شود.
- ۲- مؤثر نبودن تغییر غلظت در مقدار عددی K را درک کند.
- ۳- نقش کاهش یا افزایش غلظت مواد در جهت جابه‌جایی تعادل را درک کند.
- ۴- با اصل لوشاتلیه آشنا شود.
- ۵- با اثر تغییر فشار یا حجم بر تعادل آشنا شود.
- ۶- مؤثر نبودن تغییر فشار در مقدار K را متوجه شود.
- ۷- با نقش تعداد مول‌های گازی در تغییر فشار یک سامانه گازی آشنا شود.

فعالیت‌های پیشنهادی

گاه برای دانش‌آموزان اتفاق می‌افتد که پس از مقایسه مقادیر موجود در جدول تغییر غلظت‌ها در تعادل اولیه و ثانویه، در حالتی که اثر افزایش غلظت بررسی می‌شود، از مقایسه مقادیر تعادل ۱ و ۲ به نتیجه افزایش غلظت‌ها برسند در حالی که مقدار مول ماده اضافه شده را در نظر نمی‌گیرند. در این شرایط بهتر است جدول به صورت زیر رسم شود.

غلظت در تعادل ۱	
غلظت در لحظه صفر افزایش	
غلظت در تعادل ۲	

در این حالت غلظت در تعادل ۱ را با غلظت اضافه شده جمع می‌کند و غلظت در لحظه صفر افزایش را به دست می‌آورد و از مقایسه آن با غلظت در لحظه تعادل ۲ می‌تواند جهت جابه‌جایی تعادل را پیدا کرده و به نتیجه دلخواه برسد.



واحد یادگیری ۱۴

موضوع : عوامل مؤثر بر تعادل ۲
از صفحه ۵۰ تا صفحه ۵۲ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با تغییر دما به عنوان عامل برهم زننده تعادل آشنا شود.
- ۲- نقش تغییر دما را در جابه جایی تعادل درک کند.
- ۳- با اثر تغییر دما بر واکنش‌های تعادلی گرماده و گرماگیر آشنا شود.
- ۴- با اثر تغییر دما بر مقدار ثابت تعادل آشنا شود.
- ۵- گرماده یا گرماگیر بودن واکنش را با توجه به مقدار K در دماهای مختلف تشخیص دهد.

واحد یادگیری ۱۵

موضوع : شیمی و زندگی

از صفحه ۵۳ تا صفحه ۵۹ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- ویژگی‌های نیتروژن را بشناسد و آمونیاک را به‌عنوان یکی از پرکاربردترین ترکیب‌ها بداند.
- ۲- با فرایند هابر آشنا شود.
- ۳- نقش عوامل مؤثر بر فرایند هابر را تعیین کند.
- ۴- با نقش علم در صنعت آشنا شود.
- ۵- با کاربرد دانش تعادل در تهیه فراورده‌های بیشتر آشنا شود.
- ۶- بهترین شرایط را برای تهیه آمونیاک بررسی کرده و ارزش فرایند هابر را در صنعت درک کند.
- ۷- با اثر کاتالیزگر در واکنش‌های تعادلی آشنا شود.
- ۸- اثر سینتیک را در تعادل درک کند و نقش عوامل مختلف سینتیکی را در تعادل بررسی کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

بهتر است معادله واکنش تهیه آمونیاک در اختیار دانش‌آموزان قرار گیرد و از آنها بخواهید تا با توجه به آنچه تاکنون فرا گرفته‌اند به بررسی چگونگی تولید آمونیاک بیشتر بپردازند. سپس عوامل نام‌برده شده توسط آنها را با فرایند هابر مقایسه کنید. بهتر است این بخش، به‌صورت همچون دانشمندان پیش برود.



تاریخچه

هدف اغلب پژوهش‌های اولیه که درباره سینتیک واکنش‌ها و تعادل‌های شیمیایی انجام می‌شد، تعیین میزان میل ترکیبی شیمیایی بود. از زمانی که نیوتن مفهوم گرانش جهانی را مطرح کرد، کسانی که تغییرهای شیمیایی را بررسی می‌کردند، چنین می‌پنداشتند که نیروهای جاذبه باید میان ذره‌های واکنش‌دهنده نیز وجود داشته باشد.

نخستین بررسی‌های سینتیکی را کارل ونزل^۱ (۱۷۹۳-۱۷۴۰) در سال ۱۷۷۷ میلادی انجام داده است. او دریافت که می‌توان فلزها را در شرایط یکسان براساس میل ترکیبی با یک اسید معین مرتب کرد. او برای این کار مدت زمانی که طول می‌کشد تا مقدار معینی فلز در آن اسید حل شود، اندازه‌گیری نمود. همچنین غلظت اسیدی را که با یک فلز معین واکنش می‌دهد، تغییر داد. با این آزمایش نشان داد هنگامی که غلظت اسید نصف می‌شود، زمان حل شدن همان مقدار فلز، دو برابر می‌شود.

از سوی دیگر می‌دانستند که بسیاری از واکنش‌های شیمیایی تا کامل شدن پیش نمی‌روند، از این‌رو می‌پنداشتند که با اندازه‌گیری دامنه واکنش ممکن است اندازه میل ترکیبی واکنش‌دهنده‌ها مشخص شود. پژوهش‌های بسیاری در این راستا انجام شد که اغلب آنها برای واکنش‌های ناهمگن بود. برخی واکنش‌ها نشان می‌دادند که دامنه واکنش به مقدار یکی از واکنش‌دهنده‌های موجود بستگی دارد. هنریک روز^۲ (۱۸۶۴-۱۷۹۵) در یک سلسله از پژوهش‌های خود در سال‌های ۱۸۴۰ و ۱۸۵۰ به بررسی واکنش‌هایی پرداخت که از جمله آنها واکنش میان باریم سولفات جامد و محلول در حال جوش سدیم کربنات بود که منجر به تشکیل جزئی باریم کربنات و سدیم سولفات می‌شد. او دریافت که هرگاه مقادیر دو واکنش‌دهنده هم‌ارز باشد، تبدیل آنها به مواد حاصل کمتر از ۱۰٪ است، اما اگر پانزده برابر سدیم کربنات به کار رود، همه باریم سولفات به باریم کربنات تبدیل می‌شود.

در سال ۱۸۶۲ برتلو و سن-ژیل^۳ سامانه همگن استیک اسید و اتانول را بررسی کردند. با انجام واکنش، اتیل استات و آب تولید شد. آنان دریافتند که سرعت این واکنش متناسب با مقدار واکنش‌دهنده‌هاست اما با حجم سامانه، رابطه‌ای وارونه دارد (برای مقدار یا حجم بیشتری از واکنش‌دهنده‌ها زمان بیشتری لازم است تا واکنش رخ دهد و فراورده مورد انتظار را تولید کند).

۱- Carl Wenzel

۲- Heinrich Rose

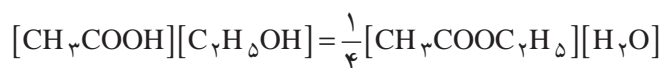
۳- Saint Gilles



همچنین دریافتند که خواه مقادیر برابری از اسید آلی و الکل، خواه استر و آب در آغاز آزمایش با هم مخلوط شوند، تعادل یکسانی پدید می‌آید. موضوع دیگر در پژوهش آنها این بود که چه مقدار اسید آلی بر اثر واکنش با مقادیر متفاوتی از الکل، به استر تبدیل می‌شود؟ در آزمایش‌های گوناگون دریافتند اگر در آغاز واکنش مقدار الکل و اسید آلی برابر باشند، در حالت تعادل ۶۶/۶ درصد اسید به استر تبدیل می‌شود درحالی که اگر مقدار الکل آغازی به ۱۲ برابر افزایش یابد، درصد تبدیل به ۹۳/۲ می‌رسد.

پژوهش‌های امیدبخش بر تلو و سن ژیل در سال ۱۸۶۳ میلادی با مرگ سن ژیل در ۳۱ سالگی پایان یافت. گول برگ^۱ و واگ^۲ نیز پژوهش‌های خود را در سال ۱۸۶۱ آغاز نمودند. آنها سامانه‌هایی را بررسی کردند که به یک حالت تعادل دینامیک می‌رسند زیرا در این سامانه‌ها، نیروهایی که واکنش را پیش می‌برند با نیروهایی که واکنش را به حالت آغازی باز می‌گردانند، برابر می‌شوند. آنها واکنش‌هایی مانند استری شدن و آبکافت استر را که بر تلو و سن ژیل بررسی نمودند، همچنین تعادل در سامانه‌های ناهمگن که توسط روزه بررسی شده بود را مطالعه کردند. گولدبرگ و واگ در پژوهش‌های خود دریافتند که اگر دو ماده A و B با انجام واکنش، دو ماده جدید A' و B' را پدید آورند، در این صورت نیروهای شیمیایی مؤثر میان A و B با kpq سنجیده می‌شود. k مقدار ثابتی است که آن را ضریب میل ترکیبی نامیدند، p و q جرم‌ها (یا غلظت‌های) مؤثر واکنش‌دهنده‌هاست.

kpq برابر با جرم A و B است که در واحد زمان به A' و B' تبدیل می‌شوند. در حالت تعادل، نیروی شیمیایی واکنش در جهت رفت برابر با نیروی واکنش در جهت برگشت است، از این رو $kpq = k'p'q'$ می‌باشد. آنها این ویژگی را قانون اثر جرم نامیدند. به این ترتیب آنها به نتیجه‌ای شبیه به قانون تعادل امروزی رسیدند. پیش از پایان قرن نوزدهم چند پژوهشگر دیگر به مطالعه سینتیک و تعادل واکنش‌ها پرداختند. برجسته‌ترین آنها وانت هوف در آمستردام بود. او در کتاب خود افزون بر نکات مربوط به سینتیک، به شرایط تعادل نیز پرداخته بود. او شرط تعادل دینامیک را برابری سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت می‌دانست و بر این اساس رابطه ثابت تعادل را به دست آورد. هرچند کار وانت هوف پیش از گولدبرگ و واگ انجام شده، اما وضوح بیشتری دارد. وانت هوف با استفاده از داده‌های بر تلو و سن ژیل برای واکنش استری شدن استیک اسید و اتانول نشان داد:



امروزه می‌دانیم با این توصیف، ثابت تعادل برای این واکنش برابر با ۴/۰ می‌شود.

۱- Guldberg

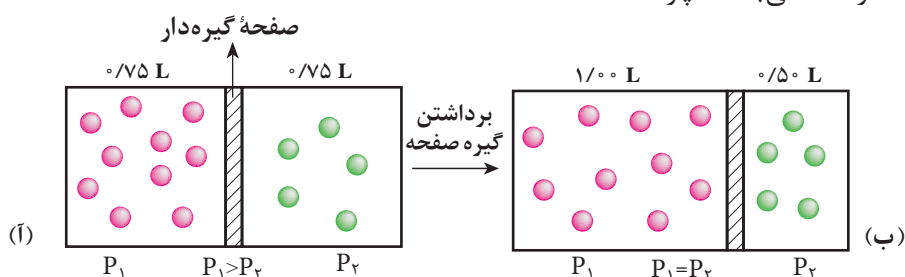
۲- Waage



وانت هوف همچنین دریافت که تغییر دما همواره بر وضعیت تعادل اثر دارد. او در بیان اصل تعادل دینامیک می گوید: افزایش دما به سود واکنش گرماگیر عمل می کند. در همان زمان که کتاب وانت هوف منتشر شد، هنری لویی لوشاتلیه^۱ فرانسوی (۱۸۰۳-۱۸۵۰) اصلی را بیان کرد که با نام خود او معروف است. به این ترتیب که اگر تغییر بر یک تعادل دینامیک تحمیل شود، سامانه به گونه ای پاسخ می دهد که تغییر تحمیل شده را کاهش دهد. به این ترتیب معلوم می شود که اصل تعادل دینامیک وانت هوف حالت خاصی از اصل لوشاتلیه است.

تعادل مکانیکی^۲ و گرمایی^۳

سامانه بسته ای در نظر بگیرید که با یک صفحه گیره دار به دو بخش مساوی تقسیم شده است (شکل ۱). دمای هر دو بخش یکسان اما فشار گاز در بخش سمت چپ بیشتر از بخش سمت راست می باشد (چرا؟).



شکل ۱- برقراری تعادل مکانیکی در سامانه بسته و محتوی گاز

با برداشتن گیره، صفحه می تواند حرکت کند تا جایی که فشار گاز در دوسوی آن برابر شود. در این حالت گفته می شود گازهای موجود در دو بخش این سامانه به تعادل رسیده اند. گویی حرکت صفحه در این سامانه غیرتعادلی، برای ایجاد تعادل بوده است. چنین تعادلی که فشار گاز در همه جای سامانه یکسان است، تعادل مکانیکی نام دارد.

نمونه دیگری از تعادل ها، تعادل گرمایی است. هنگامی که دو ماده گرم و سرد در سامانه ای منزوی در تماس با هم باشند، پیوسته گرما از ماده گرم تر به ماده سردتر شارش می کند تا اینکه دمای هردوی آنها برابر شود، در این حالت گفته می شود دو ماده در تعادل گرمایی هستند. به دیگر سخن دما در همه جای سامانه یکسان است.

تعادل های مکانیکی و گرمایی نشان می دهند که انجام فرایندهای فیزیکی میان بخش های گوناگون یک سامانه در راستای برقراری تعادل میان این بخش هاست. گویی حالت پایانی یک سامانه، نقطه تعادل آن می باشد. از سوی دیگر هنگامی که تعادل میان اجزا و بخش های گوناگون یک سامانه برقرار می شود، خواص ماکروسکوپی (خواص قابل مشاهده

و اندازه‌گیری) مانند دما، فشار و ... ثابت مانده و تغییری نمی‌کند.

در سامانه‌های شیمیایی نیز چنین ویژگی‌هایی وجود دارد. در واقع انجام واکنش شیمیایی در یک سامانه نشان می‌دهد که میان اجزای آن سامانه، تعادل شیمیایی وجود ندارد و انجام واکنش، سامانه را تا جایی به لحاظ شیمیایی تغییر می‌دهد تا در حالت پایانی میان همهٔ مواد شرکت‌کننده، تعادل شیمیایی برقرار شود.

اما در پاسخ به اینکه چرا در هر سامانه تمایل طبیعی به سوی برقراری تعادل میان اجزای آن است باید گفت: همهٔ فرایندهایی که بدون کمک و اثر عوامل بیرونی در یک سامانه رخ می‌دهند (فرایندهای خود به خود)، همگی در راستای پایدارتر شدن آن سامانه است. گویی هنگامی که میان همهٔ اجزای یک سامانه تعادل برقرار می‌شود، پایدارترین حالت برای آن پدیده آمده است. اینک پذیرفته شده است که حالت تعادل از هر حالت غیر تعادلی سامانه در همان شرایط پایدارتر بوده و این ویژگی باعث پیشرفت فرایندهای غیر تعادلی تا رسیدن به حالت تعادل است.

تعادل ایستا^۱ و تعادل پویا^۲

یک سامانهٔ محتوی گاز همانند شکل ۲ در نظر بگیرید که تعادل مکانیکی در همه جای آن برقرار است. اگر مولکول‌های گاز را برچسب بزنیم، در بخش سمت راست مولکول‌های ۱ تا ۱۰ و در بخش سمت چپ، مولکول‌های ۱۱ تا ۳۰ موجودند.



شکل ۲- نمایی از تعادل ایستا و پویا

برای اینکه چنین سامانه‌ای در حالت تعادل باقی بماند دو راه وجود دارد:

- ۱- هیچ گونه انتقال مولکولی میان دو بخش رخ ندهد.
 - ۲- در هر لحظه، تعداد برابری مولکول از یک بخش به بخش دیگر و برعکس انتقال یابد (سرعت داد و ستد مولکول‌ها میان دو بخش برابر باشد).
- در هر دو حالت، تعادل میان دو بخش و در همه جای سامانه حفظ می‌شود با این تفاوت که در حالت (آ) تعادل ایستا مولکول‌های ۱ تا ۲۰ در یک بخش و مولکول‌های ۲۱ تا ۳۰ در بخش دیگر باقی می‌مانند. این در حالی است که در تعادل پویا در هر لحظه شمار مولکول‌ها در هر بخش ثابت بوده اما برچسب مولکول‌ها تغییر کرده است.

۱- Static Equilibrium

۲- Dinamic Equilibrium



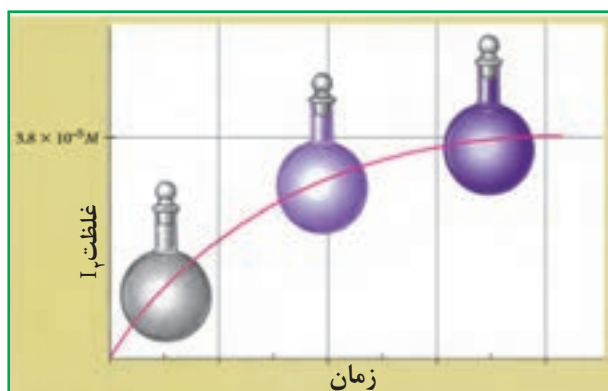
نمونه‌ای از تعادل پویا، تعادل میان حالت مایع و حالت بخار یک ماده مانند آب خالص در دما و فشار ثابت است. در این سامانه یک تعادل پویا برقرار است که در آن سرعت فرایند تبخیر آب مایع برابر با سرعت میعان بخار آن است.

تعادل شیمیایی^۱

واکنش برگشت‌پذیر $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ را در دمای ثابتی درون یک سامانه بسته در نظر بگیرید. این معادله واکنش از هر دو جهت (رفت و برگشت) خوانده می‌شود. به‌طوری که اگر در این سامانه $H_2(g)$ و $I_2(g)$ باهم مخلوط شوند، از واکنش میان آنها، $HI(g)$ تولید می‌شود. همچنین اگر نمونه خالصی از $HI(g)$ در این سامانه موجود باشد، پس از تجزیه شدن $H_2(g)$ و $I_2(g)$ تولید می‌کند.

اینک تصور کنید مخلوطی $H_2(g)$ و $I_2(g)$ درون سامانه بسته‌ای در دمای معین وارد شده‌اند. از واکنش میان آنها $HI(g)$ تولید می‌شود و با پیشرفت واکنش رفت به تدریج از مقدار $H_2(g)$ و $I_2(g)$ کاسته و در پی آن از سرعت واکنش رفت کاسته می‌شود. واکنش برگشت در آغاز انجام نمی‌شود زیرا هنوز $HI(g)$ تولید نشده و در سامانه موجود نیست. اما به تدریج با تولید $HI(g)$ ، واکنش برگشت یعنی تجزیه آن خودنمایی می‌کند. بدیهی است که سرعت واکنش برگشت در آغاز کم بوده و به تدریج افزایش می‌یابد.

با گذشت زمان، سرعت واکنش رفت کاهش و سرعت واکنش برگشت افزایش می‌یابد تا جایی که این دو سرعت با یکدیگر برابر می‌شوند. در این لحظه تعادل شیمیایی برقرار شده که تعادلی پویاست زیرا در این سامانه واکنش رفت و واکنش برگشت با سرعتی برابر رخ می‌دهند. با این توصیف، مول و نیز غلظت همه مواد شرکت‌کننده در این سامانه تعادلی ثابت می‌ماند. برای نمونه $HI(g)$ با هر سرعتی که در واکنش رفت تولید می‌شود با همان سرعت در واکنش برگشت مصرف (تجزیه) می‌شود. از این رو غلظت آن در سامانه تعادلی ثابت خواهد ماند (شکل ۳).



شکل ۳- ثابت ماندن غلظت شرکت‌کننده‌ها در سامانه تعادلی

در منابع علمی تعادل میان فازهای گوناگون یک ماده خالص در دما و فشار معین مانند نقطه جوش نرمال و نقطه ذوب نرمال به عنوان الگویی مناسب در آموزش تعادل پویا آمده است. برای نمونه در نقطه جوش نرمال آب، آب $100^\circ C$ با بخار $100^\circ C$ در فشار 1 atm در حالت تعادل هستند.

گازهای هیدروژن و هیدروژن
پدیدبی‌رنگ درحالی که بخارید
بنفش‌رنگ است.

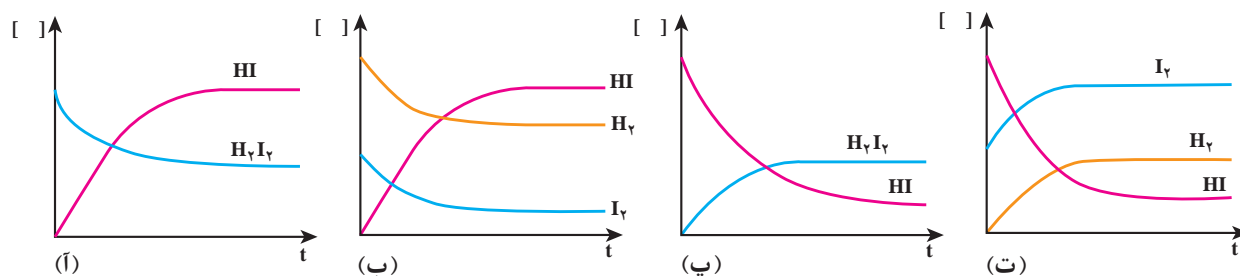
ثابت ماندن غلظت مواد شرکت‌کننده در یک تعادل پویا به دلیل برابری سرعت واکنش رفت و برگشت است و نه به دلیل متوقف شدن واکنش‌های رفت و برگشت.

راه‌های برقراری تعادل پویا در یک سامانه بسته

با روند برقراری تعادل گازی $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ درون یک سامانه بسته در شرایط معین آشنا شدید. نمودارهای (آ) تا (ت) در نمودار ۱، نمودارهای غلظت-زمان را در راه‌های گوناگون تا رسیدن به تعادل در این سامانه را در دما و فشار معین نشان می‌دهد.

برای برقراری تعادل گازی $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ ، در آغاز مطابق نمودار:

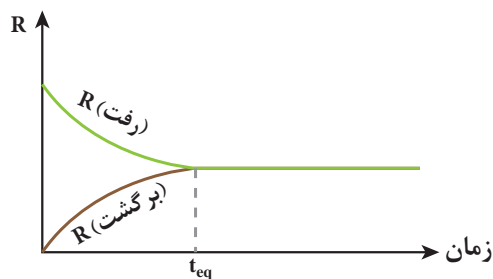
- آ. H_2 و I_2 با غلظت برابر در سامانه بسته وارد شده‌اند.
- ب. H_2 و I_2 با غلظت متفاوت در سامانه بسته وارد شده‌اند.
- پ. HI با غلظت معین در سامانه بسته وارد شده‌اند.
- ت. HI و I_2 با غلظت معین در سامانه بسته وارد شده‌اند.



نمودار ۱- نمودار غلظت-زمان برای راه‌های گوناگون رسیدن به تعادل شیمیایی پویا

بررسی نمودار ۱ نشان می‌دهد که در دما و فشار معین، تعادل گازی $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ می‌تواند با وارد کردن مواد سمت چپ، یا مواد سمت راست و یا با وارد کردن هر مخلوطی از این دو در سامانه بسته برقرار شود. به همین دلیل در واکنش‌های تعادلی به جای به کار بردن واژه‌های واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها، از واژه‌های مواد سمت چپ و مواد سمت راست در معادله واکنش استفاده می‌شود.

بایسته یادآوری است که برای نمودارهایی همانند نمودار ۱، تنها یک نوع نمودار سرعت-زمان رسم می‌شود (نمودار ۲). نموداری که برابر شدن سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را در زمان برقراری تعادل نشان می‌دهد.



نمودار ۲- نمودار سرعت-زمان برای واکنش تعادلی

در دما و فشار معین، برقراری یک واکنش تعادلی، به مسیر برقراری آن بستگی ندارد.

t_{eq} : زمان برقراری تعادل در سامانه بسته را نشان می‌دهد.



توجه کنید در این سامانه تعادلی، واکنش R براساس رابطه:

$$R(\text{واکنش}) = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[HI]}{2\Delta t}$$

برابر با صفر می شود. از این رو در حالت تعادل باید سرعت واکنش های رفت و برگشت را از قانون سرعت هریک از آنها به دست آورد.

$$R(\text{رفت}) = k(\text{رفت}) [H_2] [I_2]$$

$$R(\text{برگشت}) = k(\text{برگشت}) [HI]^2$$

بررسی حالت تعادل از دیدگاه سینتیک

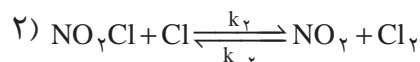
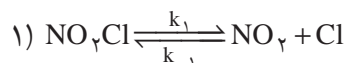
واکنش تعادلی مانند $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ را در نظر بگیرید. در این تعادل، هردو واکنش رفت و برگشت بنیادی هستند از این رو می توان نوشت:

$$\left. \begin{array}{l} R(\text{رفت}) = k(\text{رفت}) [NO_2]^2 \\ R(\text{برگشت}) = k(\text{برگشت}) [N_2O_4] \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{در حالت تعادل}} R(\text{رفت}) = R(\text{برگشت}) \rightarrow \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{k(\text{رفت})}{k(\text{برگشت})} = K_{eq}$$

این رابطه نشان می دهد که نسبت ثابت سرعت واکنش رفت به ثابت سرعت واکنش برگشت برابر با ثابتی به نام ثابت تعادل^۱ است. از آنجا که ثابت سرعت واکنش های رفت و برگشت برای یک واکنش معین، تنها تابع دما هستند، می توان دریافت که ثابت تعادل یک واکنش تعادلی معین، تنها تابع دما می باشد.

اینک این پرسش مطرح می شود برای تعادل هایی که واکنش رفت و برگشت در آنها بنیادی نیست (و سازوکار چندمرحله ای دارند) قانون تعادل نیز چنین خواهد بود؟

پاسخ این پرسش مثبت است. برای نمونه تعادل گازی $2NO_2Cl(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) + Cl_2(g)$ را با سازوکار دومرحله ای زیر در نظر بگیرید:



زیروندهای ۱- و ۲- برای ثابت سرعت، نشان دهنده ثابت سرعت واکنش های برگشت مرحله ۱ و ۲ هستند.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_2][Cl]}{[NO_2Cl]}$$

برای مرحله ۱:

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[NO_2][Cl_2]}{[NO_2Cl][Cl]}$$

برای مرحله ۲:

K_{eq} : ثابت تعادل واکنش را نشان می دهد. در منابع علمی به جای K_{eq} اغلب از K استفاده می شود.

از رابطه ثابت تعادل با نام قانون تعادل نیز یاد می شود.

براساس $K = \frac{k(\text{رفت})}{k(\text{برگشت})}$ ، یکای K وابسته به یکای ثابت سرعت واکنش رفت و برگشت است.

از آنجا که در یک واکنش کلی (چندمرحله‌ای)، معادله واکنش از جمع مراحل سازوکار به دست می‌آید، ثابت تعادل آن باید از حاصل ضرب ثابت‌های تعادل مراحل آن به دست آید.

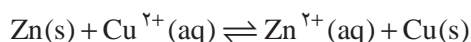
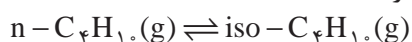
$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \quad \text{از این رو:}$$

بایسته یادآوری است که تاکنون قانون تعادل براساس غلظت مولی و تعادلی مواد شرکت کننده نوشته شده است. به دیگر سخن K از نوع K_c است. اگر قانون تعادل برای یک تعادل گازی براساس فشار جزئی مواد شرکت کننده بیان شود، K از نوع K_p خواهد بود. (در آینده با انواع ثابت تعادل آشنا خواهید شد.)

نمایش نموداری K_c

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ، نرمال بوتان
و $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ ایزوبوتان را
نشان می‌دهد.

یکی از روش‌های بررسی K و حالت تعادل در یک سامانه، استفاده از نمایش نموداری است. همانند تعادل‌های زیر برای واکنش‌های تعادلی که تنها دو غلظت تعادلی (با توان یک) در عبارت ثابت تعادل آورده می‌شود، می‌توان نوشت:



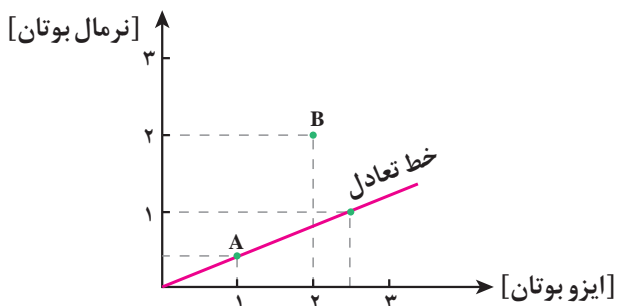
x و y غلظت تعادلی
گونه‌های شرکت کننده را
نشان می‌دهند.

می‌توان K_c را با رسم نمودار نمایش داد.
در این تعادل‌ها، اگر ثابت تعادل به صورت $K = \frac{x}{y}$ یا $y = \frac{1}{K} \cdot x$ نوشته شود از مقایسه آن با الگوی $y = ax + b$ خواهیم داشت:

$$y = ax + b \rightarrow \begin{cases} \text{شیب} = a \\ \text{عرض از مبدأ} = b \end{cases}, \quad y = \frac{1}{K}x \rightarrow \begin{cases} \text{شیب} = \frac{1}{K} \\ \text{عرض از مبدأ} = 0 \end{cases}$$

نمودار تابع $y = ax + b$
خط راستی با شیب a و
عرض از مبدأ b می‌باشد.

با این توصیف می‌توان یک نمودار خطی رسم کرد.
اگر برای تعادل گازی $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ ، در دمای معینی مقدار ثابت تعادل برابر با $2/5$ باشد ($K = 2/5$)، می‌توان نموداری مطابق نمودار ۳، رسم کرد.



آ. سامانه تعادلی

در نمایش نموداری K ،
محور افقی و عمودی به
ترتیب غلظت مولی مواد
سمت چپ و مواد سمت
راست را نشان می‌دهد.

نمودار ۳- نمایش نموداری K برای یک تعادل شیمیایی معین



مطابق شکل برای هر نقطه بر خط تعادل، می‌توان مختصات را به دست آورد. مختصات نقطه واقع بر خط تعادل، غلظت تعادلی شرکت کننده‌ها را نشان می‌دهد. برای نمونه نقطه‌ای مانند A که در واقع $A_{\frac{1}{4}}$ می‌باشد، غلظت تعادلی ایزوبوتان و نرمال بوتان را به ترتیب برابر با ۱ و ۴/۰ مولار نشان می‌دهد.

بدیهی است اگر نقطه‌ای مانند نقطه B بر خط تعادل واقع نشود، در آن غلظت‌ها، تعادلی در سامانه برقرار نخواهد بود!

در این شرایط با گذشت زمان، غلظت شرکت کننده‌ها به گونه‌ای تغییر خواهد کرد که در سامانه، تعادل برقرار شود (اما چگونه؟)

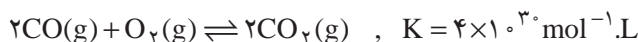
برای تعادل‌هایی که در عبارت ثابت تعادل آنها، غلظت مولی مواد سمت چپ و مواد سمت راست بیش از یکی است، در نمایش نمودار K، بر روی محور افقی حاصل ضرب غلظت مولی مواد سمت راست هریک به توان ضریب استوکیومتری و بر روی محور عمودی حاصل ضرب غلظت مولی مواد سمت چپ هریک به توان ضریب استوکیومتری درج می‌شود.

بررسی حالت تعادل از دیدگاه ترمودینامیک

از دیدگاه ترمودینامیک هنگامی در یک سامانه، تعادل برقرار می‌شود که سه تعادل مکانیکی، گرمایی و شیمیایی هم‌زمان برقرار گردد. در واقع در یک سامانه تعادلی دما، فشار و ترکیب درصد مواد شرکت کننده^۱ در همه جای سامانه یکسان است.

این ویژگی را می‌توان با $\Delta G_{T,P} = 0$ نمایش داد، به طوری که در یک سامانه تعادلی، تغییر انرژی آزاد واکنش در دما و فشار ثابت برابر با صفر می‌شود.

یک واکنش خود به خود در نظر بگیرید. برای چنین واکنشی $\Delta G_{T,P} < 0$ است. با پیشرفت این واکنش به تدریج مقدار عددی ΔG واکنش کاهش می‌یابد تا اینکه سرانجام برابر با صفر می‌شود (شکل ۷، نمودار آ) هرچه ΔG واکنش منفی‌تر باشد، به میزان بیشتری پیش‌رفته اما سرانجام در شرایط مناسب به تعادل می‌رسد. واکنش‌های زیر نمونه‌هایی از این دسته‌اند.



برخی واکنش‌ها با پیشرفت کم یا اندکی به تعادل می‌رسند. واکنش‌های زیر نمونه‌هایی از این دسته‌اند (شکل ۷، نمودار ب)

برای تعادل‌های شامل تغییر حالت ماده در دما و فشار ثابت مانند نقطه جوش نرمال (دمای جوش در فشار یک اتمسفر) می‌توان نوشت:

$$\Delta H = T \Delta S \quad \text{تبخیر}$$

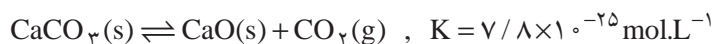
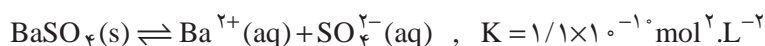
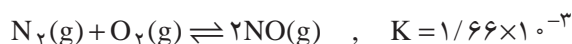
$$T = \left(\frac{\Delta H}{\Delta S} \right) \quad \text{تبخیر}$$

T: دمای جوش نرمال

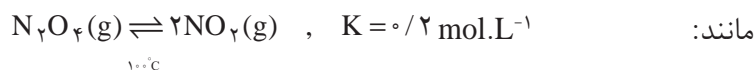
این واکنش‌ها ثابت تعادل بسیار بزرگی دارند. این واکنش‌ها تا مرز کامل شدن پیش‌رفته و سپس به تعادل می‌رسند. یونش اسیدها و بازهای قوی در آب نیز چنین است.

۱- شرکت کننده‌ها در واقع موادی هستند که غلظت تعادلی آنها در رابطه K نوشته می‌شود.

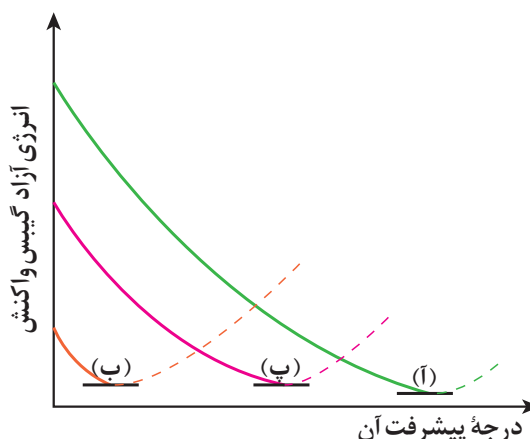
ثابت یونش اسیدها
و بازهای ضعیف در آب،
کوچک است. از این رو یونش
آنها ناچیز پیش رفته و به
تعادل می‌رسند.



در این بین برخی واکنش‌ها پس از پیشرفت میانه‌ای به تعادل می‌رسند (نمودار ۴-پ)



درجه پیشرفت واکنش
بیان می‌کند که چه کسری
از مواد سمت چپ در یک
مقطع به مواد سمت راست
تبدیل شده است. برای نمونه
اگر درجه پیشرفت واکنش
برابر با ۰/۱ باشد نشان
می‌دهد که ۰/۱۰ از مواد
سمت چپ به مواد سمت
راست تبدیل شده‌اند.



نمودار ۴- نمودار انرژی آزاد گیبس واکنش بر حسب درجه پیشرفت آن

فعالیت، غلظت مؤثر یک
ماده را در سامانه نشان
می‌دهد. فعالیت (a) هر
ماده اغلب به دو شکل
مولالی و کسر مولی نمایش
داده می‌شود:

$$a_A = \gamma \cdot x_A$$

$$a_A = \gamma \cdot m_A$$

x کسر مولی ماده A و m
غلظت مولال A را در سامانه
نشان می‌دهد. γ ضریب
فعالیت نام دارد.

Ln نماد لگاریتم طبیعی
یا نپری است.

$$\log_e x = \ln x$$

e = ۲/۷۱۸۷ (عدد نپری)

روند تغییر ΔG واکنش با میزان پیشرفت آن

هنگامی که یک واکنش خود به خودی پیش می‌رود، غلظت مؤثر (فعالیت) مواد
شرکت کننده تغییر می‌کند، به طوری که به تدریج از ΔG واکنش کاسته شده و در هنگام تعادل
به صفر می‌رسد. محاسبه‌ها نشان می‌دهند که:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q(a)$$

ΔG : تغییر انرژی آزاد واکنش

ΔG° : تغییر انرژی آزاد واکنش استاندارد

R: ثابت جهانی گازهای ایده آل ($8/314 \text{ Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T: دما (K) و Q(a): خارج قسمت واکنش براساس فعالیت مواد شرکت کننده

هنگامی که واکنش در شرایط مناسب به تعادل می‌رسد، $\Delta G = 0$ و $K_a = Q(a)$ خواهد

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K(a) \rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K(a)$$

شد پس:

اگر در رابطه $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q(a)$ مقدار ΔG° را جاگذاری کنیم، خواهیم داشت:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q(a) = -RT \ln K(a) + RT \ln Q(a)$$

$$\Delta G = RT [\ln Q(a) - \ln K(a)] = RT \ln \frac{Q(a)}{K(a)}$$



$\Delta G^\circ = -RT \ln K(a)$
 نشان می‌دهد که ثابت
 تعادل ترمودینامیکی یک
 واکنش از روی ΔG° واکنش
 به دست می‌آید نه از ΔG
 آن!

ثابت تعادل شیمیایی در فاز گاز

این رابطه نشان می‌دهد ΔG واکنش با معلوم بودن $Q(a)$ و $K(a)$ در دمای معین قابل محاسبه است. همچنین هرچه $K(a)$ بزرگ‌تر از $Q(a)$ باشد، ΔG واکنش منفی‌تر و واکنش با پیشرفت بیشتری به تعادل خواهد رسید. در واقع این واکنش‌ها تا مرز کامل شدن پیش می‌روند.

۱- در فاز گاز ایده‌آل: هنگامی که یک واکنش شیمیایی در فاز گاز ایده‌آل انجام می‌شود، می‌توان به جای $K(a)$ (ثابت تعادل بر حسب فعالیت) مواد شرکت کننده از K_p استفاده کرد. در واقع به جای فعالیت هر شرکت کننده (a_i) می‌توان فشار جزئی (p_i) آن را به کار برد. فشار جزئی هریک از شرکت کننده‌ها را می‌توان از معادلهٔ حالت گاز ایده‌آل به دست آورد.

$$p_i V = n_i RT \rightarrow p_i = \frac{n_i}{V} RT = [i] RT$$

نمونه حل شده: ۱٪ مول از هریک از گازهای ایده‌آل H_2 ، I_2 و HI در سامانهٔ بستهٔ یک لیتری با دمای 699 K وارد می‌کنیم. (آ) با محاسبهٔ Q_p برای تعادل گازی $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ مشخص کنید سامانه در حالت تعادل است یا نه؟ (ب) اگر $\Delta G^\circ = -23.3\text{ kJ}$ باشد، K_p را به دست آورید. (پ) مول‌های تعادلی هریک از شرکت کننده‌ها را به دست آورید.

پاسخ:
(آ)

$$R = 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$p_i V = n_i RT \rightarrow p_i = \frac{n_i}{V} RT = \frac{0.01 \text{ mol}}{1 \text{ L}} (0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (699 \text{ K})$$

$$p_i = 0.573 \text{ atm}$$

$$Q_p (\text{آغازی}) = \frac{(p_{HI})^2}{(p_{H_2})(p_{I_2})} = \frac{(0.573 \text{ atm})^2}{(0.573 \text{ atm})(0.573 \text{ atm})} = 1$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p = -23306 + (8.314)(699) \ln 1 = -23306 \text{ J} = \Delta G^\circ$$

چون $\Delta G < 0$ است، پس مخلوط داده شده به حالت تعادل نیست و واکنش رفت، خود به خود پیشرفت خواهد کرد تا به تعادل برسد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (\text{ب})$$

$$-23306 = -(8.314)(699) \ln K_p \rightarrow \ln K_p = 4 \rightarrow K_p = e^4 \approx 55$$

چون $Q_p < K_p$ است پس واکنش در جهت رفت پیش می‌رود تا به تعادل برسد. در این شرایط مقداری (x) از H_2 و I_2 کاسته و به اندازهٔ دو برابر آن (2x) به HI افزوده می‌شود.

$$K_p = \frac{(p_{HI})^2}{p_{I_2} \cdot p_{H_2}} = \frac{\left[RT \left(\frac{n}{V} \right)_{HI} \right]^2}{\left[RT \left(\frac{n}{V} \right)_{I_2} \right] \left[RT \left(\frac{n}{V} \right)_{H_2} \right]} = \frac{(n_{HI})^2}{(n_{H_2})(n_{I_2})}$$

اینک توجه کنید که در حالت تعادل $n_{H_2} = 0.01 + 2x$ و $n_{I_2} = 0.01 - x$ است از این رو:

$$K_p = 55 = \frac{(0.01 + 2x)^2}{(0.01 - x)^2} \rightarrow x = 6.814 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

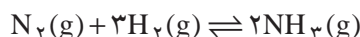
$$n_{H_2} = 0.01 + 2x = 2/3628 \times 10^{-2} \text{ mol}, \quad n_{I_2} = n_{I_2} = 0.01 - x = 3/186 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

فوگاسیته (f) یا فشار مؤثر
گاز برابر است با:

$$f = \gamma p$$

γ ، ضریب فوگاسیته نام
دارد و برای گازهای ایده آل
برابر با یک است.

۲- در فاز گاز حقیقی: هنگامی که یک واکنش شیمیایی در فاز گاز حقیقی انجام می شود باید در معادله های مورد نظر به جای فشار از فشار مؤثر (فوگاسیته) استفاده کرد. در واقع به جای $Q(a)$ باید Q_f و به جای $K(a)$ باید K_f به کار برد. برای تعادلی مانند:



می توان نوشت:

$$K_f = \frac{(f_{NH_3})^2}{(f_{N_2})(f_{H_2})^3} = \frac{(\gamma p_{NH_3})^2}{(\gamma p_{N_2})(\gamma p_{H_2})^3} = \frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})(p_{H_2})^3} \times \frac{(\gamma_{NH_3})^2}{(\gamma_{N_2})(\gamma_{H_2})^3}$$

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma$$

توجه کنید برای واکنش در فاز گاز ایده آل $K_\gamma = 1$ است.

نمونه حل شده:

(آ) رابطه ثابت تعادل را برای واکنش زیر بنویسید.



(ب) با تغییر فشار جزئی یا غلظت CO_2 در دمای معین، ثابت تعادل چه تغییری می کند؟

چرا؟

پاسخ: (آ) برای این تعادل باید گاز کربن دی اکسید را گاز حقیقی در نظر گرفت از این رو:

$$K_f = f_{CO_2} = p_{CO_2}$$

(ب) با تغییر p_{CO_2} به گونه ای تغییر می کند که در دمای معین f_{CO_2} ثابت در نتیجه K_f

ثابت می ماند.

ثابت تعادل شیمیایی در فاز محلول

۱- در فاز محلول ایده آل: هنگامی که یک واکنش شیمیایی در فاز محلول ایده آل انجام

می شود، می توان فعالیت هر جزء را در محلول هم ارز با غلظت مولی آن دانست. در واقع به جای $K(a)$ از K_C استفاده می شود.

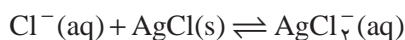
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q(a) \xrightarrow{\text{در فاز محلول ایده آل}} \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_C$$



از آنجا که در حالت تعادل، $\Delta G = 0$ و $Q_C = K_C$ است:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C$$

برای نمونه K_C برای واکنش تعادلی زیر:



$$K_C = \frac{[\text{AgCl}^-]}{[\text{Cl}^-]}$$

برابر است با:

۲- در فاز محلول حقیقی: هنگامی که یک واکنش شیمیایی در فاز محلول حقیقی

انجام می‌شود، باید در معادله‌های موردنظر به جای غلظت هر جزء، فعالیت آن را به کار برد.

در واقع به جای Q_C از $Q(a)$ و به جای K_C از $K(a)$ استفاده کرد.

برای هر جزء (i) داریم: $a_i = \gamma_i [i]$ ، که در آن γ_i ضریب فعالیت جزء i در محلول حقیقی را

نشان می‌دهد. برای نمونه، $K(a)$ واکنش تعادلی $\text{F}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

برابر است با:

$$K(a) = \frac{a_{\text{HF}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{F}^-}} = \frac{(\gamma[\text{HF}])(\gamma[\text{OH}^-])}{(\gamma[\text{F}^-])} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \times \frac{\gamma_{\text{HF}} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{F}^-}}$$

$\underbrace{\quad}_{K_C} \quad \underbrace{\quad}_{K_\gamma}$

نکته قابل توجه اینکه هرچه یک نمونه گاز یا یک نمونه محلول رقیق‌تر شود به حالت

ایده‌آل نزدیک‌تر می‌شود.

در فاز محلول ایده‌آل،

γ_i برای هر جزء و K_γ برای

واکنش تعادلی برابر با یک

در نظر گرفته می‌شود.

فعالیت مواد جامد و مایع

خالص برابر با یک در نظر

گرفته می‌شود.

رابطه میان K_C ، K_p در فاز گاز ایده‌آل

واکنش تعادلی $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$ را در فاز گازهای ایده‌آل در نظر بگیرید. K_p

برای آن برابر است با:

$$K_p = \frac{(p_D)^d (p_E)^e}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

از آنجا که $p_i = [i]RT$ است می‌توان نوشت:

$$K_p = \frac{([D]RT)^d ([E]RT)^e}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \times (RT)^{(d+e)-(a+b)}$$

$\underbrace{\quad}_{K_C}$

عبارت $(d+e) - (a+b)$ تفاوت مول‌های گازی مواد سمت راست با مواد سمت چپ را

نشان می‌دهد. اگر این عبارت را با $\Delta n(g)$ نشان دهیم، می‌توان نوشت:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n(g)} \quad , \quad R = 0.0821 \text{ Latm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

توجه کنید هنگامی که شمار مول‌های گازی مواد سمت راست با مواد سمت چپ برابر است، خواهیم داشت:

$$\Delta n(g) = 0 \rightarrow (RT)^{\Delta n(g)} = 1 \rightarrow K_p = K_C$$

وابستگی ثابت تعادل به دما

پیش از این دریافتید که ثابت تعادل از روی ΔG° واکنش به دست می‌آید.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \rightarrow \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

این رابطه نشان می‌دهد که ثابت تعادل وابسته به دماست. اما پرسش این است هنگامی

که دما از T_1 به T_2 تغییر می‌کند، ثابت تعادل چگونه تغییر خواهد کرد؟

معادله وانت هوف چگونگی وابستگی ثابت تعادل را به دما نشان می‌دهد:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

مطابق معادله وانت هوف
اگر $\Delta H^\circ = 0$ باشد، $K_2 = K_1$
خواهد بود. در واقع در این
واکنش‌ها ثابت تعادل مستقل
از دماست. واکنش استری
شدن نمونه‌ای از این دسته
واکنش‌هاست.

معادله وانت هوف نشان می‌دهد که علامت ΔH° واکنش، روند تغییر ثابت تعادل با دما

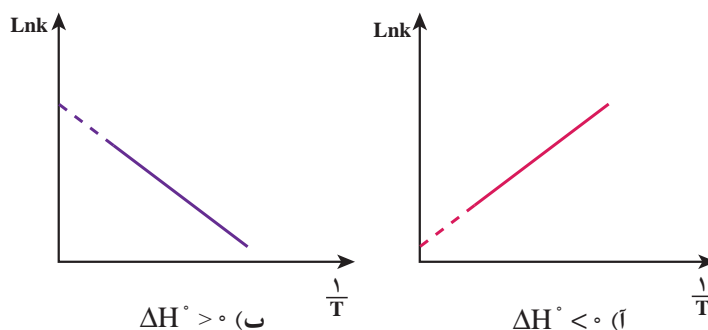
را تعیین می‌کند. برای نمونه اگر $\Delta H^\circ < 0$ ، با افزایش دما خواهیم داشت:

$$T_2 > T_1 \rightarrow \frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \rightarrow \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} < 0 \rightarrow K_2 < K_1$$

نکته قابل توجه این است که از روی معادله وانت هوف می‌توان نمودار خطی $\ln K$

برحسب $\frac{1}{T}$ رسم کرد (نمودار ۵).



نمودار ۵- نمودار $\ln K$ برحسب T^{-1} در واکنش‌های (ا) گرماده (ب) گرماگیر

پاسخ فکر کنید صفحه ۳۱

۱- الف) سامانه (۱)، زیرا یک سامانه باز است. اغلب مولکول‌های آب پس از رسیدن به فاز بخار، از سامانه بیرون می‌روند، از این رو فرایند تبخیر تا پایان یافتن همه آب موجود در سامانه ادامه می‌یابد.

ب) سامانه (۲)، زیرا یک سامانه بسته است. مولکول‌های آب در فاز بخار نمی‌توانند از سامانه بیرون بروند و تنها امکان بازگشت به فاز مایع را دارند، از این رو هر دو فرایند تبخیر و میعان می‌توانند هم‌زمان انجام شوند.

۲- الف) ثابت ماندن حجم آب و فشار بخار آب در سامانه (۲) نشان می‌دهد تعداد مولکول‌های آب که در واحد زمان از فاز مایع به فاز بخار می‌روند برابر با تعداد مولکول‌هایی است که از فاز بخار به فاز مایع می‌روند در واقع:

سرعت میعان (فرایند برگشت) = سرعت تبخیر (فرایند رفت)

ب) ویژگی‌های یک سامانه تعادلی^۱ به شرح زیر است:

- یک سامانه بسته در دما و فشار ثابت است.

- برخی خواص ماکروسکوپی (ظاهری و قابل اندازه‌گیری) مانند فشار گاز درون

سامانه، شدت رنگ، حجم مایع و ... هنگام تعادل، ثابت می‌ماند. این ویژگی نشان می‌دهد که مقدار مواد شرکت‌کننده در تعادل ثابت خواهد ماند.

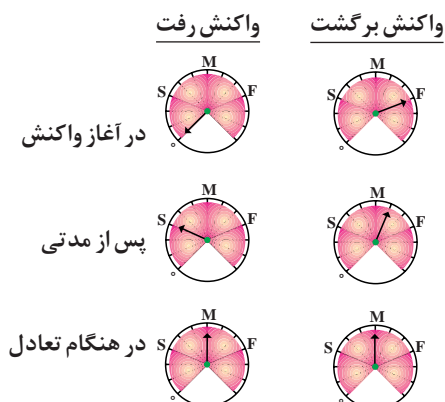
- سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت در سامانه برابر است.

پاسخ خود را بیاز مایید صفحه ۳۳

۱- در این سامانه تنها SO_2 (ماده سمت راست) موجود است. تعادل گازی



هنگامی برقرار می‌شود که SO_2 تجزیه شود یا واکنش در جهت برگشت پیش برود. با تولید SO_2 و O_2 ، به تدریج واکنش رفت نیز خودنمایی کرده و سرعت آن افزایش می‌یابد تا جایی که هنگام تعادل، سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می‌شود.



۱- تعادل در سامانه منزوی نیز می‌تواند برقرار شود اما هیچ تغییری در آن نمی‌توان ایجاد کرد. در کتاب درسی، حالت تعادل در سامانه بسته بررسی شده است تا بتوان در درس‌های آینده عوامل مؤثر بر جابه‌جایی آنها را نیز بررسی نمود.

این پرسش در مقایسه با سامانه بسته محتوی گازهای SO_2 و O_2 (بالای صفحه ۳۳)، نشان می‌دهد که برقراری حالت تعادل در یک سامانه بسته به مسیر انجام آن بستگی ندارد. در واقع تعادل در یک سامانه بسته با دمای ثابت برقرار خواهد شد چه مواد سمت چپ و چه مواد سمت راست (و چه مخلوطی از آنها) در آغاز درون سامانه موجود باشند.

۲- در این سامانه برای برقراری تعادل باید SO_2 تجزیه شود، در واقع واکنش در جهت برگشت پیش برود (زیرا SO_2 برای انجام واکنش به O_2 نیاز دارد که در سامانه موجود نیست). از این رو در آغاز، واکنش برگشت سریع بوده اما سرعت واکنش رفت برابر با صفر است و در هنگام تعادل سرعت واکنش رفت برابر با سرعت واکنش برگشت (و مخالف با صفر) خواهد شد. با این توصیف سرعت سنج‌های ردیف ب درست است.

۳- بله، تعادل برقرار شده است.

رنگ مخلوط واکنش به دلیل وجود مقداری $NO_2(g)$ در سامانه است. هرچه غلظت آن بیشتر باشد، شدت رنگ مخلوط بیشتر است. از شکل آ تا پ با پیشرفت واکنش، شدت رنگ مخلوط افزایش یافته اما در شکل ت در مقایسه با شکل پ علی‌رغم گذشت زمان، غلظت NO_2 (مولکول‌ها را بشمارید) ثابت مانده است. این ثابت ماندن غلظت، نشان‌دهنده تساوی سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت و برقراری تعادل است.

پاسخ فکر کنید صفحه ۳۴

۱- الف) نمودار ۱ (این نمودار سامانه‌ای همانند سامانه پایین صفحه ۳۳ کتاب را نشان می‌دهد).

ب) نمودار ۲ (این نمودار سامانه‌ای همانند سامانه بالای صفحه ۳۳ کتاب را نشان می‌دهد).

پ) خیر، در واکنش‌های تعادلی هم‌زمان همه مواد شرکت‌کننده درون سامانه بسته در دما و فشار ثابت وجود دارند.

ت) زمان برقراری تعادل هنگامی است که شیب نمودار غلظت - زمان برابر با صفر می‌شود.



(ث)

شماره نمودار	گونه‌های شرکت کننده در واکنش	غلظت آغازی (mol.L ⁻¹)	غلظت تعادلی (mol.L ⁻¹)	$\frac{[SO_2]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$
۱	SO ₂ (aq)	۰	۰/۴۲	$\frac{(۰/۰۸)^2}{(۰/۴۲)^2 (۰/۲۱)} = ۰/۱۷۳$
	O ₂ (g)	۰	۰/۲۱	
	SO ₂ (g)	۰/۵	۰/۰۸	
۲	SO ₂ (aq)	۰/۴	۰/۳۵	$\frac{(۰/۰۶)^2}{(۰/۳۵)^2 (۰/۱۷)} = ۰/۱۷۳$
	O ₂ (g)	۰/۲	۰/۱۷	
	SO ₂ (g)	۰	۰/۰۶	

ج) در صورت این کسر، غلظت تعادلی ماده سمت راست (فراورده) به توان استوکیومتری و در مخرج آن، حاصلضرب غلظت تعادلی مواد سمت چپ (واکنش دهنده‌ها) هریک به توان ضریب استوکیومتری وجود دارد. مقدار این کسر برای تعادل گازی $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ به مسیر برقراری تعادل وابسته نبوده و در دمای ثابت (۱۲۲۷°C) برابر با $۰/۱۷۳ \text{ mol}^{-1} \cdot L$ است.

چ) بله، به طوری که برای تعادل‌هایی که غلظت تعادلی همه شرکت کننده‌ها در چنین کسری ظاهر می‌شود و هریک به توان ضریب استوکیومتری مربوطه می‌رسد، با تجربه همخوانی دارد و درست است.

ح) اگر یکای غلظت مولی را در رابطه زیر جایگزین کنیم، خواهیم داشت:

$$\text{یکای ثابت تعادل} = \frac{(\text{mol.L}^{-1})^c (\text{mol.L}^{-1})^d}{(\text{mol.L}^{-1})^a (\text{mol.L}^{-1})^b} = (\text{mol.L}^{-1})^{(c+d)-(a+b)}$$

بدیهی است اگر $c+d=a+b$ باشد، ثابت تعادل یکا نخواهد داشت.

۲-

الف) $\text{یکای ثابت تعادل} = (\text{mol.L}^{-1})^{2-(1+3)} = \text{mol}^{-2} \cdot L^2$

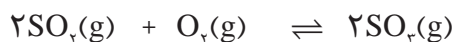
ب) K بدون یکاست $\rightarrow (\text{mol.L}^{-1})^{(1+1)-(1+1)} = ۱$

پ) $\text{یکای ثابت تعادل} = (\text{mol.L}^{-1})^{2-1} = \text{mol.L}^{-1}$

پاسخ خود را بیازماید صفحه ۳۷

واکنش تعادلی	همگن یا ناهمگن	شماره فازها	نوع فازها	عبارت ثابت تعادل	یکای ثابت تعادل
الف	ناهمگن	۲	گازهای H_2S و NH_3 در یک فاز و NH_4HS جامد در فاز دیگری است.	$K = [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{S}]$	$\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^{-2}$
ب	ناهمگن	۳	گازهای HI و H_2S در یک فاز و هریک از مواد جامد S و I_2 در فاز جداگانه‌ای هستند.	$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
پ	همگن	۱	همه شرکت کنندگان در فاز گازی هستند.	$K = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}$	$\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$
ت	همگن	۱	همه شرکت کنندگان در فاز محلول آبی هستند.	$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
ث	همگن	۱	همه شرکت کنندگان در فاز محلول آبی هستند.	$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
ج	ناهمگن	۳	یون‌های $\text{Ag}^+(\text{aq})$ و $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ در یک فاز و هریک از مواد جامد Ag و Cu در فاز جداگانه‌ای هستند.	$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

پاسخ خود را بیازماید صفحه ۳۹



$\frac{0/2 \text{ mol}}{2 \text{ L}}$	$\frac{0/1 \text{ mol}}{2 \text{ L}}$	0	غلظت آغازی
$-0/0 \text{ mol L}^{-1}$	$-0/0 \text{ mol L}^{-1}$	$+0/0 \text{ mol L}^{-1}$	تغییر غلظت
$0/0 \text{ mol L}^{-1}$	$0/0 \text{ mol L}^{-1}$	$\frac{0/1 \text{ mol}}{2 \text{ L}}$	غلظت تعادلی

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(0/0 \text{ mol L}^{-1})^2}{(0/0 \text{ mol L}^{-1})^2 (0/0 \text{ mol L}^{-1})}$$

$$K = 32 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$





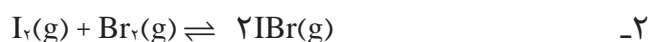
غلظت آغازی	۰	۰	۳
تغییر غلظت	+x	+x	-۲x
غلظت تعادلی	x	x	۳-۲x

$$K = \frac{[\text{N}_2][\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \rightarrow ۲۵ = \frac{x^2}{(3-2x)^2}$$

$$۵ = \frac{x}{3-2x} \rightarrow x = \frac{۱۵}{۱۱}$$

$$[\text{NO}] = 3 - 2x = \frac{۳}{۱۱} \text{mol.L}^{-1} \text{ و } [\text{N}_2] = [\text{O}_2] = \frac{۱۵}{۱۱} \text{mol.L}^{-1}$$

توجه کنید هنگامی که حجم سامانه برابر با یک لیتر است یا هنگامی که مجموع ضرایب استوکیومتری مواد سمت چپ در یک تعادل همگن گازی با مجموع ضرایب استوکیومتری مواد سمت راست در معادله برابر است، به جای غلظت مولی در عبارت K می‌توان مول‌های مواد شرکت‌کننده را جاگذاری کرد.



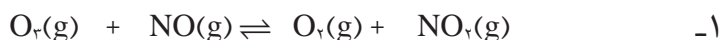
غلظت آغازی	۰/۵۱	۰	۰
تغییر غلظت	-۲x	+x	+x
غلظت تعادلی	۰/۵۱-۲x	x	x

$$K = \frac{[\text{IBr}]^2}{[\text{I}_2][\text{Br}_2]} \rightarrow ۲۲۵ = \frac{(0.51-2x)^2}{x^2}$$

$$۱۵ = \frac{0.51-2x}{x} \rightarrow x = 0.03$$

$$[\text{IBr}] = \frac{(0.5-2x)\text{mol}}{V(L)} = \frac{[0.51-2(0.03)]\text{mol}}{۳L} = 0.۱۵ \text{mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{mol IBr} = 0.۴۵ \text{mol}$$

$$[\text{I}_2] = [\text{Br}_2] = \frac{x(\text{mol})}{V(L)} = \frac{0.03 \text{mol}}{۳L} = 0.01 \text{mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{mol I}_2 = \text{mol Br}_2 = 0.03$$



غلظت آغازی	۰	۰	۱	۱
تغییر غلظت	+x	+x	-x	-x
غلظت تعادلی	x	x	۱-x	۱-x

$$K = \frac{[O_2][NO_2]}{[O_2][NO]} \rightarrow ۱۶ = \frac{x^2}{(1-x)^2} \rightarrow x = 0.8 = 8 \times 0.1$$

توجه کنید در صفحه ۳۴ کتاب درسی تأکید شده که مخلوط گازهای O_2 و H_2 در $25^\circ C$ هرگز به تعادل نمی‌رسد! زیرا در این دما واکنشی میان آنها رخ نمی‌دهد و هیچ مقداری از H_2O تولید نمی‌شود تا میان مواد حاصل و مواد باقی‌مانده تعادل برقرار شود. می‌دانید که یکی از شرایط برقراری تعادل وجود همه شرکت‌کننده‌ها در سامانه بسته با دمای ثابت است.

درون سامانه در حالت تعادل، دو مولکول O_2 و دو مولکول NO (در هر محفظه از ظرف واکنش یک مولکول از هر کدام) به همراه هشت مولکول O_2 و هشت مولکول NO_2 (در هر محفظه از ظرف واکنش چهار مولکول از هر کدام) باید رسم شود.

۲- الف) شکل ۱ (ب) شکل ۲ (پ) شکل ۳

ت) اگر بتوان یکی از مواد سمت راست (فراورده‌ها) را به روشی از سامانه خارج کرد، واکنش در جهت رفت پیشرفت می‌کند تا اینکه با تمام شدن تنها واکنش‌دهنده یا واکنش‌دهنده محدود کننده، واکنش به طور کامل انجام شده یا تا مرز کامل شدن پیش برود.

۱-

آزمایش	$K (mol^{-1}L)$	$Q (mol^{-1}L)$	مقایسه Q و K	جهت پیشرفت تا رسیدن به تعادل
الف	۳/۶	$\frac{(3)^2}{(1)^2(2)} = 4.5$	$Q > K$	در جهت برگشت پیش می‌رود
ب	۳/۶	$\frac{(5)^2}{(2)^2(2/5)} = 2.5$	$Q < K$	در جهت رفت پیش می‌رود
پ	۳/۶	$\frac{(0.6)^2}{(1)^2(0.1)} = 3.6$	$Q = K$	سامانه به حالت تعادل است

۲- الف)

آزمایش	غلظت تعادلی		K	جهت پیشرفت	Q	غلظت آغازی	
	[NO _۲]	[N _۲ O _۴]				[NO _۲]	[N _۲ O _۴]
۱	۰/۱۰	۰/۰۵	۰/۲۰	رفت	۰	۰/۱۰	۰/۰۰
۲	۰/۰۶۳	۰/۰۱۹	۰/۲۰	برگشت	∞	۰/۰۰	۰/۱۰
۳	۰/۰۸۳	۰/۰۳۴	۰/۲۰	برگشت	۰/۲۷	۰/۰۳	۰/۰۹
۴	۰/۰۹۳	۰/۰۴۳	۰/۲۰	رفت	۰/۰۰۵	۰/۰۸	۰/۰۲

$$Q = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0/2 \text{ mol.L}^{-1})^2}{(0/2 \text{ mol.L}^{-1})} = 0/2 \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{ب})$$

چون $Q=K$ است پس در این سامانه، تعادل برقرار است.

پاسخ فکر کنید صفحه ۴۷

الف)

[SO _۲]	[O _۲]	[SO _۲]	
۰/۰۳۲	۰/۰۱۶	۰/۰۶۸	غلظت‌ها در تعادل ۱
۰/۰۵۳	۰/۰۲۷	۰/۱۴۷	غلظت‌ها در تعادل ۲

ب) غلظت همه گونه‌های شرکت کننده در واکنش افزایش یافته است.

پ) SO_۲، داده‌ها نشان می‌دهند مقداری از آن مصرف و در طی واکنش به SO_۳ و O_۲ تبدیل شده تا تعادل برقرار شده است.

ت) واکنش به سمت چپ جابه‌جا شده. این در حالی است که ثابت تعادل در دمای ثابت (۷۲۷°C)، برای هر دو تعادل یکسان است.

$$K_1 = \frac{(0/068)^2}{(0/032)(0/016)} = 2/82 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

و

$$K_2 = \frac{(0/147)^2}{(0/053)(0/027)} = 2/84 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

* توجه کنید تفاوت اندک میان K_۱ و K_۲ به دلیل گرد کردن غلظت‌های تعادلی تا

سه رقم اعشار (یا دو رقم با معنی) است.

این ویژگی نشان می‌دهد با افزودن مقداری از یک شرکت کننده به سامانه تعادلی،

واکنش در جهتی پیش می رود که با مصرف مقدار معینی از آن به تعادل جدید برسد.
 ث) سرعت واکنش برگشت افزایش می یابد. اما در تعادل جدید سرعت واکنش رفت
 بار دیگر با سرعت واکنش برگشت برابر می شود اما هریک از این سرعت ها در این برابری،
 از تعادل آغازی بیشتر است.
 ج) با افزودن SO_2 ، مقدار Q افزایش یافته و $Q > K$ خواهد شد. در این شرایط واکنش
 در جهت برگشت پیش می رود تا به تعادل جدیدی برسد.

پاسخ فکر کنید صفحه ۴۹

الف) تعداد مول های SO_2 افزایش و تعداد مول های O_2 و SO_2 کاهش یافته است.
 (توجه کنید که با کاهش حجم سامانه در دمای ثابت، غلظت هر سه ماده شرکت کننده
 افزایش یافته است).
 ب) با افزایش فشار، واکنش به سمت راست جابه جا شده است، تا با کاهش شمار
 مول های گازی درون سامانه تا حدودی از فشار تحمیل شده بکاهد و دوباره به تعادل برسد.

$$K_1 = \frac{(\frac{0.068}{0.032})^2}{(\frac{0.016}{0.032})^2} = 2.82 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot L \quad (\text{پ})$$

$$K_2 = \frac{(\frac{0.7 \text{ mol}}{7.75 L})^2}{(\frac{0.3 \text{ mol}}{7.75 L})^2 (\frac{0.15 \text{ mol}}{7.75 L})} = 2.82 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot L$$

این مقایسه نشان می دهد که در دمای ثابت، با افزایش فشار وارد بر سامانه گازی،
 مقدار ثابت تعادل تغییری نمی کند.

۲- تغییر حجم در دمای ثابت بر تعادل گازی $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ اثری نداشته و آن را
 جابه جا نمی کند زیرا تعداد مول های گازی مواد شرکت کننده در دو سوی معادله برابر است.

پاسخ خود را پیاز مایید صفحه ۵۰

در واکنش الف، چون در سمت راست معادله دو مول گاز و در سمت چپ آن، سه
 مول گاز دیده می شود پس با افزایش فشار در دمای ثابت، واکنش در جهت رفت یا در جهت
 کاهش مول های گازی پیش می رود تا به تعادل جدید برسد.



پاسخ فکر کنید صفحه ۵۱

۱- الف) با افزایش دما واکنش در جهت رفت پیش رفته زیرا به تدریج از مول‌های $\text{CaCO}_3(\text{s})$ کاسته و بر مول‌های $\text{CaO}(\text{s})$ و $\text{CO}_2(\text{g})$ افزوده شده است.

ب) چون با افزایش دما واکنش در جهت رفت یا در جهت مصرف گرما تا حد امکان پیش رفته است پس این واکنش در جهت رفت گرماگیر است ($\Delta H > 0$).

پ) در واکنش‌های گرماگیر با افزایش دما، واکنش در جهت رفت پیش می‌رود از این رو با افزایش مقدار مواد سمت راست و کاهش مقدار مواد سمت چپ، ثابت تعادل افزایش می‌یابد.

۲- الف) با افزایش دما مقدار K کاهش یافته است، از این رو با واکنش گرماده سروکار داریم زیرا با افزایش دما، واکنش در جهت مصرف گرما تا حد امکان یا در جهت برگشت پیش رفته است. این ویژگی نشان می‌دهد که $\Delta H < 0$ است.
ب) غلظت هریک از شرکت‌کننده‌ها در این سامانه برابر است با:

$$[\text{SO}_2] = 5 \times 10^{-4} = 0.0005 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{و} \quad [\text{O}_2] = 4 \times 10^{-4} = 0.0004 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_3] = 5 \times 10^{-4} = 0.0005 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(0.0005)^2}{(0.0005)^2 (0.0004)} = 62.5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

این مقدار ثابت تعادل کمتر از مقدار ثابت تعادل در دمای 436°C مطابق جدول ($2/5 \times 10^4$) است، پس این دانش‌آموز، شکل سامانه را به درستی رسم نکرده است. برای تصحیح اشتباه او مقدار ثابت تعادل را برابر با $2/5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ ، مطابق جدول قرار داده و غلظت تعادلی SO_2 را به دست می‌آوریم:

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} \rightarrow 2/5 \times 10^4 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{(0.0005)^2 (0.0004)} \rightarrow [\text{SO}_2] = 0.0004 \text{ mol.L}^{-1}$$

از آنجا که هر ذره در سامانه هم‌ارز با 0.0004 mol است، پس باید ۱۰۰ ذره SO_2 در سامانه موجود باشد (۹۵ ذره SO_2 دیگر باید رسم شود).

پ) چون واکنش گرماده است پس با افزایش دما واکنش در جهت برگشت پیش می‌رود از این رو از مقدار SO_2 کاسته و بر مقدار SO_2 و O_2 نیز افزوده می‌شود.

پاسخ فکر کنید صفحه ۵۴

الف) گاز نیتروژن حدود ۷۸ درصد حجم هوا را تشکیل می‌دهد و مقدار آن نسبت به دیگر اجزای هوا بیشتر است.

ب) گاز نیتروژن از مولکول‌های پایدار و ناقطبی $N \equiv N$: تشکیل شده است. این مولکول‌ها با پیوند سه گانه و واکنش‌پذیری بسیار کم، شبیه یک گاز نجیب رفتار می‌کنند. پ) دمای جوش بسیار پایین گاز نیتروژن ($-196^{\circ}C$) باعث می‌شود که نیتروژن مایع یک سردکننده مناسب و پرکاربرد باشد.

ت) نیتروژن به صورت $N_2(g)$ ، $NH_3(g)$ و نیز دیگر ترکیب‌های نیتروژن دار مانند انواع کودهای شیمیایی، الیاف و مواد منفجرشونده یکی از پرمصرف‌ترین مواد در جهان است. از این رو تولید صنعتی آن نقش مهمی در اقتصاد کشورها خواهد داشت.

پاسخ فکر کنید صفحه ۵۵

۱- الف) با افزایش فشار در دمای ثابت، درصد مولی آمونیاک در مخلوط افزایش می‌یابد زیرا واکنش برای کاهش اثر فشار در جهت رفت یا تعداد مول‌های گازی کمتر پیش می‌رود.

ب) با افزایش دما در فشار ثابت، درصد مولی آمونیاک در مخلوط کاهش می‌یابد، زیرا واکنش گرماده است و برای کاهش اثر گرما در جهت برگشت تا حد امکان پیش می‌رود.

پ) براساس اصل لوشاتلیه افزایش فشار در دمای ثابت، کاهش دما در فشار ثابت، افزودن N_2 و H_2 به سامانه و خروج NH_3 از سامانه، باعث پیشرفت واکنش در جهت رفت و افزایش درصد مولی آمونیاک در مخلوط می‌شود.

۲- الف) میزان پیشرفت واکنش در $25^{\circ}C$ بیشتر می‌باشد زیرا در این دما مقدار ثابت تعادل بیشتر است.

ب) هرچند با افزایش دما شرایط سینتیکی برای این واکنش تعادلی مساعد می‌شود اما بالارفتن دما باعث کاهش ثابت تعادل یا میزان پیشرفت واکنش می‌شود، در واقع در دماهای بالاتر این واکنش به لحاظ ترمودینامیکی، نامساعد است.



پاسخ فکر کنید صفحه ۵۶

۱- مهم‌ترین چالش پیش روی هابر، واکنش‌پذیری بسیار کم گاز نیتروژن بوده، به طوری که انرژی فعال‌سازی واکنش N_2 با H_2 زیاد است و حتی با ایجاد جرقه در این مخلوط گازی واکنشی رخ نمی‌دهد. کاتالیزگر مناسب می‌تواند با کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش باعث شود تا واکنش در دماهای پایین‌تری پیش برود و آمونیاک تولید گردد و سپس به تعادل برسد. این ویژگی با صرف انرژی و هزینه کمتری همراه است، از این رو راهکار پ برای تولید آمونیاک مناسب‌تر است.

۲- دمای $4^\circ C$ مناسب‌تر است زیرا آمونیاک مایع در $33/5^\circ C$ به گاز تبدیل شده یا گاز آمونیاک در این دما به مایع تبدیل می‌شود. با کاهش دما تا $4^\circ C$ از میان گازهای موجود در مخلوط تعادلی، تنها گاز آمونیاک آن هم به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی میان مولکول‌ها، به مایع تبدیل می‌شود. با خروج آمونیاک مایع از سامانه تعادلی، واکنش تعادلی در جهت رفت و تولید آمونیاک بیشتر پیش می‌رود.

۳- هریک از گازهای N_2 و H_2 پس از تهیه از منبع خود، در سامانه واکنش وارد می‌شوند. در حضور کاتالیزگر $Fe(s)$ و دمای حدود $55^\circ C$ ، تعادل به سرعت برقرار می‌شود. افزایش فشار تا حدود 200 اتمسفر تا اندازه‌ای از اثر نامطلوب و ترمودینامیکی دما می‌کاهد. با سرد کردن ناگهانی سامانه تعادلی تا $4^\circ C$ ، تنها گاز آمونیاک است که مایع می‌شود. با خروج آمونیاک مایع از سامانه، واکنش در جهت رفت پیش می‌رود. گازهای N_2 و H_2 موجود در سامانه، بازگردانی شده و این چرخه بارها و بارها تکرار می‌شود.

جابه‌جایی واکنش‌های تعادلی در مخلوط گازهای ایده آل

اگر در دما (T) و فشار (p) ثابت، ترکیب مخلوط گازهای ایده‌آل در حالت تعادل تغییر کند، موقعیت تعادل ممکن است جابه‌جا شود. برای تعیین جهت جابه‌جایی تعادل، باید خارج قسمت واکنش (Q) را در هر لحظه، مد نظر داشت. تصور کنید تغییری آبی به سامانه تعادلی تحمیل شود به طوری که سامانه به هنگام تغییر تحمیل شده، فرصتی برای واکنش نداشته باشد، در این شرایط مقدار Q را با K مقایسه می‌کنیم. اگر $Q < K$ باشد، وضعیت تعادل به سمت راست جابه‌جا می‌شود به طوری که مقدار مواد سمت راست در سامانه افزایش می‌یابد و Q بزرگ‌تر شده تا جایی که Q در تعادل جدید با K برابر می‌شود. در حالی که اگر $Q > K$ باشد، وضعیت تعادل به سمت چپ جابه‌جا می‌شود تا مقدار مواد سمت چپ در سامانه افزایش یابد و Q کوچک‌تر شده تا جایی که Q در تعادل جدید با K برابر شود.

تغییر دما در فشار ثابت: هنگامی که دما در فشار ثابت برای یک سامانه تعادلی تغییر می کند، اگر $\Delta H^\circ > 0$ باشد، K افزایش می یابد. این ویژگی نشان دهنده $K > Q$ است، از این رو تعادل باید به سمت راست جابه جا شود تا Q افزایش یابد. در واقع برای یک تعادل گرماگیر، افزایش دما در فشار ثابت، تعادل را به سمت راست جابه جا می کند. این در حالی است که اگر $\Delta H^\circ < 0$ باشد، با افزایش دما در فشار ثابت برای یک سامانه تعادلی، $K < Q$ شده و جابه جایی به سمت چپ رخ می دهد.

این گفته نشان می دهد که برای سامانه بسته ای در فشار ثابت، افزایش دما تعادل را در جهتی جابه جا می کند که سیستم گرما را از محیط جذب کند.

تغییر فشار در دمای ثابت: تعادل گازی $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ را در نظر بگیرید. هنگامی که در دمای ثابت، فشار وارد بر سامانه دو برابر (یا حجم سامانه نصف) می شود، K ثابت می ماند اما Q افزایش می یابد زیرا:

$$Q = \frac{[NO]}{[N_2O_4]} = \frac{n(NO)}{n(N_2O_4)} \times \frac{1}{V} \xrightarrow[\text{کاهش}]{\text{افزایش}} Q \propto \frac{1}{V}$$

از این رو واکنش در جهت برگشت تا رسیدن به تعادل جدید پیش می رود. توجه کنید که در تعادل جدید غلظت همه گونه ها افزایش می یابد در حالی که شمار مول های N_2O_4 افزایش و شمار مول های NO_2 کاهش می یابد.

به دیگر سخن با افزایش فشار در دمای ثابت، تعادل گازی برای کاهش اثر فشار، شمار مول های گازی را کاهش می دهد (به سمت مول های گازی کمتر پیش می رود). بدیهی است که در تعادل های بدون شرکت کننده های گازی، همچنین تعادل هایی که شمار مول های گازی سمت چپ با سمت راست در معادله آنها برابر است، تغییر فشار در دمای ثابت، در جابه جایی تعادل تأثیری ندارد^۱.

افزایش گاز نجیب در دما و حجم ثابت: اگر در دما و حجم ثابت، مقداری گاز نجیب به سامانه تعادلی بیفزاییم، چون تأثیری بر روی فشار جزئی (یا غلظت) شرکت کننده ها ندارد، K و Q هیچ یک تغییر نکرده و تعادل جابه جا نمی شود. اگر در تعادل گازی همه شرکت کننده ها رفتار ایده آل داشته باشند، برای هر جزء (i) می توان نوشت:

$$pV = nRT \longrightarrow p_i = \left(\frac{n_i}{V}\right)RT = [i]RT$$

این رابطه نشان می دهد که فشار هر جزء در T و V ثابت، متناسب با غلظت مولی

۱- جابه جایی تعادل ناشی از تغییر فشار هم دما و تغییر دمای هم فشار، دلیلی بر درستی اصل لوشاتلیه در این موارد است.



آن است. در واقع فشار جزئی هر شرکت کننده متناسب با غلظت مولی بوده و به آن فشار از جنس غلظت نیز گفته می شود.

با این توصیف، فشار از جنس غلظت است که می تواند در جابه جایی تعادل مؤثر باشد. به همین دلیل افزودن گاز نجیب در T و V ثابت، بر فشار جزئی شرکت کننده ها مؤثر نبوده و تعادل را جابه جا نمی کند.

تغییر غلظت در دما و حجم ثابت: یکی دیگر از روش های افزایش فشار، افزودن مقداری از یکی از شرکت کننده ها به تعادل گازی در دما و حجم ثابت است، با افزایش مول های یکی از شرکت کننده ها در دما و حجم ثابت، غلظت آن شرکت کننده افزایش یافته و باعث می شود $Q \neq K$ گردد. در این شرایط تعادل به گونه ای جابه جا می شود که دوباره $Q = K$ شده و تعادل جدید برقرار گردد. برای نمونه افزودن اندکی $SO_2(g)$ به تعادل گازی $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ در دما و حجم ثابت، باعث افزایش $[SO_2]$ شده و $Q > K$ می شود و تعادل در جهت برگشت تا برقراری تعادل جدید پیش می رود^۱.

آیا افزودن مقدار یکی از شرکت کننده ها در دما و فشار ثابت به سامانه تعادلی همیشه از اصل لوشاتلیه پیروی می کند؟

تعادل گازی $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ را در نظر بگیرید. در این تعادل کسر مولی هریک از اجزای شرکت کننده به صورت زیر تعریف می شود: $n_t = \sum n_i = n(H_2) + n(N_2) + n(NH_3)$

$$x(H_2) = \frac{n(H_2)}{n_t}, \quad x(N_2) = \frac{n(N_2)}{n_t} \quad \text{و} \quad x(NH_3) = \frac{n(NH_3)}{n_t}$$

بدیهی است که: $\sum x_i = 1$.

$$K_x = \frac{x^2(NH_3)}{x(N_2) \cdot x^3(H_2)} \quad \text{برای تعادل داده شده، } K_x \text{ برابر است با:}$$

اگر در دما و فشار ثابت و معینی، $3 \text{ mol } N_2$ ، $1 \text{ mol } H_2$ ، $1 \text{ mol } NH_3$ ، در سامانه بسته ای در تعادل باشند، K_x برابر است با:

$$n_t = 1 + 1 + 3 = 5 \text{ mol}$$

$$x(N_2) = \frac{3}{5} = 0.6, \quad x(H_2) = x(NH_3) = \frac{1}{5} = 0.2$$

$$K_x = \frac{(0.2)^2}{(0.6)(0.2)^3} = 8.33$$

۱- فشار و غلظت اجزای شرکت کننده در تعادل، باعث تغییر Q می شود در حالی که فقط تغییر دمای سامانه تعادلی، K را تغییر می دهد.

اگر 1 mol N_2 به این سامانه در T و p ثابت افزوده شود، K_x تغییری نمی‌کند در حالی که Q_x تغییر خواهد کرد زیرا:

$$Q_x = \frac{x^2(\text{NH}_3)}{x(\text{N}_2) \cdot x^3(\text{H}_2)} = \frac{\left(\frac{1}{5}\right)^2}{\left(\frac{3}{5}\right)\left(\frac{1}{5}\right)^3} = 8/39$$

از آنجا که $Q_x > K_x$ است واکنش در جهت برگشت یعنی تولید N_2 و H_2 پیش می‌رود. این رویداد تعجب‌آور است! با افزودن N_2 به سامانه تعادلی، تعادل در جهت تولید N_2 پیش رفته است! زیرا با افزایش N_2 ، مقدار $x(\text{N}_2)$ افزایش یافته اما $x(\text{H}_2)$ و $x(\text{NH}_3)$ کاهش می‌یابند و چون $x(\text{H}_2)$ در مخرج Q_x به توان ۳ رسیده، اهمیت و نقش بیشتری از افزایش $x(\text{N}_2)$ و کاهش $x(\text{NH}_3)$ دارد. چنین نارسایی‌هایی از اصل لوشاتلیه در موارد دیگری نیز مشاهده و تأیید شده است.



۳ بخش

در جهان امروز انسان‌های بسیاری از کمبود آب آشامیدنی، غذا، بهداشت و محیط‌زیست سالم رنج می‌برند. از سوی دیگر مصرف بی‌رویه منابع گوناگون و در پی آن ورود حجم انبوهی از آلاینده‌ها به هوا، کره، آب کره و سنگ کره چرخه‌های طبیعی را برهم زده است. به‌طوری‌که زندگی بر روی این کره خاکی با چالش‌های بزرگی مانند باران‌های اسیدی، آلودگی منابع آب، فرآورده‌های غیرطبیعی و ... مواجه است. آیا این مسائل و چالش‌ها با واژه‌ها و مفاهیم اسید و باز ارتباطی دارند؟ آیا آشنایی و درک ویژگی‌های این ترکیب‌ها و بررسی واکنش میان آنها می‌تواند در حل یا کاهش این مشکلات، جوامع بشری را یاری رساند؟

اسیدها و بازها



گل‌ادر یسی در خاک اسیدی به رنگ آبی و در خاک بازی به رنگ صورتی شکوفا می‌شود.

واحد یادگیری ۱۶

موضوع : اسیدها و بازها
از صفحه ۵۹ تا صفحه ۶۴ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با برخی از مواد دارای خاصیت اسیدی و بازی آشنا شود.
- ۲- نقش اسیدها و بازها را در زندگی روزمره درک کند.
- ۳- با نظریه آرنیوس درباره اسید و باز آشنا شود.
- ۴- با ویژگی مواد آمفوتر آشنا شود.
- ۵- اکسید اسیدی و اکسید بازی را بشناسد و توانایی تعیین آنها در یک واکنش را کسب و در خود تقویت کند.
- ۶- با نظریه لوری - برونستد آشنا شود.
- ۷- توانایی تشخیص اسید و باز لوری - برونستد را در واکنش‌های شیمیایی کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- با مفهوم اسید و باز مزدوج آشنا شود.
- ۹- توانایی تعیین اسید و باز مزدوج را در یک واکنش شیمیایی کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۰- با معادله خود یونش آب آشنا شود.



واحد یادگیری ۱۷

موضوع : اسیدهای ضعیف و قوی

از صفحه ۶۴ تا صفحه ۶۶ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- واکنش‌پذیری اسیدها را مبنای قدرت اسیدی بدانند.
- ۲- ارتباط بین واکنش‌پذیری اسیدها با غلظت یون هیدرونیوم را درک کند.
- ۳- با میزان یونش اسیدها آشنا شود.
- ۴- توانایی دسته‌بندی اسیدها را به دو گروه ضعیف و قوی براساس واکنش‌پذیری داشته باشد.
- ۵- درک صحیحی از یونش اسیدهای قوی و ضعیف در آب داشته باشد.
- ۶- با درصد یونش آشنا شود و توانایی محاسبه آن را کسب و در خود تقویت کند.
- ۷- مفهوم K_a را درک کند و بتواند برای یونش اسیدها در آب رابطه K_a را بنویسد.
- ۸- از K_a برای مقایسه قدرت اسیدی اسیدها استفاده کند.
- ۹- بداند که مقدار K_a به دما و غلظت بستگی دارد.

واحد یادگیری ۱/۱

موضوع : اسیدهای چند پروتون دار و K_w

از صفحه ۶۷ تا صفحه ۷۰ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم اسید تک پروتون دار و چند پروتون دار آشنا شود.
- ۲- رابطه بین تعداد پروتون‌ها و مراحل تفکیک را درک کند.
- ۳- دلیل کاهش قدرت اسیدی را در اسیدهای چند پروتون دار درک کند.
- ۴- درباره غلظت گونه‌های مختلف در انحلال یک اسید چند پروتون دار در آب نظر دهد.
- ۵- با کاربردهای فسفریک اسید به عنوان یک اسید چند پروتونی آشنا شود.
- ۶- با ثابت یونش آب (K_w) آشنا شود.
- ۷- توانایی محاسبه غلظت یون هیدرونیوم را با استفاده از مقدار K_w کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- برابر بودن غلظت H_3O^+ و OH^- در آب خالص را درک کند.
- ۹- به وجود رابطه عکس بین $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ در محلول‌ها پی ببرد.



واحد یادگیری ۱۹

موضوع : غلظت هیدرونیوم و pH
از صفحه ۷۰ تا صفحه ۷۴ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم pH آشنا شود.
- ۲- با مزیت استفاده از pH به جای غلظت یون هیدرونیوم آشنا شود.
- ۳- دلیل گستره pH بین ۰ تا ۱۴ را درک کند.
- ۴- توانایی تخمین مقدار pH محلول‌های اسیدی را با توجه به رنگ شناساگرها کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- کاربرد pH سنج‌ها را دریابد.
- ۶- شناساگرهای اسیدی - بازی را بشناسد.
- ۷- کاربرد شناساگرها را درک کرده و بتواند از شناساگرهای مناسب در محلول‌ها استفاده کند.
- ۸- مهارت محاسبه pH یک محلول را با توجه به غلظت یون هیدرونیوم کسب و در خود تقویت کند.



واحد یادگیری ۲۰

موضوع : محاسبه pH اسیدهای قوی و ضعیف

از صفحه ۷۴ تا صفحه ۷۶ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- توانایی محاسبه pH اسیدهای قوی با استفاده از غلظت اسید را کسب و در خود تقویت کند.
- ۲- به درک صحیحی از ارتباط pH اسیدهای قوی با غلظت یون هیدرونیوم برسد.
- ۳- بتواند pH اسیدهای ضعیف را محاسبه کند.
- ۴- مفهوم درصد یونش و نقش آن در محاسبه pH اسیدهای ضعیف را درک کند.
- ۵- توانایی محاسبات کمی با توجه به جرم و مول برای محاسبه pH اسیدهای قوی و ضعیف را کسب و در خود تقویت کند.



واحد یادگیری ۲۱

موضوع: کربوکسیلیک اسیدها از صفحه ۷۶ تا صفحه ۷۸ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با اسیدهای آلی (کربوکسیلیک اسیدها) آشنا شود.
- ۲- متانویک و اتانویک اسید را به عنوان ساده‌ترین و آشناترین اسیدها بشناسد.
- ۳- با نام‌گذاری کربوکسیلیک اسیدها آشنا شود.
- ۴- اثر تعداد کربن را در قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها بداند.
- ۵- با اثر جانشین شدن گروه‌های هالوژن در قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها آشنا شود.
- ۶- توانایی مقایسه قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها را کسب و در خود تقویت کند.
- ۷- با پایداری اسیدها و پایداری باز مزدوج آنها آشنا شود.
- ۸- با نام‌گذاری باز مزدوج کربوکسیلیک اسیدها آشنا شود.
- ۹- بنزویک اسید را به عنوان یک کربوکسیلیک اسید آروماتیک بشناسد.

واحد یادگیری ۲۲

موضوع : بازهای قوی و ضعیف
از صفحه ۷۹ تا صفحه ۸۲ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با قدرت بازی بازها و ارتباط آن با میزان تفکیک آنها در آب آشنا شود.
- ۲- بازهای معروفی چون NaOH و ... را به عنوان باز قوی بشناسد.
- ۳- با ثابت یونش بازها آشنا شده و مهارت نوشتن رابطه ثابت یونش بازها را کسب و در خود تقویت کند.
- ۴- آمین‌ها را به عنوان بازهای ضعیف بشناسد.
- ۵- با نام‌گذاری آمین‌های ساده آشنا شود.
- ۶- نقش گروه‌های آمین و طول زنجیره کربنی را بر قدرت بازی آمین‌ها درک کند.
- ۷- توانایی مقایسه قدرت بازی آمین‌ها را کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- توانایی محاسبه $[\text{OH}^-]$ برای بازهای قوی را کسب کند.
- ۹- توانایی محاسبه pH برای بازهای قوی را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۰- با آمینواسیدها آشنا شود و آنها را به عنوان واحد سازنده پروتئین‌ها بشناسد.
- ۱۱- ویژگی‌های آمینواسیدها را با آمین‌ها و اسیدها مقایسه کند.



واحد یادگیری ۲۳

موضوع: نمک‌های اسیدی، بازی و خنثی

از صفحه ۸۳ تا صفحه ۸۵ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم آبکافت نمک‌ها آشنا شود.
- ۲- مهارت نوشتن معادله آبکافت نمک‌های مختلف در آب را کسب و در خود تقویت کند.
- ۳- اثر آبکافت نمک‌ها در تغییر pH آب را درک و توجیه کند.
- ۴- توانایی تعیین نوع محلول (اسیدی - بازی - خنثی) را پس از حل شدن یک نمک در آب کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- توانایی دسته‌بندی نمک‌ها برحسب اسیدی، بازی یا خنثی را کسب و در خود تقویت کند.
- ۶- با برخی از اسیدهای قوی و ضعیف آشنا شود.

واحد یادگیری ۲۴

موضوع: استرها و صابون

صفحه ۸۵ کتاب درسی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با ساختار استرها آشنا شود.
- ۲- با واکنش تهیه صابون از استرها آشنا شود.
- ۳- صابون را نمک بازی بداند و توانایی توجیه خاصیت بازی آنها را داشته باشد.
- ۴- با واکنش تشکیل استرها از اسید و الکل آشنا شود.
- ۵- توانایی تشخیص اسید و الکل تشکیل‌دهنده یک استر را کسب و در خود تقویت کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

تهیه صابون جامد در آزمایشگاه و بررسی خاصیت بازی آن.



هدف‌های آموزشی

- ۱- با pH خون و اهمیت تنظیم pH خون آشنا شود.
- ۲- با اهمیت ثابت ماندن pH خون در اثر استفاده از مواد اسیدی و بازی آشنا شود.
- ۳- محلول‌های بافری را بشناسد و ویژگی آنها را درک کند.
- ۴- خون را به عنوان یک سامانه بافری بشناسد.
- ۵- با ویژگی‌های محلول‌های بافری آشنا شود.
- ۶- توانایی تشخیص محلول‌های بافری را کسب و در خود تقویت کند.
- ۷- با نقش pH خاک در کشاورزی آشنا شود.
- ۸- عوامل مؤثر در اسیدی شدن خاک و آب را بشناسد.
- ۹- به عنوان یک شهروند مسئول در کاهش عوامل مؤثر در اسیدی شدن خاک و آب تلاش کند.
- ۱۰- با تأثیرات مخرب ورود فاضلاب‌ها به زمین‌های کشاورزی آشنا شده و در جهت کاهش آنها تلاش کند.



مقدمه

یکی از ویژگی‌های بسیار مهم محلول‌های آبی، اسیدی یا بازی بودن آنها است. کشاورزان با تنظیم میزان اسیدی بودن خاک، رشد محصولات خود را افزایش می‌دهند. باغبانان به نیاز گیاهانی همچون توت‌فرنگی و آزالیا برای داشتن یک خاک اسیدی توجه دارند. اگر خاک به قدر کافی اسیدی نباشد، این گیاهان نمی‌توانند از مواد مغذی خاک حتی در صورت غنی بودن آن استفاده نمایند. بسیاری از گیاهان در خاکی با pH خنثی یا کمی اسیدی رشد بهتری دارند زیرا میکروارگانیسم‌هایی که نقش کلیدی در جذب مواد مغذی دارند، در چنین خاک‌هایی رشد می‌کنند.

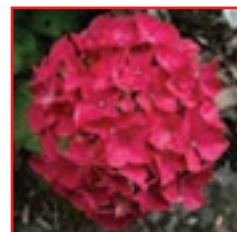
رنگ گل‌های ادریسی به pH خاک بستگی دارد. توانایی این گیاهان در جذب یون‌های آلومینیم و برهمکنش این یون‌ها با مولکول‌های رنگدانه‌ای به نام آنتوسیانین، تحت تأثیر میزان اسیدی بودن خاک قرار می‌گیرد.

یون‌های آلومینیم در محلول اسیدی، حل می‌شوند و رنگ گل‌های ادریسی که در خاک‌های اسیدی رشد می‌کنند، آبی رنگ است. یون‌های آلومینیم در خاک‌هایی با pH خنثی و کمی بازی به صورت آلومینیم هیدروکسید رسوب کرده و در دسترس گیاه قرار نمی‌گیرند. گل‌های ادریسی رشد کرده در چنین خاکی، شکوفه‌های صورتی می‌دهند.

میزان اسیدی یا قلیایی بودن خاک و آب‌های سطحی بستگی به مواد معدنی موجود در آنها و همچنین ویژگی آب باران آن ناحیه دارد. با ورود اکسیدهای نیتروژن و گوگرد به هوا که اغلب فراورده‌های جانبی سوخت‌های فسیلی هستند، زمینه تشکیل باران اسیدی فراهم می‌گردد. انحلال‌پذیری NO_x و SO_2 در آب نسبت به CO_2 بیشتر است. غلظت یون هیدروژن در باران اسیدی تشکیل شده از هوای دارای NO_x و SO_2 تا 1000 برابر بیشتر از زمانی است که تنها CO_2 در آب باران حل شود.

اسیدی‌تر شدن آب باران تعادل شیمیایی در خاک را تغییر داده و برفرایند غذاسازی در گیاه تأثیر می‌گذارد و در نهایت گیاهان رشد خوبی نخواهند داشت یا از بین می‌روند.

از سوی دیگر کربن دی‌اکسید و ترکیب‌های کربنات، نقش مهمی در تعیین میزان اسیدی یا قلیایی بودن سیستم‌های زیستی بازی می‌کنند. انسان‌ها هنگام تنفس و در هر بازدم، کربن دی‌اکسید تولید کرده و آن را در هوا کره منتشر می‌کنند. تنفس ما یک توازن نسبی در اسیدی و بازی بودن را با کنترل میزان کربن دی‌اکسید حل شده در بدن ما، ایجاد می‌کند. نیاز ما به کنترل



گل ادریسی با دو pH



گیاه در خاک اسیدی

مقدار CO_2 بیش از O_2 است. کربن دی اکسید حل شده در مایع های اطراف سلولی به ویژه در خون، موجب پایداری تعادل حیاتی اسید و باز می شود.

این تعادل، حیاتی است زیرا اگر یون های هیدروژن با مولکول های آمینواسید واکنش دهند، نوعی تغییر بار در پروتئین ها ایجاد می گردد و این تغییر بار، ساختار عمل پروتئین ها را مختل می سازد. بدن تنها می تواند تغییر کوچکی در غلظت یون هیدروژن خون را تحمل کند و انحراف از این محدوده طبیعی، فرد را به سمت کما و مرگ می کشاند.



مرجان در لیوان

آب اقیانوس ها اغلب قلیایی هستند و غلظت یون هیدروژن تقریباً 10^{-8} برابر کمتر از غلظت این یون در پلاسما ی انسان است. در این محیط قلیایی، نرم تنانی همچون صدف های خوراکی قادرند پوسته های کلسیم کربنات جامد تشکیل دهند و مرجان ها نیز می توانند تپه های مرجانی زیبا از جنس کلسیم کربنات را خلق کنند. اگر آب اقیانوس ها به دلیل انحلال بیشتر کربن دی اکسید یا دیگر اکسیدهای اسیدی، کمی اسیدی تر شود، انحلال پذیری کلسیم کربنات افزایش یافته و نتایج فاجعه آمیزی برای زندگی دریایی به بار خواهد آورد. تعادل میان اسیدی و بازی بودن آب باران، آب های جاری و آب دریاها، به وضوح تأثیر مستقیم یا غیر مستقیم بر همه اشکال زندگی خواهد داشت.



مواد غذایی و شوینده های اسیدی و بازی

با نگاهی به محیط اطراف می توان به اهمیت روز افزون اسیدها و بازها در صنعت، زندگی و محیط زیست پی برد. کاربرد تجاری این مواد از تولید فولاد و کودهای شیمیایی گرفته تا تولید پارچه، دارو، پاک کننده ها، چاشنی غذاها، آشامیدنی ها و ... بسیار گسترده است. جدول ۱، مثال هایی از اسیدها و بازهای مورد استفاده در زندگی روزمره را نشان می دهد.

جدول ۱- برخی اسیدها و بازهای مورد استفاده در زندگی روزمره

نام متداول	نام شیمیایی	نام متداول	نام شیمیایی
آمونیاک (تمیز کننده خانگی)	آمونیاک	سرکه	استیک اسید
تمیز کننده مسیر فاضلاب	سدیم هیدروکسید	(۸-۶) % آب لیمو	سیتریک اسید
جوش شیرین	سدیم هیدروژن کربنات	آسپرین	استیل سالیسیلیک اسید
شیر منیزی (شربت معده)	منیزیم هیدروکسید	ویتامین ث	اسکوربیک اسید

تاریخچه و نظریه های اسید و باز

اسیدها و بازها از جمله مواد شیمیایی هستند که از عهد کیمیاگری مورد استفاده قرار می گرفتند و احتمالاً خواص آنها هزاران سال پیش تر نیز شناخته شده بود و کاربرد داشت. امروزه این ترکیب ها نه تنها نقش مهمی در آزمایشگاه های صنعتی و علمی دارند بلکه کاربرد گسترده ای نیز در خانه ها پیدا کرده اند.



برخی از اسیدها همچون استیک اسید دارای مزه ترش هستند. در واقع ترشی، ویژگی بارز این مواد از قرن هفدهم است. در آن دوره، اسید ماده‌ای بود که مزه ترش داشت، با فلزهای فعال همچون آلومینیم و روی واکنش می‌داد و گاز هیدروژن تولید می‌کرد و رنگ برخی ترکیب‌های آلی معینی را تغییر می‌داد.

یک باز، ماده‌ای تعریف می‌شد که مزه تلخ داشت و احساس لزجی بر روی پوست ایجاد می‌کرد و همان ترکیب‌های آلی خاص را به رنگ متفاوتی نمایان می‌ساخت. همچنین دریافته بودند که در صورت واکنش اسید با باز، خواص هر یک، در فرایندی به نام خنثی شدن، تغییر می‌کند. اما این تعاریف محدود، توسط طیف گسترده‌تری از نظریه و براساس مشاهدات پدیده‌های جدید کامل گردید.

(آ) علم باستان: در زمان یونانیان باستان تنها درک مبهمی از اسیدها و بازها وجود داشت. در تلاش برای دسته‌بندی مواد و سعی در توجیه تعادل، هماهنگی و کمال جهان، آزمایش‌های مختلفی برای شناسایی انواع مواد به کار گرفته شد. یکی از آزمایش‌ها، مزه بود. یونانیان مواد را براساس ترشی، تلخی، شوری و شیرینی تقسیم‌بندی می‌کردند. با گذشت زمان تمرکز بر مواد ترش همچون سرکه و آب لیمو به عنوان یک اسید، افزایش یافت. واژه اسید و استیک، هر دو از واژه لاتین (acere) به معنای مزه ترش گرفته شده است. در این زمان برای بازها مطالعات چندانی صورت نگرفت، اگر چه از این مواد به عنوان خنثی کننده اسیدها نام برده می‌شد. تعریفی که در راستای عقیده آنها بر ماده‌ای که تعادل و هماهنگی در جهان ایجاد می‌کند به رسمیت شناخته شده بود. واژه باز از واژه عربی al - gily که معادل (کباب شدن) roasting در زبان انگلیسی است، گرفته شده است.

(ب) اسیدها و بازها، ابزار کیمیاگران: گذر علم از عصر طلایی اسلامی و رنسانس، آغازی بود برای بررسی بیشتر خواص اسیدها. کیمیاگران دریافتند که محلول‌های قوی‌تری از این مواد، قادرند سرعت خوردگی فلزها و انحلال سنگ‌های خاص را افزایش دهند. حدود سال ۱۳۰۰ یک محقق اسپانیولی به نام آرنالد (Arnaldus de villa Nova) از لیتموس برای مطالعه اسیدها و بازها استفاده کرد. این ترکیب از گل‌سنگ استخراج می‌گردید و به عنوان رنگ، مورد استفاده قرار می‌گرفت. آرنالد اولین محقق شناخته شده بود که از لیتموس به عنوان آزمایش شناسایی اسیدها بهره گرفت. این ایده توسط رابرت بویل گسترش یافت، او دریافت که از گیاهان خاصی، موادی استخراج می‌شود که در حضور بازها و اسیدها تغییر رنگ می‌دهند. از دیگر گیاهان مورد استفاده، گل بنفشه بود. عصاره این گل در pH خنثی، آبی است، در محیط بازی به رنگ سبز در می‌آید و هنگام مخلوط شدن با اسیدها، قرمز می‌شود. این آزمایش‌ها با چنین شناساگرهایی افق تازه‌ای فرا روی شیمیدانان قرار داد. آنها دریافتند که با واکنش نسبت‌های معینی از اسیدها و بازها طی فرایند خنثی شدن و با توجه به رنگ



مشاهده شده، می‌توانند قدرت نسبی اسیدها و بازها را مقایسه کنند.

پ) عصر روشنگری - طبقه‌بندی اسیدها و بازها: لاوازیه شیمیدان فرانسوی افزون بر تلاش در طبقه‌بندی عنصرها و درک ماهیت گرما، به مطالعه دقیق‌تر اسیدها و بازها نیز می‌پرداخت. شیمیدان‌ها در این دوره، باز را ماده‌ای می‌دانستند که می‌تواند اسیدها را خنثی کرده و آب و نمک تشکیل دهد.

لاوازیه در سال ۱۷۷۶ زمانی که تحت تأثیر مطالعاتی بر روی خواص گازها بود، تلاش کرد جزئی که مسئول ویژگی‌های منحصر به فرد اسیدهاست را شناسایی کند. در این زمان از تاریخ علم، باور متداول آن بود که خواص اسیدها و بازها باید به ماده یا اتم خاصی مربوط باشد. لاوازیه سوختن فسفر و گوگرد را مورد مطالعه قرار داد و معتقد بود که این عناصر با چیزی در هوا ترکیب شده‌اند. او در یافته بود که فرآورده حل شدن اکسیدهای گوگرد و فسفر در آب، محلول اسیدی است. او همچنین می‌دانست که از ترکیب نیتروژن هوا با اکسیژن، ماده‌ای حاصل می‌شود که از انحلال آن در آب، نیتریک اسید به دست می‌آید. با توجه به چنین آزمایش‌ها و مشاهداتی، نتیجه گرفت که اکسیژن، آن جزئی است که مسئول خواص کلی اسیدها است.

جوزف پریستلی (Joseph Priestly) در سال ۱۷۷۲ موفق شد گاز هیدروژن کلرید را از واکنش سولفوریک اسید غلیظ با سدیم کلرید کشف کند. با حل کردن این گاز در آب، یک محلول اسیدی تشکیل گردید که موریاتیک اسید (Muriatic acid) نامیده شد (از واژه لاتین muria به معنای آب شور گرفته شده است).

در ۱۷۷۴ کارل شل از واکنش هیدروژن کلرید گرم با منگنز دی‌اکسید، گاز خفه‌کننده و زرد رنگی به دست آورد. محلول آبی این گاز در نور خورشید گاز اکسیژن آزاد می‌کرد و محلول باقی‌مانده موریاتیک اسید بود. در سال ۱۷۸۵ برتولت (Berthollet) این ماده جدید را اکسی موریاتیک اسید نامید اگر چه هیچ نوع خصلت اسیدی از آن مشاهده نمی‌شد.

دیوی در سال ۱۸۱۰ اکسی موریاتیک اسید را به عنوان یک عنصر جدید معرفی کرد و نام فعلی آن یعنی کلر را بر آن نهاد. لاوازیه بر این عقیده بود که در ساختار موریاتیک اسید، اکسیژن وجود دارد و همین امر به این ماده خصلت اسیدی می‌بخشد.

دیوی با آزمایش‌های خود، به مرحله جدیدی از تعریف اسیدها گام نهاد. او بسیاری از فلزها و نافلزها را با اکسی موریاتیک اسید واکنش داد و هرگز اکسیژن و ترکیب اکسیژن‌داری به دست نیاورد. وی زغال چوب را تا دمای سفید شدن در حضور گاز اکسی موریاتیک اسید گرم کرد اما واکنشی روی نداد و اکسیژنی تولید نشد. او پس از تکرار این آزمایش اعلام کرد که این ماده یعنی اکسی موریاتیک اسید، فاقد اکسیژن است. دیوی با آزمایش و مقایسه ترکیب‌های هیدروژن‌داری چون هیدروژن سولفید و هیدروژن تلوروید و بررسی خصلت اسیدی آنها به این نتیجه رسید که جزء اصلی و مشترک تمام اسیدها، هیدروژن است.

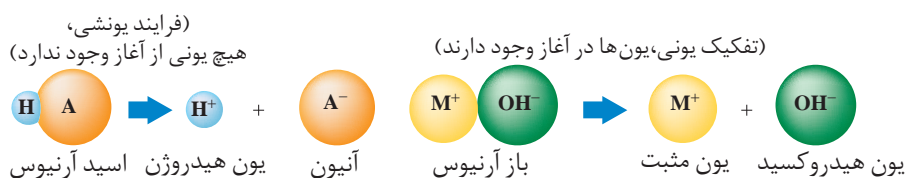
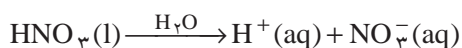


در طول عصر روشنگری، دانشمندان از کشورهای گوناگون در فعالیت‌های علمی نقش داشتند.

در آلمان لیبیگ (J.F. Van Liebig) دیگر شیمیدان خلاق، استدلال کرد که اسیدها مواد هیدروژن داری هستند که در واکنش با فلزها، این هیدروژن با یون‌های فلزی جایگزین می‌شود. او هیدروژن را عنصر مشترک همهٔ اسیدها معرفی کرد. این تعریف بیش از ۵۰ سال تا ورود آرنیوس پا برجا بود. در واقع این تعریف با مفاهیم مدرن از اسید، سازگار است. لیبیگ هیچ تعریف نظری متناظری برای بازها ارائه نکرد و به تعریف تجربی از بازها یعنی ماده‌ای که اسیدها را خنثی می‌کند، بسنده کرد.

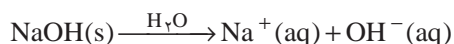
نظریه آرنیوس

در سال ۱۸۸۴ شیمیدان سوئدی سوانت آرنیوس (Svante Arrhenius) تعریفی روشن از اسید و باز براساس نظریهٔ تفکیک یونی الکترولیت‌ها ارائه نمود. وی بیان کرد که الکترولیت‌هایی چون اسیدها، بازها و نمک‌ها در محلول‌های آبی به یون‌های سازنده تبدیل می‌شوند. آرنیوس با بررسی رسانایی الکتریکی محلول اسیدها و بازها استدلال کرد که مولکول‌های اسید باید در آب یونیده شده و یون‌های H^+ تولید کنند. اسید آرنیوس ترکیب هیدروژن داری است که با حل شدن در آب تولید یون هیدروژن می‌کند. باز آرنیوس ترکیبی هیدروکسیددار است که با حل شدن در آب یون هیدروکسید تولید می‌کند. بنابراین عامل اسیدی یون هیدروژن و عامل بازی یون هیدروکسید می‌باشد. نیتریک اسید و گاز هیدروژن کلرید، مثال‌هایی از اسیدهای آرنیوس هستند:

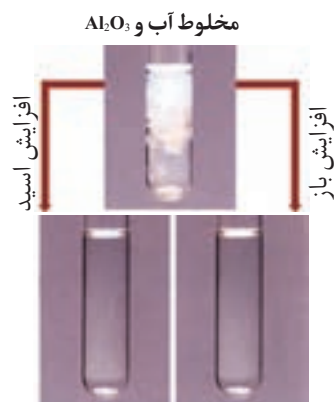


شکل ۱. فرایند یونش و تفکیک یونی در اسید و باز آرنیوس

آرنیوس قدرت اسیدی را نیز برهمین مبنا تعریف کرده به عقیدهٔ او اسید قوی در محلول‌های آبی به‌طور کامل یونیده می‌شود، در صورتی که میزان یونش اسید ضعیف کمتر است. اسید آرنیوس در حالت خالص خود (و نه در محلول) یک ترکیب مولکولی است و یون H^+ ندارد. این یون پس از حل شدن اسید در آب، تشکیل می‌گردد. مثال متداول از بازهای آرنیوس، سدیم هیدروکسید می‌باشد.



یونش به فرایند تشکیل یون‌های مثبت و منفی از یک ترکیب مولکولی در اثر انحلال در آب گفته می‌شود.



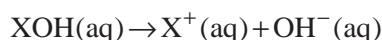
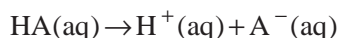
تفکیک یونی فرایندی است که در آن یون‌های مثبت و منفی تشکیل دهنده یک ترکیب یونی در محلول رها می‌شوند.



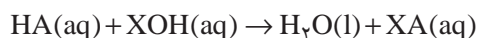
شکل ۲. کاغذ لیتموس در محلول اسیدی قرمز و در محلول بازی آبی می‌شود.

برخلاف اسیدها، بازهای آرنیوس ترکیب‌های یونی هستند که با حل شدن در آب، یون‌ها از شبکه بلور جدا شده و در آب پراکنده می‌شوند. اسیدهای آرنیوس مزه ترش دارند کاغذ لیتموس آبی را قرمز می‌کنند و برای اغلب مواد، خورنده هستند. بازهای آرنیوس تلخ مزه‌اند، کاغذ لیتموس قرمز را آبی می‌کنند و به هنگام لمس، صابونی (لیز) هستند.

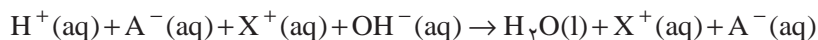
اگر بر مبنای تعریف آرنیوس فرمول عمومی اسید را HA و باز آرنیوس را XOH در نظر بگیریم، این دو ماده طبق معادله‌های زیر در آب حل می‌شوند.



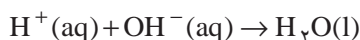
از واکنش اسید و باز طی فرایند خنثی شدن، نمک و آب تشکیل می‌شود.



از آنجا که هر سه ماده اسید، باز و نمک یونیده می‌شوند، می‌توان نوشت:



با حذف یون‌های تماشاچی داریم:



واکنش بالا به معادله اصلی خنثی شدن معروف است. با توجه به این نظریه، دلیل یکسان بودن گرمای همه واکنش‌های خنثی شدن، قابل توضیح است. $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ برای تمامی این واکنش‌ها صرف نظر از نوع اسید و باز قوی و نوع نمک حاصل، یکسان و حدود -56kJ به ازای تشکیل هر مول آب است. زیرا واکنش واقعی یکسان بوده و به صورت زیر است:



به عبارت دیگر نمک حل شده در واکنش خنثی شدن، تأثیری بر ΔH° ندارند و تنها به صورت یون‌های آب پوشیده جدا از هم درون محلول وجود دارند. با وجود اهمیت این نظریه در تعریف اسید و باز، اما محدودیت‌هایی نیز به چشم می‌خورد:

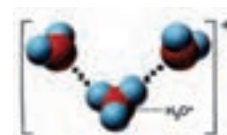
۱- شیمی‌دان‌ها دریافته‌اند که برخی مواد که در ساختار خود عامل OH^- ندارند، رفتاری همچون باز دارند. برای مثال انحلال NH_3 و K_2CO_3 در آب تولید یون OH^- کرده و محلول آنها بازی است.

۲- یون H^+ (پروتون لخت) در آب وجود ندارد. آنتالپی پروتون خواهی آب طی واکنش زیر حدود $799 \frac{kJ}{mol}$ - است. این امر بدین معنی است که واکنش تشکیل یون هیدرونیوم از یون هیدروژن پیشرفت زیادی دارد.

$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$$

غلظت پروتون آزاد (H^+) در آب خالص حدود $10^{-14} M$ تخمین زده می شود. مقداری به واقع غیر طبیعی که نشان از پیشرفت واکنش دارد.

وقوع چنین فرایندی با توجه به ویژگی یون H^+ قابل توضیح است. به دلیل کوچکی یون H^+ ، چگالی بار این یون بسیار زیاد است. در محلول آبی با تشکیل پیوند کووالانسی میان مولکول های آب و این یون، گونه H_3O^+ تولید می شود که خود توسط دیگر مولکول های آب با تشکیل پیوند هیدروژنی به شدت احاطه شده است. در شکل ۳ یون H_3O^+ نمایش داده شده است.

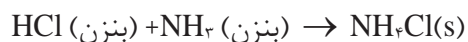


شکل ۳. تولید یون H_3O^+ در آب

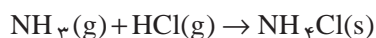
۳- واکنش های بسیاری وجود دارند که در محلول های آبی یا دیگر حلال ها و یا حتی بدون حضور حلال انجام می شوند و مشخصات یک واکنش اسید و باز را دارند، اما با این نظریه قابل توجیه نیستند. برای مثال محلول های هیدروکلریک اسید و آمونیاک با هم واکنش می دهد.



واکنش مشابهی بین گازهای هیدروژن کلرید و آمونیاک در بنزن روی می دهد و همان فراورده حاصل می شود.



این دو ماده حتی در فاز گازی بدون حضور حلال، ترکیب می شوند.



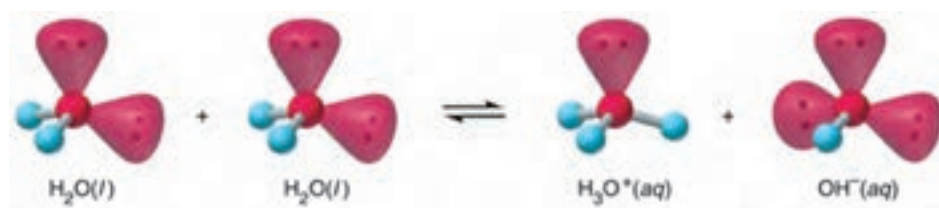
۴- نظریه آرنیوس به نقش دیگر حلال ها توجهی ندارد. هیدروژن کلرید در آب یک اسید است و رفتاری متناسب با تعریف آرنیوس دارد. اگر همین گاز در بنزن حل شود، یونش روی نداده و انحلال HCl مولکولی خواهد بود. ماهیت حلال نقش کلیدی در خواص اسیدی-بازی یک ماده دارد.

خودیونش آب

آب الکترولیتی بسیار ضعیف است. رسانایی الکتریکی ناچیز آب به دلیل یونش بسیار کم این مولکول ها به یون های H_3O^+ و OH^- ، طبق معادله زیر که خودیونش آب نامیده می شود، صورت می گیرد.



آب ترکیبی آمفوتر است
و می‌تواند مانند اسیدها،
دهنده پروتون و مانند بازها
گیرنده پروتون باشد.



همانند هر فرایند تعادلی، خود یونش آب نیز دارای ثابت تعادلی است.

$$K_C = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

مقدار K_C را می‌توان به روش رسانایی الکتریکی اندازه‌گیری کرد. در $25^\circ C$ مقدار $K_C = 3/24 \times 10^{-18}$ می‌باشد. این مقدار نشان از پیشرفت کم واکنش بالا دارد. تعداد مول‌های آب تفکیک نشده در یک لیتر آب خالص ($997g H_2O$) در دمای $25^\circ C$ ثابت است.

$$997g H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18g H_2O} = 55.4 \text{ mol } H_2O$$

بنابراین

$$K_C [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] \rightarrow 3/24 \times 10^{-18} (55.4/4)^2 = [OH^-][H_3O^+]$$

$$K_w = [OH^-][H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-14}$$

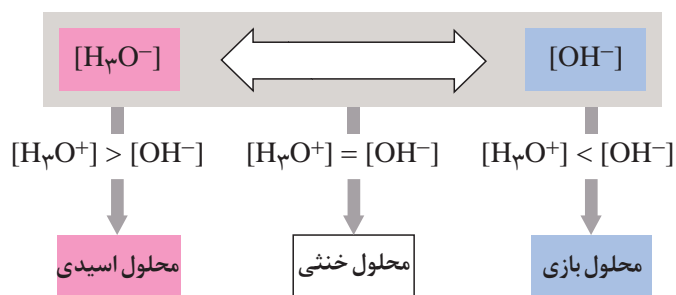
حال غلظت یون‌های موجود را در این دما می‌توان محاسبه کرد.

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1.0 \times 10^{-14}} = 1.0 \times 10^{-7} M$$

هر دو یون H_3O^+ و OH^-
در تمام محلول‌های آبی
وجود دارند. غلظت این
دو در هیچ محلولی صفر
نمی‌شود.

غلظت تعادلی آب (55.4 mol.L^{-1}) بیانگر آن است که از هر ۵۵۴ میلیون مولکول آب تنها یک مولکول به یون تبدیل می‌شود. این ویژگی رسانایی الکتریکی بسیار ناچیز آب را توضیح می‌دهد.

با توجه به تعادل خود یونش آب و اصل لوشاتلیه، تغییر در غلظت هر یک از گونه‌های H_3O^+ و OH^- در دمای ثابت، موجب جابه‌جایی تعادل و تغییر در غلظت گونه‌های دیگر خواهد شد. اما مقدار K_w را تغییر نخواهد داد.



ثابت یونش آب نیز مانند هر ثابت تعادل دیگر به دما بستگی دارد و با تغییر دما تغییر می‌کند، اما در هر دمایی در آب خالص همواره $[H_3O^+] = [OH^-]$ می‌باشد. در دو جدول زیر مقدار ثابت یونش و pK_w را بین صفر تا $100^\circ C$ نشان می‌دهد.

$^\circ C$	۰	۱۰	۲۰	۲۵	۴۵	۶۰	۱۰۰
$(10^{-14})K_w$ (*)	۰/۱۳	۰/۳۲	۰/۶۳	۱/۰۰	۳/۲۰	۱۰	۶/۳
pK_w	۱۴/۹	۱۴/۵	۱۴/۲	۱۴/۰	۱۳/۵	۱۳/۰	۱۲/۲

بنابراین pH آب نیز برحسب دما تغییر می‌کند.

$^\circ C$	۰	۱۰	۲۰	۲۵	۴۵	۶۰	۱۰۰
pH	۷/۴۵	۷/۲۵	۷/۱۰	۷/۰۰	۶/۷۵	۶/۵۰	۶/۲۰

با توجه به جدول بالا گستره نوار pH نیز قابل تعیین است. pH ناحیه خنثی در دمای $25^\circ C$ برابر با ۷ است. بنابراین گستره $7-0^\circ$ ، ناحیه اسیدی و $14-7$ ، ناحیه بازی را نشان می‌دهد. اما در دمای $60^\circ C$ ، که pH آب خالص (محیط خنثی) $6/5$ است. گستره $6/5-0^\circ$ ، ناحیه اسیدی و $13-6/5$ ، ناحیه بازی را برای محلول‌ها در این دما نشان می‌دهد.

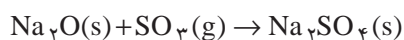
اسید و باز لوویس

بسیاری از کتاب‌های نفیس و قدیمی با گذشت زمان شکننده می‌شوند. مشکل به کاغذ اسیدی این کتاب‌ها باز می‌گردد. در گذشته کتاب‌ها از پارچه و کتان تهیه می‌شد، اما از قرن ۱۹ به بعد با افزایش روز افزون کاغذ ارزان، سازندگان به فکر استفاده از خمیر کاغذ افتادند. در این روش مقادیر زیادی $Al_2(SO_4)_3$ اضافه می‌گردید. از آنجا که یون آلومینیم آبپوشی شده، اسیدی است. ($[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $K_a = 10^{-5}$) چنین کاغذهایی کاملاً اسیدی هستند و با گذشت زمان، این ویژگی اسیدی موجب تخریب کاغذ می‌گردد. امروزه روش‌هایی برای جلوگیری از این تخریب ارائه شده است. در یکی از روش‌ها با تزریق گازهای بازی همچون آمین‌ها یا دی اتیل روی، خصلت اسیدی را از بین می‌برند.



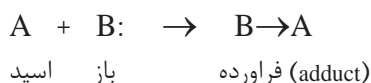
شکل ۴. تخریب کاغذ با گذشت زمان

واکنش‌هایی وجود دارند که گرچه مشخصات اسید و باز را دارا هستند اما نمی‌توان آنها را براساس مدل لوری و برونستد توجیه کرد. مثال دیگر واکنش اکسید بازی Na_2O و اکسید اسیدی SO_2 است، در این فرایند پروتونی مبادله نمی‌شود.

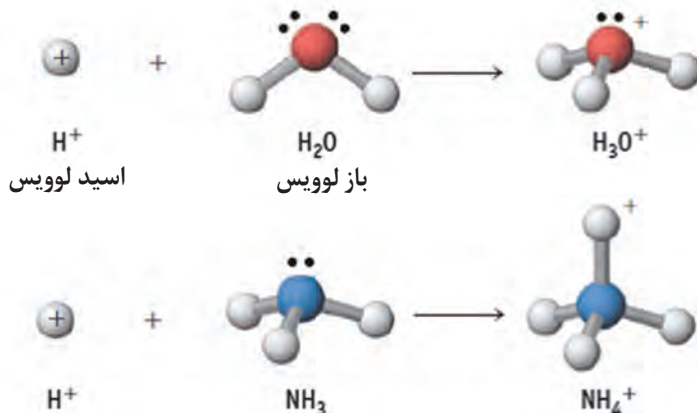


در چنین مواردی باید تعریف جامع‌تری از اسید و باز را به کار گرفت. لوویس (Gilbert.N.Lewis) شیمیدان امریکایی مفهوم دیگری برای اسید و باز ارائه کرد که براهمیت زوج الکترون لایه ظرفیت تأکید دارد. لوویس تئوری زوج الکترون پیوند کووالانس را مطرح کرد. این تعریف نه تنها واکنش‌های انتقال پروتون را توضیح می‌دهد بلکه واکنش اکسیدهای اسیدی و بازی و دیگر موارد را نیز شامل می‌شود.

برطبق تئوری لوویس، اسید گونه‌ای است که می‌تواند با پذیرفتن زوج الکترون از دیگر ذره‌ها، پیوند کووالانسی تشکیل دهد و باز لوویس گونه‌ای است که می‌تواند با دادن زوج الکترون به اتم دیگر چنین پیوندی را به وجود آورد. واکنش اسید و باز لوویس را می‌توان به صورت معادله زیر نمایش داد.

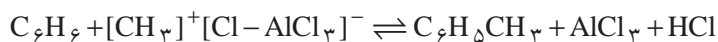
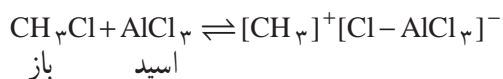


فراورده را معمولاً adduct می‌نامند. پیوند تشکیل شده میان گونه اسیدی و بازی، پیوند کووالانسی- کوئوردینانسی (داتیو) می‌باشد. دو مثال معروف از اسید و باز لوویس، تشکیل یون هیدرونیوم و آمونیوم می‌باشد.

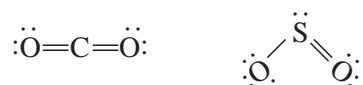


در برخی اسیدهای مولکولی لوویس، اتم مرکزی به آرایش هشت تایی نرسیده است. از مهمترین این اسیدها می‌توان از ترکیب‌های مولکولی عنصرهای گروه ۱۳ همچون آلومینیم و بور نام برد. انحلال پذیری غیر منتظره آلومینیم کلرید را گاهی به دلیل تشکیل ترکیب‌هایی براساس نظریه لوویس توضیح می‌دهند. این رفتار اسیدی هالیدهای بور و آلومینیم در نشر بسیاری از ترکیب‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای مثال تولوئن که حلال مهمی در واکنش‌های آلی است، از واکنش CH_2Cl و بنزن در حضور AlCl_3 تهیه می‌شود.

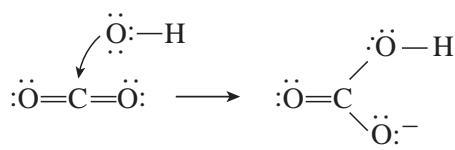




بسیاری از اکسیدهای نافلزی می‌توانند نقش اسید لوویس را داشته باشند. دو مثال مهم از این مواد، کربن دی‌اکسید و گوگرد دی‌اکسید می‌باشد.



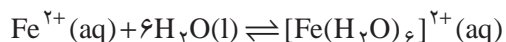
به دلیل الکترون‌گاتیوی زیاد اکسیژن الکترون‌های پیوندی از کربن دور شده و این اتم کمی بار مثبت پیدا می‌کند. بازهای لوویس با بار منفی همچون یون هیدروکسید (OH^-) می‌توانند به اتم کربن حمله کرده و یون بی‌کربنات تشکیل دهند.



در واکنشی مشابه، مولکول گوگرد دی‌اکسید نیز با یون هیدروکسید واکنش داده و یون HSO_3^- را تشکیل می‌دهد.

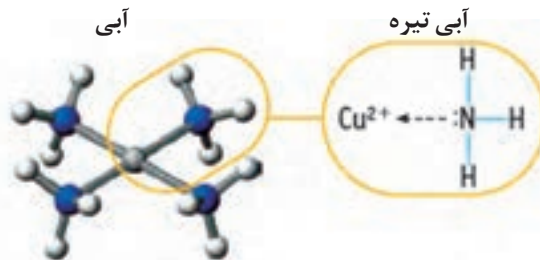
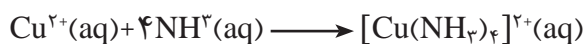
اسیدهای لوویس کاتیونی

برهمکنش کاتیون‌های فلزی با مولکول‌های آب، منجر به تشکیل کاتیون‌های آب‌پوشیده می‌گردد. در این کاتیون‌های آب‌پوشی شده، میان کاتیون و زوج الکترون اتم اکسیژن در آب، پیوند کووالانسی - کوئوردینانسی تشکیل می‌گردد. برای مثال یون آهن (II) می‌تواند شش پیوند کووالانسی - کوئوردینانسی با آب تشکیل دهد.



ترکیب‌های مشابه تشکیل شده توسط کاتیون‌های فلزهای واسطه، اغلب رنگی هستند.

مولکول آمونیاک نیز همانند آب، یک باز لوویس است که می‌تواند با کاتیون‌های فلزی ترکیب شود. این ترکیب‌ها نیز اغلب رنگی هستند. برای مثال کاتیون مس (II) که در محلول آبی به رنگ آبی روشن است در واکنش با آمونیاک ترکیبی به رنگ آبی پررنگ تولید می‌کند.

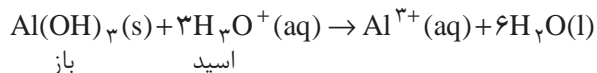
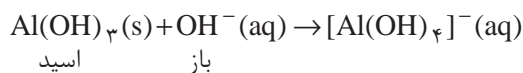


پیوند کووالانسی - کوئوردینانسی مس آمونیاک

اسیدهای لوویس در سامانه‌های بیولوژیکی نیز به چشم می‌خورند. یون Mg^{2+} در ساختار کلروفیل همچون اسید لوویس عمل می‌کند.

ویتامین B_{12} نیز با یون مرکزی Co^{3+} و همچنین هموگلوبین با اتم مرکزی Fe^{2+} ، مشابه کلروفیل هستند. یون‌های دیگری مانند Cu^{2+} ، Mo^{2+} ، Zn^{2+} در مرکز فعال آنزیم‌ها پیوند داده و نقش اسید لوویس را در عملکرد کاتالیزستی دارند.

یون هیدروکسید یکی دیگر از بازهای لوویس مهم است که با کاتیون‌های فلزی واکنش می‌دهد. یکی از جنبه‌های مهم شیمی برخی هیدروکسیدهای فلزی، آمفوتر بودن آنهاست. یک هیدروکسید فلزی آمفوتر می‌تواند هر دو رفتار اسید و بازی را داشته باشد. یکی از این مواد آلومینیم هیدروکسید است.



جدول زیر واکنش برخی هیدروکسیدهای آمفوتر را در محیط اسیدی و بازی نشان

می‌دهد.

جدول ۲- برخی هیدروکسیدهای آمفوتری

هیدروکسید	واکنش همانند یک باز	واکنش همانند یک اسید
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq})$
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}(\text{aq})$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$

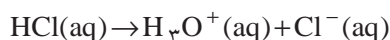
بهترین توصیف برای کاتیون‌های فلز آبپوشیده شده به صورت $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n+}$ است.



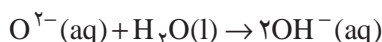
قدرت اسیدی و اثر همتراز کنندگی (Leveling effect)

همهٔ اسیدهای قوی‌تر از H_3O^+ به طور کامل در آب یونیده می‌شوند، به طوری که صرف‌نظر از مقدار K_a ، قدرت همهٔ آنها در محلول آبی یکسان است. به عبارتی، گفته می‌شود که آب این اسیدها را همتراز می‌کند. اثر همتراز کنندگی به این معنی است که تمام اسیدهای قوی‌تر از H_3O^+ در محلول آبی، قدرت برابر با H_3O^+ دارند. بنابراین یون H_3O^+ قوی‌ترین اسید موجود در آب است.

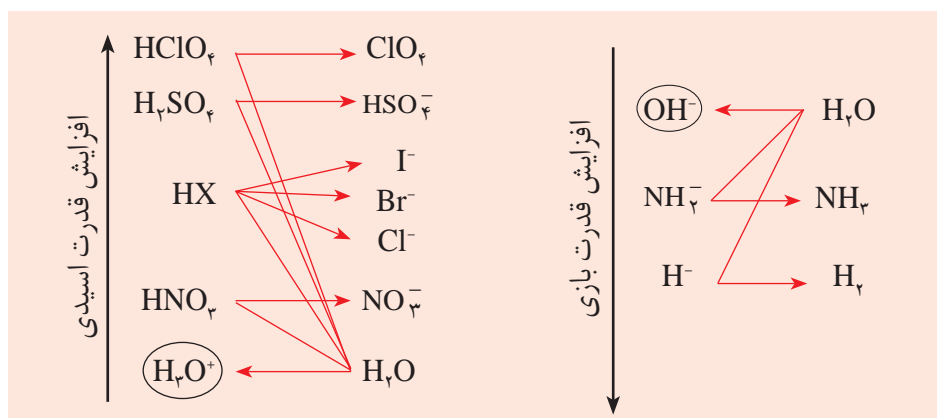
اثر همتراز کنندگی آب به دلیل ثابت دی‌الکتریک بالا و تمایل زیاد این مولکول در جذب پروتون است. یک مول نیتریک اسید به طور کامل در آب به یک مول H_3O^+ و یک مول NO_3^- یونیده می‌شود و تقریباً هیچ مولکولی از HNO_3 در محلول وجود ندارد. این پدیده در محلول هیدروکلریک اسید نیز مشاهده می‌شود.



در شرایط یکسان این دو اسید در آب قدرت برابری دارند و هیچ تفاوتی بین این دو در توانایی انتقال یون H^+ به آب وجود ندارد. به عبارت دیگر قدرت آنها همتراز شده است. توانایی انتقال پروتون در اسیدهای ضعیف، متفاوت است. بنابراین قدرت اسیدی آنها در آب یکسان نیست. این اسیدها همتراز نمی‌شوند. اثر همتراز کنندگی در محلول بازهای قوی‌تر از OH^- نیز دیده می‌شود. می‌دانید که قوی‌ترین باز در محلول آبی یون هیدروکسید (OH^-) می‌باشد. هر بازی قوی‌تر از OH^- توسط مولکول‌های آب آبکافت شده و به یون هیدروکسید (OH^-) تبدیل می‌شود. بنابراین در محلول آبی هیچ باز قوی‌تر از یون هیدروکسید وجود ندارد. برای مثال یون اکسید (O^{2-}) در واکنش با آب به سرعت به یون هیدروکسید تبدیل می‌شود.



اثر همتراز کنندگی آب برای اسیدها و بازهای قوی در نمودار نمایش داده شده است.



نمودار ۱- اثر همتراز کنندگی آب

اثر همتراز کنندگی در همهٔ حلال‌های پروتون‌دار (Protonic Solvent) به چشم می‌خورد. برای مثال در محلول آمونیاک، همهٔ اسیدها با قدرت یون آمونیوم و همهٔ بازها با قدرت یون آمید همتراز می‌شوند.



لازم به ذکر است که بسیاری از اسیدها که در محلول آبی به عنوان اسید ضعیف عمل می‌کنند، ممکن است در آمونیاک مایع، یک اسید قوی باشند، زیرا قدرت این اسیدها از یون آمونیوم بیشتر است. از طرفی همهٔ بازهایی که در محلول آبی قوی هستند الزاماً در محلول آمونیاک قوی نیستند. بر مبنای برهمکنش پروتونی حلال‌ها به چهار گروه تقسیم می‌شوند:

۱- Protophilic Solvent حلال‌هایی که تمایل به جذب پروتون دارند. مانند آب،

اتانول و آمونیاک مایع.

۲- Protogenic Solvent حلال‌هایی که تمایل به تولید پروتون دارند. مانند آب،

هیدروژن کلرید مایع و استیک اسید گلاسیال.

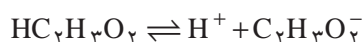
۳- Amphiprotic Solvent حلال‌هایی که هم می‌توانند پروتون تولید و هم جذب

کنند مانند آب، آمونیاک مایع و اتانول.

۴- Aprotic Solvent حلال‌هایی که پذیرنده و تولید کنندهٔ پروتون نیستند. مانند

بنزن، کربن تتراکلرید و کربن دی سولفید.

زمانی می‌توان تفاوت میان اسیدهای قوی و یا بازهای قوی را اندازه‌گیری کرد که حلال آب نباشد. در واقع باید از حلالی که باز ضعیف‌تر از آب است استفاده شود، حلالی که قدرت پروتون‌گیری آن کمتر از آب باشد. استیک اسید گلاسیال، حلال پروتون‌داری است که دارای اثر همتراز کنندگی می‌باشد.



با استفاده از این حلال می‌توان نشان داد که قدرت اسیدی هیدروژن کلرید از پرکلرید

اسید کمتر است. همچنین قدرت اسیدی هیدروهاالیک اسیدها را مقایسه کرد:

اسید مزدوج باز مزدوج باز اسید



به دلیل کمتر بودن خصلت بازی استیک اسید نسبت به آب، سه هیدروهاالیک اسید، آن

را به یک اندازه پروتون‌دار نمی‌کنند. اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که قدرت پروتون‌دار کردن

HI بیشترین و HCl کمترین است. بنابراین در استیک اسید خالص داریم:



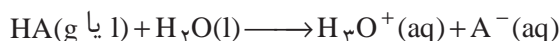
به طریقی مشابه قدرت نسبی بازهای قوی نیز در حلالی مانند آمونیاک مایع که اسیدی

ضعیف‌تر از آب است، سنجیده می‌شود.



اسیدهای قوی و ضعیف

قدرت اسیدها و بازها در آب براساس مقدار یون H_3O^+ یا OH^- تولید شده به ازای انحلال یک مول از این مواد سنجیده می‌شود و گستره متفاوتی دارد. اسیدها و بازها را براساس مقدار یونش یا تفکیک یونی در آب به دو گروه ضعیف و قوی طبقه‌بندی می‌کنند. محلول آبی اسیدها و بازها، الکترولیت است و طبقه‌بندی آنها براساس قدرت نیز با نوع الکترولیت آنها در ارتباط است. می‌دانید که الکترولیت‌های قوی در آب تقریباً به طور کامل یونیده می‌شوند و انحلال یونی دارند اما تفکیک یونی و یونش الکترولیت‌های ضعیف، جزئی است. اسیدهای قوی نیز تقریباً به طور کامل در آب یونش می‌یابند.



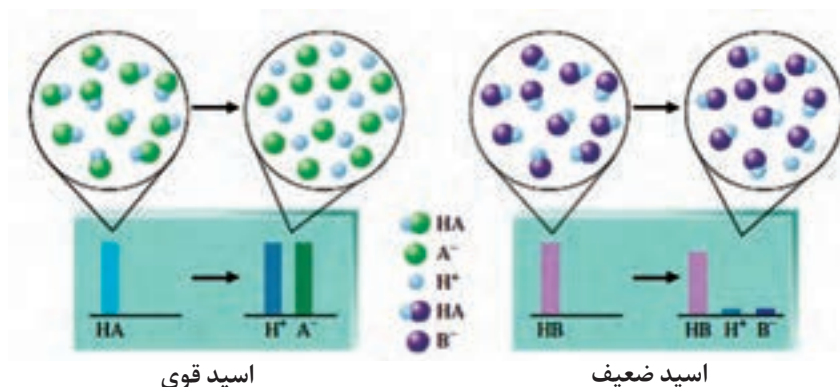
در واقع در محلول رقیق یک اسید قوی تقریباً هیچ ذره‌ای به فرمول HA وجود ندارد. بنابراین $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HA}]$ به عبارت دیگر $[\text{HA}]_{\text{aq}} \approx 0$ و مقدار K_c بسیار بزرگ است.

$$Q_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} \quad \text{در تعادل: } Q_c = K_c \gg 1$$

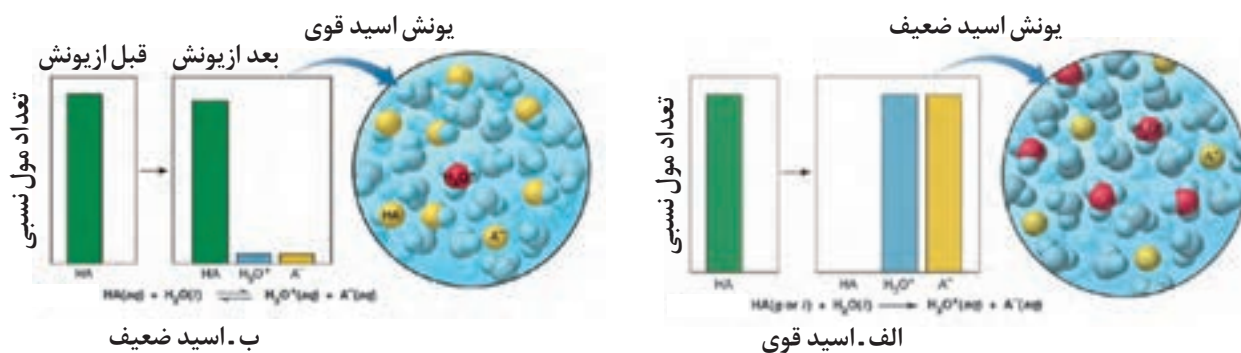
در چنین محلول‌هایی درجه یونش برابر با یک و درصد یونش، 100% خواهد بود.

$$\text{درجه یونش} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HA}]_0} = 1 \quad \text{و} \quad \text{درصد یونش} = 1 \times 100\% = 100\%$$

شکل (۷) نمایی از غلظت گونه‌ها را پیش و پس از انحلال نشان می‌دهد.



شکل ۷. نمایی از غلظت گونه‌ها پیش و پس از انحلال را نشان می‌دهد.



شکل ۸-۸. ارتفاع نمودارها، مقدار نسبی مول گونه‌ها، پیش و پس از انحلال و یونیده شدن اسید در آب را نشان می‌دهد.

اسیدهای ضعیف در آب به میزان کمی یونیده می‌شوند.



در محلول رقیق یک اسید ضعیف، اغلب مولکول‌های HA به صورت یونیده نشده وجود دارند. در محلول این اسیدها، گونه غالب، مولکول HA می‌باشد. یعنی داریم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HA}]_0 \Rightarrow [\text{HA}]_{\text{aq}} \approx [\text{HA}]_0$$

برای این اسیدها، مقدار K_C بسیار کوچک است. هیدروسیانیک اسید مثالی از اسیدهای ضعیف است:



$$Q_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HCN}]} \quad \text{و} \quad \text{در تعادل: } Q_C = K_C \ll 1$$

برای هر اسید، ثابت تعادل ویژه‌ای در نظر گرفته می‌شود. برای اسیدی با فرمول مولکولی HA می‌توان نوشت:

$$K_C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

از آنجا که $[\text{H}_2\text{O}]$ بسیار بزرگ‌تر $[\text{HA}]$ و مقداری ثابت است:

$$K_C[\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

همانند دیگر تعادل‌ها، مقدار K_a به دما وابسته است و میزان پیشرفت واکنش در تولید فراورده‌ها و به عبارت دیگر میزان یونیده شدن اسید را نشان می‌دهد. بزرگی مقدار ثابت یونش یک اسید ضعیف می‌تواند اطلاعات کلی در مورد کسری از مولکول‌های HA که در آب یونیده شده‌اند را نمایان سازد. (جدول ۳)



جدول ۳- مقدار ثابت یونش اسیدی (K_a) و درصد یونش برای محلول یک مولار چند اسید ضعیف در دمای 24°C

درصد یونش	K_a	فرمول شیمیایی	نام
۸/۳	$7/5 \times 10^{-3}$	H_3PO_4	فسفریک اسید
۲/۶	$6/8 \times 10^{-4}$	HF	هیدروفلوئوریک اسید
۲/۱	$4/5 \times 10^{-4}$	HNO_2	نیترواسید
۰/۴۲	$1/8 \times 10^{-5}$	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	استیک اسید
۰/۰۶۵	$4/3 \times 10^{-7}$	H_2CO_3	کربنیک اسید
۰/۰۲۵	$6/2 \times 10^{-8}$	H_2PO_4^-	یون دی هیدروژن فسفات
۰/۰۰۲۲	$4/9 \times 10^{-10}$	HCN	هیدروسیانیک اسید
۰/۰۰۰۷۵	$5/6 \times 10^{-11}$	HCO_3^-	یون هیدروژن کربنات
۰/۰۰۰۰۶۵	$4/2 \times 10^{-13}$	HPO_4^{2-}	یون هیدروژن فسفات

بنابراین برای محلول‌هایی از اسیدهای ضعیف با فرمول عمومی HA در دما و غلظت برابر، هر چه مقدار K_a کوچک‌تر باشد، درصد یونش اسید نیز کمتر بوده و اسید ضعیف‌تر است.

با توجه به فرمول مولکولی اسیدها می‌توان در مورد قدرت آنها قضاوت کرد.

اسیدهای قوی:

۱- هیدروهالیک اسیدها: $\text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}$

۲- اکسی اسیدهایی که تعداد اتم‌های اکسیژن نسبت به تعداد پروتون‌های قابل یونش $2 \leq$

مانند: $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4$

اسیدهای ضعیف:

۱- هیدروهالیک اسید: HF

۲- اسیدهایی که هیدروژن به اتم‌های اکسیژن یا هالوژن متصل نیست. $\text{HCN}, \text{H}_2\text{S}$

۳- اکسی اسیدهایی که تعداد اتم اکسیژن از تعداد پروتون قابل یونش، یک واحد

بیشتر است.

$\text{HClO}, \text{HNO}_2, \text{H}_2\text{PO}_4$

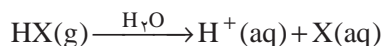
۴- کربوکسیلیک اسیدها: $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COOH}$

ساختار مولکولی و قدرت اسیدی

عوامل گوناگونی چون ماهیت حلال، دما و ساختار مولکولی اسید بر قدرت اسیدی یک ماده اثر می‌گذارد. برای مقایسه اسیدها، عواملی مانند نوع حلال و دما را ثابت و یکسان در نظر می‌گیرند و قدرت اسیدها را در غلظت یکسان گزارش می‌دهند.

آ) هیدرواسیدها

هیدروهالیک/اسیدها: هالوژن ها اسیدهای دو تایی با نام عمومی هیدروهالیک اسید تشکیل می دهند. معادله واکنش یونش این اسیدها (به جز هیدروفلوئوریک اسید) در آب به صورت زیر است:



دو عامل بر میزان یونیده شدن این مواد تأثیر دارد:

۱- قدرت پیوند H - X ۲- قطبیت پیوند H - X

آنتالپی پیوند و قدرت اسیدی این مواد در جدول (۳) نشان داده شده است.

جدول ۴- رابطه آنتالپی پیوند و قدرت اسیدی در هالیدهای هیدروژن

قدرت اسیدی	آنتالپی پیوند	پیوند
ضعیف	۵۶۸/۲	H-F
قوی	۴۳۱/۹	H-Cl
قوی	۳۶۶/۱	H-Br
قوی	۲۹۸/۳	H-I

همانگونه که در جدول مشاهده می شود با کاهش آنتالپی پیوند H - X، قطبیت مولکول نیز کاهش می یابد اما از آنجا که قطبش پذیری پیوند در آب با افزایش حجم هالوژن، زیاد می شود، در نتیجه درجه یونش و در پی آن قدرت اسیدی افزایش می یابد.

از طرفی قطبیت پیوند از HF به HI به دلیل کاهش اختلاف الکترونگاتیوی، کم می شود. به دلیل آنکه چگالی بار مثبت و منفی بر روی اتم های H و F بیشتر است، انتظار می رود HF قوی ترین هیدروهالیک اسید باشد. در این شرایط دو عامل آنتالپی پیوند و قطبیت پیوند با یکدیگر در تعیین قدرت اسیدی رقابت می کنند. قوی بودن HI و ضعیف بودن HF نشان می دهد که عامل آنتالپی پیوند، عاملی غالب در تعیین قدرت اسیدی اسیدهای دوتایی است. بنابراین ترتیب قدرت اسیدی هیدروهالیک اسیدها به صورت زیر است:



افزایش الکترونگاتیوی، افزایش قدرت اسیدی

افزایش قدرت اسیدی کاهش انرژی پیوند	۶A (۱۶)	۷A (۱۷)
	H ₂ O	HF
	H ₂ S	HCl
	H ₂ Se	HBr
	H ₂ Te	HI

جدول ۵- تأثیر خواص مولکولی و اتمی بر قدرت اسیدی هیدرید نافلزها

قدرت اسیدی محلول غلیظ HF در آب نسبت به محلول رقیق آن برخلاف انتظار بیشتر است. علت را می توان در تشکیل مولکول دیمر H₂F₂ دانست که بهتر از مولکول HF یونیده می شود.



ثابت تشکیل یون HF⁻ نسبتاً بزرگ و این یون پایدار است:



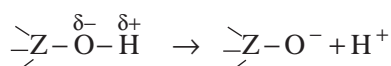
محلول های آبی HBr، HCl و HI به دلیل اثر هم تراز کنندگی آب، قدرت اسیدی یکسانی دارند.

جدول ۴ واقعیتی دیگر درباره هیدریدهای نافلزی را نشان می‌دهد. در یک دوره، قدرت اسیدی هیدرید نافلز افزایش می‌یابد. هر چه الکترون‌گاتیوی نافلز مرکزی بیشتر باشد، چگالی ابرالکترونی روی اتم هیدروژن کمتر شده و پیوند آن با اتم مرکزی قطبی‌تر می‌شود. این امر آزاد شدن یون H^+ و انتقال آن به آب را آسان‌تر ساخته، قدرت اسیدی را افزایش می‌دهد. لازم به ذکر است که محلول‌های آبی هیدریدهای گروه‌های ۱۳ و ۱۵، خصلت اسیدی ندارند اما نوعی افزایش قدرت اسیدی در گروه‌های ۱۶ و ۱۷ به چشم می‌خورد.

ب- اکسی اسیدها: در ساختار مولکولی این ترکیب‌ها، اتم‌های هیدروژن، اکسیژن و یک عنصر دیگر به عنوان اتم مرکزی وجود دارد. ساختار لوویس چند اکسی اسید در جدول (۳) آورده شده است. این اسیدها دارای یک یا چند پیوند $O-H$ در ساختار خود هستند. ساختار کلی اغلب اکسی اسیدها را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:



اگر Z اتمی الکترون‌گاتیو یا با حالت اکسایش بالا باشد، الکترون‌های پیوند $O-H$ را بیشتر به سمت خود جذب کرده و این پیوند را قطبی‌تر می‌کند. این امر تمایل اسید برای دادن هیدروژن به صورت یون H^+ را افزایش می‌دهد.



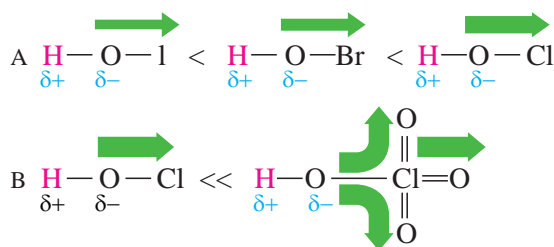
جدول ۶- چند اکسی اسید و مقدار K_a آنها

اکسی اسید	ساختار	K_a
$HClO_4$	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{Cl}}$	$(\sim 10)^7$
$HClO_3$	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{Cl}}$	$\sim 10^0$
$HClO_2$	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{Cl}-O$	$1/2 \times 10^{-2}$
$HClO$	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{Cl}$	$3/5 \times 10^{-8}$
H_2SO_4	$H-O-\overset{\overset{O-H}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{S}}$	
H_2SO_3	$H-O-\overset{\overset{O-H}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{S}}$	$1/5 \times 10^{-2}$
HNO_3	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{N}}$	
HNO_2	$H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{N}}$	$4/5 \times 10^{-4}$

قدرت نسبی اکسی اسیدها

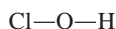
افزایش الکترون‌گاتیوی

افزایش قدرت اسیدی



برای مقایسه قدرت اسیدی می‌توان این اسیدها را به دو گروه تقسیم کرد.

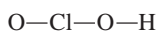
۱- اکسی اسیدهایی با اتم مرکزی متفاوت اما از یک گروه جدول تناوبی، عدد اکسایش اتم مرکزی در این اکسی اسیدها یکسان است. در این شرایط هرچه الکترون‌گاتیوی اتم مرکزی بیشتر باشد، اسید قوی‌تر است.



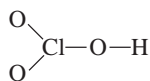
چگالی الکترون



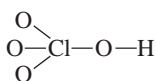
$$K_a = 2/9 \times 10^{-8} \quad K_a = 2/3 \times 10^{-9} \quad K_a = 2/3 \times 10^{-11}$$



چگالی الکترون



چگالی الکترون



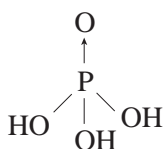
چگالی الکترون

۲- اکسی اسیدهایی با اتم مرکزی یکسان اما با تعداد گروه‌های متصل متفاوت در این دسته از اسیدها با افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن (دارای پیوند داتیو) قدرت اسیدی نیز بیشتر می‌شود. زیرا اثر القایی منفی اکسیژن، موجب جابه‌جایی الکترون‌های پیوندی و افزایش قطبیت پیوند O-H می‌گردد. از طرفی با افزایش تعداد اکسیژن در ساختار مولکولی اسید، عدد اکسایش اتم مرکزی افزایش می‌یابد و بر قدرت اسیدی می‌افزاید.

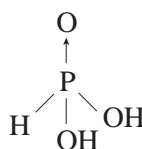
جدول ۷- مقایسه قدرت اسیدی اکسی اسیدهای کلر

اسید	Ka
HClO ₄	> 10 ⁷
HClO ₃	10
HClO ₂	1/2 × 10 ⁻²
HClO	3/5 × 10 ⁻⁸

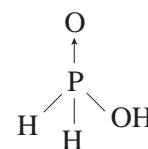
۳- برخی عناصر اکسی اسیدهایی با تعداد گروه OH متفاوت تشکیل می‌دهند. در این اسیدها، تعداد اکسیژن داتیو متصل به اتم مرکزی یکسان است. برای مثال فرمول ساختاری سه نوع اسید فسفر به صورت زیر است:



فسفریک اسید



فسفرو اسید



هیپوفسفرو اسید

بررسی فرمول ساختاری این سه اسید نشان می‌دهد که فسفریک اسید یک اسید سه پروتون‌دار فسفرو اسید، اسیدی دو پروتون‌دار و هیپوفسفرو اسید، یک پروتون‌دار است. زیرا تنها هیدروژن پیوند OH که از بار مثبت کافی برخوردار است و می‌تواند در آب یونیده شده و به صورت H⁺ آزاد شود.

ثابت‌های یونش این سه اسید نشان می‌دهد که هیپوفسفرو اسید قوی‌تر است.

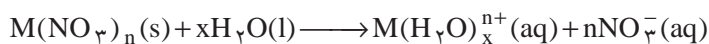
تعداد اتم‌های اکسیژنی که با فسفر پیوند داتیو تشکیل داده‌اند و همچنین اثر القایی

اسید	اولین مرحله K _a
H ₃ PO ₄	7/1 × 10 ⁻³
H ₂ PO ₄ ⁻	1/6 × 10 ⁻³
HPO ₄ ²⁻	8 × 10 ⁻³

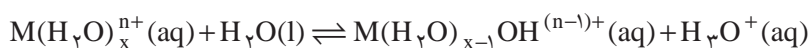
منفی آن در هر سه اسید، برابر است. اما این اثر در فسفریک اسید بین سه عامل OH، در فسفر و اسید بین دو عامل تقسیم می شود. اما در هیپوفسفر و اسید، این اثر به یک عامل OH منتقل می گردد. در نتیجه این گروه در هیپوفسفر و اسید قطبی تر بوده و در آب بهتر یونیده می شود.

قدرت اسیدی یون های فلزی آب پوشیده

اغلب محلول آبی یون های فلزی، اسیدی هستند زیرا یون های فلزی آب پوشیده، غلظت یون H^+ را در محلول آبی افزایش می دهد. نمک نیترات فلز M را در نظر بگیرید. معادله انحلال این ترکیب یونی به صورت زیر است:



اگر یون M^{n+} دارای حجم کم و بار زیاد باشد، چگالی بار یون M^{n+} زیاد بوده و پیوند O-H در مولکول های آب آنقدر قطبی می شود که می تواند یون H^+ آزاد کند. به همین دلیل کاتیون آب پوشیده $M(H_2O)_x^{n+}$ همانند یک اسید لوری-برونستد عمل می کند.



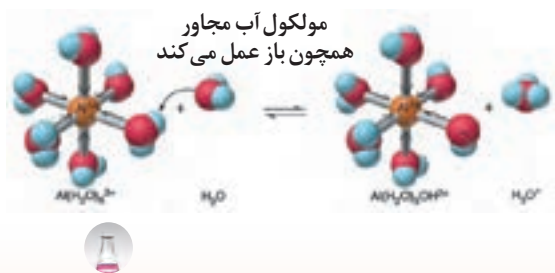
جدول (۷) ثابت اسید برخی از این یون ها را نشان می دهد.

جدول ۸- مقدار K_a برای برخی یون های آب پوشیده در دمای $25^\circ C$

یون آزاد	یون آب پوشیده شده	K_a
Fe^{3+}	$Fe(H_2O)_6^{3+}(aq)$	6×10^{-3}
Sn^{2+}	$Sn(H_2O)_6^{2+}(aq)$	4×10^{-4}
Cr^{3+}	$Cr(H_2O)_6^{3+}(aq)$	1×10^{-4}
Al^{3+}	$Al(H_2O)_6^{3+}(aq)$	1×10^{-5}
Cu^{2+}	$Cu(H_2O)_6^{2+}(aq)$	3×10^{-8}
Pb^{2+}	$Pb(H_2O)_6^{2+}(aq)$	3×10^{-8}
Zn^{2+}	$Zn(H_2O)_6^{2+}(aq)$	1×10^{-9}
Co^{2+}	$Co(H_2O)_6^{2+}(aq)$	2×10^{-10}
Ni^{2+}	$Ni(H_2O)_6^{2+}(aq)$	1×10^{-10}

↑ قدرت اسیدی

برای مثال یون Al^{3+} دارای حجم کم و بار زیاد است. با حل شدن نمک آلومینیم همانند آلومینیم نیترات، یون های آلومینیم آب پوشیده همانند یک اسید عمل می کنند.



شکل ۹- رفتار اسیدی یون Al^{3+} آب پوشیده

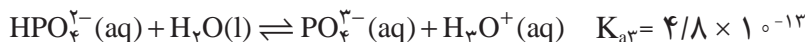
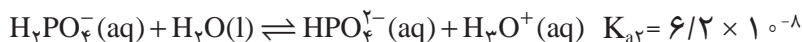
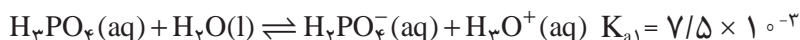
اسیدهای چند پروتون دار

برخی اسیدهای مهم همانند سولفوریک اسید (H_2SO_4) و فسفریک اسید (H_3PO_4) بیش از یک پروتون اسیدی دارند. به اینگونه اسیدها، اسیدهای چند پروتون دار گفته می‌شود. این اسیدها به صورت مرحله‌ای یونش می‌یابند و در هر مرحله یک پروتون آزاد می‌کنند. مقادیر K_a برای تعادل یونش هر مرحله را با نماد K_{a1} ، K_{a2} و ... نمایش می‌دهند (جدول ۹).

جدول ۹- ثابت یونش مرحله‌ای برای برخی اسیدگر چند پروتون دار

نام	فرمول شیمیایی	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
فسفریک اسید	H_3PO_4	$7/5 \times 10^{-3}$	$6/2 \times 10^{-8}$	$4/8 \times 10^{-13}$
آرسنیک اسید	H_3AsO_4	5×10^{-3}	8×10^{-8}	6×10^{-10}
کربنیک اسید	H_2CO_3	$4/3 \times 10^{-5}$	$5/6 \times 10^{-11}$	
سولفوریک اسید	H_2SO_4	Large	$1/2 \times 10^{-2}$	
سولفورواسید	H_2SO_3	$1/5 \times 10^{-2}$	$1/5 \times 10^{-2}$	
هیدروسولفوریک اسید	H_2S	$1/5 \times 10^{-2}$	10^{-19}	
اکزالیک اسید	$H_2C_2O_4$	$6/5 \times 10^{-2}$	$6/1 \times 10^{-5}$	
اسکوربیک اسید (ویتامین ث)	$H_2C_6H_6O_6$	$7/9 \times 10^{-2}$	$1/6 \times 10^{-12}$	

فسفریک اسید، دارای سه پروتون اسیدی است که طبق مراحل زیر یونش می‌یابد.



برای هر اسید چند
پروتون دار داریم
 $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3} > \dots$

با توجه به مقدار ثابت یونش هر مرحله، قدرت اسیدی پی در پی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر از دست دادن اولین پروتون راحت‌تر و آزاد کردن سومین پروتون از دو مرحله دیگر سخت‌تر است. این ویژگی به دو دلیل می‌باشد.

۱- با افزایش بار منفی بر روی گونه اسیدی، جدا شدن کاتیون H^+ سخت‌تر می‌شود.

۲- تولید یون H^+ حاصل از مرحله نخست، طبق اصل لوشاتلیه باعث جابه‌جایی

تعادل‌های یونش مرحله دوم و سوم می‌گردد و یونش گونه‌های اسید در این مرحله‌ها را کاهش می‌دهد.

با توجه به نسبت مقدار دو ثابت یونش متوالی برای فسفریک اسید می‌توان قدرت نسبی گونه‌های اسیدی موجود در محلول را مقایسه کرد.

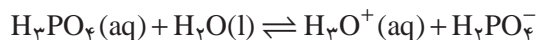
$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{7/5 \times 10^{-3}}{6/2 \times 10^{-8}} = 1.2 \times 10^5$$

$$\frac{K_{a2}}{K_{a3}} = \frac{6/2 \times 10^{-8}}{4/8 \times 10^{-13}} = 1/3 \times 10^5$$



بنابراین $\text{H}_3\text{PO}_4 \gg \text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{HPO}_4^{2-}$ قدرت اسیدی

نتیجه بالا به این معنی است که در محلول آبی فسفریک اسید، تنها یونش مرحله اول است که سهم مهمی در تولید یون H^+ دارد. این ویژگی محاسبه pH محلول چنین اسیدهایی را آسان تر می سازد. محلول 0.5M فسفریک اسید را در نظر بگیرید. با توجه به کوچک بودن مقدار K_a برای هر سه مرحله، گونه های غالب در محلول H_3PO_4 و H_2O می باشند و تعادل اصلی در محاسبه کمی، مرحله نخست در نظر گرفته می شود.



غلظت آغازی	°	°	-	°
تغییر غلظت	+X	+X	-	-X
غلظت تعادلی	X	X	-	°-X

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.5 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{0.5 - x} \approx \frac{x^2}{0.5}$$

$$x = 1.9 \times 10^{-1}$$

از آنجا که 1.9×10^{-1} کمتر از ۵٪ غلظت H_2PO_4^- (0.5M) است، پس تقریب اعمال شده قابل قبول است.

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 0.19\text{M}, \quad \text{pH} = 0.72$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.5 - x = 0.4\text{M}$$

غلظت یون HPO_4^{2-} را می توان با استفاده از K_{a2} محاسبه نمود.

$$K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.19\text{M}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}\text{M}$$

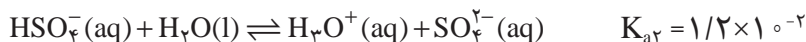
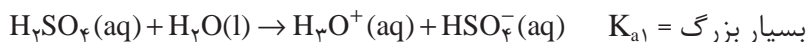
برای محاسبه غلظت یون فسفات از ثابت تعادل سوم کمک می گیریم.

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \Rightarrow 4.8 \times 10^{-13} = \frac{0.19[\text{PO}_4^{3-}]}{6.2 \times 10^{-8}}$$

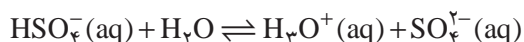
$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.6 \times 10^{-9}\text{M}$$

محاسبات بالا ثابت می کند که دومین و سومین مرحله یونش، سهم مهمی در تولید یون هیدرونیوم ندارند. این ویژگی ناشی از این واقعیت است که مقدار بسیار کم یعنی 6.2×10^{-8} مول بر لیتر HPO_4^{2-} در فرایند یونش تشکیل می گردد. یکی دیگر از اسیدهای چند پروتون دار مهم، سولفوریک اسید است. این اسید در

اولین مرحله یونش، یک اسید قوی و برای مرحله دوم، یک اسید ضعیف به شمار می‌رود.



محلول یک مولار سولفوریک اسید را در نظر بگیرید. از آنجا که مرحله نخست یونش به طور کامل صورت می‌گیرد. انتظار می‌رود غلظت یون هیدرونیوم حداقل 10^{-1} M باشد. حال این پرسش پیش می‌آید که آیا HSO_4^- آنقدر یونیده می‌شود که سهم مهمی در تولید پروتون و تغییر غلظت آن داشته باشد؟ برای پاسخ به این پرسش باید غلظت تعادلی گونه‌ها را برای واکنش یونش HSO_4^- محاسبه کنیم.



غلظت آغازی	°	1/°	-	1/°
تغییر غلظت	+x	+x	-	-x
غلظت تعادلی	x	1/°+x	-	1/°-x

$$K_{a2} = 1/2 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(1/°+x)(x)}{(1/°-x)} \approx \frac{(1/°)(x)}{1/°}$$

$$x = 1/2 \times 10^{-2}$$

با توجه به آنکه $1/2 \times 10^{-2}$ تعادل، $1/2\%$ مقدار $1/°$ می‌باشد. پس طبق قاعده ۵٪،

تقریب به کار برده شده، معتبر است.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/°+x = 1/° \text{ M} + (1/2 \times 10^{-2}) \text{ M} = 1/° \text{ M}$$

بنابراین می‌توان گفت یونش HSO_4^- سهم معناداری در غلظت یون هیدرونیوم ندارد.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/° \text{ M} \quad , \quad \text{pH} = °$$

در محلول‌های رقیق‌تر (برای مثال $10^{-1} \text{ M H}_2\text{SO}_4$) یونش HSO_4^- مهم بوده و

باید معادله درجه ۲ را حل کرد.

$$K_{a2} = 1/2 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(10^{-1}+x)(x)}{(10^{-1}-x)}$$

اگر تقریب $10^{-1}+x \approx 10^{-1}$ و $10^{-1}-x \approx 10^{-1}$ را به کار بگیریم. مقدار x برابر 10^{-2} و

به دست می‌آید که بزرگ‌تر از 10^{-1} می‌باشد. پس تقریب درست نیست.

$$x^2 + (1/2 \times 10^{-2})x - (1/2 \times 10^{-4}) = 0 \quad (1/2 \times 10^{-2})(10^{-1}-x) = (10^{-1}+x)x$$

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$a=1, b=1/2 \times 10^{-2}, c=-1/2 \times 10^{-4}$$

$$x = 4/5 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} + x = 10^{-1} + 4/5 \times 10^{-3} = 10^{-1} 45$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-1} 45 = 1/84$$



همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار یون هیدرونیوم تولید شده در مرحله دوم، نصف مقدار یون H^+ تولید شده از مرحله نخست است.

مقیاس pH

دو روش متداول آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری pH، استفاده از دستگاه pH سنج و شناساگرهای اسید-باز می‌باشد.

از آنجا که $[H^+]$ در محلول‌های آبی و دمای اتاق در گستره‌ای از $10^{-14} M$ تا $10^{-1} M$ تغییر می‌کند، بنابراین مقیاس pH، روشی مناسب برای نمایش میزان اسیدی بودن محلول فراهم می‌سازد. این روش توسط سورن سورنسون (Soren Sorenson) بیوشیمی‌دان دانمارکی در سال ۱۹۰۹ ارائه گردید. pH، لگاریتم در مبنای ده می‌باشد.

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{یا} \quad pH = -\log[H_3O^+]$$

ضروری است تعداد ارقام اعشاری قرار داده شده در رابطه لگاریتم با تعداد ارقام با معنی در عدد اولیه برابر باشد.

$$pH = 9.00 \quad \text{دو رقم معنی‌دار} \\ [H^+] = 1.0 \times 10^{-9} M \quad \text{دو رقم اعشار}$$

لگاریتم‌های مشابهی نیز برای $[OH^-]$ و K_a بیان می‌شود.

$$pOH = -\log[OH^-] \quad pK_a = -\log K_a$$

برای اندازه‌گیری pH یک محلول، اغلب از دستگاه pH سنج استفاده می‌شود. ابزاری الکترونیکی با یک ردیاب که در محلولی با pH مجهول قرار داده می‌شود. ردیاب شامل یک محلول اسیدی است که توسط یک غشاء شیشه‌ای ویژه که عبور انتخابی نسبت به یون‌های H^+ دارد، احاطه شده است. اگر pH محلول مجهول با pH محلول ردیاب متفاوت باشد، به دلیل اختلاف غلظت میان دو محلول، یک پتانسیل الکتریکی ایجاد می‌گردد و بر روی دستگاه ثبت می‌شود.



شکل ۱۰- به کارگیری pH سنج برای اندازه‌گیری pH مواد غذایی

می‌دانید که در دمای 25°C و در آب خالص $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$ و از طرفی داریم:

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

با اعمال لگاریتم در دو طرف رابطه بالا:

$$-\log K_w = -\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-])$$

$$\text{p}K_w = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-])$$

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

نتیجه روابط بالا آن است که در دمای 25°C ، گستره pH از صفر تا 14 متغیر است و مقدار pH نمایانگر غلظت یون هیدرونیوم در محلول می‌باشد. بنابراین اسیدی یا بازی بودن یک محلول را می‌توان با توجه به مقدار pH تعیین کرد. برای دمای 25°C داریم:

محلول		
خنثی	بازی	اسیدی
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}\text{M}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}\text{M}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}\text{M}$
$\text{pH} = 7$	$\text{pH} > 7$	$\text{pH} < 7$

روابط بالا نشان می‌دهد که با افزایش غلظت یون هیدرونیوم، pH کاهش می‌یابد. توجه نمایید که تعریف pH و تمامی محاسبات انجام شده برای غلظت یون های H_3O^+ و OH^- در معرض خطا قرار دارند. زیرا فرض ما رفتار ایده آل محلول‌ها است. در واقع تشکیل جفت یون و دیگر برهمکنش‌های بین مولکولی می‌تواند بر غلظت واقعی گونه‌ها در محلول تأثیرگذار باشد.

غلظت واقعی یا مؤثر یک حل شونده ممکن است با آنچه که ما بر مبنای مقدار آغازی ماده حل شونده انتظار داریم، یکسان نباشد، بنابراین همانند معادله‌های واندروالس برای گازهای غیرایده آل (حقیقی) باید روش‌هایی نیز برای محلول‌های غیرایده آل در نظر گرفته شود. یکی از این راه‌ها جایگزین کردن فعالیت یون به جای غلظت آن است. در واقع در این عمل غلظت مؤثر یون محاسبه می‌گردد.

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

a_{H^+} فعالیت یون هیدرونیوم را نشان می‌دهد. برای هر محلول ایده آل مقدار عددی غلظت هر یون با فعالیت آن برابر است و در محلول‌های حقیقی این دو، تفاوت محسوسی دارند. به جز محلول‌های رقیق، pH اندازه‌گیری شده معمولاً با آنچه که از محاسبات فرمولی به دست می‌آید، برابر نیست. زیرا غلظت یون H^+ بر حسب مول بر لیتر



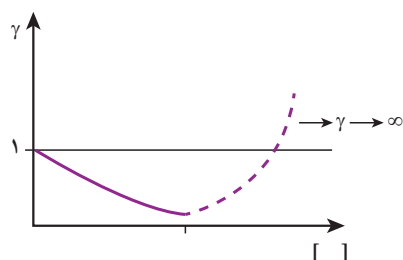
با مقدار فعالیت آن یکسان نیست.

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot [H^+]$$

محلول‌های بسیار رقیق همچون محلول‌های ایده‌آل رفتار می‌کنند. بنابراین

$$\gamma_{H^+} = 1 \quad a_{H^+} = [H^+]$$

با افزایش غلظت یون H^+ ، مقدار γ_{H^+} کمتر شده و حاصلضرب آنها عددی ثابت می‌شود. این ویژگی تا $a_{H^+} = 1$ ادامه می‌یابد. به عبارت دیگر قوی‌ترین اسیدها در فعالیت ۱ M دیده می‌شوند و در فعالیت بیش از ۱ M، مقدار ضریب فعالیت یون هیدروژن و هر یون دیگری به دلیل نیروهای دافعه بین ذره‌ای افزایش می‌یابد. نمودار روبه‌رو این ارتباط را نمایش می‌دهد.



۱ M دیده می‌شوند و در فعالیت بیش از ۱ M، مقدار ضریب فعالیت یون هیدروژن و هر یون دیگری به دلیل نیروهای دافعه بین ذره‌ای افزایش می‌یابد. نمودار روبه‌رو این ارتباط را نمایش می‌دهد.

pH یک مقیاس لگاریتم در مبنای ۱۰ است. یک واحد در تغییر pH به معنای یک واحد تغییر در توان ۱۰ است. برای مثال غلظت یون H^+ در محلولی با pH=۳ ده برابر غلظت این یون در محلولی با pH=۴ می‌باشد. در مسایل عددی می‌توان با توجه به روابط میان غلظت گونه‌های موجود در محلول pH آن را به دست آورد.

مثال: pH نمونه‌ای از خون انسان در دمای ۳۵°C برابر ۷/۴۱ می‌باشد.

pOH، $[OH^-]$ و $[H^+]$ را برای این نمونه خون محاسبه کنید.

$$pH + pOH = 14 \quad , \quad pOH = 14 - 7/41 = 6/59$$

با توجه به رابطه‌های $pH = -\log[H^+]$ و $pOH = -\log[OH^-]$ می‌توان نوشت

$$\log[H^+] = -7/41 \quad \log[OH^-] = -6/59$$

برای به دست آوردن $[H^+]$ و $[OH^-]$ باید آنتی لگاریتم دو عدد ۷/۴۱ و ۶/۵۹ را

داشته باشیم.

$$\text{antilog}(-7/41) = 10^{-7/41} = [H^+] = 3/9 \times 10^{-8} M$$

$$\text{antilog}(-6/59) = 10^{-6/59} = [OH^-] = 2/6 \times 10^{-7} M$$

برای برخی اعداد متداول می‌توان غلظت یون‌های هیدروژن و هیدروکسید را

به روش زیر به دست آورد.

مثال: محاسبه غلظت یون هیدرونیوم در محلول‌های با pH=۳/۵ و pH=۴/۱۵

$$pH = 3/5 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3/5} = 10^{-0/5} \times 10^{-4} = 3 \times 10^{-4}$$

$$pH = 4/15 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-4/15} = 10^{-0/15} \times 10^{-5} = 7 \times 10^{-5}$$

تعداد ضریب فعالیت (γ)

به عواملی چون غلظت یون در محلول، بار یون و اندازه یون بستگی دارد.

$$\text{antilog}(n) = 10^n$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$\log 2 = 0/3 \rightarrow 2 = 10^{0/3}$$

$$\log 3 = 0/47 \approx 0/5 \rightarrow 3 = 10^{0/47}$$

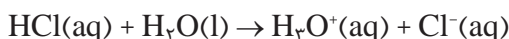
$$\log 5 = 0/7 \rightarrow 5 = 10^{0/7}$$

$$\log 7 = 0/85 \rightarrow 7 = 10^{0/85}$$

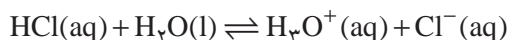
محاسبه pH اسیدهای قوی

دیدید که یونش اسیدهای قوی در آب به ویژه محلول های رقیق کامل است بنابراین انتظار می رود در محلول $1/^\circ \text{mol.L}^{-1} \text{HCl}$ تمام مولکول های این اسید به شکل یون های هیدرونیوم و کلرید حل شوند. آنچه که در محاسبات مربوط به اسید و باز باید در نظر گرفته شود، انتخاب درست گونه هایی است که بیشترین غلظت را در محلول دارند. در محلول $1/^\circ \text{mol.L}^{-1} \text{HCl}$ ، توجه به غلظت سه ذره H_3O^+ ، OH^- و H_2O اهمیت دارد. در محلول های اسیدی، یون H_3O^+ از دو منبع تولید می شود. یکی یونش اسید و دیگری فرایند خود یونش آب.

در محلول اسیدهای قوی $[\text{OH}^-]$ موجود در محلول بسیار ناچیز و قابل صرف نظر کردن است.



می دانید که در دمای 25°C و در آب خالص $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/^\circ \times 10^{-7} \text{M}$ می باشد. در محلول $1/^\circ \text{mol.L}^{-1} \text{HCl}$ غلظت تولیدی این یون از واکنش خود یونش آب، حتی از این مقدار نیز کمتر است زیرا طبق اصل لوشاتلیه با انحلال HCl و یونیده شدن آن، تعادل یونش آب به سمت چپ جابه جا می شود. نتیجه کل آنکه می توان از مقدار یون H_3O^+ تولید شده از واکنش خود یونش آب در مقابل مقدار H_3O^+ حاصل از یونش HCl صرف نظر کرد. بنابراین در محلول اسیدهای قوی همچون محلول هیدروکلریک اسید داریم:



$1/^\circ \text{M}$	-	°	°	غلظت آغازی
$-1/^\circ \text{M}$	-	$+1/^\circ \text{M}$	$+1/^\circ \text{M}$	تغییر غلظت
°	-	$1/^\circ \text{M}$	$1/^\circ \text{M}$	غلظت نهایی

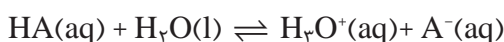
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/^\circ \text{M} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 0$$

بررسی غلظت یون هیدرونیوم در محلول اسیدهای قوی نشان می دهد که:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}] = \text{M}$$

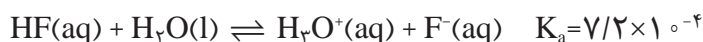
محاسبه pH اسیدهای ضعیف

گستره زیادی از اسیدها، ضعیف هستند. این اسیدها به میزان کمی در آب یونیده می شوند بنابراین معادله واکنش آنها با آب با توجه به انحلال یونی - مولکولی، تعادلی خواهد بود. انحلال اسید ضعیف HA را می توان با معادله زیر نشان داد.



مثال: محاسبه pH محلول HF 10^{-4} و $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ $K_a = 7/2 \times 10^{-4}$

با توجه به ثابت یونش اسیدی کوچک برای هیدروفلوئوریک اسید می توان نتیجه گرفت که یونش این اسید به میزان کمی انجام می شود و گونه های اصلی موجود در محلول، HF و H_2O خواهند بود. معادله یونش این دو ماده به صورت زیر است:



مقایسه دو مقدار K_a و K_w نشان می دهد که اگرچه HF یک اسید ضعیف به شمار می رود اما نسبت به آب، اسیدی بسیار قوی تر است. بنابراین یونش مولکول های HF ، منبع اصلی تولید یون هیدرونیوم می باشد و می توان از مقدار جزئی یون های هیدرونیوم تولید شده در خود یونش آب، صرف نظر کرد. در این شرایط معادله یونش HF ، رابطه تعادلی اصلی برای محاسبه pH خواهد بود.



10^{-4} M	-	0	0	غلظت آغازی
-x	-	+x	+x	تغییر غلظت
$10^{-4} - x$	-	x	x	غلظت تعادلی

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7/2 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{10^{-4} - x}$$

از آنجا که مقدار K_a برای HF کوچک است، مقدار یونیده شدن اسید کم بوده و مقدار x نیز کوچک خواهد بود و می توان تقریب زیر را برای آن به کار برد.

$$10^{-4} - x \approx 10^{-4} \quad 7/2 \times 10^{-4} = x^2 \quad x = \sqrt{7/2} \times 10^{-2}$$

اکنون این پرسش طرح می شود که آیا تقریب $10^{-4} - x = 10^{-4} \text{ M}$ معتبر است؟ اعتبار این تقریب، بستگی به میزان دقتی دارد که ما برای محاسبات اسید و باز و $[\text{H}_3\text{O}^+]$ در نظر می گیریم. برای مثال مقادیر K_a برای اسیدها در حدود $\pm 5\%$ می باشد. بنابراین به کار بردن همین تقریب برای محاسبه $[\text{H}_3\text{O}^+]$ نیز معقول به نظر می رسد. حال در مثال بالا با محاسبه درصد یونش می توان اعتبار تقریب به کار رفته را بررسی کرد:

$$\text{درصد یونش} = \frac{(\text{mol.L}^{-1}) \text{ مقدار اسید یونیده شده}}{(\text{mol.L}^{-1}) \text{ غلظت آغازی اسید}} \times 100$$

یا

$$\text{درصد یونش} = \frac{x}{[\text{HA}]_0} \times 100$$

اگر پاسخ درصد یونش کمتر از 5% بود، مقدار x آن قدر کوچک است که می توان

تساوی $[HA]_0 - x = [HA]$ را به کار برد. اعتبار عدد به دست آمده برای محلول $1/0$ MHF به صورت زیر است:

$$[HF]_0 = 1/0 \text{ mol.L}^{-1} \quad x = 2/7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\frac{2/7 \times 10^{-2}}{1/0} \times 100 = 2.7\% < 5\%$$

پس تقریب به کار رفته در محاسبه، درست می باشد.

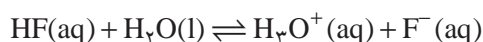
$$x = [H_3O^+] = 2/7 \times 10^{-2} M \Rightarrow pH = -\log(2/7 \times 10^{-2})$$

$$pH = 1.57$$

باید دقت شود که اگر غلظت اسید حل شده در آب، کم باشد، نمی توان از تقریب

$[HA]_0 - x = [HA]$ استفاده نمود.

مثال: محاسبه pH محلول 0.05 M HF



غلظت آغازی	0	0	0.05
تغییر غلظت	+x	+x	-x
غلظت تعادلی	x	x	0.05-x

$$K_a = 7/2 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.05-x} \approx \frac{x^2}{0.05}$$

$$x^2 = 0.0036 \times 10^{-4}, \quad x = 6 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = [F^-] = 6 \times 10^{-3} M$$

با محاسبه درصد یونش، اعتبار تقریب به کار رفته را بررسی می کنیم:

$$\frac{[H_3O^+]}{[HF]_0} \times 100 = \frac{6 \times 10^{-3} M}{0.05 M} \times 100 = 12\%$$

از آنجا که 12٪ از دقت در نظر گرفته شده یعنی 5٪ بیشتر است پس نمی توان تقریب

مورد نظر را به کار گرفت و باید معادله درجه 2 حل شود.

$$\frac{x^2}{0.05-x} = 7/2 \times 10^{-4}$$

$$x^2 - 7/2 \times 10^{-4} x - 3/6 \times 10^{-5} = 0$$

با توجه به رابطه کلی $ax^2 + bx + c = 0$ داریم:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\begin{cases} x = 5/6 \times 10^{-3} \\ x = -6/4 \times 10^{-3} \end{cases}$$

برای اسیدهای ضعیف
که غلظت آغازی اسید
زیاد است، می توان
نوشت:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot [HA]_0}$$

برای اسیدهای ضعیف
که غلظت آغازی اسیدی
کم است، رابطه $[H_3O^+]$
و K_a به صورت زیر است:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a ([HA]_0 - x)}$$



عدد منفی به دست آمده قابل قبول نمی باشد. پس:

$$x = 5/6 \times 10^{-3} = [H_3O^+] = [F^-]$$

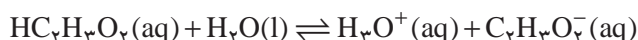
$$[HF] = 0.5 - 5/6 \times 10^{-3} = 0.494 M$$

$$pH = -\log(5/6 \times 10^{-3}) = 2.25$$

برای هر اسید ضعیف معین، مقدار درصد یونش با رقیق شدن محلول افزایش می یابد. درصد یونش محلول ۰/۱ M استیک اسید به طور معناداری بزرگ تر از محلول یک مولار آن است. محاسبات زیر این ویژگی را به خوبی نشان می دهد.

محاسبه درصد یونش استیک اسید در محلول های ۰/۱ M و ۰/۰۱ M:

از آنجا که این اسید ضعیف است پس گونه های مهم در محلول آن، $HC_2H_3O_2$ و H_2O می باشند و با توجه به آنکه استیک اسید، اسیدی به مراتب قوی تر از آب است، پس تنها معادله مورد بررسی برای محاسبه $[H_3O^+]$ ، معادله یونش استیک اسید در آب می باشد.



غلظت آغازی	۰	۰	-	۱/۰۰
تغییر غلظت	+x	+x	-	-x
غلظت تعادلی	x	x	-	۱/۰۰-x

$$K_a = 1/8 \times 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = \frac{x^2}{1/00 - x} \approx \frac{x^2}{1/00}$$

$$\Rightarrow x = [H_3O^+] = 4/2 \times 10^{-3} M$$

تقریب به کار رفته معتبر است زیرا:

$$\frac{[H_3O^+]}{[HC_2H_3O_2]} \times 100 = \frac{4/2 \times 10^{-3}}{1/00} \times 100 = 0.42\% < 5\%$$

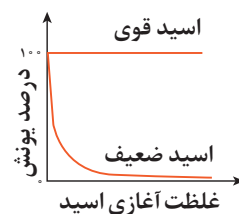
در محلول ۰/۱ M به روشی مشابه خواهیم داشت:

$$K_a = 1/8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1 - x} \approx \frac{x^2}{0.1} \quad x = [H_3O^+] = 1/3 \times 10^{-3}$$

$$\text{درصد یونش} = \frac{1/3 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100 = 0.3\%$$

بررسی دقت تقریب

نتایج محاسبه های بالا نشان می دهد که غلظت یون H_3O^+ در محلول رقیق تر (۰/۱ M) کمتر است اما درصد یونش محلول رقیق تر بیشتر می باشد. برای هر اسید ضعیف HA، غلظت یون هیدرونیوم با کاهش غلظت اسید کم می شود اما درصد یونش



شکل ۱۱- وابستگی درصد یونش به غلظت آغازی اسید، در غلظت های بسیار کم همه اسیدها (ضعیف و قوی) به طور کامل یونیده می شوند.

افزایش می‌یابد. برای توضیح بهتر این پدیده، فرض کنید حجم محلول اسید HA با غلظت آغازی $[HA]_0$ را با افزودن آب، ده برابر کنیم. غلظت ذره‌ها در محلول جدید برابر است با:

$$[H_3O^+] = [A^-] = \frac{x}{10} \quad [HA] = \frac{[HA]_0}{10}$$

خارج قسمت واکنش تعادلی عبارت است از:

$$Q = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\frac{x}{10} \times \frac{x}{10}}{\frac{[HA]_0}{10}} = \frac{1}{10} \frac{x^2}{[HA]_0} = \frac{1}{10} K_a$$

از آنجا که $Q < K_a$ است پس تعادل اولیه به سمت راست جابه‌جا می‌شود و میزان

$$K_a = M \cdot \alpha^2$$

یونش افزایش می‌یابد.

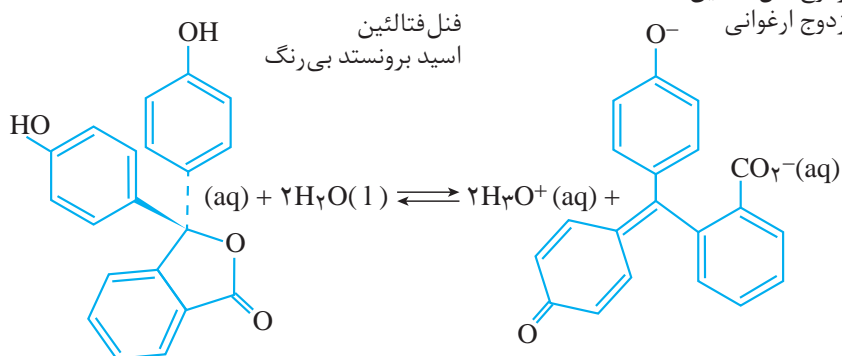


تأثیر غلظت بر درصد یونش و $[H^+]$ در محلول یک اسید ضعیف

شناساگرها

شناساگرهای اسید و باز، مولکول‌های آلی با خصلت اسیدی یا بازی هستند که اغلب رنگی متفاوت با رنگ باز مزدوج یا اسید مزدوج خود دارند. بنابراین رنگ آنها در محلول اسیدی و بازی یکسان نیست.

شناساگر اسیدی یک پروتون‌دار، HIn را در نظر بگیرید. کارایی این شناساگر در صورتی مؤثر است که رنگ گونهٔ مولکولی (HIn) با رنگ باز مزدوج (In^-) متفاوت باشد.



با ورود این شناساگر به محلول اسیدی، طبق اصل لوشاتلیه، تعادل بالا به سمت چپ جابه‌جا می‌شود و رنگ غالب شناساگر به رنگ شکل یونیده نشدهٔ آن تغییر می‌کند. در محیط بازی تعادل در جهت راست جابه‌جا می‌شود و رنگ محلول وابسته به رنگ باز مزدوج خواهد بود. در برآوردی کلی می‌توان نسبت‌های غلظتی زیر را برای پیشگویی رنگ شناساگر به کار گرفت:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \quad \text{رنگ اسیدی غالب است}$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 0.1 \quad \text{رنگ بازی غالب است}$$



شکل ۱۲- رنگ شناساگر عمومی در محلول‌هایی از $pH=12$ ، $pH=1$



جدول ۱۰- چند شناساگر مهم و گستره تغییر رنگ آنها (در قدرت یونی ۰/۱)

نام شناساگر	گستره تغییر pH	pK _a	تغییر رنگ	نوع شناساگر
آبی تیمول	۱/۲-۲/۸	۱/۶۵	زرد - قرمز	اسیدی
آبی متیل	۸/۰-۹/۶	۸/۹۶	آبی - زرد	اسیدی
نارنجی متیل	۲/۹-۴/۰	۳/۴۶	زرد - قرمز	بازی
سبز بروموکروزول	۳/۱-۴/۴	۳/۴۶	نارنجی - قرمز	بازی
قرمز متیل	۳/۸-۵/۴	۴/۶۶	آبی - زرد	اسیدی
ارغوانی بروموکروزول	۴/۲-۶/۳	۵/۰۰	زرد - قرمز	بازی
آبی بروموتیمول	۵/۲-۴/۶	۶/۱۲	ارغوانی - زرد	اسیدی
قرمز فنول	۶/۲-۷/۶	۷/۱۰	آبی - زرد	اسیدی
ارغوانی کروزل	۶/۸-۸/۴	۷/۸۱	قرمز - زرد	اسیدی
فنول فتالین	۷/۶-۹/۲	۷/۸۱	ارغوانی - زرد	اسیدی
تیمول فتالین	۸/۳-۱۰/۰	۸/۳۱	ارغوانی - بی رنگ	اسیدی
زرد آلزارین	۹/۳-۱۰/۵	۹/۳۱	آبی - بی رنگ	اسیدی
	۱۰-۱۲		زرد - بی رنگ	بازی

در بین دو محدوده، رنگ شناساگر مخلوطی از شکل مولکولی و بازی خواهد بود. معمولاً برای هر شناساگر یک گستره مقداری از pH وجود دارد که نقطه پایانی واکنش های خنثی شدن و یا اکسایش - کاهش در این گستره قرار می گیرد (جدول ۱۰).



از آنجا که اغلب شناساگرها، اسیدها و بازهای ضعیف هستند، با استفاده از ثابت یونش اسیدی آنها می توان نقطه پایانی واکنش (آغاز تغییر رنگ شناساگر) را تعیین کرد. برای مثال بروموتیمول شناساگری با $K_a = 1/0 \times 10^{-7}$ می باشد. این شناساگر در شکل مولکولی به رنگ زرد و در حالت یونیده شده (In^-) به رنگ آبی دیده می شود. چنانچه چند قطره از این شناساگر را به محلول یک اسید قوی بیفزاییم و آن را با محلول سدیم هیدروکسید خنثی کنیم. می توان به روش زیر pH ی که اولین تغییر رنگ در این شناساگر دیده می شود را محاسبه کرد:

$$K_a = 1/0 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

فرض می کنیم زمانی تغییر رنگ مشاهده می شود که $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 1/0$ باشد.

$$K_a = 1/0 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+](1)}{(1/0)} \quad \text{pH} = 6/00$$

محدوده ای از pH که در آن یک شناساگر تغییر رنگ می دهد. در اثر دما، قدرت یونی محلول و حضور حلال های آلی و ذره های کلوئیدی تغییر می کند. به ویژه دو عامل آخر می تواند موجب جابه جایی گستره تغییر رنگ شناساگر به اندازه یک واحد یا بیشتر شود.

بنابراین اولین لحظه تغییر رنگ در $\text{pH}=6$ دیده می‌شود. همچنین از معادله هندرسون - هاسل نیز می‌توان برای نقطه pH تغییر رنگ شناساگرها کمک گرفت. برای شناساگر فرضی HIn داریم:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 1^\circ \quad \text{و با فرض غالب بودن اسید:}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log\left(\frac{1}{1}\right) \quad , \quad \text{pH} = \text{pK}_a + 1$$

و اگر فرض تغییر رنگ در شکل بازی شناساگر در نظر گرفته شود:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{1}{1^\circ}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log 1^\circ \quad , \quad \text{pH} = \text{pK}_a - 1$$

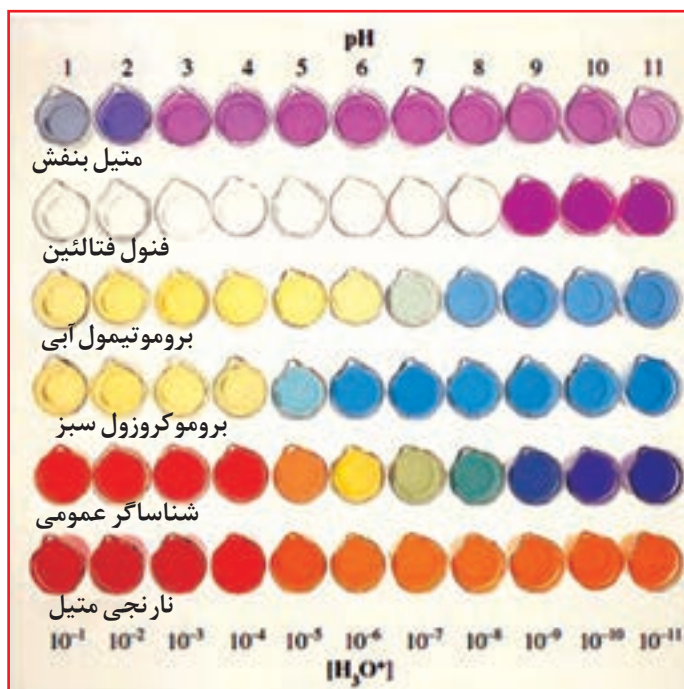
به طور کلی گستره تقریبی تغییر رنگ یک شناساگر به صورت زیر است:

$$\text{گستره } \text{pH} \text{ شناساگر} = \text{pK}_a \pm 1$$

بروموتیمول با $\text{pK}_a = 7$ اغلب زمانی به طور کامل تغییر رنگ مشاهده می‌شود که pH محلولی که در آن حل شده است از ۶ به ۸ تغییر کند. شکل (۱۳) گستره تغییر رنگ برخی شناساگرها را نشان می‌دهد.

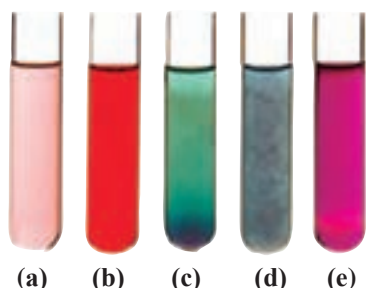


سه رنگ بروموتیمول



شکل ۱۳- گستره تغییر رنگ برخی شناساگرها

ترکیب‌های آلی موجود در برگ‌ها و گل‌ها نیز با تغییر pH محیط تغییر رنگ می‌دهند. گلبرگ گل رز و عصاره کلم قرمز از این جمله‌اند. گل رز یک شناساگر طبیعی است. رنگدانه موجود در گلبرگ‌های این گل را می‌توان با اتانول استخراج کرد. تصویر زیر تغییر رنگ عصاره گل رز سرخ را با افزودن محلول‌های متفاوت نشان می‌دهد.



- a - رنگ طبیعی عصاره گل رز سرخ
b - پس از افزودن یک قطره ۶M HCl، رنگ محلول به سرخ روشن تغییر می‌کند.
c - افزودن دو قطره محلول ۶M NH_3 به رنگ سبز تغییر می‌کند.
d - افزودن یک قطره از هر دو محلول HCl و NH_3 و تولید محلول بافر به رنگ آبی در می‌آید.
e - افزودن چند میلی گرم $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ به رنگ ارغوانی پررنگ دیده می‌شود.

از دیگر شناساگرهای طبیعی، عصاره برگ کلم قرمز است. تغییر رنگ این شناساگر در محلول‌های با pH گوناگون در (شکل ۱۴) نمایش داده شده است.

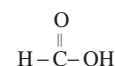


شکل ۱۴ - تغییر رنگ عصاره کلم قرمز از رنگ قرمز در محیط اسیدی تا رنگ زرد در محلول‌های بازی

کربوکسیلیک اسیدها

کربوکسیلیک اسیدها حضور پررنگ در فراورده‌های غذایی و صنعتی دارند. یکی از مهم‌ترین اسیدهای آلی زنجیری، استیک اسید است. محلول ۵٪ آن در آشپزی و در تهیه مواد خوراکی همچون ترشی، سس گوجه‌فرنگی و چاشنی سالاد مورد استفاده قرار می‌گیرد. استیک اسید همچنین ماده‌ای صنعتی است. از این ماده به عنوان حلال و کاتالیزگر برای گستره وسیعی از واکنش‌ها استفاده می‌شود.

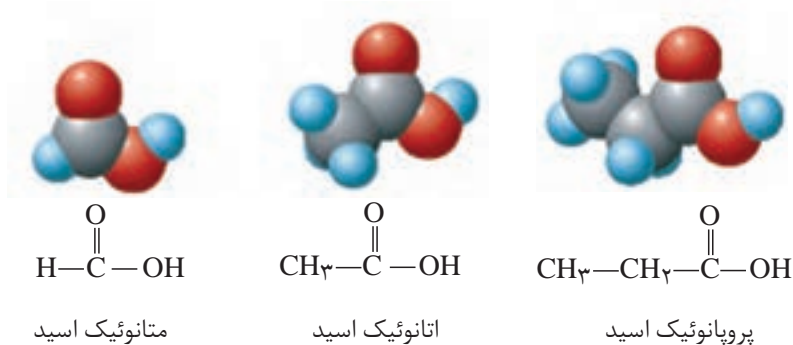
کربوکسیلیک اسید، ترکیبی آلی است که دارای گروه عاملی کربوکسیل ($-\text{COOH}$) می‌باشد. ساختار کلی کربوکسیلیک اسیدهای زنجیری و آروماتیک به صورت $\text{R}-\text{COOH}$



از متانوئیک اسید به عنوان جرم‌گیر استفاده می‌شود، این اسید با کلسیم کربنات واکنش می‌دهد.

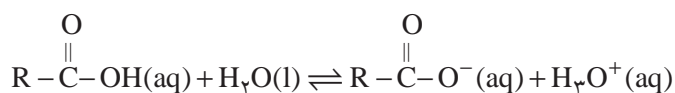
و Ar-COOH است. کربوکسیلیک اسید حلقوی وجود ندارد (قرار گرفتن گروه کربوکسیل در حلقه با پنج پیوندی شدن کربن آن همراه است).

آدیپیک اسید در تهیه نایلون کاربرد دارد.



این مواد در محلول آبی نقش اسید لوری - برونستد دارند و تولید H_3O^+ می کنند.

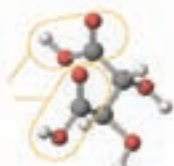
ایزومرهای فتالیک اسید در ساخت پلی استرها به کار می روند.



کربوکسیلیک اسیدها همانند اسیدهای معدنی، ممکن است یک پروتون دار یا چند پروتون دار باشند. جدول (۱۱) نام شیمیایی و نام متداول چند دی کربوکسیلیک اسید را نشان می دهد.

جدول ۱۱

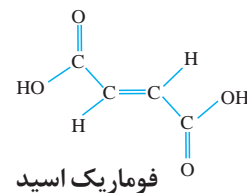
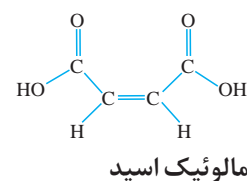
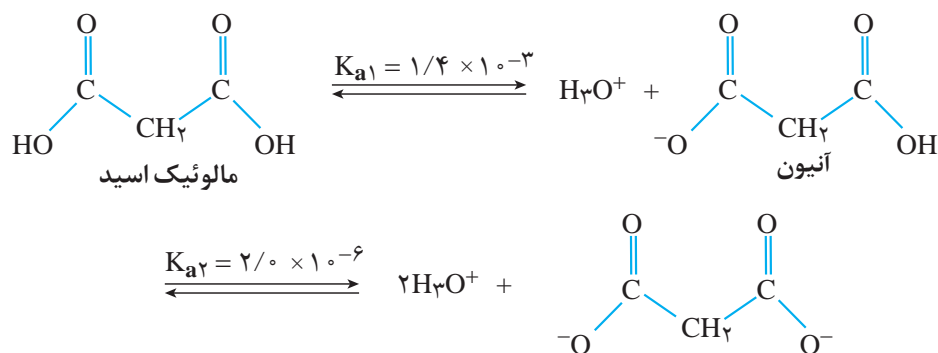
فرمول شیمیایی	نام متداول	نام آیوپاک
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	اگزالیک	اتان دی اوئیک اسید
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	مالونیک	پروپان دی اوئیک اسید
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	ساکسنیک	بوتان دی اوئیک اسید
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	گلو تاریک	پنتان دی اوئیک اسید
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	آدیپیک	هگزان دی اوئیک اسید
cis-HOOCCH=CHCOOH	پایملیک	مالئیک سیس - ۲- بوتان دی اوئیک اسید
$\text{trans-HOOCCH=CHCOOH}$	فوماریک	ترانس - ۲- بوتن دی اوئیک اسید
$1,2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	فتالیک	بنزن - ۱ و ۲- دی کربوکسیلیک اسید
$1,3-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	ایزوفتالیک	بنزن - ۱ و ۳- دی کربوکسیلیک اسید
$1,4-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	ترفتالیک	بنزن - ۱ و ۴- دی کربوکسیلیک اسید



شکل ۱۵- تارتاریک اسید، یک اسید دو پروتون دار است. این اسید و نمک پتاسیم آن در انگور و دیگر میوه ها یافت می شود.



دی کربوکسیلیک اسیدها، طی دو مرحله در آب یونش می‌یابند و برای هر مرحله، ثابت یونش ویژه‌ای دارند.



ساختار دو دی‌کربوکسیلیک اسید سیر نشده

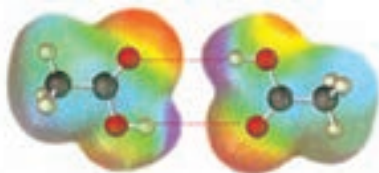
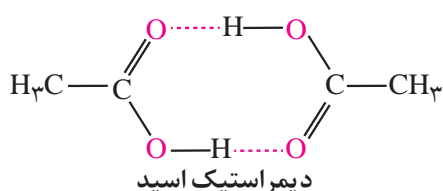
کربوکسیلیک اسیدها با زنجیر هیدروکربنی بلند، اسید چرب نامیده می‌شوند که ماده اصلی سازنده تمام سلول‌ها هستند. اسیدهای چرب حیوانی دارای زنجیر کربنی سیر شده هستند در حالی که بسیاری از اسیدهای چرب گیاهی سیر نشده هستند. اکتادکانوئیک اسید (استئاریک اسید) در چربی حیوانی یافت می‌شود و در ساخت شمع و صابون کاربرد دارد (شکل زیر).



نقطه جوش کربوکسیلیک اسیدها: نقطه جوش این مواد به طور قابل توجهی از الکل‌ها، کتون‌ها و آلدهیدهایی با جرم مولی مشابه، بالاتر است.

CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
bp=118°C	bp=97°C	bp=49°C

بالا بودن نقطه جوش کربوکسیلیک اسیدها نتیجه تشکیل دimer با پیوند هیدروژنی پایدار می‌باشد. این دimer یک حلقه شش ضلعی ایجاد می‌کند که جرم مولی را برای بخار تقریباً دو برابر می‌سازد (شکل ۱۶).



شکل ۱۶- تشکیل دimer در کربوکسیلیک اسیدها به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی

نقطه جوش کربوکسیلیک اسیدها با افزایش تعداد کربن در مولکول این مواد، افزایش می‌یابد.

نقطه ذوب

کربوکسیلیک اسیدهایی با بیش از ۱۸ اتم کربن اغلب جامد هستند مگر اینکه سیر نشده باشند. حضور پیوند دوگانه (به‌ویژه با ساختار سیس) در طول زنجیر کربنی

طویل، مانع از تشکیل شبکه بلور پایدار می‌گردد و نتیجه آن، نقطه ذوب کمتر خواهد بود. برای مثال استئاریک اسید و لینولئیک اسید (سیس، سیس- ۹ و ۱۲ اکتادی کادیوئیک اسید) هر دو دارای ۱۸ اتم کربن هستند اما دمای ذوب این دو به ترتیب 7°C و -5°C می‌باشد.



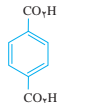
نقطه ذوب و جوش تعدادی از کربوکسیلیک اسیدهای یک پروتون دار در جدول (۱۲) آمده است.

جدول ۱۲- نام و خواص فیزیکی برخی اسیدهای آلی

نام آیوپاک	نام متداول	فرمول شیمیایی	mp ($^{\circ}\text{C}$)	bp ($^{\circ}\text{C}$)	انحلال پذیری (g/100 g H ₂ O)
متانوئیک	فرمیک	HCOOH	۸	۱۰۱	(miscible)
اتانوئیک	استیک	CH ₃ COOH	۱۷	۱۱۸	∞
پروپانوئیک	پروپیونیک	CH ₃ CH ₂ COOH		۱۴۱	∞
۲- پروپنوئیک	اکریلیک	H ₂ C=CH-COOH	۱۴	۱۴۱	∞
بوتانوئیک	بوتیریک	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-۶	۱۶۳	∞
۲- متیل پروپانوئیک	ایزوبوتیریک	(CH ₃) ₂ CHCOOH	-۴۶	۱۵۵	۲۳/۰
ترانس- ۲- بوتنوئیک	کروتونیک	CH ₃ -CH=CH-COOH	۷۱	۱۸۵	۸/۶
پنتانوئیک	والریک	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-۳۴	۱۸۶	۳/۷
۳- متیل بوتانوئیک	ایزووالریک	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	-۲۹	۱۷۷	۵/۰
۲ و ۲- دی متیل پروپانوئیک	پیوالیک	(CH ₃) ₂ C-COOH	۳۵	۱۶۴	۲/۵
هگزانوئیک	کاپروئیک	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-۴	۲۰۶	۱/۰
اکتانوئیک	کاپرولئیک	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	۱۶	۲۴۰	۰/۷
دکانوئیک	کاپریک	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	۳۱	۲۶۹	۰/۲
دی دکانوئیک	لوریک	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	۴۴		i
تترا دکانوئیک	مریستیک	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	۵۴		i
هگزادکانوئیک	پالمیتیک	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	۶۳		i
اکتا دکانوئیک	استئاریک	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	۷۲		i
سیس- ۹- اکتادکانوئیک	اولئیک	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	۱۶		i
سیس، سیس- ۹، ۱۲- اکتادکانوئیک	لینولئیک	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	-۵		i
سیکلو هگزان کربوکسیلیک	c-C ₆ H ₁₁ COO	۳۱	۲۳۳	۰/۲
بنزوئیک	بنزوئیک	C ₆ H ₅ COOH	۱۲۲	۲۴۹	۰/۳
۲- متیل بنزوئیک	اورتوئیک	o-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	۱۰۶	۲۵۹	۰/۱
۳- متیل بنزوئیک	متا بنزوئیک	m-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	۱۱۲	۲۶۳	۰/۱
۴- متیل بنزوئیک	پارا بنزوئیک	p-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	۱۸۰	۲۷۵	۰/۰۳

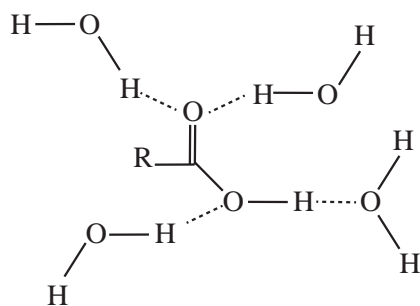
نقطه ذوب دی کربوکسیلیک اسیدها به نسبت بالاتر است. به دلیل وجود دو گروه کربوکسیل در هر مولکول، نیروهای پیوند هیدروژنی قوی تری تشکیل می شود و دمای بیشتری برای سست کردن این پیوندهای هیدروژنی در شبکه بلور و ذوب آن لازم است (جدول ۱۳).

جدول ۱۳- نام و ساختار برخی اسیدهای آلی دو عاملی

ساختار	نام متداول	mp (°C)
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	اکسالیک اسید	۱۸۹
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	مالونیک اسید	۱۳۶
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	ساکسینیک اسید	۱۸۷
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	گلوئاریک اسید	۹۸
$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	آدپیک اسید	۱۵۳
$\text{cis-HO}_2\text{C-CH=CH-CO}_2\text{H}$	مالئیک اسید	۱۳۱
$\text{trans-HO}_2\text{C-CH=CH-CO}_2\text{H}$	فوماریک اسید	۲۸۷
	فتالیک	۲۰۶-۲۰۸
	ایزوفتالیک اسید	۳۴۵-۳۴۸
	ترفتالیک اسید	

انحلال پذیری

به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی میان مولکول های اسید و آب، اسیدهایی با جرم مولی کمتر (تا چهار اتم کربن) در آب به خوبی حل می شوند. با افزایش تعداد کربن، انحلال پذیری در آب نیز کاهش می یابد.



شکل ۱۷

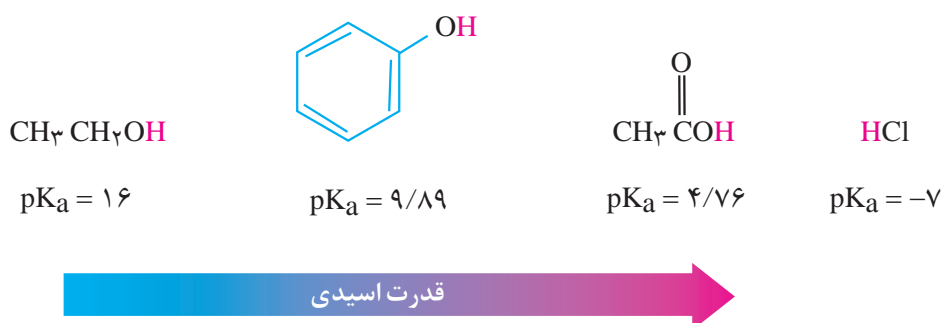
کربوکسیلیک اسیدها در الکل به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی، به خوبی حل می شوند. از آنجا که میزان قطبیت الکل ها از آب کمتر است، انحلال پذیری اسیدهایی با زنجیر کربنی بلندتر در الکل نسبت به آب بیشتر است، کربوکسیلیک اسیدها در حلال هایی با قطبیت کمتر همچون کلروفرم، اتر و بنزن محلولند زیرا

اسیدهای آلی در این حلال ها به شکل دایمر وجود دارند. درواقع پیوندهای هیدروژنی دایمر حلقه ای هنگام حل شدن در یک حلال ناکطبی، گسسته نمی شود. شکل (۱۷)

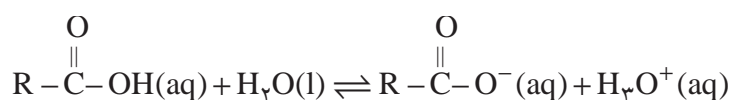
قدرت اسیدی

همان طور که گفته شد، حل شدن کربوکسیلیک اسیدها در آب همراه با افزایش غلظت یون هیدرونیوم می باشد. این اسیدها برخلاف اسیدهای معدنی مانند هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید، اغلب اسیدهایی ضعیف هستند اما قدرت اسیدی آنها از فنول و الکل ها بیشتر است.

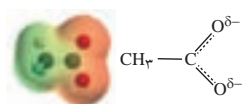
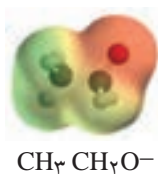
در محلول یک اسید آلی با غلظت معین، بیش از ۹۹٪ مولکول های اسید (یونیده نشده) در محلول وجود دارند. هرچند این اسیدها با یک باز قوی به طور کامل واکنش داده و نمک و آب تولید می کنند.



وجود خصلت اسیدی در کربوکسیلیک اسیدها را می توان با توجه به تأثیر گروه کربونیل و اثر آن در پایداری یون کربوکسیلات حاصل توضیح داد.



$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

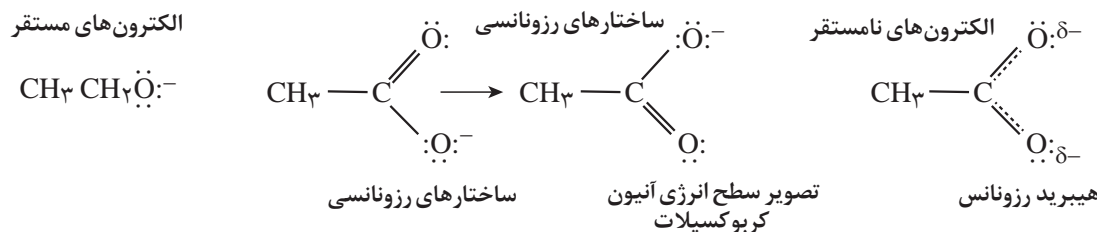


نقشه های پتانسیلی، چگالی الکترون را روی اتم های اکسیژن در یون کربوکسیلات (ناحیه نارنجی) و آنیون اتواکسید (ناحیه قرمز) نشان می دهد.

با از دست دادن پروتون امکان تشکیل رزونانس و توزیع چگالی بار منفی روی گروه کربونیل در آنیون کربوکسیلات فراهم می گردد. این امر به پایداری باز مزدوج حاصل کمک می کند. هر عاملی که این پایداری را افزایش دهد موجب پیشرفت تعادل در مسیر رفت شده و قدرت اسیدی را زیاد می کند.

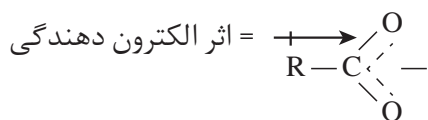
همین اثر باعث افزایش قدرت اسیدی اسیدهای آلی نسبت به الکل ها می گردد. در واقع باز مزدوج کربوکسیلات به دو دلیل نسبت به باز مزدوج یک الکل، پایدارتر است. نخست وجود گروه کربونیل در اسیدهای آلی است. اثر القایی اکسیژن گروه کربونیل (اثر الکترون کشندگی) موجب کاهش چگالی ابرالکترونی روی آنیون می شود. از طرفی عدم تمرکز ابرالکترونی روی آنیون، این پایداری را بیشتر می کند. در شکل رزونانسی، الکترون ها به یک اتم اکسیژن تعلق ندارند و محدود به یک پیوند خاص میان دو اتم

نیستند. در شکل هیبرید رزونانس، بار منفی به طور یکسان میان دو اتم اکسیژن توزیع می شود به طوری که آنتالپی و طول هر دو پیوند C-O در آنیون کربوکسیلات یکسان است. برخلاف آنیون کربوکسیلات، بار منفی در باز مزدوج یک الکل (RO⁻) تنها روی یک اتم اکسیژن متمرکز است.



عوامل مؤثر بر قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها

۱- طول زنجیر کربنی: تفاوت در قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها به اختلاف در میزان پایداری آنیون کربوکسیلات آنها باز می گردد. گروه های آلکیل متصل به عامل اسیدی، دارای اثر القایی مثبت هستند. به عبارت دیگر چگالی ابرالکترونی را اندکی بر روی گروه مجاور خود افزایش می دهند. هر چه طول زنجیر کربنی در اسیدهای آلی بلندتر باشد، این اثر قوی تر و پایداری باز مزدوج (آنیون کربوکسیلات) کمتر خواهد بود. این ویژگی، تعادل یونش اسید در آب را به سمت چپ جابه جا می کند. معنای این جابه جایی، کاهش قدرت اسیدی است.



جدول ۱۴ قدرت اسیدی گروهی از کربوکسیلیک اسیدها را نشان می دهد.

جدول ۱۴- مقادیر K_a و pK_a برای برخی کربوکسیلیک اسیدها

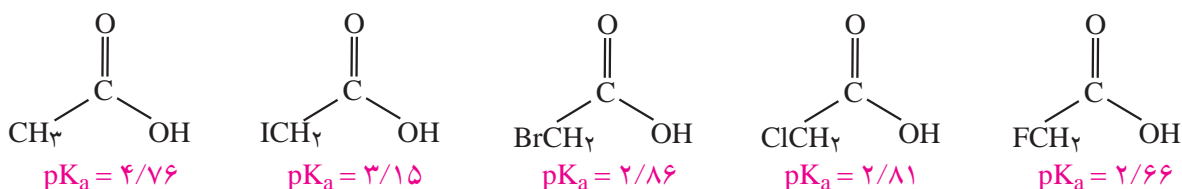
فرمول شیمیایی	نام	K _a (at ۲۵°C)	مقادیر
HCOOH	متانوئیک اسید	۱/۷۷ × ۱۰ ^{-۴}	۳/۷۵
CH ₂ COOH	اتانوئیک اسید	۱/۷۶ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۷۴
CH ₃ CH ₂ COOH	پروپانوئیک اسید	۱/۳۴ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۷
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	بوتانوئیک اسید	۱/۵۴ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۲
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	پنتانوئیک اسید	۱/۵۲ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۱
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	هگزانوئیک اسید	۱/۳۱ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۸
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	اکتانوئیک اسید	۱/۲۸ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۹
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	دکانوئیک اسید	۱/۴۳ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۸۴
C ₆ H ₅ COOH	بنزوئیک اسید	۶/۴۶ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۱۹
p-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	پاراتولوئیک اسید	۴/۳۳ × ۱۰ ^{-۵}	۴/۳۶
p-ClC ₆ H ₄ COOH	پاراکلروبنزوئیک اسید	۱/۰۴ × ۱۰ ^{-۴}	۳/۹۸
p-NO ₂ C ₆ H ₄ COOH	پارانیتروبنزوئیک اسید	۳/۹۳ × ۱۰ ^{-۴}	۳/۴۱

تأثیر زنجیر کربنی بر قدرت اسیدی را می‌توان در دی کربوکسیلیک‌ها نیز مشاهده کرد. مقایسهٔ pK_a چهار اسید در جدول ۱۵ نشان می‌دهد که افزایش تعداد کربن در زنجیر اصلی اسید، قدرت نسبی این اسیدها را نیز کاهش می‌دهد.

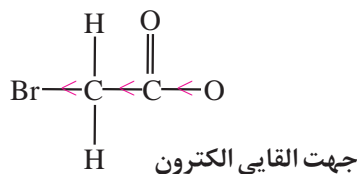
جدول ۱۵- مقایسه قدرت اسیدی چند اسید دو عاملی

اسید دو عاملی	pK_{a1}	pK_{a2}
 اگزالیک اسید	۱/۱۹	۴/۲۱
 مالوئیک اسید	۱/۱۹	۵/۷
 سوکسینیک اسید	۴/۲	۵/۶
 گلوئاریک اسید	۴/۴	۵/۴

۲- جایگزینی اتم هالوژن در ساختار اسید: همهٔ کربوکسیلیک اسیدهای زیر، دارای یک پروتون اسیدی و تعداد اتم‌های کربن یکسان هستند اما قدرت اسیدی آنها متفاوت است.



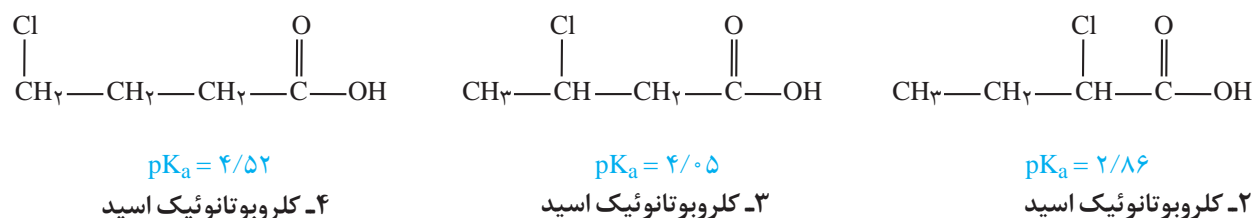
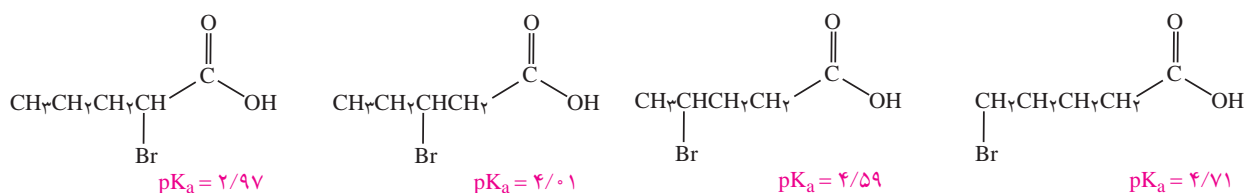
مقدار pK_a نشان می‌دهد که جایگزینی اتم هالوژن به جای گروه CH_3 در استیک اسید، روی قدرت اسیدی آن تأثیر می‌گذارد. هالوژن‌ها، اتم‌هایی الکترون‌گاتیوتر از هیدروژن و کربن هستند از این‌رو جاذبه و کشش آنها بر روی الکترون‌های پیوندی زیاد است. در واقع هالوژن‌ها دارای اثر القایی منفی می‌باشند این اثر، باعث پایداری باز مزدوج می‌شود زیرا چگالی الکترون را روی اتم اکسیژن کاهش می‌دهد. افزایش پایداری باز مزدوج به معنای افزایش قدرت اسیدی اسید می‌باشد.



هرچه الکترون‌گاتیوی هالوژن و در نتیجه اثر القایی آن بیشتر باشد، قدرت اسیدی به دلیل افزایش پایداری باز مزدوج، بیشتر می‌شود.



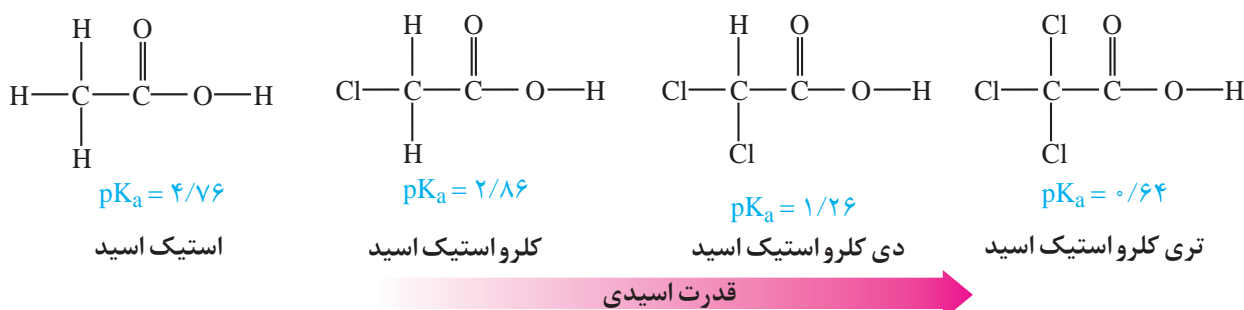
از سوی دیگر موقعیت اتم هالوژن جایگزین شده (فاصله آن) نسبت به گروه کربوکسیل نیز می تواند بر قدرت اسیدی تأثیرگذار باشد.



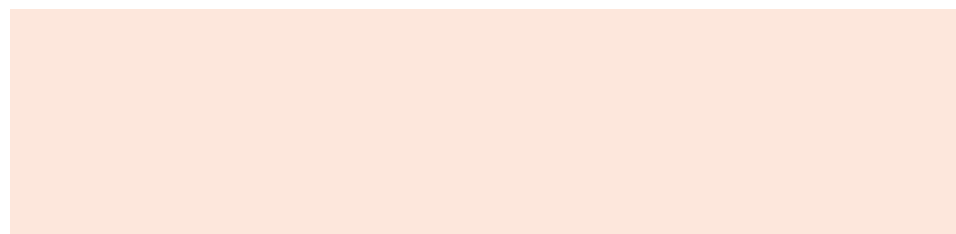
وجود اتم هالوژن متصل به کربن آلفا بیشترین اثر را بر قدرت اسیدی دارد. هرچه فاصله هالوژن از گروه کربوکسیل بیشتر باشد، اثر القایی آن کمتر و قدرت اسیدی نیز کمتر است.

به کربن متصل به گروه عامل کربوکسیل، کربن آلفا گفته می شود.

افزایش تعداد اتم های هالوژن، قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها را افزایش می دهد. این ویژگی با افزایش اثر القایی و کاهش چگالی الکترون بر روی اتم های اکسیژن باز مزدوج و افزایش پایداری آنها همراه است.



جدول ۱۶- تأثیر گروه های مختلف بر قدرت اسیدی را نشان می دهد.



جدول ۱۶- اسیدهای آلی و اثر گروه‌های مختلف بر قدرت اسیدی

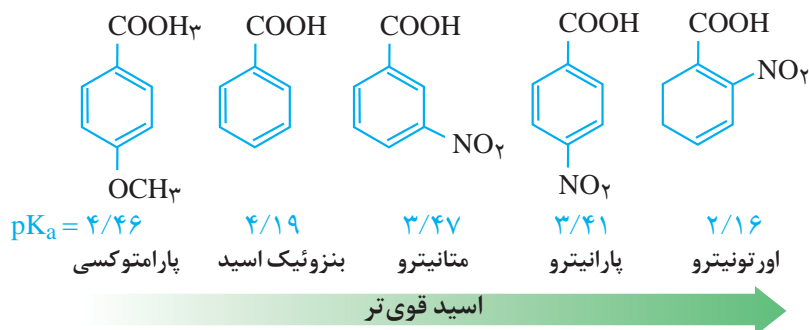
فرمول شیمیایی	K_a	pK_a
F_3CCOOH	$5/9 \times 10^{-1}$	۰/۲۳
Cl_3CCOOH	$2/3 \times 10^{-1}$	۰/۶۴
$Cl_3CHCOOH$	$5/5 \times 10^{-2}$	۱/۲۶
O_2N-CH_2COOH	$2/1 \times 10^{-2}$	۱/۶۸
$NCCH_2COOH$	$3/4 \times 10^{-3}$	۲/۴۶
FCH_2COOH	$2/6 \times 10^{-3}$	۲/۵۹
$ClCH_2COOH$	$1/4 \times 10^{-3}$	۲/۸۶
$CH_3CH_2CHClCOOH$	$1/4 \times 10^{-3}$	۲/۸۶
$BrCH_2COOH$	$1/3 \times 10^{-3}$	۲/۹۰
ICH_2COOH	$6/7 \times 10^{-4}$	۳/۱۸
$HC \equiv CCH_2COOH$	$4/8 \times 10^{-4}$	۳/۳۲
CH_3OCH_2COOH	$2/9 \times 10^{-4}$	۳/۵۴
$HOCH_2COOH$	$1/5 \times 10^{-4}$	۳/۸۳
$CH_3CHClCH_2COOH$	$8/9 \times 10^{-5}$	۴/۰۵
$C_6H_5CH_2COOH$	$4/9 \times 10^{-5}$	۴/۳۱
$CH_3 \equiv CHCH_2COOH$	$4/5 \times 10^{-5}$	۴/۳۵
$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	$3/0 \times 10^{-5}$	۴/۵۲
CH_3COOH	$1/8 \times 10^{-5}$	۴/۷۴
$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1/5 \times 10^{-5}$	۴/۸۲
CH_3CH_2COOH	$1/3 \times 10^{-5}$	۴/۸۷

↑ قدرت اسیدی

کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک اغلب قدرت اسیدی بیشتری نسبت به نوع آلیفاتیک دارند زیرا حلقه بنزنی، گروهی الکترون گیرنده محسوب می‌شود، پس قدرت اسیدی بنزوئیک اسید از استیک اسید بیشتر است.



قدرت اسیدی بنزوئیک اسید با وجود گروه‌های الکترون کشنده همچون $-NO_2$ و هالوژن‌ها افزایش می‌یابد. در مقابل، قرار گرفتن گروه‌های الکترون دهنده‌ای چون $-OCH_3$ ، $-CH_3$ ، $-OH$ ، $-NH_2$ از قدرت اسیدی آن می‌کاهد. این اثر در موقعیت اورتو و پارا بیشتر مشاهده می‌شود.



بازهای قوی و ضعیف و محاسبه pH

دیدید که بر طبق نظریه آرنیوس، یک باز ماده‌ای است که در محلول آبی یون هیدروکسید تولید می‌کند. بازهایی مانند سدیم هیدروکسید به خوبی تعریف آرنیوس از باز را دارا هستند.



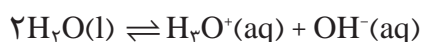
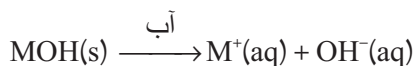
برخی بازها همچون سدیم هیدروکسید به طور کامل در آب تفکیک می‌شوند و در محلول آبی آنها هیچ گونه حل شده‌ای به صورت NaOH وجود ندارد. به این مواد، باز قوی گفته می‌شود. جدول زیر فهرستی از بازهای قوی را نشان می‌دهد.

گروه ۱	گروه ۲
LiOH	Ca(OH) _۲
NaOH	Ba(OH) _۲
KOH	Sr(OH) _۲
RbOH	
CsOH	

در هیدروکسیدهای گروه ۱ تنها از NaOH و KOH به عنوان واکنش گرهای اصلی در آزمایشگاه استفاده می‌شود زیرا دیگر هیدروکسیدهای این گروه گران قیمت هستند. انحلال پذیری هیدروکسیدهای فلزهای قلیایی خاکی کامل نیست ($K_{sp} = 2 \times 10^{-2}$)، Mg(OH)_2 تنها زمانی استفاده می‌شوند که عامل انحلال پذیری اهمیت چندانی نداشته باشد.

البته انحلال پذیری کم این بازها یک مزیت نیز است. برای مثال بسیاری از آنتی اسیدها، سوسپانسیون‌های هیدروکسیدهای فلزی همچون آلومینیم هیدروکسید و منیزیم هیدروکسید می‌باشند. انحلال پذیری کم این ترکیب‌ها مانع از تولید مقدار زیاد OH^- می‌گردد اگرچه این سوسپانسیون‌ها مقدار OH^- کافی و لازم برای واکنش با اسید معده را فراهم می‌سازد. غلظت بالای این یون می‌تواند به بافت‌های دهان، مری و معده آسیب برساند.

درصد یونش بازهای قوی همانند اسیدهای قوی به ویژه در محلول‌های رقیق و بسیار رقیق ۱۰٪ می‌باشد و تفکیک یونی این بازها در آب کامل است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که غلظت یون هیدروکسید حاصل از تفکیک یونی باز با غلظت آغازی باز حل شده برابر خواهد بود. همچنین در فرایند خود یونش آب نیز مقداری یون هیدروکسید تولید می‌شود. باز قوی و یک عاملی MOH را در نظر بگیرید.



کلسیم هیدروکسید به طور گسترده در صنعت به دلیل فراوانی و ارزانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از کاربردهای این ماده در نرم کردن آب و حذف یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} می‌باشد که مانع از عمل پاک کننده‌ها می‌شوند.

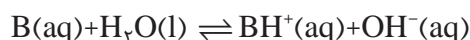
اگر غلظت مولی باز قوی حل شده را M در نظر بگیریم، برای بازهای قوی یک عاملی، $[\text{OH}^-] = M$ و در بازهای قوی دو عاملی همچون باریم هیدروکسید $[\text{OH}^-] = 2M$ خواهد بود.

مقدار یون هیدروکسید تولید شده از انحلال باز بسیار بیشتر از مقداری است که در خود یونش آب تولید می گردد. همچنین طبق اصل لوشاتلیه با انحلال باز و افزایش غلظت یون OH^- ، تعادل یونش آب به چپ جابه جا می شود.

بنابراین منبع اصلی تولید یون هیدروکسید، انحلال باز می باشد. برای مثال در محلول $5 \times 10^{-2} \text{M}$ سدیم هیدروکسید داریم:

$$[\text{OH}^-] = 5 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-2}} \\ \text{و} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \times 10^{-13} \text{mol.L}^{-1} \quad \text{و} \quad \text{pH} = 12.7$$

مواد بسیاری وجود دارند که در اثر انحلال در آب، غلظت یون هیدروکسید را افزایش می دهند اما درصد یونش آنها کمتر از 10^{-2} می باشد. این مواد باز ضعیف نامیده می شوند. سامانه تعادلی زیر انحلال باز ضعیف B را در آب نشان می دهد.



رابطه ثابت تعادل برای سامانه بالا به صورت زیر است:

$$K_C = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$$

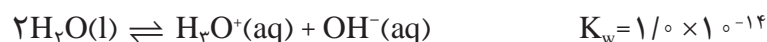
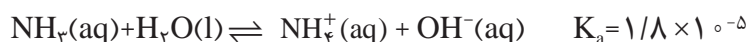
با ادغام دو عدد ثابت $[\text{H}_2\text{O}]$ و K_C ، ثابت جدیدی به نام ثابت یونش بازی حاصل می شود.

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

با وجود نام ثابت یونش بازی، اما هیچ مولکول بازی در این فرایند همچنان که از معادله واکنش پیداست، یونیده نشده است. روش مورد استفاده برای یافتن pH محلول یک باز مولکولی ضعیف، مشابه روشی است که در مورد اسیدها به کار گرفته می شود.

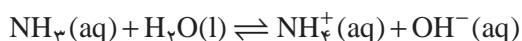
$$\text{مثال: محاسبه pH محلول } 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NH}_3 \quad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

ثابت یونش بازی کوچک آمونیاک، بیانگر ضعیف بودن این باز است. بنابراین اغلب مولکول های آمونیاک حل شده در آب به شکل مولکولی (NH_3) باقی می مانند. از این رو گونه های اصلی در محلول، H_2O و NH_3 خواهند بود.



از آنجا که $K_b \gg K_w$ است. تعادل اصلی در محاسبه pH، تعادل نخست می باشد.





غلظت آغازی	°	°	-	۱۵/°
تغییر غلظت	+x	+x	-	-x
غلظت تعادلی	x	x	-	۱۵/°-x

با قرار دادن مقادیر ردیف آخر در رابطه ثابت یونش بازی خواهیم داشت:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{15/^\circ - x} \approx \frac{x^2}{15/^\circ}, \quad x = 1/6 \times 10^{-2}$$

بررسی درصد یونش نشان می دهد که تقریب به کار رفته معتبر است.

$$\text{درصد یونش} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \times 100 = \frac{1/6 \times 10^{-2} \text{ M}}{15/^\circ \text{ M}} \times 100 = 0.11\% < 5\%$$

بنابراین:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 6/3 \times 10^{-12} \text{ M} \quad \text{و} \quad \text{pH} = 12/2^\circ$$

محاسبه بالا یادآور این نکته است که اگرچه بر روی شیشه حاوی محلول ۱۵M NH₃

نوشته می شود ۱۵M NH₃OH اما بیان ۱۵M NH₃ توصیف بسیار دقیق تری از محتویات

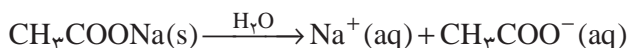
درون شیشه ارائه می دهد.

گروه بزرگی از بازهای لوری - برونستد آنیون اسیدهای ضعیف هستند. برای مثال

یون استات حاصل از یونش استیک اسید یک باز ضعیف است. چگونه می توان pH محلول

چنین بازهایی را محاسبه کرد؟ محلول ۰/۲۵ مولار سدیم استات را در نظر بگیرید. این

نمک در آب محلول است و به طور کامل تفکیک می شود.



یون سدیم، یون تماشچی بوده و با آب واکنش نمی دهد. اما یون استات (AC⁻)

طبق معادله زیر با آب واکنش می دهد.



واکنش بالا آبکافت (هیدرولیز) یون استات را نشان می دهد. ثابت یونش تعادل بالا،

به ثابت هیدرولیز یون استات معروف است که با K_h نمایش داده می شود.

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

ثابت هیدرولیز (K_h) هم ارز با ثابت یونش بازی آنیون (K_b) می باشد، اگر صورت و

مخرج رابطه K_h را در $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ ضرب کنیم خواهیم داشت:

واکنش یک آنیون یا

کاتیون با آب را آبکافت یا

هیدرولیز می گویند.

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{1}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a} \quad \text{یا} \quad K_h \cdot K_a = K_w$$

رابطه نهایی بالا را به صورت $K_b \cdot K_a = K_w$ نیز می توان نوشت. برای محلول 0.25M

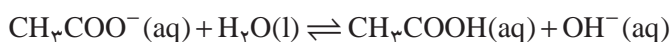
سدیم استات داریم.

$$\text{p}K_h = \text{p}K_b = 14 - K_a$$

$$K_b = K_h = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

از آنجا که $K_b > K_w$ است پس منبع اصلی تولید یون هیدروکسید آبکافت یون استات

می باشد.



غلظت آغازی	°	°	-	°/25
تغییر غلظت	+x	+x	-	-x
غلظت تعادلی	x	x	-	°/25-x

$$K_b = K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{0.25 - x}$$

با در نظر گرفتن فرض $0.25 - x \approx 0.25$

$$5.6 \times 10^{-10} = x^2 \quad \text{و} \quad x = 1/2 \times 10^{-5} = [\text{OH}^-]$$

با امتحان اعتبار فرض به کار رفته، درستی آن تأیید می شود.

$$\text{درصد یونش} = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1/2 \times 10^{-5} \text{M}}{0.25 \text{M}} \times 100 = 0.4/8 \times 10^{-3} < 0.5\%$$

حال می توان $[\text{H}_3\text{O}^+]$ را به دست آورد.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1/2 \times 10^{-5}} = 2 \times 10^{-9} \text{M}$$

$$\text{pH} = 9.08$$

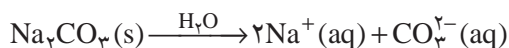
محاسبه pH بازهای چند عاملی

همانند اسیدهای چند پروتون دار، بازهای ضعیف چند عاملی نیز طی چند مرحله

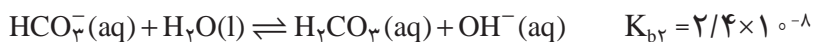
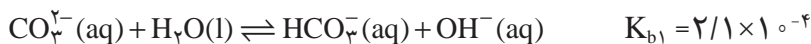
در آب واکنش می دهند. هر مرحله K_b مخصوص به خود را داشته و $K_{b1} > K_{b2} > \dots$ می باشد. در این بازها نیز مرحله اول به عنوان منبع اصلی تولید یون OH^- در نظر گرفته



می‌شود و به دلایل مشابه با اسیدها، از غلظت OH^- تولید شده در دیگر مراحل صرف نظر می‌شود. محلول 0.1 M سدیم کربنات را در نظر بگیرید. این نمک به طور کامل در آب یونیده می‌شود.



یون کربنات حاصل، در دو مرحله با آب واکنش می‌دهد.



ثابت یونش مرحله نخست بسیار بزرگ‌تر از ثابت یونش مرحله دوم است.

بنابراین غلظت یون هیدروکسید موجود در محلول به دلیل یونش اولین مرحله می‌باشد.



غلظت آغازی	°	°	-	°/1°
تغییر غلظت	+x	+x	-	-x
غلظت تعادلی	x	x	-	°/1°-x

از آنجا که K_{b1} عددی کوچک است می‌توان تقریب $0.1^\circ - x \approx 0.1^\circ$ را به کار گرفت.

$$K_{b1} = 2.1 \times 10^{-4} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x^2}{0.1^\circ - x}$$

$$x = [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = \sqrt{(2.1 \times 10^{-4})(0.1^\circ)} = 4.6 \times 10^{-3}\text{ M}$$

$$\text{pOH} = 2.34 \quad \text{pH} = 11.66$$

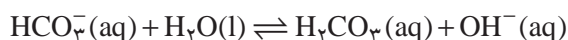
با محاسبه غلظت یون CO_3^{2-} باقی مانده به نظر می‌رسد تقریب به کار رفته درست باشد.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.1^\circ - 0.0046 \approx 0.0954 \approx 0.1^\circ\text{ M}$$

یون هیدروژن کربنات (HCO_3^-) تولید شده از اولین مرحله با گرفتن پروتون از آب

به H_2CO_3 تبدیل می‌شود و می‌تواند بر مقدار pH محلول اثرگذار باشد. آیا این فرایند اثر

معناداری بر pH محلول دارد؟ محاسبه‌های زیر این ویژگی را ثابت می‌کند.



غلظت آغازی	°	°	-	4.6×10^{-3}
تغییر غلظت	+y	+y	-	-y
غلظت تعادلی	$4.6 \times 10^{-3} + y$	y	-	$4.6 \times 10^{-3} - y$

K_{b2} بسیار کوچکتر از K_b می باشد. بنابراین پیشرفت مرحله دوم بسیار کمتر از مرحله نخست انجام می شود و می توان $4/6 \times 10^{-3} + y \approx 4/6 \times 10^{-3}$ و $4/6 \times 10^{-3} - y \approx 4/6 \times 10^{-3}$ در نظر گرفت.

$$K_{b2} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}$$

$$2/4 \times 10^{-8} = \frac{(y)(4/6 \times 10^{-3})}{4/6 \times 10^{-3}}$$

$$y = [OH^-] = [H_2CO_3] = 2/4 \times 10^{-8} M$$

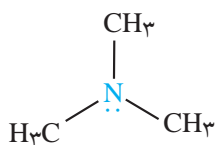
همانند بازهای چند عاملی
برای هر اسید چند پروتون دار
داریم:

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

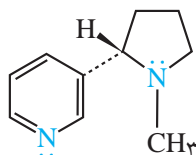
عدد به دست آمده نشان می دهد که می توان از مقدار یون هیدروکسید تولید شده در مرحله دوم صرف نظر کرد.

آمین ها

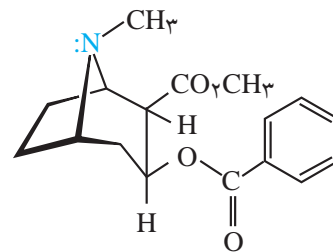
آمین ها دسته مهمی از ترکیب های آلی تشکیل دهنده جهان زیستی هستند. تری متیل آمین در بافت حیوانی یافت می شود و دلیل بوی خاص ماهی به دلیل وجود این ماده است. نیکوتین یافت شده در تنباکو و کوکائین که نوعی محرک است و از بوته کوکا به دست می آید، هر دو آمین هستند. آمین های حلقوی از اجزای اصلی نوکلئیک اسیدها می باشند.



تری متیل آمین



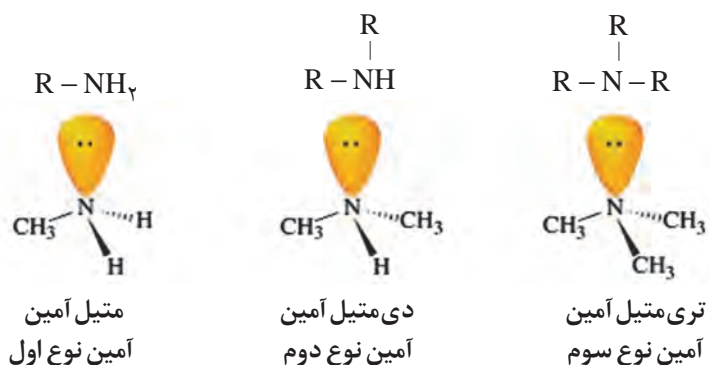
نیکوتین



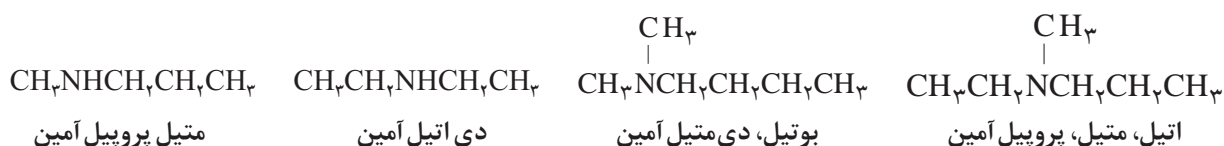
کوکائین



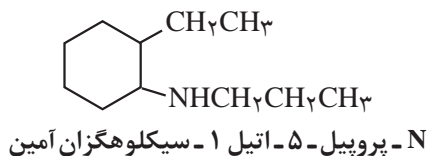
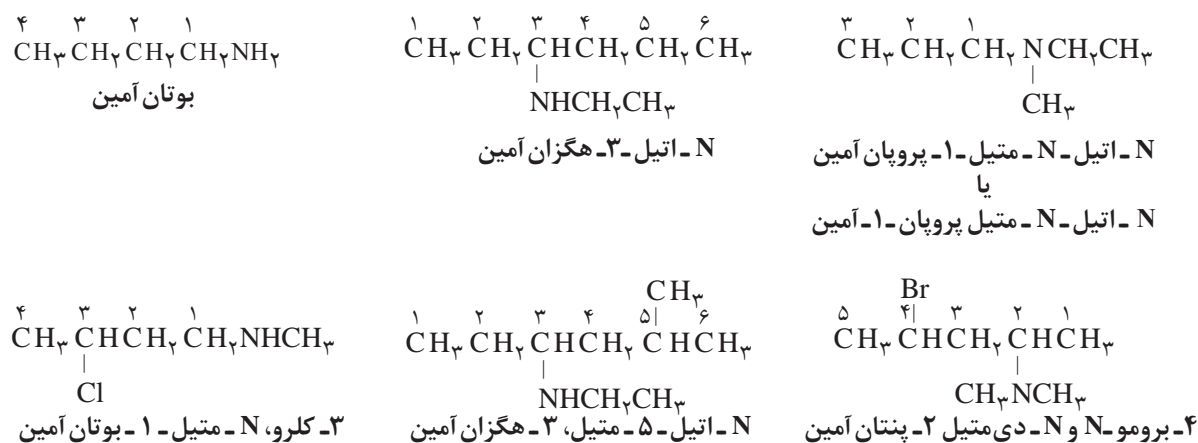
آمین‌ها ساختار هندسی آمونیاک را دارند با این تفاوت که یک، دو یا سه هیدروژن آمونیاک با گروه‌های آلکیل جایگزین شده است. تعداد هیدروژن جایگزین شده توسط گروه آلکیل، تعیین کننده نوع آمین می‌باشد.



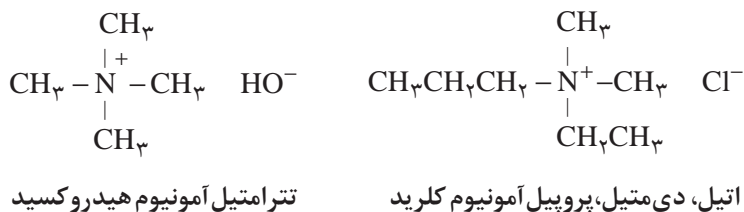
نام متداول یک آمین را برحسب گروه آلکیل متصل به نیتروژن و با توجه به تقدم حروف الفبایی و با افزودن واژه آمین می‌خوانند.



در سیستم آیوپاک واژه آمین به آخر نام هیدروکربن اضافه می‌شود. در آمین‌های نوع دوم و سوم، بلندترین زنجیر کربنی به عنوان هیدروکربن اصلی در نظر گرفته می‌شود و گروه‌های آلکیل دیگر را با اضافه کردن حرف N به اول نام آنها، می‌خوانیم.



ترکیب‌های نیتروژن دار با چهار گروه آلکیل متصل به نیتروژن، نمک آمونیوم نوع چهارم نامیده می‌شوند. اتم نیتروژن در این ترکیب‌ها دارای بار مثبت است. برای نامیدن این دسته از ترکیب‌ها، (اسید مزدوج آمین‌ها) نام گروه‌های آلکیل را برحسب تقدم حروف الفبایی آورده و به آن واژه آمونیوم اضافه می‌شود.



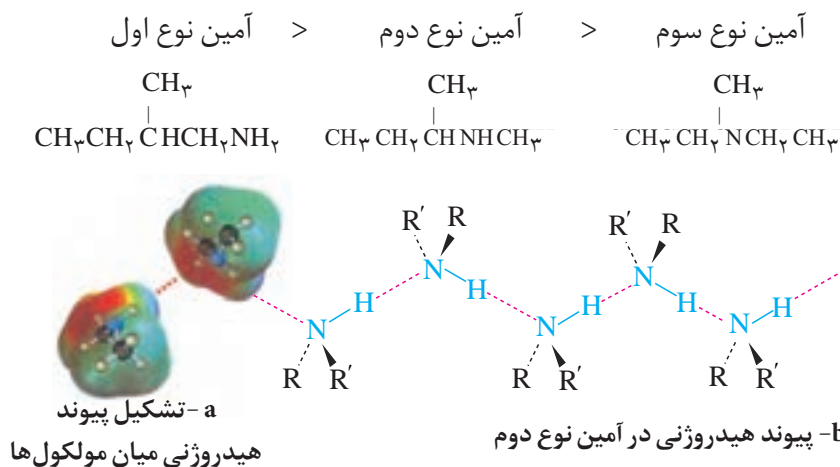
نقطه جوش آمین‌ها

نقطه جوش اغلب ترکیب‌های هم‌خانواده، با افزایش جرم مولی افزایش می‌یابد. این ویژگی با افزایش قدرت نیروهای بین مولکولی وان دروالس همراه است.

آمین‌ها نقطه جوش بالاتری از ترکیب‌های غیر قطبی با جرم مولکولی مشابه دارند. اما نقطه جوش آنها از الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها کمتر است.

آمین	نقطه جوش (°C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	۱۶/۶
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	۴۷/۸
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	۷۷/۸

تشکیل پیوند هیدروژنی در آمین‌های نوع اول و دوم موجب افزایش نقطه جوش این دسته از آمین‌ها می‌شود. از آنجا که در آمین‌های نوع اول، دو هیدروژن متصل به نیتروژن وجود دارد، پیوند هیدروژنی مؤثری میان مولکول‌های این مواد دیده می‌شود. مولکول‌های آمین نوع سوم قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی با یکدیگر نیستند زیرا در ساختار این آمین‌ها، هیدروژن متصل به نیتروژن وجود ندارد. ترتیب دمای جوش آمین‌ها با جرم مولکولی برابر به صورت زیر است.



آمین‌ها در حلال‌هایی با قطبیت کمتر مانند اترها، الکل‌ها و بنزن، نامحلول می‌باشند.

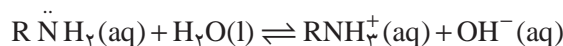
انحلال‌پذیری: آمین‌هایی با جرم مولی کم (کمتر از ۵ اتم کربن) به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب، در آب محلول‌اند. ترتیب انحلال‌پذیری سه نوع آمین با جرم مولی برابر به صورت زیر است:

آمین نوع سوم > آمین نوع دوم > آمین نوع اول

انحلال‌پذیری آمین‌های نوع اول به امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر با مولکول‌های آب باز می‌گردد. زوج الکترون ناپیوندی روی نیتروژن در آمین‌های نوع سوم می‌تواند با هیدروژن مولکول‌های آب، جاذبه هیدروژنی برقرار کند. اما انحلال‌پذیری این دسته از آمین‌ها به اندازه نوع اول و دوم نیست.

خاصیت بازی آمین‌ها

وجود زوج الکترون ناپیوندی روی اتم نیتروژن در آمین‌ها، سبب می‌شود این مواد پذیرنده پروتون بوده و به عنوان باز عمل کنند.



$$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$$



هر تغییری در ساختار که باعث پایداری یون آمونیوم شود، تعادل بالا را به سمت راست جابه‌جا می‌کند و از آمین، باز قوی‌تری می‌سازد. قدرت بازی آمین‌ها از آمونیاک بیشتر است. این امر به دلیل وجود گروه‌های آلکیل متصل به نیتروژن که اثر القایی مثبت دارند (الکترون‌دهنده هستند) می‌باشد.

این گروه‌ها به پایداری بار مثبت بر روی نیتروژن کمک می‌کنند. نتیجه آن، پایداری بیشتر و کاهش انرژی پتانسیل کاتیون آمونیوم می‌باشد. این پایداری، قدرت بازی آمین را نسبت به آمونیاک افزایش می‌دهد.

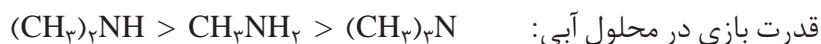
اگرچه انتظار می‌رود که قدرت بازی آمین نوع سوم از آمین نوع دوم و آن هم از آمین نوع اول بیشتر باشد اما این پیش‌بینی تنها در فاز گازی صادق است.



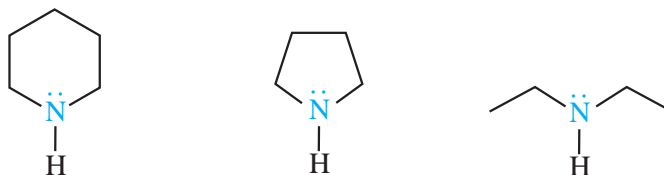
اما این روند در محلول به دلیل اثر حلالپوشی، کمی متفاوت است. به دلیل باردار بودن یون آمونیوم، این یون به شدت با مولکول‌های آب، آبپوشیده می‌شود و انرژی حلالپوشی در پایداری آن دخالت می‌کند. به دلیل افزایش گروه‌های آلکیل در یون‌های آمونیوم مرتبط با آمین نوع دوم، سوم و همچنین کاهش تعداد هیدروژن متصل به اتم

در عمل اغلب مقدار K_b برای مقایسه آمین مورد استفاده قرار نمی‌گیرد بلکه قدرت بازی یک آمین را با تحلیل میزان اسیدی بودن یون آمونیوم مربوطه توصیف می‌کنند.

نیتروژن، تعداد مولکول‌های آبی که امکان نزدیک شدن و احاطه یون آمونیوم را دارند؛ کم می‌شود. در نتیجه حلالپوشی ضعیف یون آمونیوم تشکیل شده از یک آمین نوع سوم، اثر القایی مثبت گروه‌های آلکیل را بی‌اثر کرده و قدرت بازی آمین‌های نوع سوم را نسبت به نوع دوم کاهش می‌دهد.

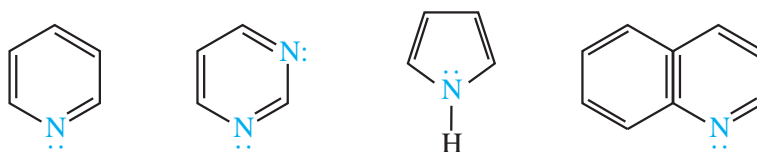


قدرت بازی آمین‌های هتروسیکلیک غیرآروماتیک مشابه آمین‌های غیرحلقوی است.



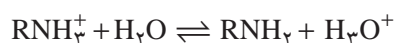
pK_a یون‌های آمونیوم

قدرت بازی آمین‌های هتروسیکلیک آروماتیک همچون پیریدین، پیرامیدین و پیرول در محلول آبی بسیار کمتر از آمین‌های غیرآروماتیک یا آمونیاک است. هرچند در فاز گازی، پیریدین و پیرول قدرت بازی بیشتری از آمونیاک دارند. در این مورد هم اثر حلالپوشی نقش بسیار مهمی در قدرت بازی این مواد دارد.



pK_a یون‌های آمونیوم

پیش از این گفته شد، معیار قدرت بازی یک آمین، به میزان اسیدی بودن یون آمونیوم مربوطه وابسته می‌باشد.

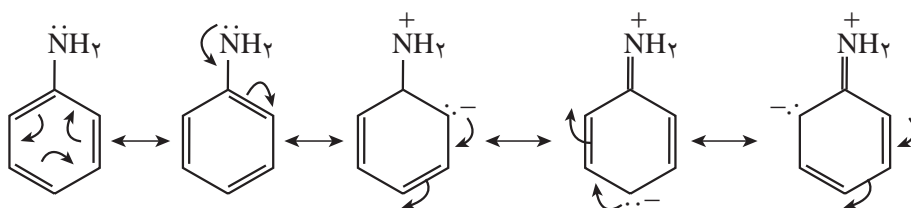


$$K_a = \frac{[RNH_2][H_3O^+]}{[RNH_3^+]}, \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

بنابراین با معلوم بودن K_a برای هر یون آمونیوم می‌توان K_b آمین مرتبط را، به دست آورد.



قدرت اسیدی بزرگ‌تر یون آنیلینیوم در مقایسه با یون‌های آمونیوم زنجیری به دلیل پایداری بیشتر باز مزدوج آن می‌باشد. این پایداری نتیجه عدم استقرار الکترون و ایجاد شکل‌های رزونانسی است.



خواص فیزیکی برخی آمین‌ها در جدول (۱۷) ارائه شده است.

جدول ۱۷- خواص فیزیکی آمین‌ها

نام شیمیایی	ساختار	mp(°C)	bp (°C)	انحلال پذیری در آب	یون آمونیوم
آمین‌های نوع اول					
متیل آمین	CH_3NH_2	-۹۴	-۶	بسیار محلول	۱۰/۶۴
اتیل آمین	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	-۸۱	۱۷	بسیار محلول	۱۰/۷۵
ایزو پروپیل آمین	$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	-۱۰۱	۳۳	بسیار محلول	۱۰/۷۳
سیکلو هگزیل آمین	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	-۱۸	۱۳۴	کم محلول	۱۰/۶۴
بنزیل آمین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	۱۰	۱۸۵	کم محلول	۹/۳۰
آنیلین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-۶	۱۸۴	۳/۷	۴/۵۸
۴- متیل آنیلین	$\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	۴۴	۲۰۰	کم محلول	۵/۰۸
۴- نیترو آنیلین	$\text{4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	۱۴۸	۳۳۲	نامحلول	۱/۰۰
آمین‌های نوع دوم					
دی‌متیل آمین	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-۹۲	۷	بسیار محلول	۱۰/۷۲
دی‌اتیل آمین	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-۴۸	۵۶	بسیار محلول	۱۰/۹۸
دی‌فنیل آمین	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	۵۳	۳۰۲	نامحلول	۰/۸۰
آمین‌های نوع سوم					
تری‌متیل آمین	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-۱۱۷	۹/۲	بسیار محلول	۹/۷۰
تری‌اتیل آمین	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	-۱۱۵	۹۰	۱۴	۱۰/۷۶
N و N- دی‌متیل آمین	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	۳	۱۹۴	کم محلول	۵/۰۶

آمینواسیدها

پروتئین‌های مختلفی در اندام موجودات زنده یافت می‌شوند و دارای کارکردهای زیستی متفاوتی هستند. کراتین در پوست و ناخن، فیبرون در ابریشم و تارهای عنکبوت و بیش از ۵۰,۰۰۰ آنزیمی که واکنش‌های زیستی را کاتالیز می‌کنند، همگی پروتئین

هستند. صرف نظر از عملکرد آنها، تمام پروتئین‌ها دارای ساختار بنیادی مشابه بوده و از شمار زیادی آمینواسید متصل به هم تشکیل شده‌اند.

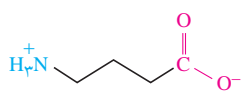
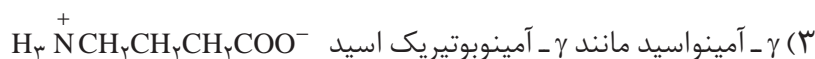
ساختار، حروف مخفف و مقادیر pK_a برای بیست آمینواسید که اغلب در ساختار پروتئین‌ها یافت می‌شوند، در جدول (۱۸) آمده است. تمام ترکیب‌های جدول از نوع α -آمینواسید بوده و در میان آنها ۱۹ آمینواسید، آمین نوع اول هستند. بدن انسان قادر است تنها ۱۱ آمینواسید طبیعی را بسازد. به ۹ آمینواسید دیگر آمینواسیدهای ضروری گفته می‌شود که در گیاهان و میکروارگانیسم‌ها بیوسنتز می‌شوند و باید در رژیم غذایی قرار گیرند.

آمینواسیدها را اغلب با نام‌های متداول آنها بیان می‌کنند. برای مثال نام گلی‌سین از مزه شیرین آن گرفته شده است (گلی کوز، glykos در یونانی به معنای شیرین است). والین همانند والریک‌اسید دارای پنج اتم کربن است و تیروسین از پنیر جدا شده است. (تیروس: Tyros، در زبان یونانی به معنای پنیر است).

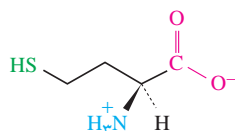
جدول ۱۸ - K_a آمینواسیدها

	$-\text{COOH}_{(a)} (pK_{a1})$	$-\text{NH}_3^+_{(a)} (pK_{a2})$	R (residue)
glycine	۲/۳۴	۹/۶۰	-
arginine	۲/۱۷	۹/۰۴	۱۲/۴۸
lysine	۲/۱۸	۸/۹۵	۱۰/۵۳
tyrosine	۲/۲۰	۹/۱۰	۱۰/۱۰
cysteine	۱/۸۰	۱۰/۸۰	۸/۳۰
histidine	۱/۸۲	۹/۱۷	۶/۰۰
glutamic acid	۲/۱۹	۹/۶۷	۴/۲۵
aspartic acid	۱/۸۸	۹/۶۰	۳/۶۵

آمینواسیدها بسته به موقعیت گروه آمینی در زنجیر کربنی دارای گروه کربوکسیل، به سه گروه طبقه‌بندی می‌شوند.

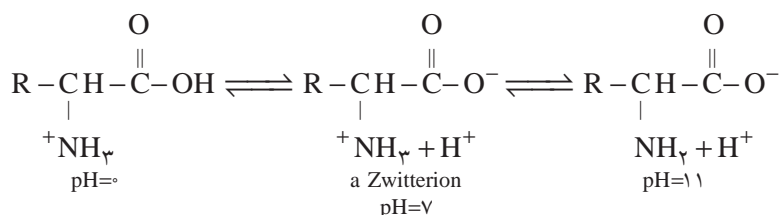


γ - آمینوبوتیریک اسید در مغز یافت می‌شود و به‌عنوان انتقال‌دهنده خنثی عمل می‌کند.

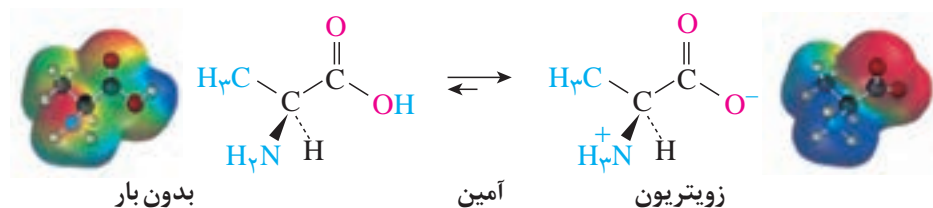


هموسیستائین در خون یافت می‌شود و با ناخوشی قلبی کرونری در ارتباط است.

همان طور که از نام آمینواسیدها پیداست در ساختار این مواد هم گروه بازی (آمینی) و هم گروه اسیدی (کربوکسیل) وجود دارد. هر گروه بسته به pH محلول در ساختار دیده می شود. pK_a گروه کربوکسیل آمینواسید حدود ۲ است و گروه پروتون دار شده عامل آمینی pK_a حدود ۹ دارد. هر دو گروه در شکل اسیدی خود در $pH \approx 0$ دیده می شوند و در محلولی با $pH = 7$ که از pK_a گروه کربوکسیل بزرگ تر و از pK_a گروه آمینی پروتون دار شده کمتر است، گروه اسیدی در شکل بازی و گروه آمینی در شکل اسیدی خود دیده می شوند. در محلول باز قوی ($pH \approx 12$) هر دو گروه در شکل بازی وجود دارند.



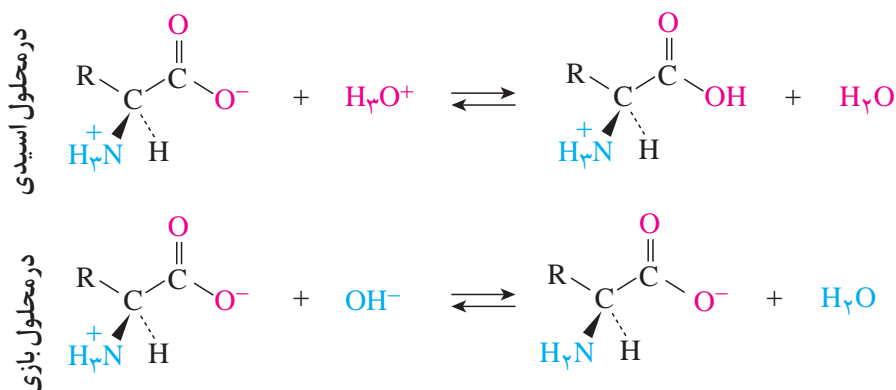
دقت کنید که یک آمینواسید به صورت خنثی وجود ندارد. بنابر این در pH فیزیولوژیکی ($pH = 7/3$) یک آمینواسید به صورت یون دوقطبی (ساختار یونی) دیده می شود. این مواد به دلیل داشتن هم زمان دو عامل اسیدی و بازی، می توانند واکنش های درون مولکولی اسید و باز انجام دهند. در اصل آمینواسیدها در محلول آبی به شکل یون های دوقطبی وجود دارند. به این یون ها زوئتریون (Zwitterion) گفته می شود که از واژه آلمانی Zwitter به معنای هیبرید گرفته شده است. یک زوئتریون ترکیبی است که دارای بار منفی روی یک اتم و بار مثبت روی اتم غیر مجاور می باشد. فرایند زیر تشکیل زوئتریون در آلانین را نشان می دهد.



از آنجا که شبکه بلوری آمینواسیدها از زوئتریون ها تشکیل شده است، این مواد علاوه بر پیوندهای هیدروژنی و دیگر نیروهای بین مولکولی مورد انتظار، از برهم کنش های یونی قوی نیز برخوردارند. به همین علت بسیاری از خواص فیزیکی آنها مشابه نمک ها (ترکیب های یونی) می باشد. نقطه ذوب این مواد بلوری، نسبتاً بالا ($30^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$) است. آمینواسیدها به طور نسبی در آب محلول و در هیدروکربن ها و اغلب حلال های آلی نامحلول هستند. این ویژگی به دلیل وجود زوئتریون ها می باشد. برهم کنش قوی یون - دوقطبی بین این مواد و مولکول های آب، موجب انحلال پذیری بالای آنها می گردد. عدم ایجاد برهم کنش مناسب میان حلال های ناقطبی همچون هیدروکربن ها و زوئتریون ها،

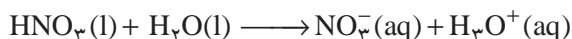
مانع از انحلال آنها در چنین حلال هایی می شود. بدون وجود این برهم کنش قوی، انرژی لازم برای جدا شدن ذرات از شبکه بلور تأمین نمی شود. میزان انحلال پذیری آمینواسیدها بستگی به اندازه و ماهیت زنجیرهای جانبی در مولکول دارد.

آمینواسیدها ترکیب هایی آمفوتر هستند. به این معنی که در شرایط معین هم با اسیدها و هم با بازها واکنش می دهند. زوئتریون ها در محلول اسیدی، گیرنده پروتون بوده و به عنوان باز عمل می کنند و در محلول بازی، نقش اسید را ایفا می کنند.



خاصیت اسیدی و بازی محلول نمک ها

هنگامی که نمکی در آب حل می شود، یکی یا هر دو یون تولید شده، ممکن است با آب واکنش داده و pH آب را تغییر دهند. به چنین فرایندی، آبکافت گفته می شود. محلول آبی یک نمک شامل آنیون یک اسید قوی و کاتیون یک باز قوی، خنثی است زیرا چنین آنیونی، پروتون و کاتیون آن تمایلی به جذب یون هیدروکسید ندارد در نتیجه چنین یون هایی با آب واکنش نمی دهند به عبارت دیگر آبکافت نمی شوند و تغییری در pH آب نیز به وجود نمی آورند. انحلال یک اسید قوی همچون نیتریک اسید در آب را در نظر بگیرید. این اسید به طور کامل در آب یونیده می شود.



آب، باز قوی تری از NO_3^- است بنابراین واکنش به طور کامل پیشرفت می کند. در بیانی کلی می توان گفت، آنیون یک اسید قوی، باز ضعیف تری از آب است و چنین آنیونی توسط مولکول های آب، فقط آبیوشی می شود اما واکنشی میان یون با آب روی نمی دهد. به دلیلی مشابه، کاتیون های بازهای قوی همچون یون Na^+ در آب آبیوشیده شده و آبکافت نمی شوند.

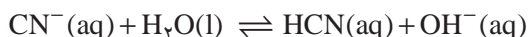
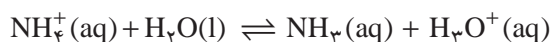
چنانچه نمکی شامل کاتیون و آنیونی باشد که بتواند همچون اسید و باز عمل کرده و با آب واکنش دهد، pH آب در اثر انحلال آن تغییر کرده و ممکن است در گستره اسیدی و بازی قرار گیرد. براین اساس، نمک ها مطابق جدول (۱۹) به سه گروه تقسیم می شوند.



جدول ۱۹- خاصیت اسیدی یا بازی برخی نمک‌ها

NaBr و Ba(NO ₃) ₂	نمک‌هایی شامل کاتیون بازهای قوی و آنیون اسیدهای قوی	نمک خنثی
NH ₄ Cl و Fe(NO ₃) ₂	نمک‌هایی شامل کاتیون بازهای ضعیف و آنیون اسیدهای قوی	نمک اسیدی
CH ₃ COONa	نمک‌هایی شامل کاتیون بازهای قوی و آنیون اسیدهای ضعیف	نمک بازی

خصلت اسیدی یا بازی محلول بستگی به قدرت نسبی اسید (K_a) یا قدرت باز (K_b) یون‌های موجود دارد. یون‌های حاصل از تفکیک نمک آمونیوم سیانید با آب واکنش می‌دهند.



برای بررسی خصلت محلول، باید ثابت یونش اسیدی یون NH₄⁺ را با ثابت یونش بازی یون سیانید مقایسه کنیم. K_a و K_b برای هیدروسیانیک اسید و آمونیاک در منابع موجود است، پس باید K_a و K_b را برای یون‌های آمونیوم و سیانید به دست آوریم.

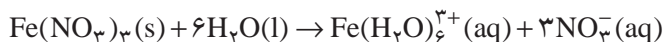
$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$$K_b(\text{CN}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCN})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.6 \times 10^{-5}$$

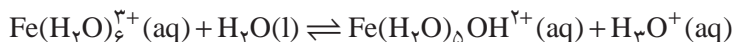
بزرگی K_b برای یون سیانید بیانگر آن است که تعادل دوم یعنی واکنش یون سیانید با آب، پیشرفت بیشتری به سمت راست داشته و بنابراین محلول NH₄CN، خصلت بازی خواهد داشت.

نمک‌هایی که دارای کاتیون فلزهای واسطه هستند نیز در فرایند آبکافت شرکت می‌کنند. کاتیون این نمک‌ها همچون اسید عمل می‌کنند. برای مثال محلول آبی آهن(III) نیتрат، اسیدی است زیرا یون Fe³⁺ همانند یک اسید ضعیف عمل می‌کند.

تفکیک یونی و آبپوشی:



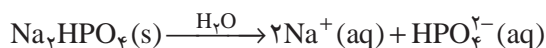
یونش اسید ضعیف:



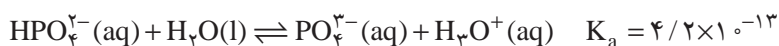
محلول نمک‌هایی با آنیون‌های آمفوتری

گروه دیگری از نمک‌ها، آنهایی هستند که دارای کاتیون باز قوی بوده اما آنیون آنها از اسیدهای چند پروتون دار گرفته شده است. این آنیون‌ها به دلیل داشتن هیدروژن‌های قابل یونش می‌توانند در آب همچون اسید لوری - برونستد عمل نمایند و از طرفی به دلیل

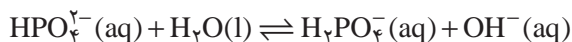
توانایی در جذب پروتون، همچون باز رفتار می کنند. برای تعیین نوع خصلت محلول چنین نمک هایی باید K_a و K_b آنیون را با یکدیگر مقایسه کرد. نمک سدیم هیدروژن فسفات (Na_2HPO_4) را در نظر بگیرید.



رفتار اسیدی:



رفتار بازی:



$$K_b(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = \frac{1 / 10 \times 10^{-14}}{6 / 3 \times 10^{-8}} = 1 / 6 \times 10^{-7}$$

از آنجا که برای یون هیدروژن فسفات $K_b > K_a$ است، بنابراین محلول Na_2HPO_4 خصلت بازی دارد.

مثال	منشأ یون	pH	نمونه محلول های نمک خنثی
-	کاتیون از باز قوی آنیون از اسید قوی	7/0	NaCl , KBr , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
کاتیون	کاتیون از باز ضعیف آنیون از اسید قوی $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	<7/0	اسیدی NH_4Cl , NH_4NO_3 , $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Br}$
کاتیون	کاتیون شعاع کم و بار زیاد آنیون از اسید قوی $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	<7/0	اسیدی $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, CrBr_3 , BeCl_2
کاتیون و آنیون	کاتیون از باز ضعیف یا کاتیون شعاع کم و بار زیاد آنیون اسید ضعیف $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$	<7/0 اگر $K_a > K_b$ >7/0 اگر $K_a < K_b$	اسیدی / بازی NH_4ClO_4 , NH_4CN , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
آنیون	کاتیون از باز قوی آنیون از اسید چند پروتون دار $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$	اگر $K_a > K_b$ <7/0 اگر $K_b > K_a$ >7/0	NaH_2PO_4 , KHCO_3 , NaHSO_3



محاسبه pH و درصد آبکافت محلول نمک‌ها

دیدید که اسیدی یا بازی بودن محلول یک نمک و بنابراین میزان pH محلول آن، توسط قدرت اسیدی یا بازی کاتیون و آنیون نمک تعیین می‌گردد. در چنین محلول‌هایی با تعیین غلظت یون هیدرونیوم یا هیدروکسید در یک سامانه تعادلی، می‌توان مقدار pH محلول را به دست آورد. در ادامه چگونگی محاسبه pH محلول دو نمک آورده شده است.

۱- محاسبه pH محلول NaF 0.3 M 10^{-4}

هیدروفلوئوریک اسید، یک اسید ضعیف است بنابراین یون فلوئورید (F^-) توانایی کافی برای واکنش با آب و جذب پروتون نشان می‌دهد.



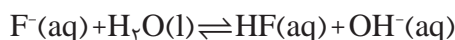
ثابت یونش بازی این یون به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_b = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]}$$

مقدار K_b را می‌توان با توجه به مقدار K_a برای هیدروفلوئوریک اسید به دست آورد.

$$K_b = \frac{K_w}{K_a(\text{HF})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.2 \times 10^{-4}} = 1.4 \times 10^{-11}$$

غلظت‌های تعادلی گونه‌ها طبق جدول زیر به دست می‌آید.



غلظت آغازی	0.3	-	*	~ 0
تغییر غلظت	$-x$	-	$+x$	$+x$
غلظت تعادلی	$0.3 - x$	-	x	x

$$K_b = 1.4 \times 10^{-11} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} = \frac{(x)(x)}{0.3 - x} = \frac{x^2}{0.3}$$

$$x \approx 2.0 \times 10^{-6}$$

تقریب ۵٪ معتبر است پس:

$$[\text{OH}^-] = x = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5.69, \quad \text{pH} = 14 - 5.69 = 8.31$$

همان‌طور که انتظار می‌رفت، این محلول خصلت بازی دارد.

از آنجا که به ازای هر یون فلوئورید آبکافت شده، یک یون هیدروکسید تولید می‌شود،

می‌توان درصد آبکافت را براساس این دو معیار به دست آورد.

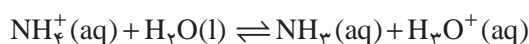
$$\text{درصد آبکافت} = \frac{[F^-]_{\text{آبکافت شده}}}{[F^-]_{\text{آغازی}}} \times 100$$

$$= \frac{[OH^-]_{\text{تعادلی}}}{[F^-]_{\text{آغازی}}} \times 100$$

$$\text{درصد آبکافت} = \frac{2/0 \times 10^{-6}}{0/3} \times 100 = 6/67 \times 10^{-4}$$

ب) محاسبه pH محلول (0/1 M NH_4Cl) $K_b(NH_3) = 1/8 \times 10^{-5}$

از آنجا که تنها یون آمونیوم با آب واکنش می دهد پس برای تعیین pH محلول باید از تعادل زیر استفاده شود.

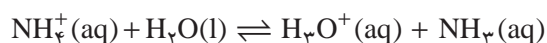


$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

با توجه به مقدار ثابت یونش بازی آمونیاک می توان ثابت یونش اسیدی یون آمونیوم را به دست آورد.

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3)} = \frac{1/0 \times 10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 5/6 \times 10^{-10}$$

اگرچه براساس ثابت یونش به دست آمده، یون آمونیوم یک اسید بسیار ضعیف محسوب می شود اما قوی تر از آب بوده و تعیین کننده مقدار یون هیدرونیوم در محیط است و pH محلول نیز با توجه به تعادل یونش این یون تعیین می گردد.



غلظت آغازی	0/1	-	~0	0
تغییر غلظت	-x	-	+x	+x
غلظت تعادلی	0/1 - x	-	x	x

$$5/6 \times 10^{-10} = K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{(x)(x)}{0/1 - x} \approx \frac{x^2}{0/1}$$

با فرض تقریب 5% داریم:

$$[H_3O^+] = x = 7/5 \times 10^{-6} \quad pH = 5/13$$



درصد آبکافت این یون عبارتست از:

$$\text{درصد آبکافت} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{تعادلی}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{آغازی}}} \times 100$$

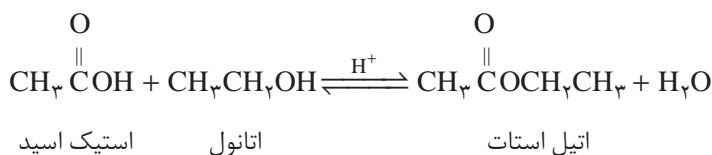
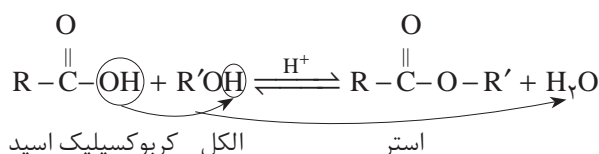
$$\text{درصد آبکافت} = \frac{7/5 \times 10^{-6}}{0/1} \times 100 = 7/5 \times 10^{-3} \%$$

استرها

استرها اغلب از واکنش الکل‌ها یا فنول‌ها با اسیدهای آلی یا مشتقات آنها تهیه می‌شوند. این واکنش که استری شدن نامیده می‌شود، یک واکنش کند و برگشت پذیر است. به همین دلیل آن را در حضور کاتالیزگر (اسید قوی) انجام می‌دهند.



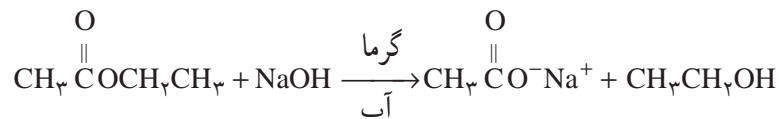
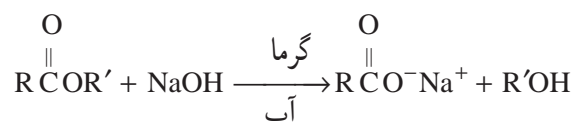
بو و روغن گیاهی موجود در بسیاری از میوه‌ها چون موز و توت‌فرنگی دارای استر هستند.



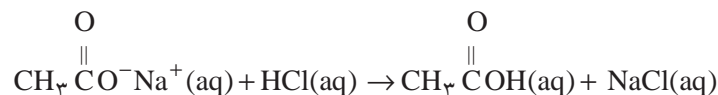
$$K = \frac{[\text{آب}] [\text{استر}]}{[\text{اسید}] [\text{الکل}]}$$

از آنجا که سامانه این واکنش، تعادلی است، بنابراین با افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها می‌توان تعادل را در جهت راست و تشکیل استر جابه‌جا کرد. در مقابل، با افزایش آب، تعادل در جهت مصرف شدن استر پیش می‌رود. افزایش دما، سامانه‌های تعادلی را در جهت گرماگیر و کاهش دما، آنها را در جهت واکنش گرماده جابه‌جا می‌کند. واکنش استری شدن و آبکافت آن با تغییر دمای محسوسی همراه نیست، از این رو افزایش یا کاهش دما در جابه‌جایی تعادل استری شدن، تأثیر قابل توجهی ندارد. اما با توجه به آنکه افزایش دما، سرعت هر دو واکنش رفت و برگشت را زیاد می‌کند، از این رو زمان رسیدن به تعادل را کاهش می‌دهد.

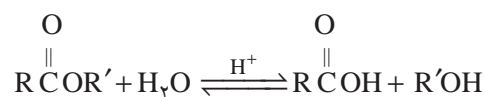
یکی از واکنش‌های مهم استرها، آبکافت (هیدرولیز) آنها می‌باشد. این واکنش که عکس فرایند استری شدن است، در حضور بازهایی همچون سدیم هیدروکسید انجام می‌شود. فرآورده چنین واکنشی، نمک سدیم کربوکسیلیک اسید و الکل می‌باشد.



چنانچه نمک سدیم کربوکسیلیک اسید را با یک اسید قوی همچون هیدروکلریک اسید واکنش دهیم، کربوکسیلیک اسید به دست می آید.



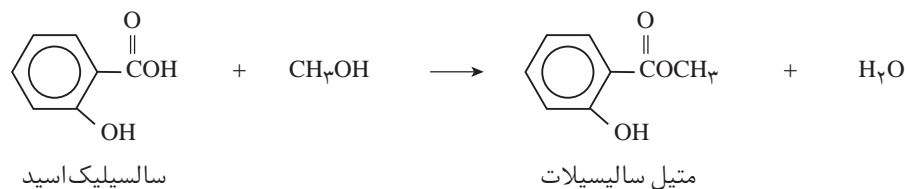
هیدرولیز استرها نه تنها توسط باز بلکه توسط اسید نیز انجام می پذیرد.



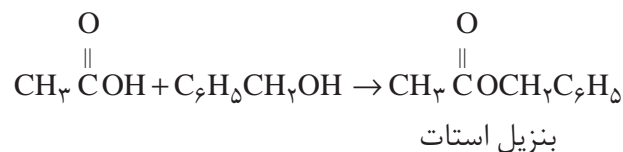
این واکنش برگشت پذیر است.

خواص فیزیکی استرها

استرها برخلاف اسیدهای تشکیل دهنده آنها، اغلب بوی مطبوعی دارند. برای مثال متیل سالیسیلات که مشتق سالیسیلیک اسید است، ترکیب اصلی آسپرین می باشد.



بنزیل استات، ترکیب اصلی «عصاره گل یاس» از بنزیل الکل و استیک اسید تشکیل شده است.





جدول (۲۰) برخی استرهای متداول و اسید و الکل سازنده آنها را نشان می‌دهد.

جدول ۲۰

اسانس	فرمول	نام استر
موز	$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	ایزو آمیل استات
آناناس	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	اتیل بوتیرات
زردآلو	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	امیل بوتیرات
پرتقال	$\text{CH}_3\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	اُکتیل استات
سیب	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	ایزو امیل ایزو وارات
روغن همیشه بهار	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOCH}_3)$	متیل سالیسیلات
انگور	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{COOCH}_3)$	متیل آنترنیلات

برخی اسید، الکل سازنده استرها

اسانس استر	استر	الکل	اسید
موز	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \text{۳- متیل بوتیل استات} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \text{۳- متیل - ۱- بوتانول} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ استیک اسید
آناناس	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{بوتیل بوتانوات} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ۱- بوتانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ بوتانویک اسید
گل سرخ	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11} \end{array}$  بنزیل بوتانوات	 CH_2OH بنزیل الکل	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ بوتانویک اسید

استرهایی با جرم مولکولی کم، جدول‌های خوبی برای مواد ناقطبی به شمار می‌روند. اتیل استات یک حلال عالی است که بوی خاص بسیاری از پاک‌کننده‌های لاک ناخن به دلیل وجود این ماده است. همچنین از این ماده برای حذف کافئین از قهوه نیز استفاده می‌شود.

نقطه جوش استرهایی با جرم مولکولی کم، مشابه آلدهیدها و کتون‌هایی با تعداد اتم کربن برابر است. استرها مولکول‌هایی قطبی دارند بنابراین علاوه بر نیروهای ناشی وان دروالس، برهم‌کنش دوقطبی - دوقطبی تشکیل می‌دهند.

دمای جوش استرها به دلیل عدم تشکیل پیوند هیدروژنی از اسیدهای آلی با جرم مولکولی یکسان، کمتر است.

مولکول	ترکیب	نقطه جوش (°C)
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	استر	۷۷/۱
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	اسید آلی	۱۶۴

اغلب با افزایش تعداد کربن در استرها، دمای ذوب و جوش افزایش می‌یابد.

جدول ۲۱

فرمول ساختاری	نام	جرم مولی	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Aroma
HCOOCH_3	متیل فرمات	۶۰	-۹۹	۳۲	
$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$	اتیل فرمات	۷۴	-۸۰	۵۴	rum
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	متیل استات	۷۴	-۹۸	۵۷	
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	اتیل استات	۸۸	-۸۴	۷۷	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	متیل بوتیرات	۱۰۲	-۸۵	۱۰۲	apple
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	اتیل بوتیرات	۱۱۶	-۱۰۱	۱۲۱	pineapple
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	ایزوپنتیل استات	۱۳۰	-۷۱	۱۴۸	pear
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	بنزیل استات	۱۵۰	-۵۱	۵۱۵	jasmine
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	پنتیل بوتیرات	۱۵۸	-۷۳	۱۸۵	apricot
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	اُکتیل استات	۱۷۲	-۳۹	۲۱۰	orange

استرهایی با تعداد اتم کم، در آب محلول هستند اما با افزایش طول زنجیر کربنی از انحلال‌پذیری آنها کاسته می‌شود.

نام استر	فرمول ساختاری	انحلال‌پذیری $\text{g}/100\text{ g H}_2\text{O}$
اتیل متانوات	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$	۱۰/۵
اتیل اتانوات	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	۸/۷
اتیل پروپانوات	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	۱/۷

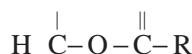
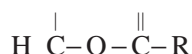
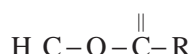
علت تغییر در انحلال‌پذیری آن است که اگرچه استرها نمی‌توانند با یکدیگر پیوند هیدروژنی تشکیل دهند، اما امکان برقراری برهم‌کنشی قوی با مولکول‌های آب وجود دارد. تشکیل این جاذبه‌ها، انرژی لازم برای جدا شدن مولکول‌های آب از یکدیگر و مولکول‌های استر از هم را فراهم می‌سازد. با افزایش طول زنجیر کربنی، بخش هیدروکربنی به سختی لابه‌لای مولکول‌های آب قرار می‌گیرد و موجب شکستن پیوندهای هیدروژنی نسبتاً قوی میان مولکول‌های آب می‌شود بدون آنکه یک جاذبهٔ پرانرژی جایگزین آن کند. بنابراین فرایند انحلال از لحاظ انرژی، اثر بخش نخواهد بود. علاوه بر این مولکول‌های آب آرایش منظمی در طول زنجیر کربنی پیدا می‌کنند و آنتروپی سامانه کاهش می‌یابد. این پدیده فرایند را از نظر ترمودینامیکی نامساعد می‌سازد و انحلال را کم می‌کند.



روغن و چربی

چربی‌ها و روغن‌ها همراه با بسیاری از مواد دیگر در بافت‌های گیاهی و حیوانی یافت می‌شوند. این مواد در بدن، کارکردهای بسیاری به عهده دارند که یکی از آنها ذخیره‌سازی انرژی است. از چربی‌های مهم و معروف می‌توان به چربی شیر و پیه اشاره کرد. روغن سویا، پنبه‌دانه، گل آفتاب‌گردان، پالم و روغن نارگیل نیز از جمله معروف‌ترین روغن‌ها هستند.

چربی‌ها و روغن‌ها، استرهای سه‌عاملی تشکیل شده از گلیسرول (۱ و ۲ و ۳- پروپان تری آل) و سه مول کربوکسیلیک اسید می‌باشند. این اسیدها ممکن است یکسان یا متفاوت باشند.



کربوکسیلیک اسیدهای تشکیل‌دهنده چربی‌ها و روغن‌ها را اسید چرب می‌نامند که دارای یک زنجیر بلند کربنی می‌باشد که دارای ۱۲ تا ۱۸ اتم کربن هستند. زنجیر هیدروکربنی ممکن است سیرشده یا دارای یک یا چند پیوند دوگانه باشد. نام و ساختار چند اسید چرب در جدول (۲۲) آمده است.

جدول ۲۲

اسیدهای سیرشده	فرمول ساختاری
بوتیریک	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
لوریک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
میرستیک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
پالمیتیک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
استئاریک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
اسیدهای سیر نشده اولئیک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
لینولیک	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
ریسینولئیک	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH OHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

تفاوت چربی و روغن در نقطه ذوب استر تشکیل‌دهنده آنها می‌باشد. اگر نقطه ذوب، پایین‌تر از دمای اتاق باشد، استر مایع بوده و روغن است و اگر دمای ذوب بالاتر از دمای اتاق باشد، جامد شده و چربی نامیده می‌شود.



موم زنبور عسل نیز یک استر است و فرمول مولکولی آن $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_3\text{H}_7$ می‌باشد.



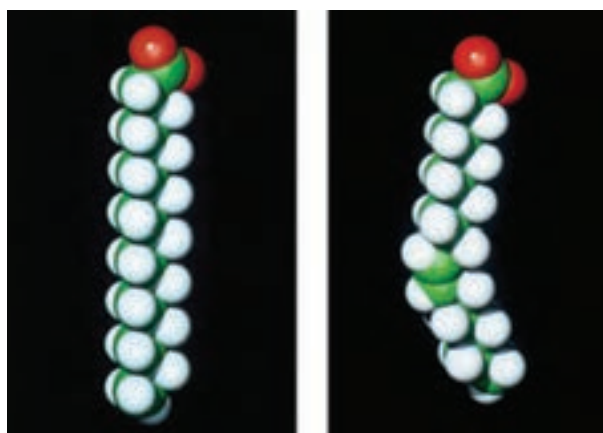
حدود ۹۴٪ از اسیدهای چرب در روغن زیتون سیر نشده دارای یک پیوند دوگانه است. اصلی ترین اسید چرب آن اولیک اسید است.

بسیاری از روغن ها و چربی های گیاهی طبیعی شامل استرهای اسیدهای چرب سیر نشده سیس می باشند. مشکلات سلامتی مرتبط با اسیدهای چرب سیر شده را می توان با خوردن کمتر چربی های حیوانی و کره کاهش داد. ناراحتی های ناشی از اسیدهای چرب ترانس از طریق اجتناب از هیدروژن دار شدن چربی های گیاهی، قابل کاهش است.

چربی ها و روغن های سیر شده، بیشتر در فراورده های حیوانی وجود دارند، در حالی که نوع سیر نشده این مواد اغلب در گیاهان دیده می شوند. به طور کلی چربی هایی که شامل اسید چرب سیر شده هستند در دمای اتاق، جامد بوده و آنهایی که اسیدهای چرب سیر نشده دارند، مایع می باشند. تفاوت در نقطه ذوب اسیدهای چرب به ساختار مولکولی بستگی دارد. مولکول ترکیب هایی با پیوند یگانه کربن - کربن در اسیدهای چرب سیر شده، به یکدیگر نزدیک تر بوده و بر هم کنش های وان دروالسی مؤثرتری تشکیل می دهند. پیوندهای دوگانه در اسیدهای چرب سیر نشده، نوعی پیچ خوردگی (ایزومر سیس و ترانس) را نشان می دهند که انعطاف پذیری (چرخش حول پیوند $C=C$) در گروه هیدروکربنی را کمتر می کند و این ویژگی نزدیکی مولکول ها را سخت تر می سازد.

شرکت های غذایی، روغن های گیاهی را به منظور کاهش درجه سیرندگی آنها، هیدروژن دار می کنند. مبنای شیمیایی این کار آن است که پیوندهای دوگانه واکنش پذیرتر بوده و ترکیب های سیر نشده برای اکسایش مستعدتر هستند. نتیجه این اکسایش، ایجاد بوهای ناخوشایند است.

شکل (۱۸) مدل ساختاری اسیدهای چرب بلند زنجیر را نشان می دهد. اسیدهای چرب سیر شده، خطی بوده و به راحتی کنار یکدیگر قرار می گیرند و توده های جامدی را در رگ های خونی ایجاد می کنند و موجب گرفتگی آنها می شوند. اسیدهای چرب سیر نشده ترانس کمی Z شکل بوده، اما اساساً مولکول های خطی هستند. این خمیدگی مانع از انباشته شدن آنها در رگ های خونی می شود.

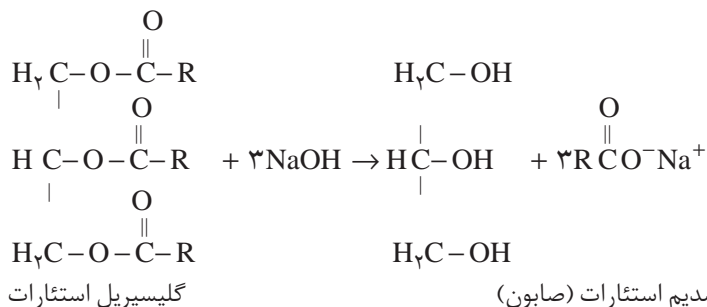


شکل ۱۸- ساختار یک اسید چرب سیر شده (a) و اسید چرب سیر نشده (b)

همانند دیگر استرها، روغن ها و چربی ها نیز می توانند آبکافت شوند. این واکنش در بدن توسط آنزیم ها کاتالیز می شود. در صنعت، واکنش آبکافت توسط محلول آبی سدیم هیدروکسید یا پتاسیم هیدروکسید انجام می گیرد. در این عمل مخلوطی از گلیسرول و



نمک سدیم اسید چرب به دست می آید. این واکنش، صابونی شدن نامیده می شود.



اثر یون مشترک و محلول بافر

برای بسیاری از سیستم های بیولوژیکی همچون خون، معده و بزاق دهان و فرآورده های صنعتی مانند صابون و مواد آرایشی، ثابت ماندن pH به منظور کارکرد بهتر این بخش ها و مواد، از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

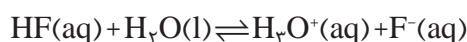
pH پوست طبیعی برابر با ۵/۵ است که به دلیل ترکیبی از چربی پوست و عرق بدن می باشد. این پوشش اسیدی، پوست را از حمله باکتری ها و قارچ ها در امان نگاه می دارد. صابون ترکیبی قلیایی است که با برداشتن این پوشش اسیدی، در آغاز نوعی احساس تازگی و تمیزی به پوست می بخشد. بافری شدن برخی صابون ها برای ماندن در pH=۵/۵، باعث کنترل میزان قلیایی بودن آنها می شود.

محلول بافر، محلولی است که در مقابل تغییر pH مقاومت می کند. عامل کلیدی در عملکرد محلول های بافر، اثر یون مشترک می باشد.

محلولی شامل هیدروفلوئوریک اسید ($K_a = 7 \times 10^{-4}$ و HF) و نمک آن سدیم فلوئورید را در نظر بگیرید. می دانید که این نمک در آب به طور کامل به یون های سازنده تفکیک می شود و محلول الکترولیت قوی است.



از آنجا که هیدروفلوئوریک اسید، یک اسید ضعیف است، به طور جزئی یونیده می شود.



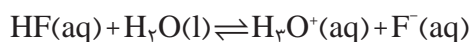
یون مشترک در این محلول، یون F^- است که هم از تفکیک یونی نمک و هم از یونش اسید حاصل می شود.

تأثیر سدیم فلوئورید حل شده بر میزان یونش HF چیست؟ برای پاسخ به این پرسش باید مقدار یونش اسید را پیش و پس از افزایش سدیم فلوئورید بررسی کنیم.

دو محلول جدا را در نظر بگیرید اولی شامل $1 \times 10^{-2} \text{ M HF}$ و دومی مخلوطی از دو محلول $1 \times 10^{-2} \text{ M HF}$ و $1 \times 10^{-2} \text{ M NaF}$ است. طبق اصل لوشاتلیه به دلیل وجود یون فلوئورید

اضافی در محلول دوم، تعادل یونش اسید به سمت چپ جابه‌جا می‌شود و میزان یونش اسید در حضور NaF کاهش می‌یابد. یون مشترک فلوئورید عامل اصلی در کاهش قدرت اسیدی محلول می‌باشد.

اثر یون مشترک در جابه‌جایی تعادل یونش اسید را می‌توان با محاسبه $[H_3O^+]$ نیز نشان داد. در محلولی شامل $NaF\ 1\ M$ و $HF\ 1\ M$ ، گونه‌های اصلی موجود عبارتند از F^- ، Na^+ ، H_2O و HF . از آنجا که یون Na^+ آبکافت نمی‌شود و آب نیز یک اسید یا باز بسیار ضعیف است، بنابراین ذره‌های مهم و تأثیرگذار، مولکول‌های HF و یون‌های فلوئورید خواهند بود. با توجه به واکنش تعادلی زیر می‌توان غلظت یون هیدرونیوم را به دست آورد.



غلظت آغازی	غلظت تعادلی
$[HF]_0 = 1.0\ M$	$[HF] = 1.0 - x$
$[F^-]_0 = 1.0\ M$	$[F^-] = 1.0 + x$
$[H_3O^+]_0 = 0$	$[H_3O^+] = x$

$$K_a = 7.2 \times 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(1.0 + x)}{(1.0 - x)}$$

از آنجا که غلظت اسید زیاد و ثابت یونش کوچک است، x بسیار کوچک خواهد بود.

$$7.2 \times 10^{-4} = \frac{(x)(1.0)}{1.0} \quad \text{و} \quad x = 7.2 \times 10^{-4}$$

عدد به دست آمده، فرض بالا را تأیید می‌کند.

درصد یونش در این محلول برابر است با:

$$\frac{[H_3O^+]}{[HF]} \times 100 = \frac{7.2 \times 10^{-4}\ M}{1.0\ M} \times 100 = 0.072\%$$

در صورتی که برای محلول $1\ M\ HF$ که در آن غلظت یون هیدرونیوم $2/7 \times 10^{-2}\ M$ است، درصد یونش $2/7\%$ به دست می‌آید. تفاوت بزرگ درصد یونش در دو محلول بالا نشان می‌دهد که حضور یون مشترک F^- حاصل از انحلال NaF به شدت بر یونش اسید اثر می‌گذارد و تعادل یونش را در جهت چپ جابه‌جا می‌کند.

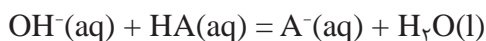
بافر

یکی از مهم‌ترین کاربردهای محلول‌های اسید و باز با یک یون مشترک، فرایند بافری‌شدن است. محلول بافر، محلولی است شامل یک اسید ضعیف و نمک آنکه با افزودن



اندکی اسید یا باز، pH آن تغییر محسوسی نمی کند. محلول های بافر بازی نیز از آمیختن باز ضعیف و نمک محلول (اسید مزدوج) آن تهیه می شوند.

محلول بافری شامل مقدار قابل توجهی از اسید ضعیف HA و باز مزدوج آن، A^- را در نظر بگیرید. با افزودن یون هیدروکسید به محلول و با توجه به اینکه بهترین منبع پروتون در محلول اسید ضعیف HA است، واکنش زیر انجام می شود.



نتیجه نهایی جذب یون OH^- و تولید A^- است. با بررسی ثابت یونش اسیدی می توان ثابت ماندن pH را توضیح داد.

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

غلظت تعادلی یون H_3O^+ و در پی آن pH محلول توسط نسبت $\frac{[HA]}{[A^-]}$ تعیین می گردد. اگر تعداد HA و A^- آغازی محلول در مقایسه با یون OH^- افزوده شده بسیار بزرگ تر باشد، تغییر مقدار $\frac{[HA]}{[A^-]}$ کوچک خواهد بود.

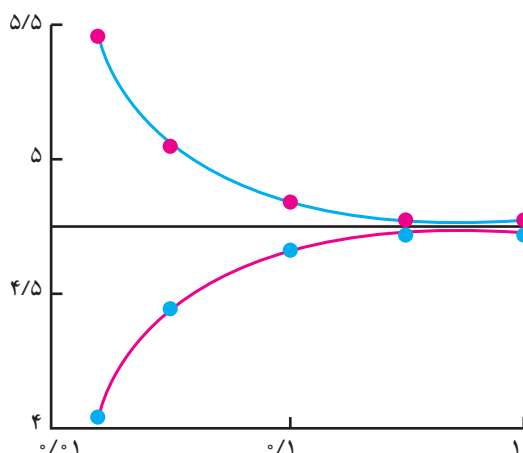
برای مثال در فرایند افزودن ۱٪ مول سدیم هیدروکسید به یک لیتر محلول بافر شامل استیک اسید ۵٪ مولار و سدیم استات ۵٪ مولار، تغییر ایجاد شده در نسبت بالا بسیار کوچک بوده و بنابراین pH تقریباً ثابت می ماند.

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{5\%}{5\%} = 1 \quad \text{در محلول بافر}$$

پس از افزودن محلول ۱٪ مولار سدیم هیدروکسید

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{49\%}{51\%} = 0.96$$

تغییر ایجاد شده بسیار کوچک است. بنابراین مقدار pH تقریباً ثابت می ماند.



محاسبه pH محلول‌های بافر

با توجه به رابطه ثابت یونش اسیدی می‌توان غلظت یون هیدرونیوم و pH محلول را به دست آورد. برای مثال محلول بافری شامل هیدروفلوئوریک اسید 0.1 M و سدیم فلوئورید 0.3 M را در نظر بگیرید.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 7.2 \times 10^{-4} \times \frac{0.1}{0.3} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

روش دیگر محاسبه pH، استفاده از \log - دو طرف رابطه بالا می‌باشد.

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{F}^-]} \right)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)$$

با برعکس کردن کسر:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{باز مزدوج}]}{[\text{اسید}]} \right)$$

رابطه بالا به معادله هندرسون - هاسل باخ معروف است و برای محاسبه pH مشخص بودن $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ مفید می‌باشد. دقت نمایید که در استفاده از این معادله فرض شده است که غلظت‌های تعادلی A^- و HA برابر با غلظت آغازی این دو گونه است به عبارت دیگر:

$$[\text{A}^-] = [\text{A}^-]_0 + x \approx [\text{A}^-]_0$$

$$[\text{HA}] = [\text{HA}]_0 - x \approx [\text{HA}]_0$$

از آنجا که مقدار آغازی اسید و باز مزدوج آن در محلول نسبت به مقدار H_3O^+ و OH^- افزوده شده بزرگ هستند، فرض در نظر گرفته شده قابل قبول است.

تغییر pH در محلول‌های بافر

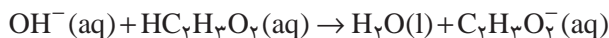
بسیاری از واکنش‌های بیوشیمیایی در فرایند بقای موجود زنده همچون تنفس، سوخت و ساز، انتقال پیام‌های عصبی و انقباض و انبساط ماهیچه‌ها تنها در محدوده pH خاصی روی می‌دهند. از آنجا که بسیاری از این واکنش‌ها به تغییر pH حساس هستند، پس نباید pH چنین سامانه‌هایی در شرایط گوناگون محیطی و غذایی تغییر محسوسی کند. با مثال زیر می‌توان عدم تغییر pH یک سامانه بافری را توضیح داد.

یک لیتر محلول بافر شامل استیک اسیدی 0.5 M و سدیم استات 0.5 M را در نظر بگیرید. به این محلول 0.1 M مول سدیم هیدروکسید افزوده می‌شود. یون هیدروکسید

در یک سامانه بافری خاص،
برای تمام محلول‌هایی که
نسبت $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ یکسان است،
pH نیز یکسان خواهد بود.

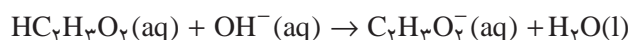


افزوده شده با اسید موجود در محلول که منبع اصلی پروتون است، واکنش می‌دهد.



اگرچه استیک اسید، اسیدی ضعیف است اما به علت قوی بودن باز OH^{-} ، واکنش

بالا تا مرز کامل شدن پیش می‌رود. تغییر غلظت گونه به صورت زیر است.

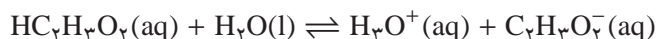


پیش از واکنش	$1 \text{ L} \times 0.5 \text{ M} = 0.5 \text{ mol}$	0.1 mol	$1 \text{ L} \times 0.5 \text{ M} = 0.5 \text{ mol}$	-
پس از واکنش	$0.5 - 0.1 = 0.4 \text{ mol}$	0 mol	$0.5 + 0.1 = 0.6 \text{ mol}$	-

پس از واکنش میان $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ و یون هیدروکسید، گونه‌های اصلی موجود

در محلول شامل H_2O ، $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{-}$ ، $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ، Na^{+} می‌باشد. جدول زیر تغییر غلظت و

غلظت‌های تعادلی این گونه‌ها را نشان می‌دهد.



غلظت آغازی	0.49	-	0	0.51
تغییر غلظت	$-x$	-	$+x$	$+x$
غلظت تعادلی	$0.49 - x$	-	x	$0.51 + x$

توجه نمایید که غلظت‌های آغازی، مقادیر غلظت برای گونه‌ها پس از واکنش اسید

با سدیم هیدروکسید و پیش از رسیدن به تعادل جدید می‌باشند.

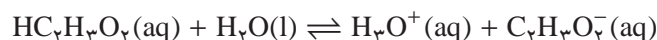
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{-}]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{x(0.51 + x)}{0.49 - x}$$

با اعمال فرض ۵٪ اعتبار:

$$x = 1/7 \times 10^{-5}, [\text{H}_3\text{O}^{+}] = x = 1/7 \times 10^{-5}, \text{pH} = 4.76$$

حال با محاسبه pH محلول بافر استیک اسید 0.5 M و سدیم استات

0.5 M می‌توان pH آن را با حالت قبل مقایسه کرد.



غلظت آغازی	0.5 M	-	0	0.5 M
غلظت تعادلی	$0.5 \text{ M} - x$	-	x	$0.5 + x$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{-}]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]} = \frac{x(0.5 + x)}{0.5 - x} = \frac{x(0.5)}{0.5}$$

$$x = 1/8 \times 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^{+}], \text{pH} = 4.74$$

بنابراین تغییر در pH با افزودن ۱٪ مول سدیم هیدروکسید عبارت است از:

$$4/76 - 4/74 = 0.02$$

این تغییر را می‌توان با pH آب هنگامی که ۱٪ مول سدیم هیدروکسید به آن

اضافه می‌شود، مقایسه کرد.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = 12 \quad pH \text{ تغییر} = 12 - 7 = 5$$

تهیه محلول بافر با pH معین

اگر در رابطه هندرسون، هاسل باخ، غلظت اسید و باز مزدوج آن یکسان باشد،

خواهیم داشت:

$$\log \frac{[\text{باز مزدوج}]}{[\text{اسید}]} = 0 \Rightarrow pH = pK_a$$

حال برای تهیه یک محلول بافر، می‌توان مسیر برعکس را طی کرد. به این صورت که ابتدا

اسیدی که pK_a آن به pH بافر مورد نظر نزدیک است را انتخاب می‌کنیم. با قراردادن pH و pK_a

در معادله هندرسون، هاسل باخ، نسبت $\frac{[\text{باز مزدوج}]}{[\text{اسید}]}$ به دست می‌آید. این نسبت، مقدار مولی مواد

برای تهیه محلول بافر را مشخص می‌کند. برای مثال، بافر فسفات که pH آن حدود ۷/۴۰

باشد را می‌توان به روش زیر تهیه کرد. فسفریک اسید یک اسید سه پروتون دار است و در

آب طی سه مرحله یونش می‌یابد.

$$K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3} \quad pK_{a_1} = 2.12$$

$$K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8} \quad pK_{a_2} = 7.21$$

$$K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13} \quad pK_{a_3} = 12.32$$

مناسب‌ترین سامانه بافری، زوج $\frac{HPO_4^{2-}}{H_2PO_4^-}$ می‌باشد زیرا pK_a آن به pH

مورد نظر نزدیک‌تر است. با قراردادن این عدد در معادله هندرسون - هاسل باخ خواهیم داشت:

$$7.40 = 7.21 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$\log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0.19 \quad \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{-1.9} = 1/5$$



بنابراین یکی از راه‌های تهیهٔ بافر فسفات با $\text{pH} = 7/4^{\circ}$ می‌تواند حل کردن دی‌سدیم هیدروژن فسفات و سدیم دی‌هیدروژن فسفات به نسبت مولی $1/5:1/0^{\circ}$ در آب باشد. برای مثال با حل کردن $1/5$ مول Na_2HPO_4 و یک مول NaH_2PO_4 در مقدار کافی آب و رساندن حجم مولی به یک لیتر می‌توان چنین بافری تهیه کرد. لازم به ذکر است بافر مناسب، بافری است که pK_a اسید آن در محدودهٔ $\text{pH} \pm 1$ قرار گیرد. با توجه به معادله هندرسون - هاسل باخ در صورتی این امر محقق می‌شود که غلظت اسید و باز مزدوج آن از $1:10^{\circ}$ تا $10:1^{\circ}$ متغیر باشد. در این شرایط، هر دو گونه برای ثابت نگاه داشتن pH به میزان کافی در دسترس هستند.

بیشترین تأثیر یک بافر برای مقاومت در برابر تغییر pH زمانی است که نسبت اسید به باز مزدوج $1:1$ باشد ($\text{pH} = \text{pK}_a$)

ظرفیت بافر و گسترهٔ عملکرد آن

نمودار ستونی نشان داده شده، تغییر pH محلول بافری $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ با pH آغازی یکسان و برابر $4/74$ اما با غلظت‌های متفاوت از سازنده‌ها را نشان می‌دهد. با افزودن مقدار معین از یک باز قوی، pH محلول افزایش می‌یابد. طول هر ستون متناسب با میزان افزایش pH محلول می‌باشد. این نمودار نشان می‌دهد که هرچه بافر غلیظ‌تر باشد، ظرفیت آن بیشتر و میزان تغییر pH کمتر خواهد بود.



ظرفیت یک بافر، میزان توانایی آن برای مقاومت در برابر تغییر pH را نشان می‌دهد و به غلظت‌های نسبی و مطلق اجزای بافر بستگی دارد. به بیانی دیگر هرچه غلظت اسید و باز مزدوج بیشتر باشد، ظرفیت بافر بیشتر است. در این حالت مقدار بیشتری H_2O^+ یا OH^- مورد نیاز است تا pH یک بافر با ظرفیت بالا (غلظت) را به اندازه یک بافر با ظرفیت کمتر (دقیق) را تغییر دهد و افزودن مقدار یکسان از یون هیدروکسید یا هیدرونیوم به بافرهایی با ظرفیت متفاوت، باعث ایجاد تغییر کمتری در بافری با غلظت بالاتر خواهد شد. همان‌طور که گفته شد ظرفیت بافر به غلظت‌های نسبی اجزای بافر بستگی دارد. طی عمل بافر، غلظت یک گونه نسبت به جزء دیگر افزایش می‌یابد. از آنجا که نسبت این غلظت‌ها، تعیین‌کننده مقدار pH بافر است، هرچه تغییر این نسبت کمتر باشد، تغییر pH محلول بافر نیز کمتر خواهد بود. محلول بافری را در نظر بگیرید که $[A^-] = [HA] = 1/0 M$ می‌باشد، با افزودن $1/0$ مول یون OH^- به این محلول خواهیم داشت:

$$\frac{[A^-]_0}{[HA]_0} = \frac{1/0 M}{1/0 M} = 1 \quad \frac{[A^-]_{\text{نهایی}}}{[HA]_{\text{نهایی}}} = \frac{1/0 + 1 M}{0/99 M} = 1/02$$

$$\text{درصد تغییر} = \frac{1/02 - 1/0}{1/0} \times 100 = 2\%$$

حال اگر نسبت اجزای بافر را به صورت $[HA] = 0/25 M$ و $[A^-] = 1/75 M$ تغییر دهیم و $1/0$ مول یون هیدروکسید به یک لیتر محلول بافر بیفزاییم:

$$\frac{[A^-]_0}{[HA]_0} = \frac{1/75 M}{0/25 M} = 3$$

$$\frac{[A^-]_{\text{نهایی}}}{[HA]_{\text{نهایی}}} = \frac{1/76 M}{0/24 M} = 3/17$$

$$\text{درصد تغییر} = \frac{3/17 - 3}{3} \times 100 = 4/7\%$$

همان‌گونه که مشاهده می‌کنید هرچه اختلاف میان غلظت‌های آغازی اجزای بافر بیشتر باشد، تغییر نسبت غلظت‌ها بیشتر خواهد بود و محدوده تغییر pH نیز بیشتر است.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۶۲

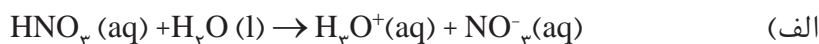
۱- SO_3 و N_2O_5 اسید آرنیوس هستند زیرا هنگام حل شدن در آب یون H^+ تولید کرده‌اند.

K_2O و BaO بازهای آرنیوس هستند زیرا با انحلال در آب یون OH^- تولید کرده‌اند.

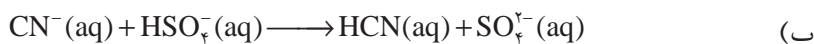
۲- Li_2O اکسید فلزی است و هنگام حل شدن در آب غلظت یون هیدروکسید را افزایش می‌دهد.

CO_2 اکسید نافلزی بوده و با حل شدن در آب یون H^+ تولید می‌کند.

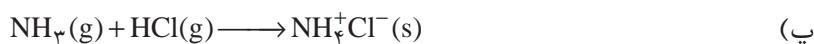
پاسخ خود را بیازماید صفحه ۶۳



باز مزدوج اسید مزدوج باز اسید



باز مزدوج اسید مزدوج اسید باز



باز مزدوج اسید مزدوج اسید باز

۲-

اسید مزدوج	باز	باز مزدوج	اسید
HCN	CN^-	CH_3COO^-	CH_3COOH
H_3O^+	H_2O	OH^-	H_2O
HCl	Cl^-	HSO_4^-	H_2SO_4

پاسخ فکر کنید صفحه ۶۳

الف) بله زیرا این واکنش همراه با تبادل پروتون میان دو مولکول آب انجام پذیرفته است.

ب) آب هم اسید و هم باز است. در واقع آب ماده‌ای آمفوتر است. یکی از مولکول‌های آب دهنده پروتون و دیگری گیرنده پروتون است. پس آب می‌تواند نقش باز و اسید را داشته باشد. به چنین ماده‌ای که هر دو ویژگی اسیدی و بازی را دارد آمفوتر می‌گویند.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۶۷

الف) HF زیرا ثابت یونش اسیدی آن بیشتر است.

ب) HOCl ثابت یونش اسیدی آن بیشتر است. در اکسی اسیدهایی با فرمول مولکولی یکسان، هر چه هالوژن الکترو نگاتیوتر باشد، اسیدی قوی تر است.

پاسخ خود را بیازماید صفحه ۶۸

۱- H_2PO_4^- و HPO_4^{2-} زیرا این دو یون در یک معادله نقش اسید و در معادله دیگر نقش باز را دارند.

۲- سومین پروتون. هرچه بار آنیون بیشتر می شود، یونش آن گونه سخت تر انجام می شود. یون هیدرونیوم حاصل از دو مرحله قبل، طبق اصل لو شاتلیه، پیشرفت مرحله سوم را کاهش می دهد.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۶۹

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] &= 1.0 \times 10^{-14} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] \times 4.0 \times 10^{-4} &= 1.0 \times 10^{-14} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.5 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

در محلول های اسیدی همچون اسید معده و آب گازدار $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ و در محلول های بازی مانند محلول آمونیاک همواره $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ است. همچنین در هر محلول آبی در دمای 25°C همواره حاصل ضرب مقدار دو یون هیدروکسید و هیدرونیوم 10^{-14} می باشد.

پاسخ خود را بیازماید صفحه ۷۱

$$\begin{aligned} ۱- \quad [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \\ \text{pH} &= -\log 10^{-4} = 4 \\ ۲- \quad \text{pH} &= 2.7 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-2.7} = 10^{-3} \times 10^{0.3} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۷۶

الف) هیدروکلریک اسید، اسیدی قوی است پس صد در صد یونیده می شود.

$$[H_3O^+] = [HCl]_{\text{آغازی}} = 8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 8 \times 10^{-2} = (-\log 8) + (-\log 10^{-2})$$

$$pH = -0.9 + 2 = 1.1$$

$$\% \alpha = \% / 100 \Rightarrow \alpha = 2 \times 10^{-4} \quad (\text{ب})$$

$$[H_3O^+] = [HCN]_{\text{آغازی}} \times \alpha = 8 \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log 16 \times 10^{-6} = -4 \log 2 - \log 10^{-6} = -1.2 + 6 = 4.8$$

پاسخ فکر کنید صفحه ۷۶

الف) 10^{-13} زیرا پیشرفت واکنش های تعادلی گرماگیر با افزایش دما بیشتر شده و تعادل به سمت راست جابه جا می شود. غلظت یون های هیدرونیوم و هیدروکسید افزایش یافته و بنابراین مقدار حاصل ضرب آنها عدد بزرگ تری می شود.

ب) چون طبق معادله خود یونش آب همواره به ازای یونش هر مولکول آب، یک یون هیدروکسید و یک یون هیدرونیوم تولید می شود. پس در هر دمایی $[H_3O^+] = [OH^-]$ است.

پاسخ فکر کنید صفحه ۷۹

قدرت بازی: متیل آمین > دی متیل آمین

یونش بازی دی متیل آمین بیشتر است. این امر به دلیل افزایش تعداد گروه های هیدروکربنی می باشد.

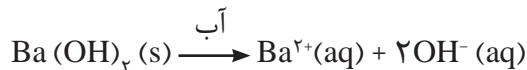
قدرت بازی: متیل آمین > اتیل آمین

در آمین های یک گروه، (نوع اول در اینجا) هرچه طول زنجیر کربنی بیشتر باشد، یونش باز بیشتر و ثابت یونش بازی نیز افزایش می یابد.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۸۲

۱- باریم هیدروکسید باز قوی است و در آب به طور کامل یونیده می شود.



به ازای هر مول باریم هیدروکسید، دو مول یون هیدروکسید تولید می شود.

$$[\text{OH}^{-}] = 2[\text{Ba}(\text{OH})_2]_{\text{آغازی}} = 2 \times 4/0 \times 10^{-3} = 8/0 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^{-}] = -\log 8 \times 10^{-3} = -0/9 + 3 = 2/1$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 11/9$$

$$\text{pH} = 11 \Rightarrow \text{pOH} = 3 \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 10^{-\text{pOH}} \quad -2$$

$$[\text{OH}^{-}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

پاسخ فکر کنید صفحه ۸۲

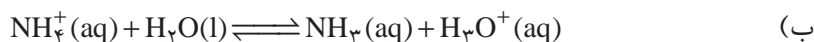
آمینو اسیدها به دلیل تبادل پروتون درون مولکولی و داشتن دو گروه با بارهای مثبت و منفی، رفتاری همچون ترکیب های یونی نشان می دهند بنابراین نیروهای بین مولکولی آنها قوی تر و دمای ذوب آنها بیشتر است. این قطبیت بالا سبب می شود در حلال هایی با قطبیت کم همچون اتانول، حل نشوند. وجود گروه هیدروکربنی (بخش ناقطبی) در بوتیل آمین و پروپانویک اسید، انحلال آنها را در الکل امکان پذیر می سازد.

پاسخ فکر کنید صفحه ۸۳

الف) محلول NaCl، خنثی - محلول NH₄Cl؛ اسیدی - محلول CH₃COONa؛

بازی

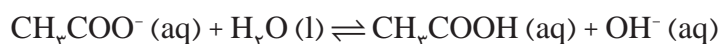
ب) در محلول شماره ۲ وجود یون آمونیوم باعث اسیدی شدن محلول شده است.



واکنش یون آمونیوم با آب باعث افزایش غلظت یون هیدرونیوم در نتیجه اسیدی

شدن محلول می شود.

ت) یون استات (CH₃COO⁻)



یون هیدروکسید تولید شده باعث افزایش pH می گردد.

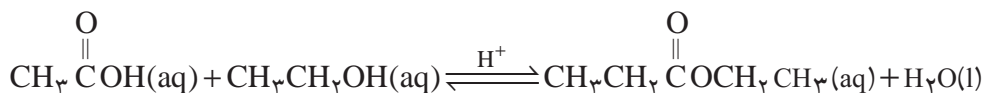


پاسخ فکر کنید صفحه ۱۵

۱- چون نمک یک اسید آلی (اسید ضعیف) و باز قوی می باشد. محلول آن بازی بوده و فنول فتالئین در چنین محلولی ارغوانی است.
یا می توان گفت یون سدیم در آب، آبکافت نمی شود، اما بخش آنیونی در واکنش با آب شرکت کرده و با جذب پروتون آب، غلظت یون هیدروکسید را افزایش داده و محلول را بازی می کند.

۲- الف) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ اتیل الکل (اتانول)
ب)

اسید $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ بوتانوئیک اسید
 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$



پاسخ خود را بیاز مایید صفحه ۱۸

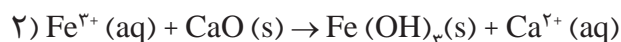
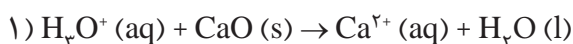
الف) با مصرف غذاهای اسیدی، غلظت یون H_3O^+ بیشتر شده و تعادل به سمت چپ جابه جا می شود.
ب) تغییر محسوسی نمی کند، چون خون خاصیت بافری دارد.
پ) مقدار بیشتری از CO_2 تولید شده در اثر تنفس در آب درون خون حل شده تعادل بالا را به سمت راست جابه جا می کند. H_3O^+ بیشتری تولید شده و در نتیجه pH کاهش می یابد.

پاسخ فکر کنید صفحه ۹۰

الف) pH آن کاهش می یابد. زیرا یون های فلزهای واسطه همچون آهن با آب واکنش داده و غلظت یون هیدرونیوم را افزایش می دهند.



ب) با افزودن کمی آهک می توان خاک را خنثی کرد. واکنش های حذف اثرات یون آهن به صورت زیر است:





بخش ۴ الکتروشیمی

انرژی الکتریکی، پرکاربردترین شکل انرژی در زندگی امروزی است. از انتقال یک پیام عصبی تا صنایع الکترونیک، حمل و نقل، مهندسی پزشکی، روشنایی خانه ها و... همگی به انرژی الکتریکی وابسته اند. از این رو، همه کشورهای جهان تلاش می کنند راه هایی برای تولید انرژی الکتریکی ارزان و پاک بیابند. امروزه بخش عمده انرژی الکتریکی از انجام واکنش های شیمیایی که با داد و ستد الکترون همراه اند، تأمین می شود. آگاهی از چگونگی انجام این نوع واکنش ها و دانش الکتروشیمی می تواند راهکارهای مناسبی برای رفع چالش کمبود انرژی ارائه دهد.

بام مسی و سرخ فام آرامگاه حافظ با گذشت زمان تغییر رنگ داده است



واحد یادگیری ۲۶

موضوع: الکتروشیمی، اکسایش - کاهش

از صفحه ۹۱ تا صفحه ۹۴ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- واکنش‌های شیمیایی را یکی از راه‌های تولید انرژی الکتریکی بداند.
- ۲- با تاریخ ایران در تولید پیل اشکانی آشنا شود.
- ۳- با واکنش‌های اکسایش - کاهش آشنا شود.
- ۴- مفهوم نیم واکنش‌های اکسایش و کاهش را درک کند.
- ۵- توانایی تشخیص نیم واکنش‌های اکسایش - کاهش را کسب و در خود تقویت کند.
- ۶- با مفهوم اکسند و کاهنده آشنا شود.
- ۷- توانایی تعیین اکسند و کاهنده را در یک واکنش شیمیایی کسب و در خود تقویت کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

از سلول لیمو یا سیب زمینی برای تولید الکتریسیته می‌توان استفاده کرد .



واحد یادگیری ۲۷

موضوع : موازنه واکنش ها - عدد اکسایش
از صفحه ۹۴ تا صفحه ۹۶ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف های آموزشی

- ۱- برابری الکترون های مبادله شده در یک واکنش اکسایش - کاهش را درک کند.
- ۲- توانایی نوشتن نیم واکنش های اکسایش - کاهش را براساس یک واکنش کلی کسب و در خود تقویت کند.
- ۳- با تعیین الکترون های مبادله شده در نیم واکنش های کاهش و اکسایش بتواند یک واکنش را موازنه کند.
- ۴- توانایی موازنه واکنش ها با استفاده از نیم واکنش ها را در واکنش های اکسایش - کاهش کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- با مفهوم عدد اکسایش آشنا شود.
- ۶- تغییر عدد اکسایش یک عنصر را نشانه ای از واکنش اکسایش - کاهش بداند.
- ۷- با محاسبه عدد اکسایش عناصر در ترکیبات آشنا شود.
- ۸- با گستره تغییر عدد اکسایش آشنا شود.
- ۹- توانایی تعیین گونه کاهش یا اکسایش یافته را با استفاده از تغییر عدد اکسایش کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۰- توانایی تعیین عدد اکسایش را با ساختار الکترون نقطه ای کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۱- توانایی تعیین اکسنده و کاهنده را با توجه به تغییر عدد اکسایش کسب و در خود تقویت کند.



واحد یادگیری ۲۸

موضوع : آلدئیدها و کتون‌ها

صفحه ۹۷ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با آلدئیدها و کتون‌ها به عنوان دو دسته از ترکیب‌های آلی آشنا شود.
- ۲- تشابه و تفاوت ساختاری آلدئید و کتون را بشناسد.
- ۳- با علت خاصیت کاهندگی در آلدئیدها آشنا شود.
- ۴- توانایی نوشتن معادله اکسایش الکل‌های نوع اول را کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- توانایی نوشتن معادله اکسایش آلدئیدها را کسب و در خود تقویت کند.

واحد یادگیری ۲۹

موضوع : رقابت

از صفحه ۹۷ تا صفحه ۹۹ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم تمایل نسبی دو گونه به اکسایش یا کاهش آشنا شود.
- ۲- مفهوم رقابت برای داد و ستد الکترون را درک کند.
- ۳- در یک واکنش اکسایش - کاهش بتواند براساس گونه‌های اکسایش یا کاهش یافته رقابت گونه‌های اکسایش یا کاهش را با هم مقایسه کند.
- ۴- توانایی انجام عملی آزمایش و مقایسه تمایل یک گونه به اکسایش یا کاهش را داشته باشد.
- ۵- مفهوم رقابت و نتایج آن را در بُعد میکروسکوپی درک کند.



موضوع : سلول الکتروشیمیایی

از صفحه ۹۹ تا صفحه ۱۰۰ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم نیم سلول آشنا شود.
- ۲- اجزای تشکیل دهنده یک نیم سلول را بشناسد.
- ۳- نیم واکنش انجام شده در یک نیم سلول را درک کند.
- ۴- با مفهوم الکتروود و پتانسیل الکترودی آشنا شود.
- ۵- با مفهوم رسانای یونی و الکترونی آشنا شود.
- ۶- با سلول الکتروشیمیایی آشنا شده و ویژگی‌های ساختاری آن را بشناسد.
- ۷- مفهوم آند و کاتد را درک و نیم واکنش‌های انجام شده در سطح آنها را بشناسد.
- ۸- توانایی تعیین کاتد و آند در یک سلول الکتروشیمیایی را کسب و در خود تقویت کند.
- ۹- توانایی تعیین جهت حرکت الکترون‌ها و آنیون‌ها را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۰- توانایی نوشتن نیم واکنش‌های اکسایش - کاهش و واکنش کلی را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۱- با تغییر جرم در کاتد و آند آشنا شده و آن را درک کند.
- ۱۲- به تساوی الکترون‌ها در طی انجام واکنش توجه داشته باشد و با استفاده از آن بتواند معادله کلی واکنش را تشکیل دهد.
- ۱۳- با استفاده از اختلاف پتانسیل یک سلول بتواند درباره قدرت کاهندگی گونه‌های شرکت کننده در واکنش گفت و گو کند.



واحد یادگیری ۳۱

موضوع : S.H.E

از صفحه ۱۰۱ تا صفحه ۱۰۳ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- درک صحیحی از علت استفاده از S.H.E داشته باشد.
- ۲- با ویژگی‌های S.H.E آشنا شود.
- ۳- مفهوم اعداد مثبت و منفی برای پتانسیل الکترودی در مقایسه با S.H.E را درک کند.
- ۴- مفهوم سری الکتروشیمیایی را درک کند.
- ۵- با مقایسه E° بین دو گونه بتواند قضاوت صحیحی از تمایل آنها به اکسایش یا کاهش داشته باشد.
- ۶- مفهوم emf را درک کند.
- ۷- توانایی محاسبه emf را برای سلول‌های الکتروشیمیایی داشته باشد.
- ۸- توانایی پیشگویی انجام‌پذیر بودن یک واکنش اکسایش - کاهش را کسب و در خود تقویت کند.
- ۹- با کاربردهای روزمره رقابت و خودبه‌خودی بودن واکنش‌های اکسایش - کاهش آشنا شود.



واحد یادگیری ۳۲

موضوع : انواع سلول ها

از صفحه ۱۰۴ تا صفحه ۱۰۷ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف های آموزشی

- ۱- با سلول های گالوانی و الکترولیتی آشنا شود.
- ۲- تفاوت سلول های گالوانی و الکترولیتی را درک کند.
- ۳- کاربردهای متفاوت سلول های گالوانی و الکترولیتی را بشناسد.
- ۴- تفاوت خودبه خود بودن و دلخواه بودن واکنش را در سلول ها درک کند.
- ۵- با انواع سلول های گالوانی آشنا شود و ویژگی های آنها را بشناسد.
- ۶- با ساختار کلی سلول ها آشنا شده و کاربردهای روزمره آنها را بشناسد.



واحد یادگیری ۳۳

موضوع: خوردگی آهن و راه‌های جلوگیری
از صفحه ۱۰۷ تا صفحه ۱۱۰ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مفهوم خوردگی آهن آشنا شود.
- ۲- با چگونگی واکنش اکسایش آهن آشنا شود.
- ۳- مفهوم پایگاه آندی و کاتدی را درک کند.
- ۴- توانایی نوشتن نیم واکنش‌های اکسایش- کاهش را در خوردگی آهن کسب و در خود تقویت کند.
- ۵- توانایی تعیین پایگاه آندی- کاتدی جهت حرکت الکترون‌ها و آنیون‌ها را در خوردگی آهن در خود تقویت کند.
- ۶- با راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن آشنا شود.
- ۷- مفهوم حفاظت کاتدی را درک کند.
- ۸- با ساختار ورقه گالوانیزه آشنا شده و علت محافظت آن در برابر خوردگی را درک کند.
- ۹- با ساختار ورقه حلبی آشنا شود.
- ۱۰- با تعیین کاتد و آند، علت زنگ زدن ورقه‌های حلبی را درک کند.
- ۱۱- با ارزش محافظت کاتدی به عنوان یک روش اقتصادی آشنا شود.

فعالیت‌های پیشنهادی

پوستر آموزش: داستان خوردگی



واحد یادگیری ۳۴

موضوع : سلول های الکترولیتی

از صفحه ۱۱۰ تا صفحه ۱۱۴ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف های آموزشی

- ۱- با برقکافت آشنا شود.
- ۲- ویژگی های سلول های الکترولیتی را بداند.
- ۳- چگونگی کارکرد سلول های الکترولیتی را بشناسد.
- ۴- با نقش کاتد و آند در سلول های الکترولیتی آشنا شود.
- ۵- درک صحیحی از مفهوم کاتیون و آنیون داشته باشد.
- ۶- با کاربردهای سلول های الکترولیتی آشنا شود.
- ۷- با برقکافت سدیم کلرید مذاب به عنوان روشی صنعتی در تولید سدیم آشنا شود.
- ۸- علت استفاده از سلول دانز را بداند.
- ۹- توانایی تعیین آند و کاتد و گونه هایی که اکسایش یا کاهش می یابند را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۰- توانایی نوشتن نیم واکنش های اکسایش - کاهش را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۱- درک صحیحی از چگونگی تبادل الکترون در واکنش برقکافت داشته باشد.
- ۱۲- با برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید آشنا شود.
- ۱۳- توانایی تعیین گونه های رقابت کننده برای اکسایش یا کاهش را داشته باشد.
- ۱۴- توانایی نوشتن نیم واکنش های اکسایش - کاهش برای گونه های پیروز را کسب و در خود تقویت کند.
- ۱۵- با کاربرد برقکافت و ارزش صنعتی آن در تولید عنصرهای خالص آشنا شود.

فعالیت های پیشنهادی

پوسترهای آموزش: کاربردهای سلول الکترولیتی برقکافت



واحد یادگیری ۳۵

موضوع : استخراج آلومینیم - آبکاری

از صفحه ۱۱۳ تا صفحه ۱۱۴ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با آلومینیوم به عنوان فلز پر کاربرد صنعتی و منبع تهیه آن آشنا شود.
- ۲- با فرایند برقکافت محلول مذاب آلومینا آشنا شود.
- ۳- توانایی نوشتن معادله واکنش استخراج آلومینیوم را کسب کند.
- ۴- فرایندها را در تولید آلومینیم به عنوان روش مقرون به صرفه بشناسد.
- ۵- با فرایند آبکاری آشنا شود.
- ۶- ویژگی‌های سلول لازم جهت آبکاری را بشناسد.
- ۷- توانایی تعیین کاتد و آند را در آبکاری کسب و در خود تقویت کند.
- ۸- توانایی نوشتن نیم‌واکنش‌های کاهش و اکسایش را در فرایند آبکاری کسب و در خود تقویت کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

استفاده از پوستر آموزشی آبکاری



واحد یادگیری ۳۶

موضوع : شیمی و زندگی

از صفحه ۱۱۴ تا صفحه ۱۱۷ کتاب درسی شیمی پیش دانشگاهی

هدف‌های آموزشی

- ۱- با مشکلات ناشی از استفاده از سوخت‌های فسیلی آشنا شود.
- ۲- به عنوان یک شهروند نگران مشکلات ناشی از استفاده بی‌رویه از سوخت‌ها و یافتن جایگزینی برای آن باشد.
- ۳- با روش‌های مختلف تولید انرژی الکتریکی آشنا شود و بتواند درباره تعیین روش مناسب برای تولید این انرژی تصمیم درستی بگیرد.
- ۴- با سلول سوختی و ساختار آن آشنا شود.
- ۵- آند و کاتد و نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی را در این سلول‌ها بنویسد.
- ۶- با جزئیات سلول سوختی آشنا شود.
- ۷- مزیت‌ها و مشکلات استفاده از سلول‌های سوختی را بشناسد و در جهت برطرف شدن آنها اظهار نظر کند.
- ۸- با صرفه‌ترین روش‌های تولید جریان الکتریکی را انتخاب و درباره به کارگیری آن گفت‌وگو کند.

فعالیت‌های پیشنهادی

استفاده از پوستر سلول‌های سوختی



الکتروشیمی

اگر به دقت به هر واکنش‌های شیمیایی توجه کنیم در اصل، همه آنها ماهیت الکتریکی دارند. از انجام یک واکنش شیمیایی سنتز مانند تشکیل سدیم کلرید از فلز سدیم و گاز کلر گرفته تا یک واکنش جابه‌جایی مانند ترمیت، با تبادل الکترون همراه است. در تشکیل هر پیوند شیمیایی چه یونی و چه کووالانسی الکترون نقش اساسی دارد. فرایندهای اکسایش - کاهش که در آنها انتقال الکترون رخ می‌دهد، در حوزه الکتروشیمی قرار دارد که اگر این فرایندها در سلول‌های الکتروشیمیایی انجام نشوند تغییر انرژی شیمیایی مواد به صورت گرما خواهد بود. به طور مثال واکنش ترکیب هیدروژن با اکسیژن یک واکنش سریع، انفجاری، اکسایش - کاهش است که ضمن تشکیل آب عمده تغییر انرژی به صورت گرما و نور ظاهر می‌شود. در حالی که همین واکنش در یک سلول سوختی که تحت کنترل است به انرژی مفید الکتریکی تبدیل می‌گردد. از این‌رو واکنش‌های الکتروشیمی به آن دسته واکنش‌هایی گفته می‌شود که در آن تبدیل دو انرژی الکتریکی و شیمیایی به یکدیگر امکان‌پذیر باشد که این اتفاق در سلول‌های الکتروشیمیایی رخ می‌دهد.



شکل ۱- باتری اشکانیان

باتری اشکانیان

باتری اشکانیان در اوایل قرن بیست و در چهاردهم ژوئن ۱۹۳۶ به هنگام عملیات خاک‌برداری باستان‌شناسی در نزدیک تیسفون پایتخت قدیمی اشکانیان کشف شد، اما تا سال ۱۹۳۸ نامی بر این دستگاه گذاشته نشد. در این سال برای نخستین بار توسط کوینگ باستان‌شناس آلمانی که مسئول آزمایشگاه موزه عراق بود نام سلول گالوانیک به این دستگاه تعلق گرفت. وی در مقاله خود تحت عنوان «سلول گالوانیک عهد اشکانیان» نظریه‌ای را مطرح کرد که اشکانیان از این وسیله برای پردازش سطح استفاده می‌کردند. وی در مقاله خود بیان کرد که این دستگاه، ظرفی سفالی است که میله‌ای آهنی به طور عمودی در استوانه مسی قرار گرفته بود (شکل ۱). وی در مقاله خود توضیح داد که این قطعه فلز به وسیله مقداری قیر از یکدیگر جدا شده بودند. با این وجود سالیان درازی طول کشید تا تئوری وی مبنی بر سلول گالوانیک عهد اشکانیان مورد قبول و تأیید



دانشمندان و باستان‌شناسان قرار گیرد. یکی از دلایل قاطع کاربرد این دستگاه به عنوان باتری زمانی به دست آمد که یکی از مهندسين جنرال الكتريك در سال ۱۹۴۰ موفق به ايجاد جريان برق در دستگاهی مشابه آن شد. بعدها توسط محققانی تا سال ۱۹۷۰ این دستگاه به عنوان باتری اشکانيان به دنيا معرفي شد. اما تحقيق بر کاربردهای این دستگاه همچنان ادامه داشت به طوری که در سال‌های ۱۹۸۷ و ۱۹۹۳ محققان نتایج مطالعات دقيق و آزمایشگاهی خود را در سه مقاله با عنوان «باتری اشکاني و آب طلا کاری زرگران بغداد»، به چاپ رساندند. البته تئوری‌های دیگر مبنی بر کاربرد این دستگاه برای تولید جريان برق و درمان بیماری‌های اعصاب مطرح است.

فیلم‌های حساس به نور و پرتوها

پایه تمامی فیلم‌های عکاسی یا فیلم‌هایی که برای پرتونگاری استفاده می‌شود، امولسیون ژلاتینی از بلورهای نقره برمید یا نقره کلرید است که در فیلم‌های عکاسی تنها در یک طرف فیلم این امولسیون ژلاتینی وجود دارد در حالی که در اغلب فیلم‌های رادیولوژی دو طرف فیلم از این ماده با ضخامت معین پوشانده شده است. اندازه بلورهای نقره برمید در فیلم‌های عکاسی باعث می‌شود که حساسیت آنها به نور متفاوت باشد. به طوری که اگر اندازه بلورهای نقره برمید درشت باشند با نور کمتری تغییر می‌کنند.

هنگامی که نور به سطح بلورهای نقره برمید می‌رسد یون‌های برمید الکترون خود را از دست می‌دهند و باعث کاهش یون نقره می‌شوند و به این ترتیب یون نقره به فلز نقره سیاه تبدیل می‌شود ولی این تغییر شیمیایی هنوز تصویر قابل مشاهده را ارائه نمی‌دهد مگر آنکه سطح فیلم با محلول ظهور که معمولاً شامل ماده‌ای به نام هیدروکینون $C_6H_4(OH)_2$ است شسته شود. این محلول تنها بر نقره برمیدهای نور دیده اثر می‌کند و در واقع آنها را کاهش می‌دهد. در حقیقت محلول ظهور باید دارای این ویژگی خاص باشد که تنها بر بلورهای نور دیده اثر کند. واکنش اکسایش - کاهش رخ داده به صورت زیر است.



در حقیقت در این فرایند چون نقره‌های کاهش یافته بر سطح فیلم باقی می‌ماند نقاط تیره را تشکیل می‌دهند در حالی که نقره برمیدهای نور ندیده چون محلول ظهور بر آن اثر نمی‌کند به صورت بلورهای سفید بر سطح فیلم باقی می‌ماند به این ترتیب فیلم سیاه - سفید به صورت نگاتیو تشکیل می‌شود. مرحله پس از ظهور فیلم مرحله ثبوت است چرا که اگر فیلم‌های عکاسی در محلول ثبوت قرار نگیرند با (در معرض نور قرار گرفتن آنها) نقره برمیدهای نور ندیده نیز واکنش می‌دهند. و به این ترتیب یک نگاتیو سیاه به وجود می‌آید. محلول ثبوت که شامل یون‌های تیوسولفات است (نمک‌های سدیم یا آمونیوم



تیوسولفات) با یون های نقره ای که کاهیده نشده اند نوعی کمپلکس می دهد که محلول در آب است. به این ترتیب از سطح نگاتیو شسته شده و پس از شستشو با آب، نگاتیو به دست می آید. فرایند به طور خلاصه در شکل ۲ نشان داده شده است.

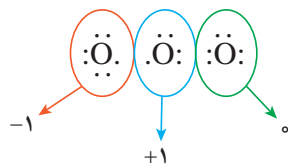


عدد اکسایش

همان طور که می دانید بسیاری از واکنش های اکسایش - کاهش همراه با انتقال کامل الکترون نیست. برای مثال در واکنش اکسایش - کاهش تشکیل آب که تمام گونه های شرکت کننده پیوند کووالانسی دارند انتقال الکترون انجام نمی شود. از این رو یک مفهوم یا ویژه قراردادی ارائه شده این مفهوم را «حالت اکسایش» یا «عدد اکسایش» نامیدند. این مفهوم قراردادی به صورت زیر تعریف می شود. عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب مقدار بار الکتریکی مثبت یا منفی است که به ظاهر می گیرد، به عبارت دیگر عدد اکسایش، مقدار بار الکتریکی مثبت یا منفی است که باید به اتم عنصر در آن ترکیب نسبت داد با فرض بر اینکه انتقال بار کامل است.

از این رو برای این واژه قراردادی قواعدی برای مشخص کردن عدد اکسایش تعیین شد که پیش از این با روش های تعیین عددهای اکسایش در کتاب راهنمای معلم شیمی ۲ و آزمایشگاه آشنا شده اید. در اینجا تنها به این مطالب اشاره می شود که محاسبه عدد اکسایش با کمک قواعد باعث می شود که عدد اکسایش میانگین برای اتم در گونه به دست آید. حال آنکه روش دیگر که با کمک رسم ساختار لوویس امکان پذیر است، عدد اکسایش

هر اتم در گونه به طور دقیق محاسبه می شود برای مثال عدد اکسایش اکسیژن در مولکول اوزون O_3 با استفاده از قواعد برابر با صفر است. در حالی که اگر عدد اکسایش اکسیژن با کمک ساختار لوویس محاسبه شود هر اتم اکسیژن در این ساختار عدد اکسایش گوناگونی دارد. (شکل ۳)



شکل ۳- عدد اکسایش اتم های اکسیژن در اوزون

و اگر ساختار هیبرید رزونانس آن را در نظر بگیریم میانگین سه عدد اکسایش یعنی صفر حاصل می شود.

در برخی از ترکیب های یونی به ویژه اکسیدهای فلزی مختلط مانند اکسید آهن مغناطیسی نیز این اختلاف به چشم می خورد. در شبکه بلور این ترکیب موقعیت های کاتیونی با آهن (II) و آهن (III) اشغال شده است. اگر به روش نخست محاسبه شود عدد اکسایش آهن در Fe_2O_3 عدد کسری $\frac{8}{3}$ است. در حالی که در شبکه بلوری این ترکیب یون آهن (II) و آهن (III) به نسبت ۱ و ۲ وجود دارد. و عدد اکسایش آنها به ترتیب ۲+ و ۳+ است.

مقایسه عدد اکسایش با ظرفیت یک عنصر

عدد اکسایش یا حالت اکسایش یک عنصر همان طور که در قبل بیان شد مقدار بار ظاهری است که با توجه به محیط شیمیایی اطراف اتم در ترکیب وجود دارد و به آن نسبت داده می شود. در حالی که ظرفیت عنصر مقیاسی برای رسیدن به آرایش الکترونی گاز نجیب یا گنجایش با توان عنصر برای تشکیل پیوند است. ساده ترین مثال برای تفاوت عدد اکسایش و ظرفیت اتم ها در گونه ها اتم اکسیژن در ترکیب های H_2O و H_2O_2 است ظرفیت اکسیژن در هر دو ترکیب برابر ۲ است یعنی برای رسیدن به آرایش الکترونی گاز نجیب اتم اکسیژن در هر دو مولکول ۲ پیوند تشکیل داده است در حالی که عدد اکسایش اکسیژن در آب برابر ۲- و عدد اکسایش این عنصر در هیدروژن پراکسید برابر ۱- است که برابر با همان بار قراردادی یا بار ظاهری اکسیژن است.

مثال دیگر: ظرفیت کربن در اتان، اتن و اتین برابر با ۴ است در حالی که عدد اکسایش اتم کربن در این سه ترکیب به ترتیب ۳-، ۲- و ۱- است. همین تفاوت است که باعث می شود با محاسبه تغییر عدد اکسایش در یک واکنش پیچیده اکسایش - کاهش راحت تر بتوان معادله را موازنه کرد.

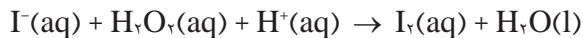
موازنه واکنش های اکسایش - کاهش

موازنه واکنش های اکسایش - کاهش به دو روش انجام می شود. در روش نخست که در کتاب درسی شرح داده شده است. با کمک نوشتن نیم واکنش های اکسایش و نیم واکنش کاهش معادله ها موازنه می شوند. معادله های داده شده در کتاب درسی معادله های ساده ای



هستند که در اینجا چند مثال پیچیده تر شرح داده می شود.

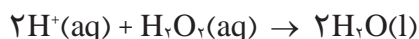
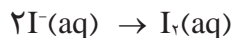
مثال یک: اکسایش یون یدید (I^-) به وسیله H_2O_2 در محیط اسیدی



مرحله یک: نوشتن نیم واکنش اکسایش و کاهش



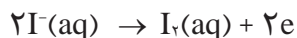
مرحله دوم: موازنه جرم هریک از نیم واکنش



در این مثال چون واکنش در محیط اسیدی انجام شده است در نیم واکنش کاهش

از H^+ برای موازنه کامل جرم استفاده می شود.

مرحله سوم: موازنه بار توسط قرار دادن تعداد مناسب الکترون در هر نیم واکنش



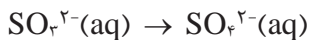
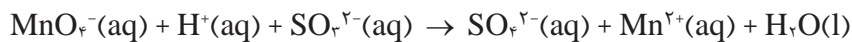
مرحله چهارم: در صورتی که تعداد الکترون ها در هر نیم واکنش با هم برابر بود

نیم واکنش ها را جمع می کنیم و در غیر این صورت با قرار دادن ضریب مناسب الکترون ها را

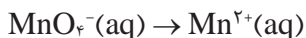
یکسان و پس از آن دو نیم واکنش را جمع می کنیم تا معادله نهایی موازنه شده به دست آید،



مثال دوم

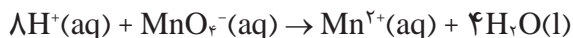
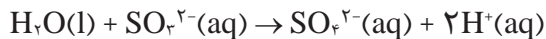


مرحله ۱: نیم واکنش اکسایش



نیم واکنش کاهش

مرحله دوم: موازنه جرم

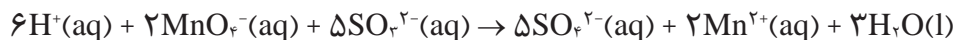
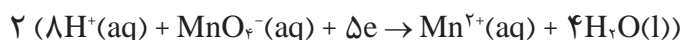


مرحله سوم: موازنه بار

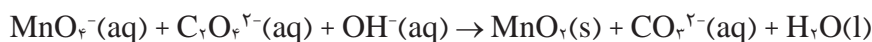


مرحله چهارم

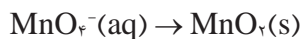




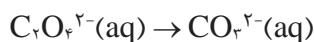
مثال سوم: کاهش پرمنگنات در حضور یون اگزالات در محیط بازی



مرحله یک

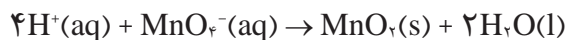


نیم واکنش کاهش

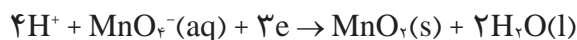


نیم واکنش اکسایش

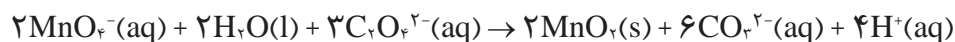
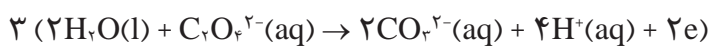
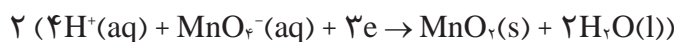
مرحله دوم



مرحله سوم

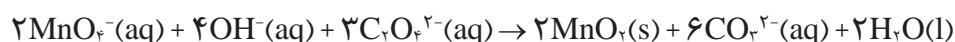
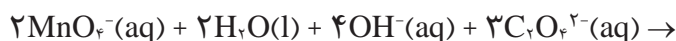


مرحله چهارم



مرحله پنجم: برای آنکه H^+ خنثی و مولکول های آب موازنه شود به دو طرف OH^-

افزوده می شود.



اکسایش – کاهش واکنش های آلی

اکسایش – کاهش در بسیاری از واکنش های آلی رخ می دهد. متداول ترین آنها

واکنش سوختن هیدروکربن ها است. اما در اینجا به واکنش های اکسایش – کاهش الکل ها

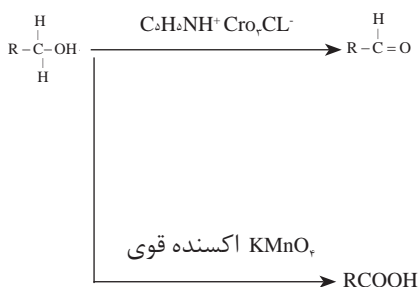
پرداخته می شود.

اکسایش الکل ها براساس تعداد هیدروژن متصل به کربن عامل الکی انجام می شود.

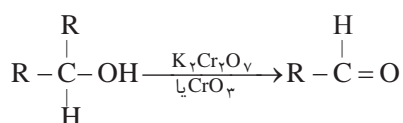
به طور کلی الکل نوع اول که دارای دو هیدروژن متصل به کربن دارای هیدروکسیل



است (هیدروژن α) در اثر اکسایش به آلدهید یا کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شود.



و الکل نوع دوم در اثر اکسایش به کتون تبدیل می‌شود.



و الکل نوع سوم که فاقد هیدروژن α است اکسایش نمی‌یابد.

از مهم‌ترین اکسنده‌های الکل‌ها Mn^{VII} و Cr^{VI} هستند که به‌طور متداول از پتاسیم پرمنگنات، محلول اسیدی پتاسیم دی‌کرومات یا کرم (III) اکسید استفاده می‌شود. تنها الکل نوع اول در حضور اکسنده قوی چون پتاسیم پرمنگنات به کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شود.



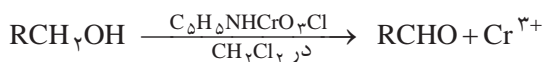
الکل نوع اول

محلول در آب

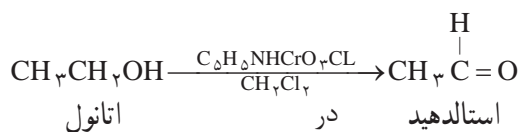


کربوکسیلیک اسید

از بهترین اکسنده‌ها برای تبدیل الکل نوع اول به آلدهید، پیریدینوم کلروکرومات $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+\text{CrO}_4\text{Cl}^-)$ است که از واکنش بین کرومیک اسید و پیریدینوم کلرید تشکیل می‌شود. در حضور این اکسنده الکل نوع اول به آلدهید اکسید و یون کرم (VI) به یون کرم (III) کاهش می‌یابد.



برای مثال اتانول در حضور این اکسنده به استالدهید تبدیل می‌شود.



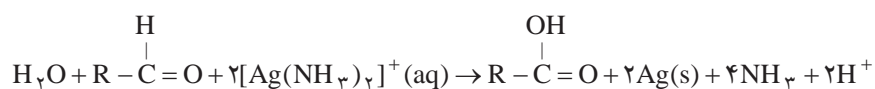
در تمام واکنش‌های اکسایش - کاهش بیان شده به ازای حذف دو هیدروژن آلفا و تبدیل به آلدهید یا کتون عدد اکسایش کربن عامل دار ۲ واحد افزایش می‌یابد و اگر اکسایش الکل نوع اول در حضور اکسنده قوی چون پرمنگنات باشد با حذف ۲ هیدروژن α و گرفتن یک اکسیژن و تبدیل به کربوکسیلیک اسید عدد اکسایش کربن عامل دار ۴ واحد افزایش می‌یابد.

اکسایش آلدهیدها

آلدهید به علت داشتن هیدروژن α به راحتی به کربوکسیلیک اسید اکسید می‌شوند در حالی که چنین اتفاقی برای کتون‌ها رخ نمی‌دهد. آلدهیدها نه تنها با اکسنده‌های قوی چون یون پرمنگنات یا کرومات بلکه با اکسنده‌های ملایم‌تری چون یون نقره، اکسید شده و به کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شوند. این ویژگی آلدهیدها باعث شده است که با به کارگیری شناساگرهایی مانند شناساگر تالن^۱ آلدهیدها را از کتون‌ها شناسایی کرد. شناساگر تالن یک اکسنده ملایم شامل محلول یون نقره آمونیوم است. آلدهید در اثر اکسایش در حضور این شناساگر به کربوکسیلیک اسید اکسید و یون نقره به فلز نقره کاهش می‌یابد و در اصطلاح آینه نقره‌ای تشکیل می‌شود. (شکل ۴)



شکل ۴- الف - محلول اتانول به محلول آمونیاکی نقره نیترات افزوده می‌شود.
ب - محلول تیره که اتانول به اتانویک اسید اکسید شده و یون نقره به نقره کاهش می‌یابد.
پ - دیواره بشر با فلز نقره پوشیده شده است.

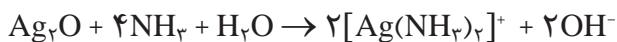
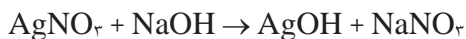


برای تهیه شناساگر تالن ۳ g نقره نیترات در ۳۰ میلی لیتر آب حل می‌کنیم (محلول شماره یک) و سپس محلول ۱٪ سدیم هیدروکسید را آماده می‌کنیم (محلول شماره ۲) یک میلی لیتر از محلول یک را با یک میلی لیتر از محلول ۲ مخلوط می‌کنیم رسوب نقره

۱- Tollen reagent



اکسید تشکیل می شود سپس قطره قطره به آن محلول غلیظ آمونیاک می افزاییم تا رسوب حل شود به این ترتیب کمپلکس $[Ag(NH_3)_2]^+$ یا شناساگر تالن آماده می شود. توجه داشته باشید شناساگر تالن را باید به مقدار کم تهیه و به طور کامل مصرف شود چون باقی مانده این شناساگر با گذشت زمان به مخلوط قابل انفجار نقره نیتريد و نقره آزيد تبديل می شود. بنابراین مقدار اضافی شناساگر تالن باید دفع شود.

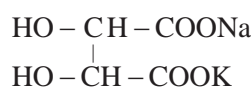


از دیگر اکسندهای ملایم محلول بندیک^۱ و محلول فهلینگ^۲ است این محلول ها با آلدهیدها واکنش داده و با کتون واکنش نمی دهند. در هر دو محلول عامل اکسنده کمپلکسی از یون مس (II) در محیط قلیایی است. محلول فهلینگ شامل یون های مس (II) که با یون های تارتارات کمپلکس شده و محلول در سدیم هیدروکسید است. تارتارات مانع از تشکیل رسوب مس (II) هیدروکسید می شود.

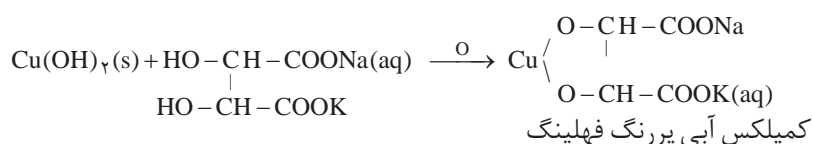
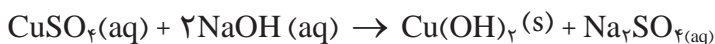
A محلول



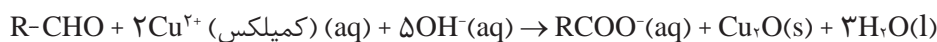
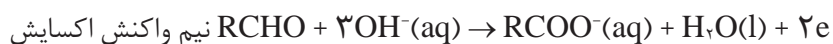
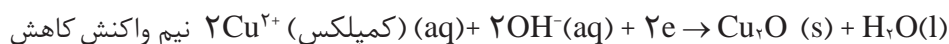
B محلول



محلول قلیایی سدیم پتاسیم تارتارات



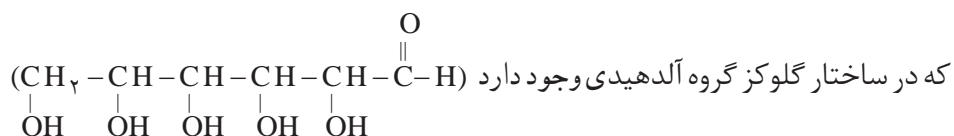
محلول بندیک شامل یون های مس (II) است که با یون های نیترات کمپلکس شده در محلول سدیم کربنات است. تشکیل کمپلکس مانع از رسوب مس (II) کربنات می شود. هر دو محلول فهلینگ و بندیک حاوی کمپلکس مس (II) است که برای خلاصه نویسی واکنش اکسایش - کاهش این شناساگرها با آلدهید از نماد (کمپلکس) Cu^{2+} استفاده می شود. نیم واکنش های اکسایش - کاهش آن به صورت زیر است:



دیابت، اکسایش آلدهید و آزمایش قند

هورمون انسولین تنظیم کننده سطح قند (گلوکز) خون است که در صورتی که این هورمون در بدن کم باشد یا ترشح نشود فرد دچار بیماری قند یا دیابت می شود. دو شکل از بیماری دیابت وجود دارد. در دیابت نوع اول غده پانکراس انسولین ترشح نمی کند. در این حالت بیمار باید برای کنترل سطح گلوکز خون خود هورمون انسولین تزریق کند. در دیابت نوع دوم، بدن به اندازه کافی انسولین تولید نمی کند که در این حالت بیمار افزون بر رعایت رژیم غذایی دارو نیز مصرف می کند.

اگر سطح قند خون بسیار زیاد باشد کلیه ها به شدت آسیب می بینند. به طور معمول در ادرار نباید گلوکز وجود داشته باشد. هنگامی که سطح گلوکز خون بیش از حد باشد مقداری از آن از کلیه و از طریق ادرار دفع می شود. یکی از روش هایی که سال ها برای تعیین گلوکز در ادرار بیماران دیابتی استفاده می شد آزمایش بندیک بود. از آنجا



که در ساختار گلوکز گروه آلدهیدی وجود دارد (CH₂-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C(=O)-H) گلوکز به شناساگر بندیک به خوبی پاسخ می دهد تغییر رنگ محلول آبی به رسوب نارنجی رنگ مس (II) اکسید وجود گلوکز را در ادرار اثبات می کند. هرچه قدرت رنگ بیشتر باشد مقدار گلوکز در ادرار بیشتر است. (شکل ۵)

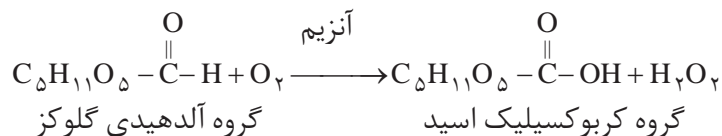


شکل ۵- آزمایش وجود گلوکز در ادرار

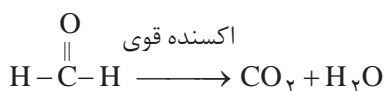
امروز به جای استفاده از شناساگر بندیک از کیت های شیمیایی دیگر که حاوی آنزیم اکسید کننده است استفاده می شود. امروزه از نوارهای مخصوص یا دستگاه های الکترونیکی برای تعیین سطح قند خون استفاده می شود. برای این کار چند قطره خون از سرانگشتان بیمار روی نوار پلاستیکی رنگی که حاوی آنزیم است قرار می دهند. این آنزیم گروه آلدهیدی گلوکز را اکسید می کند. ابتدا آنزیم عامل آلدهیدی گلوکز را به عامل کربوکسیلیک اسید



و هیدروژن پراکسید اکسید می کند. سپس هیدروژن پراکسید تولید شده با رنگ روی نوار واکنش می دهد و براساس تغییر رنگ ایجاد شده و مقایسه چارت رنگی یا به وسیله دستگاه الکترونیکی میزان قند خون اندازه گیری می شود.

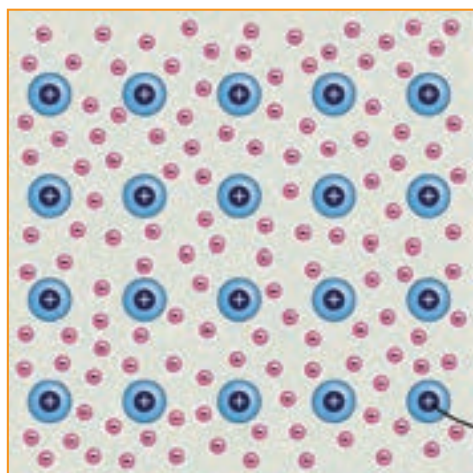


در پایان بحث اکسایش - کاهش ترکیب های آلی باید به اکسایش ویژه فرمالدهید اشاره کرد. متانال یا فرمالدهید به علت داشتن دو هیدروژن α خاصیت کاهندگی زیادتری در مقایسه با سایر آلدئیدها دارد. از این رو در مجاورت اکسند های قوی چون یون دی کرومات یا پرمنگنات یا پریدات به شدت اکسید شده به جای تشکیل کربوکسیلیک اسید گاز CO_2 تولید می کند.



رسانای الکترونی، یونی و پتانسیل الکترو

روان شدن بارهای الکتریکی یا انتقال بارهای الکتریکی در فلزها به وسیله الکترون ها انجام می شود. اگر الکترون ها با فشار از یک سر قطعه فلز به داخل فلز رانده شوند، الکترون ها از سر دیگر قطعه فلز خارج می شوند. در این حالت ماده یا قطعه فلز از لحاظ بار الکتریکی خنثی باقی می ماند فشاری که الکترون ها را به داخل قطعه فلز می راند فشار الکتریکی یا پتانسیل الکتریکی نامیده می شود. پتانسیل الکتریکی بر حسب حرکت (V) اندازه گیری می شود. باید توجه داشت که حرکت گرمایی ذرات تشکیل دهنده فلزها ایجاد یک مقاومت در برابر عبور جریان الکتریکی می کند که با افزایش دما این مقاومت بیشتر می شود.



با افزایش دما، جنبش ذرات در شبکه جامد فلزی افزایش می یابد و ضمن حرکت الکترون در شبکه، احتمال برخورد الکترون ها با یون های فلزی افزایش می یابد. بر طبق رابطه زیر $\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$ که در آن ρ و ρ_0 به ترتیب مقاومت ویژه جسم در دمای T و T_0 و α ضریب دمایی مقاومت ویژه است با تغییر دمای یک رسانا، مقاومت ویژه جسم و مقاومت جسم رسانا تغییر خواهد کرد.

شکل ۶- نمایی از شبکه بلوری یک فلز

بنابراین پتانسیل بیشتری باید اعمال شود تا بر این مقاومت غلبه کند. این در حالی است که انتقال جریان الکتریکی در یک الکترولیت به وسیله یون انجام می شود. هنگامی که یک تیغه فلزی در محلولی از یون های آن قرار داده شود. فلز به یون های فلزی اکسید شده و یون های فلزی وارد محلول می شوند در حالی که الکترون ها روی سطح فلز باقی می ماند. در این حالت بین یون مثبت فلزی و الکترون های روی تیغه فلزی پتانسیلی ایجاد می شود که به آن پتانسیل الکترود گفته می شود.



پتانسیل الکترود بر طبق قرارداد به صورت فرم اکسید به فرم کاهش گزارش می شود و با نماد $(E_{M^{n+}/M})$ نمایش داده می شود. چون بین تیغه فلزی و محلول الکترولیت تعادلی برقرار می شود بنابراین عواملی که روی تعادل یک الکترود مؤثر است روی پتانسیل آن نیز مؤثر است مانند دما و غلظت. بنابراین پتانسیل یک الکترود در دمای گوناگون، متفاوت خواهد بود. همان طور که غلظت محلول الکترولیت روی پتانسیل یک الکترود تأثیر خواهد گذاشت بنابراین با کاهش غلظت یون های فلزی اختلاف پتانسیل بین محلول و الکترود فلزی کمتر شده و پتانسیل الکترود کاهش می یابد. اما پتانسیل یک الکترود و یا یک نیم سلول (مجموع تیغه فلزی و محلول الکترولیت) به تنهایی قابل اندازه گیری نیست از این رو برای به دست آوردن پتانسیل نسبی یک نیم سلول از یک الکترود با نیم سلول مرجع استفاده می شود. در اینجا برای توضیح چگونگی اندازه گیری یک پتانسیل به انواع الکترودها یا نیم سلول ها می پردازیم.

انواع نیم سلول یا الکترود

الکترودهای نوع اول؛ فلز - یون فلز

الکترودهای گازی

الکترودهای ملغمه ای

الکترودهای آنیونی (الکترودهای فلز نوع دوم) که شامل

الکترود نقره - نقره کلرید

الکترود کالومل

الکترود جیوه - جیوه (I) سولفات

الکترود کینهدرون

الکترودهای فلز نوع سوم

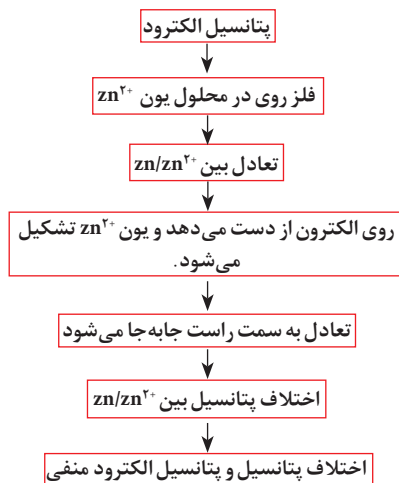
الکترودهای غشایی



که در اینجا به معرفی برخی از این الکترودها پرداخته می شود.

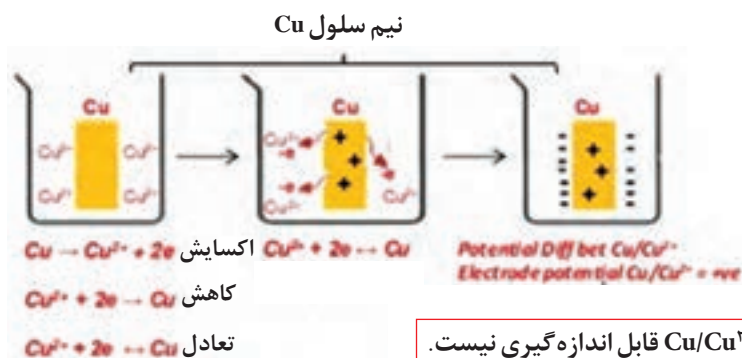
الکترودهای فلز یون: این الکترودها به الکترودهای فلزی نوع اول معروف اند. در

این الکترودها فلز در محلولی از یون های خودش قرار دارد. (شکل ۷) پتانسیل این الکترودها به فعالیت فلز و یون فلزی بستگی دارد. در هر الکترودهای فلزی معین فعالیت فلز ثابت است از این رو الکترودها نسبت به فعالیت یون فلز می تواند به عنوان یک شناساگر عمل کند و به تغییرات فعالیت یون فلزی حساس باشد. مانند الکترودهای نقره مس و روی و ...



الف) الکترودهای فلزی روی

ولتاژ Zn/Zn^{2+} قابل اندازه گیری نیست. پتانسیل الکترودها مطلق قابل اندازه گیری نیست. تنها اختلاف پتانسیل الکترودها قابل اندازه گیری است.



ب) الکترودهای فلزی مس

ولتاژ Cu/Cu^{2+} قابل اندازه گیری نیست. پتانسیل الکترودها مطلق قابل اندازه گیری نیست. تنها اختلاف پتانسیل الکترودها قابل اندازه گیری است.

شکل ۷

الکترودهای گازی: در این الکترودها به جای فلز از گازی که در حال تعادل با محلول یون‌های خود است؛ استفاده می‌شود. تعادل گاز - محلول الکترولیت باید روی سطح فلزی بی‌اثر مانند پلاتین انجام شود مانند الکترودهیدروژن. (شکل ۸)



شکل ۸- الکتروده استاندارد هیدروژن



در الکترودهیدروژن، گاز هیدروژن خالص با فشار یک اتمسفر از طریق شیشه‌ای متخلخل به جریانی از حباب‌های ریز تبدیل می‌شود و روی سطح پلاتین سیاه هدایت می‌شود. هیدروژن جذب شده روی پلاتین، با یون‌های هیدروژن در محلول الکترولیت واکنش می‌دهد.

الکتروده ملغمه: تهیه الکتروده نوع اول برای فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی به علت واکنش‌پذیری شدید آنها با آب امکان‌پذیر نیست، اما با کم کردن فعالیت آنها می‌توان سرعت واکنش را کاهش داد. برای این منظور از الکترودهای ملغمه‌ای استفاده می‌شود. برای مثال برای ساختن الکتروده سدیم از محلول ۵ درصد سدیم در جیوه، ملغمه آن تهیه می‌شود. فرمول ملغمه سدیم دقیقاً تعیین شده و معمولاً به صورت Na_8Hg و Na_7Hg گزارش می‌شود از این رو نیم‌واکنش آن به صورت زیر است:

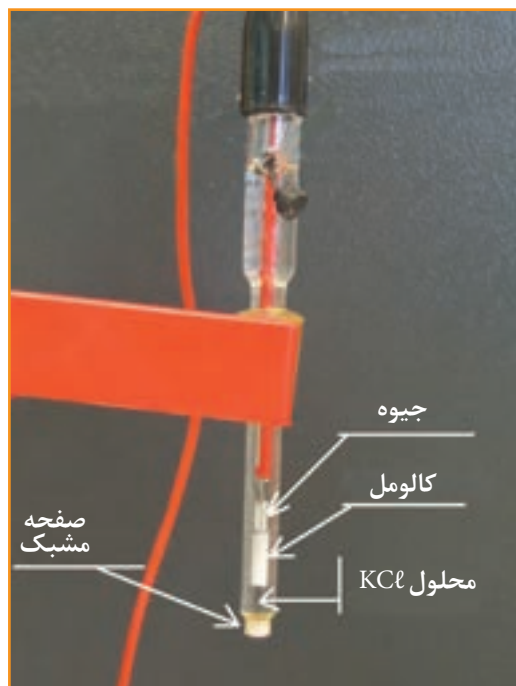


الکترودهای نوع دوم: اغلب از یک آنیون یا کاتیون با نمک سیر شده از آن است که اگر فعالیت یون ثابت باشد به عنوان الکتروده مرجع به کار می‌رود مانند الکتروده کالومل، ولی اگر فعالیت یون تغییر کند می‌توان برای اندازه‌گیری غلظت آن یون از الکتروده شناساگر



استفاده کرد..

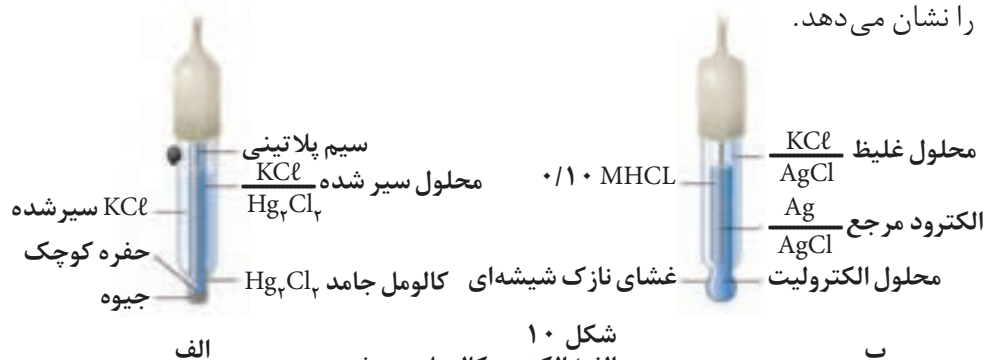
الکتروُد کالومل: این الکتروُد از یک ستون جیوه که در محلول KCl با غلظت مشخص و سیر شده با کالومل (Hg_2Cl_2) قرار داده شده، تشکیل می‌شود. (شکل ۹)



شکل ۹- الکتروُد کالومل

واکنش الکتروُدی به صورت $Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l)$ است.

الکتروُد نقره - نقره کلرید: الکتروُد دارای یک لوله شیشه‌ای است که در زیر آن صفحه شیشه‌ای متخلخل وجود دارد. لایه‌ای از ژل (آگار) (یک پلی‌مر به عنوان نگهدارنده) سیر شده با محلول پتاسیم کلرید در درون صفحه شیشه‌ای قرار داده شده تا از خروج محلول از لوله و یا وارد شدن آن به محلولی که الکتروُد در آن قرار داده می‌شود جلوگیری کنند. لایه‌ای از پتاسیم کلرید جامد روی آن قرار داده شده و باقی‌مانده لوله با پتاسیم کلرید سیر شده پر شده است. شکل ۱۰ نمای ساده‌ای از دو الکتروُد کالومل و نقره - نقره کلرید را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰
الف) الکتروُد کالومل سیر شده
ب) الکتروُد نقره - نقره کلرید

الکترودهای فلزی نوع سوم: در این نوع الکترودها، یک فلز در تعادل با محلول سیر شده در نمک کم محلول یا در تعادل با دو کمپلکس که آنیون مشترک دارند قرار می گیرد.

الکترودهای غشایی: در الکترودهای غشایی یا یون گزین، پتانسیل الکترودها به علت انتقال مستقیم الکترون نیست بلکه در آنها ایجاد پتانسیل به علت نفوذ یون های مورد اندازه گیری به سمت داخل یا بیرون غشاء به وجود می آید. از نمونه های الکترودهای غشایی می توان از الکترودهای شیشه ای که برای اندازه گیری غلظت یون هیدرونیوم یا در حقیقت اندازه گیری pH یک محلول است نام برد. (شکل ۱۱)



الف) الکترودهای یون گزین

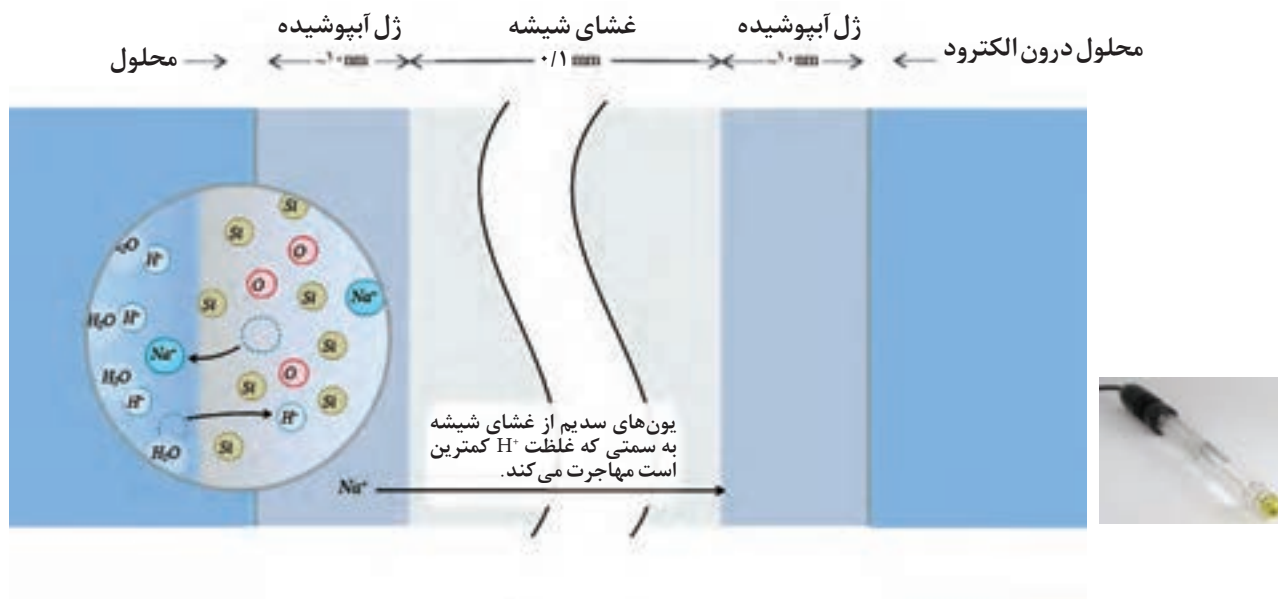
ب) بسیاری از واکنش ها در سلول های حیاتی از نوع اکسایش - کاهش هستند. که این واکنش ها به وسیله الکترودهای مینیاتوری مورد مطالعه قرار می گیرند.

شکل ۱۱

الکترودهای شیشه ای: این الکترودها یک غشاء نازک و ظریف شیشه ای دارد که درون یک الکترودمرجع نقره - نقره کلرید قرار دارد و حاوی محلول از هیدروکلریک اسید با غلظت ثابت ۱ M است. بخش انتهایی آن حبابی شکل است و به عنوان غشاء یون گزین عمل می کند. این الکترودها در مجاورت این الکترولیت الکترودها شاهد بیرونی مانند الکترودها کالومل به کار می رود.

ساز و کار عمل الکترودهای شیشه ای بر اساس اختلاف پتانسیل حاصل از تبادل یون های سدیم آب پوشیده درون غشاء شیشه ای (ماده سازنده شیشه) و یون H^+ در محلول اندازه گیری است. (شکل ۱۲)





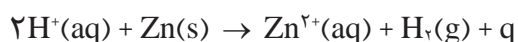
شکل ۱۲- اختلاف پتانسیل بین ژل - محلول داخل و خارج، پتانسیل مرزی را ایجاد می کند.

تعیین پتانسیل یک الکترود

همان طور که از پیش بیان شد چون پتانسیل یک الکترود به طور مطلق قابل اندازه گیری نیست از این رو برای تعیین پتانسیل یک الکترود از الکترود استاندارد مرجع استفاده می شود که برای این منظور بر طبق قرارداد از پتانسیل الکترود استاندارد هیدروژن که یک نوع الکترود گازی است استفاده می شود. بر طبق قرارداد پتانسیل الکترود استاندارد هیدروژن^۱ (SHE) در هر دمایی صفر است از این رو هرگاه دو الکترود (نیم سلول) را که هر دو در شرایط ترمودینامیکی استاندارد است را به یکدیگر از طریق یک مدار بیرونی متصل کنیم تا یک سلول تشکیل شود، عددی که دستگاه ولت سنج نشان می دهد پتانسیل الکترودی است که به الکترود مرجع هیدروژن متصل شده است.

مقایسه واکنش اکسایش - کاهش در یک سلول الکتروشیمیایی یا به طور مستقیم

هرگاه تیغه ای از فلز روی را در داخل محلولی از یون H^+ قرار دهیم واکنش خودبه خودی زیر انجام می شود. در این واکنش تبادل الکترود مستقیم بوده و عمده انرژی تبادل شده توسط این سامانه به صورت گرما است.



در حالی که اگر این واکنش در یک سلول الکتروشیمیایی ولتایی - گالوانی انجام پذیرد، انرژی شیمیایی در این واکنش به صورت گرما و انرژی الکتریکی نمایان می شود،

۱- Standard Hydrogen Electrode

چون واکنش روی - هیدروژن یک واکنش خودبه خودی است. پس باید تغییرات انرژی آزاد گیبس آن منفی باشد پس حد رابطه بین فعالیت یون و انرژی آزاد گیبس در این واکنش خودبه خودی و به صورت معادله (۱) است.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2/3 \cdot RT \log \frac{a_{Zn^{2+}(aq)} \cdot a_{H_2(g)}}{a_{Zn(s)} \cdot a_{H^+(aq)}^2} \quad \text{معادله ۱}$$

(ثابت عمومی گازها) فعالیت
 ← انرژی آزاد گیبس ↓
 دما (بر حسب کلوین)

از طرفی رابطه بین انرژی آزاد گیبس و پتانسیل یک سلول به صورت زیر است.

$$\Delta G = -nFE \quad \text{معادله ۲}$$

← انرژی آزاد گیبس پتانسیل سلول
 ← تعداد الکترون های معادله شده ↓
 ثابت فارادی

n تعداد الکترون های مبادله شده F ثابت فارادی E پتانسیل سلول
 از جای گذاری معادله ۲ به جای معادله یک خواهیم داشت.

$$-nFE = -nFE^\circ + 2/3 \cdot RT \log \frac{a_{Zn^{2+}(aq)} \cdot a_{H_2(g)}}{a_{Zn(s)} \cdot a_{H^+(aq)}^2}$$

$$E = E^\circ - \frac{2/3 \cdot RT}{nF} \log \frac{a_{Zn^{2+}(aq)} \cdot a_{H_2(g)}}{a_{Zn(s)} \cdot a_{H^+(aq)}^2}$$

$R = 8/314 \text{ J/Kmol}$ ثابت عمومی گازها و $F = 9648 \times 10^4 \text{ C/mol}$ ثابت فارادی

با قرار دادن مقدارهای ثابت R در دمای 25°C و ثابت F معادله ۳ که همان معادله نرنست است به دست می آید.

$$E = E^\circ - \frac{0/592}{n} \log \frac{a_{Zn^{2+}(aq)} \cdot a_{H_2(g)}}{a_{Zn(s)} \cdot a_{H^+(aq)}^2} \quad \text{معادله ۳}$$

اگر سلول الکتروشیمیایی در حالت ترمودینامیکی استاندارد باشد یعنی غلظت محلول یا فعالیت یون ها یک باشد در آن صورت حاصل عبارت Q برابر یک و جمله دوم از این معادله حذف می شود و آنچه که به دست می آید پتانسیل سلول روی - هیدروژن در حالت استاندارد است.

$$E_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{سلول}} - \frac{0/592}{2} \log 1$$

$E_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{سلول}}$



با توجه به اینکه پتانسیل سلول از مجموع پتانسیل‌های نیم‌سلول روی و هیدروژن است.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{اکسایش}}^{\circ} + E_{\text{کاهش}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} + E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} + E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$$

از آنجا که متداول است E° بر حسب E° کاهش بیان شود $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$ را در منفی ضرب می‌کنیم و رابطه به صورت زیر می‌شود.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

در حالت استاندارد E_{cell}° روی - هیدروژن برابر با $+0.76\text{V}$ ولت است با عددگذاری

$$E_{\text{روی به دست می‌آید}}^{\circ} = -0.76\text{V} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.76\text{V}$$

بنابراین باید توجه داشت با مرور زمان که غلظت یون در هر دو نیم‌سلول تغییر می‌کند پتانسیل سلول نیز تغییر می‌کند و در حالت غیراز استاندارد برای محاسبه پتانسیل سلول در هر لحظه با توجه به فعالیت یون‌ها از معادله ۳ استفاده می‌شود.
از رابطه نرنست افزون بر محاسبه پتانسیل الکتروود می‌توان برای پیشگویی انجام‌پذیری واکنش‌های اکسایش - کاهش بهره برد.

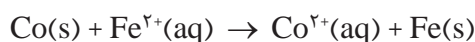
نمادگذاری IUPAC برای سلول‌های الکتروشیمیایی

مطابق قرارداد برای شرح سلول الکتروشیمیایی از نمادهای ساده استفاده می‌شود براساس رسم‌الخط لاتین که از چپ به راست است از الکتروود آند به پل نمکی و از پل نمکی به الکتروود کاتد ختم می‌شود، برای هر مرز فازی از یک خط (مستقیم یا مورب) استفاده می‌شود بنابراین سلول روی - هیدروژن در حالت استاندارد به صورت زیر نمادگذاری می‌شود.

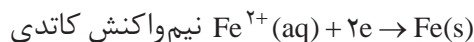
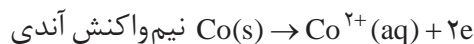


هر خط افزون بر آنکه مرز فازی را نشان می‌دهد بیان‌کننده یک اختلاف پتانسیل است در پل نمکی تماس دو محلول را داریم بنابراین از دو پتانسیل تماسی یا دو خط استفاده می‌شود.

مثال: واکنش اکسایش بین کبالت و آهن (II) در دمای 298K کلین امکان‌پذیر است؟ اگر بدانید غلظت یون کبالت 0.25M و آهن 0.94M مولار است.



پاسخ:



$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^{\circ} &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} + E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} \\ &= -0.44 - (-0.28) = -0.16\text{V} \end{aligned}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{\text{Co}^{2+}}{\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.16\text{V} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.25}{0.94}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.16\text{V} + 0.017\text{V}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.143\text{V}$$

با توجه به اینکه E_{cell} منفی به دست آمده امکان پذیر نیست.

تمرین: آیا واکنش بین فلز کادمیم و یون آهن (II) در دمای 25°C در حالی که

غلظت یون آهن (II) 0.06M و یون کادمیم برابر 0.1M باشد انجام پذیر است؟

تغییر غلظت پتانسیل غلظتی و سلول الکتروشیمیایی غلظتی

همان طور که دانستید غلظت محلول های الکترولیت در پتانسیل الکتروود و در نتیجه در پتانسیل سلول الکتروشیمیایی تأثیر بسزایی می گذارد. این ویژگی باعث شده است که سلول هایی به نام سلول های غلظتی ابداع شوند اساس این سلول بر مبنای تفاوت غلظت الکترولیت های دو نیم سلول است. برای مثال سلول غلظتی مس با تفاوت غلظت محلول های الکترولیت $1/10$ و یک مولار را در نظر می گیریم. بر طبق اصل لوشاتلیه در نیم سلولی که غلظت یون مس (II) کم است واکنش اکسایش برای افزایش غلظت مس (II) پیش می رود. پس خواهیم داشت $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ و در نیم سلولی که غلظت مس (II) زیاد است واکنش کاهش پیش می رود.

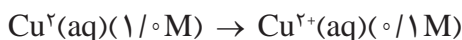
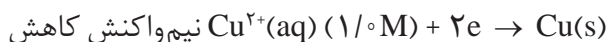
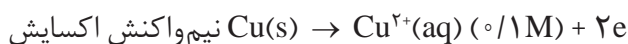


به این ترتیب با گذشت زمان نیم سلولی که غلظت آن کم است (پتانسیل کم) پتانسیل آن افزایش می یابد و در مقابل نیم سلولی که غلظت آن زیاد است (پتانسیل زیاد) با کاهش غلظت یون مس (II) پتانسیل آن کاهش می یابد تا جایی که پتانسیل های دو نیم سلول به تدریج به هم نزدیک شده و اختلاف پتانسیل دو نیم سلول به صفر می رسد و سلول از کار می افتد.



نماد سلول غلظتی مس، نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش و واکنش سلول به شرح

زیر است:



پتانسیل یا نیروی الکتروموتوری این سلول از رابطه نرنست محاسبه می‌شود.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}(0.1)]}{[\text{Cu}^{2+}(1.0)]}$$

$$E_{\text{cell}} = (E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}) - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}(0.1)]}{[\text{Cu}^{2+}(1.0)]}$$

$$E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{0.1}{1} = +0.0296 \text{ V}$$

اغلب سلول‌های غلظتی پتانسیل کمی دارند و می‌توان مقایسه این نوع سلول‌ها را

با پتانسیل غشایی که در بدن موجودات زنده رخ می‌دهد انجام داد.

پتانسیل غشایی، پتانسیل الکتریکی است که در بین دو غشای سلول‌های گوناگون

وجود دارد. (سلول‌های ماهیچه‌ها، اعصاب)

این پتانسیل باعث ایجاد جریان الکتریکی برای جریان‌های عصبی و ضربان قلب

می‌شود.

پتانسیل غشایی زمانی ایجاد می‌شود که غلظت بین دو غشای (درون و بیرون) یک

سلول متفاوت باشد. برای مثال غلظت یون‌های پتاسیم در داخل و خارج یک سلول عصبی

به نسبت ۴۰۰ میلی‌مولار و ۱۵ میلی‌مولار است. از این رو تفاوت غلظت، بر طبق معادله

نرنست پتانسیل غلظتی حدود ۸۴ میلی‌ولت ایجاد می‌کند.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{K}^+]_{\text{خارج سلول}}}{[\text{K}^+]_{\text{داخل سلول}}}$$

$$E = 0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{15 \text{ mM}}{400 \text{ mM}} = 0.084 \text{ V} = 84 \text{ mV}$$

البته در بدن موجودات زنده انواع پتانسیل‌های غشایی دیگر نیز وجود دارد که در

اینجا تنها به یکی از این پتانسیل‌ها اشاره شد. از این رو افزایش یا کاهش غلظت یون‌هایی

چون پتاسیم و سدیم باعث بروز اختلالات زیادی در بدن موجودات زنده می‌شود.



بررسی یک سلول الکتروشیمیایی در سطح مولکولی

سلول گالوانی^۱ - ولتایی^۲ روی - مس را در نظر بگیرید. در این سلول هنگام اتصال دو رسانای یونی و الکترونی جریان الکتریکی برقرار می‌شود. با اکسایش فلز روی به یون‌های روی $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e$ از جرم تیغه روی کاسته می‌شود و غلظت یون‌های روی و پتانسیل در نیم‌سلول آن افزایش می‌یابد. همچنین با عبور جریان الکترون‌ها از مدار بیرونی و وارد شدن به تیغه مس، یون‌های مس (II) با جذب الکترون کاهش یافته و روی تیغه مس رسوب می‌کنند. $Cu^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cu(s)$ و به این ترتیب غلظت یون مس (II) و پتانسیل در نیم‌سلول مس کاهش می‌یابد. در این حالت غلظت یون‌های مثبت و منفی در هر نیم‌سلول با هم برابر نیست، پس از مدتی جریان الکترون در مدار بیرونی قطع می‌شود. زیرا با افزایش غلظت کاتیون در نیم‌سلول آندی و کاهش غلظت کاتیون در نیم‌سلول کاتدی، دیگر یونی برای افزایش بار مثبت و کاهش بار منفی در دو نیم‌سلول وجود ندارد، پس واکنش اکسایش - کاهش انجام نمی‌شود و الکترون‌های تولید شده مستقیماً جذب یون مثبت می‌شود. پل نمکی در حقیقت راهبردی برای ادامه حیات یک سلول الکتروشیمیایی است. این پل که معمولاً حاوی محلول سیرشده‌ای از نمک‌های محلول پتاسیم یا سدیم نیتрат یا کلرید است که با مهاجرت آنیون‌های این نمک به سمت آند و کاتیون‌های آن به سمت کاتد باعث خنثی ماندن محلول‌های دو نیم‌سلول می‌شود و به این ترتیب واکنش اکسایش - کاهش تا زمانی که پتانسیل سلول به صفر برسد تولید جریان الکتریکی کند.

در پل نمکی غیر از این نمک‌ها از نمک آمونیوم نیترات هم استفاده می‌شود زیرا به عنوان یک الکترولیت در واکنش اصلی شرکت نمی‌کند و با اجزاء شیمیایی محلول واکنش نمی‌دهد و همچنین تفاوت چشمگیری میان سرعت مهاجرت^۳ آنیون و کاتیون این نوع نمک‌ها وجود ندارد.

سلول سوختی از انواع باتری‌های نوع اول

سلول سوختی نوعی سلول الکتروشیمیایی است که در آن به جای سوختن مستقیم یک سوخت مانند هیدروژن، اتانول یا متان در حضور اکسیژن که منجر به تولید مقداری انرژی گرمایی می‌شود. این واکنش به طور کنترل شده و به صورت آهسته در سلول الکتروشیمیایی،

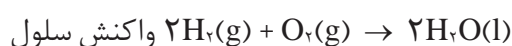
۱- Galvani دانشمند ایتالیایی که تولید جریان الکتریکی از واکنش‌های شیمیایی را در سال ۱۷۸۰ کشف کرد.

۲- Volta دانشمند ایتالیایی که نخستین طرح کاربرد یک سلول الکتروشیمیایی را در سال ۱۸۰۰ ارائه کرد.

۳- یون‌های گوناگون دارای جرم، اندازه و تراکم بار الکتریکی متفاوتی هستند که سرعت مهاجرت آنها نیز متفاوت خواهد بود. اگر تفاوت سرعت آنیون‌ها و کاتیون قابل ملاحظه باشد، اختلاف پتانسیل‌های موضعی درون محلول به وجود می‌آورد که باعث افت ولتاژ و افزایش مقاومت داخلی سلول‌ها می‌شود.



انرژی الکتریکی تولید می‌کند. انواع سلول سوختی شامل سلول سوختی قلیایی، فسفریک اسید، کربنات مذاب، اکسید جامد، پلیمری و متانولی است. آنچه مسلم است سلول‌های سوختی اغلب پرهزینه هستند اما براساس نوع کاربرد آن و ویژگی آنها استفاده از آنها در صنایع گوناگون مجاز می‌شود. برای مثال سلول سوختی قلیایی که شامل الکترود آند از جنس ۸٪ پلاتین و ۲۰٪ پالادیم است. به دلیل قابلیت هدایت الکتریکی خوب، کم شدن مقاومت اهمی، استحکام مکانیکی کافی و تخلخل مناسب، پایداری شیمیایی در مجاورت الکترولیت‌های قلیایی، پایداری الکتروشیمیایی در طول زمان، پایداری کاتالیست روی الکترود، این نوع سلول در صنایع فضایی نظامی به کار می‌رود. سلول سوختی قلیایی ساده‌ترین نوع سلول سوختی است که در آن از واکنش هیدروژن و اکسیژن جریان برق تولید می‌شود. واکنش آندی و کاتدی آن در محیط قلیایی به صورت زیر است:



نیروی محرکه‌ای که این سلول در حالت استاندارد تولید می‌کند برابر با ۱/۲۳ ولت است.

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} = 0.40V - (-0.83V) = 1.23V$$

انواع سلول سوختی

سلول‌های سوختی براساس نوع الکترولیت دسته‌بندی می‌شوند.

۱- سلول سوختی غشای پلیمری (PEMFC)^۱

۲- سلول سوختی قلیایی (AFC)^۲

۳- سلول سوختی فسفریک اسید (PAFC)^۳

۴- سلول سوختی کربنات مذاب (MCFC)^۴

۵- سلول سوختی اکسید جامد (SOFC)^۵

۶- سلول سوختی متانولی (DMFC)^۶

سلول سوختی غشای پلیمری: جزء سلول‌های سوختی دمای پایین است. در

الکترودهای این سلول از کاتالیست‌هایی با کارایی بالا استفاده می‌شود. مهم‌ترین کاتالیست مورد استفاده پلاتین است.

۱- Proton Exchange Membrane Fuel Cell

۲- Alkaline Fuel Cell

۳- Phosphoric Acid Fuel Cell

۴- Molten Carbonate Fuel Cell

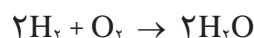
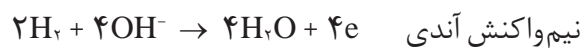
۵- Solid Oxide Fuel Cell

۶- Direct Methanol Fuel Cell



مزایای این نوع سلول: دمای پایین، شروع به کار سریع، عدم حساسیت به گاز کربن دی اکسید و امکان استفاده از گازهای مشتق از هیدروکربن به عنوان سوخت است.

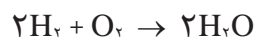
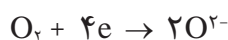
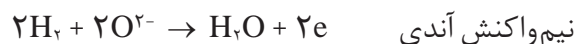
معایب این سلول: حساسیت به کربن منواکسید، به کارگیری فلزهای کمیاب و گران قیمت و پیچیده بودن سیستم جریان آب در الکتروود و غشاء است.



سلول سوختی قلیایی: سلول سوختی قلیایی با هیدروژن و اکسیژن خالص کار می کند و الکتروولیت آن پتاسیم هیدروکسید است. جنس آند از نیکل و کاتد آن اکسید نیکل لیتیومی شده می باشد.

مزایای این نوع سلول: عدم به کارگیری فلزات کمیاب و بالا بودن راندمان سلول است.

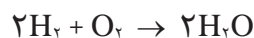
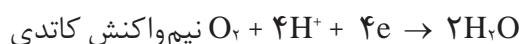
معایب: حساسیت زیاد به کربن دی اکسید و الزام به کارگیری هیدروژن خالص است.



سلول سوختی فسفریک اسید: این سلول در دمای حدود $150^\circ C$ تا $200^\circ C$ کار می کند. الکتروولیت آن فسفریک اسید و جنس الکتروودها از پلاتین که روی سطح آن پودر کربن فعال نشانده شده است.

مزایای این سلول: توان تحمل ۱٪ - ۲٪ کربن مونوکسید، ثبات الکتروولیت در محیط شیمیایی و سادگی سامانه مدیریت آب و دما است.

معایب: کم بودن سرعت کاهش اکسیژن، حساس بودن به گاز H_2S است.

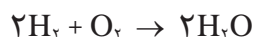


سلول سوختی کربنات مذاب: در این سلول، الکتروولیت ترکیبی از ۳۲٪ پتاسیم کربنات و ۶۸٪ لیتیوم کربنات است. الکتروود کاتد از جنس نیکل اکسید لیتیومی شده و آند آلیاژ نیکل کروم (۲٪ - ۱۰٪ کروم) است، این سلول جزو سلول های سوختی با کارکرد دمای بالا است.

مزایا: راندمان بالا و عدم به کارگیری از کاتالیزگر گران قیمت است.



معایب: حساسیت زیاد به گوگرد و انحلال پذیری نیکل اکسید است.



سلول سوختی اکسید جامد: سلول سوختی جامد از یک الکترولیت سرامیکی

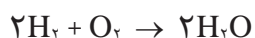
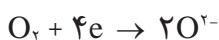
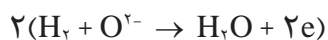
(ترکیبی از زیرکونیم (Zr) و ایتیریم (Y) با فرمول $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$ است) الکترود آند ملغمه‌ای از نیکل زیرکونیم و کاتد منگنیت لانتانیم است. درجه حرارت کارکرد سلول $700^\circ C$ الی $1000^\circ C$ درجه سیلسیوس است.

مزایا: عدم حساسیت به کربن منواکسید، بالا بودن راندمان، امکان استفاده مستقیم

از گاز طبیعی به عنوان سوخت و عدم به کارگیری فلزهای گران قیمت و کمیاب در ساخت این سلول‌ها است.

معایب: طولانی بودن زمان شروع به کار، افزایش سرعت خوردگی و خرابی اجزای

سلول به علت کارکرد در دمای بالا است.



سلول سوختی متانولی: این سلول در حقیقت یک سلول سوختی پلیمری است

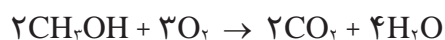
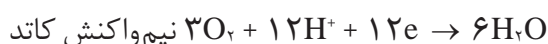
که در آن به طور مستقیم متانول مایع به عنوان سوخت مصرف می‌شود. الکترولیت آن از پلیمری به نام Nafion، آند از جنس آلیاژ پلاتین - روتینیم (Pt-Ru) و کاتد آن پلاتین است. این سلول در دمای $60^\circ C$ تا $120^\circ C$ کار می‌کند.

مزایا: به کارگیری متانول مایع به عنوان سوخت، سادگی، ساختار و مدیریت حرارت

سلول حذف سیستم پیچیده مدیریت آب و حرارت و کاهش قابل توجه وزن و حجم سلول است.

معایب: به علت عبور متانول از غشا و لتاژ در سلول، افت می‌کند همچنین پایین بودن

عملکرد این سلول در مقایسه با سلول‌های دیگر، الکترود گران قیمت و پایین بودن فعالیت کاتالیزور (Pt-Ru) در آند از دیگر معایب این سلول است.



جدول ۱ خلاصه‌ای از ویژگی‌های سلول‌های سوختی را نشان می‌دهد.

جدول ۱- چند سلول سوختی و ویژگی‌های آنها

نوع پیل سوختی	الکترولیت	یون هدایت دهنده	درجه حرارت کارکرد (سانتی گراد)	مرحله تکامل	دور نمای دستیابی به کاهش قیمت
پیل سوختی اکسید جامد	$Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$	O^{2-}	۷۰۰-۱۰۰۰	عملکرد در آزمایشگاه	متوسط تا خوب
چگالی انرژی متوسط به بالا، CO را به عنوان سوخت مصرف می‌کند					
پیل سوختی کربنات مذاب	Li_2CO_3/K_2CO_3	CO_3^{2-}	۶۵۰	عملکرد عملی	متوسط
چگالی انرژی پایین، عدم ثبات کاتالیست اکسید نیکل، احتیاج به چرخه CO_2					
پیل سوختی فسفریک اسید	H_3PO_4	H^+	۱۹۰-۲۱۰	کاربردهای اولیه تجاری	متوسط
چگالی انرژی متوسط، مصرف پلاتین به عنوان کاتالیست، حساس به CO					
پیل سوختی قلیایی	KOH	OH^-	۶۰-۸۰	کاربردهای فضایی	خوب
چگالی انرژی بالا، عدم تحمل CO_2					
پیل سوختی پلیمری	Nafion	$H^+(H_2O^+)$	۸۵	نمونه‌های اولیه	خوب
چگالی انرژی بالا، کاتالیست پلاتین، حساس به CO، احتیاج به مرطوب نگه داشتن دائمی غشاء					
پیل سوختی متانولی	Nafion	$H^+(H_2O, CH_3OH)$	۶۰-۱۲۰	نمونه‌های اولیه	خوب
چگالی انرژی متوسط، راندمان پایین، سادگی ساختار، کاهش وزن و حجم، کاتالیست پلاتین					

خوردگی آهن

خوردگی آهن یک واکنش اکسایش - کاهش خود به خودی است و هنگامی رخ می‌دهد که آب و اکسیژن وجود داشته باشد. در این فرایند، آهن در پایگاه آندی به یون آهن (II) اکسید می‌شود و در کاتد، اکسیژن در حضور آب به یون‌های هیدروکسید کاهیده می‌شود. در حقیقت فرایند اکسایش و خوردگی آهن همانند یک سلول الکتروشیمیایی است که الکترودها به یکدیگر اتصال دارند از این رو در هنگام انجام واکنش اکسایش - کاهش الکترون‌ها از طریق قطعه آهن و یون‌ها از طریق آب موجود در محیط منتقل می‌شوند. آنچه مسلم است سرعت خوردگی در حضور یون H^+ و آب نمک بیشتر می‌شود. در حضور H^+ که خود نقش یک اکسنده را ایفا می‌کند بر سرعت خوردگی افزوده می‌شود افزون



بر آن H^+ و نمک‌های محلول در آب به علت افزایش رسانایی آب و ایجاد جریان الکتریکی باعث افزایش سرعت خوردگی آهن می‌شوند.



از طرفی Fe^{2+} یا در حقیقت $Fe(OH)_2$ در حضور اکسیژن پایدار نیست و به آهن (III) اکسید می‌شود و رسوب آجری زنگ آهن با فرمول $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ را تشکیل می‌دهد.

راه‌های حفاظت

ساده‌ترین روش برای جلوگیری از خوردگی آهن، پوشاندن سطح آهن به‌طوری که رطوبت و اکسیژن با آن تماس پیدا نکند. از این‌رو در روش فیزیکی سطح آهن را با موادی چون گریس، لاک، رنگ و پوشش پلیمری می‌پوشانند یا به روش آبکاری حرارتی سطح آهن را با فلزهایی چون روی یا قلع می‌پوشانند. در روش آبکاری حرارتی با فروبردن قطعه آهن در روی یا قلع مذاب سطح آهن را با لایه‌ای از روی یا قلع می‌پوشانند. که در مورد اول آهن سفید (گالوانیزه) و در مورد دوم حلبی تشکیل می‌شود.

اگر سطح آهن سفید خراشیده شود در آن صورت سلول گالوانی تشکیل می‌شود که فلز روی به علت پتانسیل کاهشی کمتر، در آند اکسید می‌شود و مانع از اکسایش آهن می‌گردد. این پدیده که حفاظت کاتدی نام دارد برای محافظت قطعه‌های آهنی که در بدنه کشتی یا خطوط انتقال نفت یا پایه‌های پل به کار می‌رود، استفاده می‌شود. حتی با به کارگیری ماده قلیایی در یک سامانه بسته می‌توان اکسایش فلزهای فعال چون روی و منیزیم را کاهش داد تا خطر خوردگی نیز کاهش یابد. (شکل ۱۳)



شکل ۱۳- پل‌های آهنی در مجاور رطوبت و اکسیژن هوا به آهستگی خورده می‌شوند.



مس فلزی سرخ مایل به قهوه‌ای و نسبتاً فعال است که در اغلب محلول‌های بازی حل می‌شود. از دیر باز این فلز و آلیاژهای آن همچون برنج و برنز به عنوان اشیاء زینتی، ظروف و در لوله‌های انتقال آب و شیرآلات استفاده می‌شده است.

فراوانی مس در پوسته زمین در حدود 7° قسمت در میلیون پوسته زمین تخمین زده می‌شود که در بخش یک چهارم نخست عناصر موجود در پوسته زمین قرار می‌گیرد. مقادیر کم (در حدود یک قسمت در میلیون) در آب وجود دارد.

برنز که یکی از مهم‌ترین آلیاژهای مس است به مدت هزار سال به عنوان یکی از فلزهای مهم به کار گرفته می‌شد. این دوره به نام عصر برنز معروف است.

معادن مس در بیش از 5° کشور از جمله ایران، شیلی، آرژانتین، آلبانی یافت می‌شود. بزرگ‌ترین تولید کنندگان مس شیلی و ایالات متحده آمریکا می‌باشند. تقریباً نیمی از مس جهان را این دو کشور تولید می‌کنند.

امروزه در پزشکی از ایزوتوپ‌های پرتوزای مس 64 و 67 برای بررسی وضعیت تغییر و تشخیص بیماری ویلسون و درمان بیماری سرطان استفاده می‌شود. افزون بر کاربردهایی که بیان شد. مهم‌ترین ویژگی مس که باعث شده به طور وسیع در صنایع گوناگون به کار گرفته شود مقاومت در برابر خوردگی است. اما این فلز نسبتاً مقاوم در مدت زمان طولانی هنگامی که در معرض اکسیژن هوا، رطوبت و یا محیطی که در آن گازها با مواد شیمیایی گوناگون است (مانند محیط‌های شهرهای بزرگ، شرجی و صنعتی) قرار گیرد با سرعت‌ها و به حالت‌های گوناگون اکسید می‌شود. مهم‌ترین عامل اصلی در کنترل سرعت اکسایش مس رطوبت، دما و سطح آلودگی و گازهای شیمیایی موجود در هواست.

در این شرایط سطح درخشان سرخ فام به قهوه‌ای - زرد کدر تبدیل می‌شود و پس از چند سال فرآورده‌های خوردگی مس به رنگ زنگار سبز با نوعی از ترکیبات، مس کربنات، مس سولفات و مس کلرید تبدیل می‌شود. که البته در محیط‌هایی صنعتی که معمولاً اکسید گوگرد وجود دارد بیشتر مس (II) سولفات و در محیط‌هایی که غلظت کربن دی‌اکسید در هوا بیشتر است مس (II) کربنات تشکیل می‌شود.

مراحل و ترتیب اکسایش مس به شرح جدول (۲) است. البته ممکن است برخی از ترکیبات زیر در محیط به وجود نیایند. تبدیل مس به نمک سبز و آبی کربنات و سولفات یا رنگ زنگار سبز به مدت زمان طولانی نیاز دارد.



نام کانی	فرمول	رنگ
مس	Cu	سرخ
کوپریت ^۱	Cu _۲ O	سرخ
کاکلوکسیت ^۲	Cu _۲ O	خاکستری تیره
کاکلوپیریت ^۳	Fe _x Cu _y S	طلایی یا جلای فلزی
کوولیت ^۴	CuS	آبی
بُونیت ^۵	Cu _۵ FeS _۴	طلایی قهوه‌ای تا مسی
بُرفانیت ^۶	Cu _۴ SO _۴ (OH) _۶	سبز (مس سولفات آبدار)
مالاکیت ^۷	Cu _۲ CO _۳ (OH) _۳	سبز (مس کربنات آبدار)
آزوریت ^۸	Cu _۳ (CO _۳) _۲ (OH) _۲	آبی (مس کربنات آبدار)

جدول ۲- رنگ نمک‌های مس با آنیون یکسان براساس تعداد آب تبلور متفاوت می‌شود.

روش دیگر برای حفاظت قطعات فلزی که دچار خوردگی می‌شوند استفاده از آبکاری الکتریکی است. در این روش به کمک جریان برق مستقیم، در یک سلول الکترولیتی می‌توان سطح قطعه فلز را با لایه نازکی از فلز مقاوم در برابر خوردگی چون نیکل، کروم یا مس پوشاند. برای این منظور قطعه آهن را به قطب منفی (کاتد) یک باتری و فلز نیکل، مس یا کروم را به قطب مثبت (آند) باتری متصل می‌کنند و دو الکترود را در محلول الکترولیت از نمک فلز آندی قرار می‌دهند. با عبور جریان برق فلز روکش اکسایش یافته و کاتیون فلز به سمت کاتد مهاجرت می‌کند و با گرفتن الکترون کاهش یافته و روی سطح آهن می‌نشیند و به این ترتیب آهن با لایه‌ای از فلز مقاوم در برابر خوردگی پوشیده می‌شود.

برقکافت (الکتrolیز)

همان‌طور که می‌دانید بسیاری از فرایندها خودبه‌خودی نیستند و برای انجام چنین واکنش‌هایی باید انرژی مصرف شود. تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی یا در واقع انجام یک واکنش غیرخودبه‌خودی شیمیایی در سلول الکترولیتی انجام می‌پذیرد.

۱- Cuprite

۲- Chalcite

۳- Chalcipyrte

۴- Covellite

۵- Bornite

۶- Brochantite

۷- Malachite

۸- Azurite



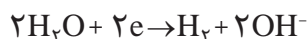
سلول‌های الکترولیتی در صنعت و فناوری کاربردهای فراوان دارند. ابتدایی‌ترین کاربرد سلول‌های الکترولیتی، تجزیه نمک و تبدیل آن به عنصرهای سازنده است. این روش برای تهیه فلزهایی چون سدیم، منیزیم و آلومینیم انجام می‌پذیرد. همچنین تهیه گاز کلر و محلول‌های قلیایی از آب نمک یا تهیه پرسولفات، پرکلرات و پرمنگنات در مقیاس تجاری نیز از کاربردهای وسیع برقکافت در صنعت است.

برقکافت آب نمک

حداکثر غلظت آب‌نمک در حالت سیرشده ۶ مولار است.

با قراردادن الکترودها در ظرف حاوی آب‌نمک و برقراری جریان برق، یون‌های (Na^+) و مولکول‌های آب به سمت کاتد (قطب منفی) مهاجرت می‌کنند. با تزریق الکترون از باتری روی الکتروود، مولکول‌های آب (H^+) کاهش می‌یابند و به گاز هیدروژن و یون OH^- تبدیل می‌شود. چون مقدار آب در محلول بسیار زیاد است با وجود کاهش مولکول‌های آب، غلظت Na^+ تغییر نمی‌کند. در مقابل، یون‌های Cl^- و مولکول‌های آب (OH^-) به سمت آند (قطب مثبت) مهاجرت کرده و با اکسایش Cl^- و تبدیل آن به گاز Cl_2 غلظت یون کلرید (Cl^-) کاهش می‌یابد.

پرسی که ممکن است ذهن را به خود مشغول کند آن است که چون غلظت محلول خوراکی یک مولار نیست بنابراین پتانسیل‌های کاهش ذرات باید متفاوت باشد برای مثال در غلظت ۶M محلول نمک خوراکی، پتانسیل $E_{[Na^+]} = -2/66$ است که تفاوت چندانی با $E_{Na^+}^\circ = -2/71$ ندارد. درحالی‌که پتانسیل کاهش آب برابر با $-0/83$ است که در این حالت آب برنده خواهد بود.



$$E_{Cl_2/Cl^-} = E^\circ - \frac{0/592}{n} \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$$

$$= 1/36 - \frac{0/592}{2} \log \frac{1}{6}$$

$$E_{Cl_2/Cl^-} = 1/31V$$

$$E = E_{Cl_2/Cl^-} + E_{اورولتاژ \text{ کلر}}$$

$$E_{\text{کلر}} = 1/31 \cong \text{ناچیز} + 1/31$$

$$E_{O_2/H_2O} = E^\circ_{\text{آب}} - \frac{0/592}{n} \log \frac{[H_2O]^2}{PO_2 \times [H^+]^4}$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1/23 - \frac{0/592}{4} \log \frac{1}{1 \times (10^{-7})^4}$$

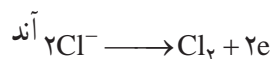


$$E_{O_2/H_2O} = 1/23 - \frac{0.0592}{4} \times 4 \log 10^{+7} = 0.815$$

$$E = E_{O_2/H_2O} + E_{\text{آب}}$$

$$E = 0.815 + 0.6 = 1.41 \text{ ولت آب}$$

از طرفی پتانسیل کاهشی استاندارد یون کلرید در حالتی که غلظت محلول 1M باشد برابر 1/36 ولت است درحالی که در محلول غلیظ نمک، پتانسیل الکترودی کاهش می‌یابد و به عدد 1/31 می‌رسد. از مقایسه ابتدایی پتانسیل اکسایش کلر با پتانسیل اکسایش آب به نظر می‌آید آب در مقایسه با یون کلرید برای اکسایش برنده است اما اورولتاژ گاز کلر ناچیز است در حالی که اورولتاژ اکسیژن حدود 0.6 ولت است که باعث رشد پتانسیل نهایی اکسایش آب به 1/41 می‌شود. از طرفی به علت آنکه غلظت Cl^- در تعادل $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$ بالا است طبق اصل لوشاتلیه این تعادل تمایل جابه‌جایی به سمت چپ و تشکیل گاز کلر را دارد. از این رو در رقابت بین یون‌های Cl^- و آب، یون‌های Cl^- تمایل بیشتری به از دست دادن الکترون و اکسایش دارد.



در این برقکافت افزون بر تولید گاز H_2 و گاز Cl_2 به علت افزایش نسبی $[OH^-]$ محلول NaOH نیز به دست می‌آید.

بنابراین معادله کلی این سلول به صورت



از آنجا که احتمال واکنش Cl_2 با سدیم هیدروکسید وجود دارد در آن صورت محصول آب ژاول (گندزدا) نیز تشکیل می‌شود.



آنچه که مسلم است در عمل برقکافت، میزان ولتاژ اعمال شده به سلول الکتrolیتی بیش از ولتاژ نظری است. برای مثال در برقکافت آب نمک براساس محاسبه در شرایط استاندارد داریم:

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{کاتد}}^\circ - E_{\text{آند}}^\circ$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.83 - (+1.36) = -0.537$$

حداقل ولتاژ برای این برقکافت 0.537 است. اما واقعیت آن است که پتانسیل الکترودی مورد نیاز برای تجزیه الکتریکی بیش از این عدد است. زیرا به علت تشکیل گاز در اطراف الکتروود و براساس نوع الکتروود و همچنین دمای سلول، میزان ولتاژ اضافی که



باید به سلول تحمیل شود متفاوت خواهد بود که به آن اورولتاژ می‌گویند. همان‌طور که بیان شد اورولتاژ به عواملی چون نوع گاز، سرعت تشکیل آن، دما، چگالی جریان و نوع الکتروود وابسته است.

از سوی دیگر با گذشت زمان و تغییر غلظت محلول الکترولیت، ولتاژ تحمیل شده به سلول را نیز تغییر می‌دهند تا برقکافت به‌خوبی انجام شود. این مسئله در برقکافت صنعتی از اهمیت بسزایی برخوردار است.

روابط استوکیومتری و قوانین فارادی

بر طبق قانون نخست فارادی، مقداری از ماده که در یک فرایند الکتروشیمیایی در یک الکتروود آزاد می‌شود با مقدار جریان الکتریسیته‌ای که از سلول می‌گذرد، نسبت مستقیم دارد. برای مثال در برقکافت سدیم کلرید مذاب با عبور یک مول الکترون در این سامانه، ۲۳ گرم سدیم و ۳۵/۵ گرم کلر تولید می‌شود. از آنجا که بار الکتریکی یک مول الکترون برابر با یک فارادی^۱ (۱F) است. در واکنش‌های الکتروودی از یک مول و فاراد استفاده می‌شود. برای مثال، مطابق قانون اول فارادی اگر ۲F (۲مول الکترون) از سلول برقکافت سدیم کلرید مذاب عبور کند ۲ مول سدیم و یک مول گاز کلر آزاد می‌شود.

قانون دوم فارادی: مقدار ماده آزاد شده در الکترودهای یک سلول الکترولیتی که مقدار معینی جریان برق از آن عبور کرده است متناسب با اکی‌والان شیمیایی آن ماده است. **مثال:** چه مدت زمان لازم است که ۴۶ گرم فلز سدیم در یک سلول الکترولیتی آزاد شود به شرط آنکه شدت جریان عبور داده شده ۱۰ آمپر باشد.



$$\text{mol Na} = 46 \text{g Na} \times \frac{1 \text{mol}}{23 \text{g Na}} = 2 \text{mol}$$

$$\text{مقدار بار الکتریکی} = 2 \text{mol Na} \times \frac{1 \text{mole}}{1 \text{mol Na}} \times \frac{96500 \text{C}}{1 \text{mole}} = 193000 \text{C}$$

$$q = It = 193000 \text{C} = 10 \text{A} \times t(\text{s})$$

$$t = 19300 \text{s} = 5/36 \text{h}$$

تمرین: در برقکافت محلول مس (II) سولفات، اگر جریانی به شدت ۷۵/۰ آمپر به مدت ده دقیقه از مدار عبور کند، وزن مسی که در کاتد رسوب می‌کند چقدر است؟

۱- بار الکتریکی یک الکترون برابر 1.602×10^{-19} کولن و یک مول الکترون برابر با $1.602 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23}$ یا ۹۶۴۸۷ کولن است که به تقریب معادل ۹۶۵۰۰ که همان یک فاراد است.



آبکاری صنعتی، کاربردی برای سلول‌های الکترولیتی

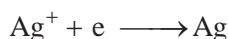
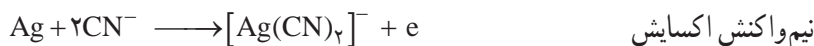
در اینجا چند نمونه آبکاری صنعتی توضیح داده می‌شود تا پیچ و خم‌های آبکاری صنعتی ارائه شود.

۱- آبکاری با مس

سازوکار واکنش‌ها در آبکاری با مس: همان‌طور که می‌دانید جسمی که آبکاری می‌شود به قطب منفی (کاتد) و فلز مس خالص به قطب مثبت (آند) باتری متصل می‌شود. محلول الکترولیت شامل مس (II) سولفات و سولفوریک اسید است. برای جلوگیری از آبکافت یون مس (II) و تشکیل مس (II) هیدروکسید یا مس (II) اکسید روی سطح جسمی که آبکاری می‌شود به محلول الکترولیت سولفوریک اسید افزوده می‌شود.

۲- آبکاری با نقره

مطابق قبل جسم به قطب منفی و فلز نقره خالص به قطب مثبت باتری متصل می‌شود. الکترولیت آن نمک مناسبی از نقره مانند نمک دوتایی پتاسیم نقره سیانید $KAg(CN)_2$ است. از آنجا که درجه تفکیک نقره نیترات بسیار بالا و غلظت Ag^+ در محلول زیاد است باعث می‌شود که ذرات نقره درشت و غیربلوری تشکیل شود و رسوب لجن مانند، تیره و اسفنجی در سطح جسم تشکیل می‌شود. کمپلکس $Ag(CN)_2^-$ درجه تفکیک کمی دارد و غلظت یون نقره در محلول آن کم است. بلورهای درخشان نقره به آهستگی روی سطح جسم رسوب می‌کند.



نمک سیانید در بسیاری از آبکاری‌های دیگر چون، مس و طلا به کار می‌رود زیرا کمپلکس‌های سیانید مانع تشکیل سریع ذرات درشت و غیرچسبنده فلز روی جسم می‌شوند.

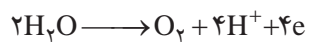
سیانید نمک بسیار سمی است که باید برای دفع آن دقت کرد زیرا ورود آن به فاضلاب و رودخانه‌ها یا محیط زیست زیان‌های جبران‌ناپذیری را به وجود می‌آورد.

۳- آندی کردن فلزها

شاید تاکنون نام فلزهای آندی را شنیده باشید، فلزهایی چون آلومینیم، فولاد، منیزیم یا پتاسیم به علت کم بودن پتانسیل الکترودی آن سریع اکسید می‌شوند. از این رو برای افزایش مقاومت فلز در برابر خوردگی ضخامت لایه اکسید را از طریق آندی کردن



افزایش می‌دهند. برای این منظور تحت شرایط کنترل شده از لحاظ ولتاژ و pH محلول الکترولیت، فلز را اکسید می‌کند. این اکسید متخلخل قابلیت جذب رنگ‌ها را دارد. این ویژگی باعث می‌شود که بتوان ورق‌های فلزی آندی شده به رنگ‌های متالیک و زیبا درآورد. گاهی فرایند آندی کردن پیش فرایند آبکاری فلزها با نیکل، مس یا نقره است. برای مثال برای آندی کردن آلومینیم در صنعت، از الکترولیت ۱-۵ درصد سولفوریک اسید، ۱-۳ درصد کروم (III) اکسید و اگزالیک اسید استفاده می‌شود. واکنش‌های آن در آند به شرح زیر است.

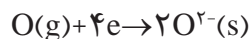


فکر کنید صفحه ۹۳

۱-

الف) عنصر اکسیژن الکترون می گیرد و منیزیم الکترون از دست می دهد.

ب) منیزیم اکسایش و اکسیژن کاهش یافته است



ت) نیم واکنش منیزیم اکسایش، چون منیزیم الکترون از دست داده است نیم

واکنش اکسیژن کاهش، چون اکسیژن الکترون گرفته است.

ث) Mg کاهنده و O_2 اکسند است.

خود را بیازماید صفحه ۹۴

الف) نیم واکنش کاهش $2Ag^+(s) + 2e \rightarrow 2Ag(s)$ (کاهش Ag^+)

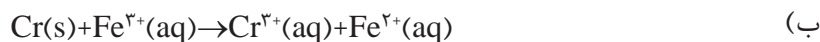
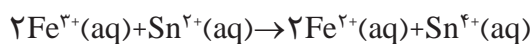
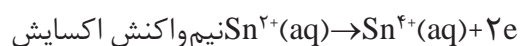
نیم واکنش اکسایش $2Br^-(s) \rightarrow Br_2(g) + 2e$ (اکسایش Br)

ب) Ag^+ اکسند و Br^- کاهنده

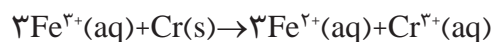


خود را بیازماید صفحه ۹۵

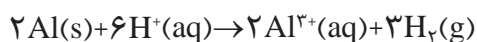
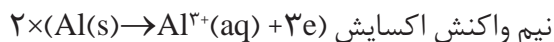
الف) $2 \times (Fe^{3+}(aq) + e \rightarrow Fe^{2+}(aq))$ نیم واکنش کاهش

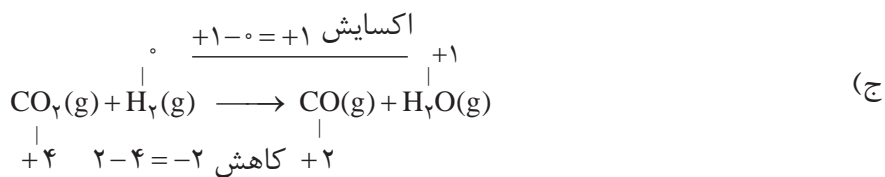
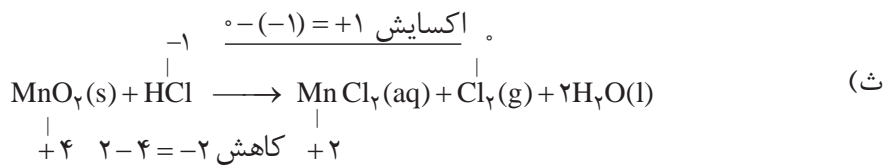
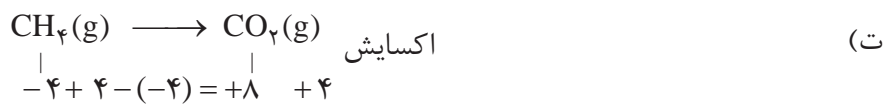
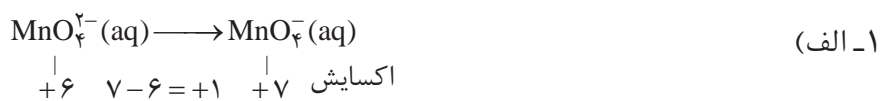


نیم واکنش کاهش $3 \times (Fe^{3+}(aq) + e \rightarrow Fe^{2+}(aq))$

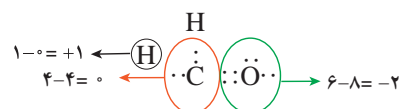
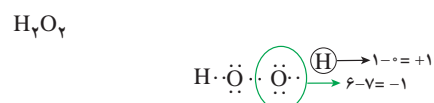
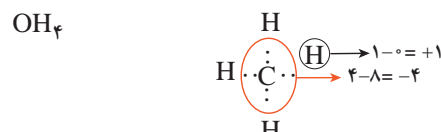
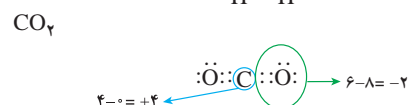
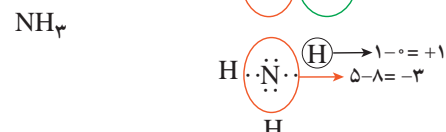
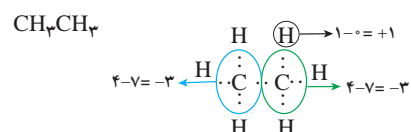
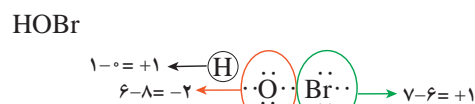
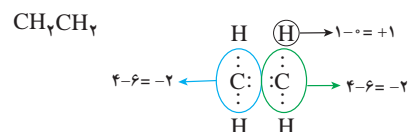


نیم واکنش کاهش $3 \times (2H^+(aq) + 2e \rightarrow H_2(g))$

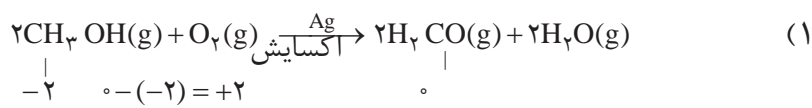




۲-



پاسخ فکر کنید صفحه ۹۷

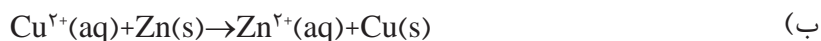


(۲) عدد اکسایش کربن در متانال صفر و در متانویک اسید +۲ است پس تغییر عدد اکسایش کربن در این واکنش $+2 - 0 = +2$ است.

پاسخ فکر کنید صفحه ۹۸

۱-

الف) $\text{Zn}(\text{s})$ اکسایش و $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ کاهش یافته است



۲-

الف) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ب) $\text{Zn}(\text{s})$

پاسخ فکر کنید صفحه ۱۰۰

۱- تعادل (۱) در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود و روی اکسایش می‌یابد.

تعادل (۲) در جهت رفت جابه‌جا می‌شود و یون مس (II) کاهش می‌یابد.

۲- در سطح الکترود روی اکسایش و در سطح الکترود مس کاهش رخ می‌دهد.

۳- الکترود روی آند و الکترود مس کاتد است.

۴- فلز روی قدرت کاهندگی بیشتری از نیکل دارد. از آنجا که روی و نیکل هر دو آند

هستند و الکترود مس در هر دو سلول الکتروشیمیایی کاتد است چون اختلاف پتانسیل

روی - مس بیشتر از اختلاف پتانسیل نیکل - مس است.



پاسخ فکر کنید صفحه ۱۰۲

۱- علامت منفی پتانسیل کاهش استاندارد به معنی آن است که گونه نسبت به هیدروژن که پتانسیل آن صفر است تمایل به از دست دادن الکترون دارد و قدرت کاهندگی آن از هیدروژن بیشتر است و علامت مثبت پتانسیل کاهش استاندارد به این معنی است که گونه نسبت به هیدروژن تمایل به گرفتن الکترون دارد. یا قدرت اکسندگی آن از هیدروژن بیشتر است.

$$E^{\circ}_{Cu} = 1/1 - 0/76 = +0/347$$

پاسخ خود را بیازمایید صفحه ۱۰۲

$$1- \text{الف)} E^{\circ}_{\text{آند}} = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - E^{\circ}_{\text{سلول}} = 0/8 - (+0/34) = 0/467$$

$$\text{ب)} E^{\circ}_{\text{آند}} = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - E^{\circ}_{\text{سلول}} = -0/44 - (-0/76) = 0/327$$

$$\text{پ)} E^{\circ}_{\text{آند}} = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - E^{\circ}_{\text{سلول}} = +1/68 - (-2/38) = 4/067$$

پاسخ خود را بیازمایید صفحه ۱۰۴

$$\text{الف)} E^{\circ}_{\text{سلول}} = E^{\circ}_{\text{آند}} - E^{\circ}_{\text{کاتد}} = E^{\circ}_{H^+/H_2} - E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0 - 0/34 = -0/347$$

$$\text{ب)} E^{\circ}_{\text{سلول}} = E^{\circ}_{\text{آند}} - E^{\circ}_{\text{کاتد}} = E^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} - E^{\circ}_{Br_2/Br^-} = +1/36 - (+1/07) = +0/297 > 0$$

$$\text{پ)} E^{\circ}_{\text{سلول}} = E^{\circ}_{\text{آند}} - E^{\circ}_{\text{کاتد}} = E^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0/14 - (-0/76) = +0/62 > 0$$

$$\text{ت)} E^{\circ}_{\text{سلول}} = E^{\circ}_{\text{آند}} - E^{\circ}_{\text{کاتد}} = E^{\circ}_{O_2/OH^-} - E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = +0/4 - (-0/44) = +0/847 > 0$$

پاسخ فکر کنید صفحه ۱۰۸

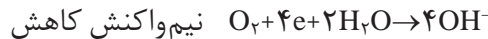
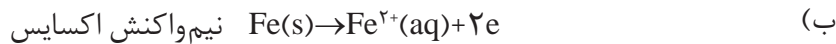
آب باران به علت وجود اکسیدهای نافلزی چون CO_2 و SO_2 حاوی مقداری یون $H^+(aq)$ است که افزایش غلظت $H^+(aq)$ باعث می شود که تعادل $O_2(aq) + 2H_2O(e) + 4e = 4OH^-$ در جهت رفت پیشرفت کند و این باعث افزایش کاهش اکسیژن و افزایش سرعت خوردگی آهن می شود.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۱۰۹

الف) آهن نقش آند را ایفا می کند و خورده می شود و قلع در برابر خوردگی محافظت

می شود .



پ) زیر پتانسیل کاهشی استاندارد روی کوچک است از این رو در مقابل اکسنده هایی مانند H^+ که در اغلب چاشنی غذاهای بسته بندی شده و آماده وجود دارد اکسایش می یابد و طعم و رنگ غذا را تغییر می دهد. این در حالی است که قلع چون پتانسیل آن نزدیک به H^+ و معمولاً غلظت H^+ بوده در مواد غذایی به اندازه شرایط استاندارد یعنی یک مولار نیست. پس قلع اکسید نمی شود. این توضیح پاسخ مناسبی است برای آنکه ظروف آلومینیومی و یا ظروفی که از فلز روی ساخته شده اند مناسب پختن غذاهایی که حاوی چاشنی ها هستند نیست.

همچون دانشمندان صفحه ۱۱۲

۱- در کاتد گونه ای برنده است و کاهش پیدا می کند که پتانسیل کاهشی استاندارد آن بزرگ تر باشد چون E^- آب بزرگ تر از E^- یون سدیم است از این رو آب به هیدروژن کاهش می یابد.



۳- با افزایش غلظت نمک خوراکی و افزایش غلظت Cl^- پتانسیل ها در حالت استاندارد نیست و غلظت یون ها، پتانسیل الکترودها را تغییر می دهد و باعث می شود که یون کلرید به جای مولکول آب اکسایش یافته و به گاز کلر تبدیل شود.

۴- غلظت یون کلرید به علت اکسایش و تبدیل آن به کلر کاهش می یابد و به علت کاهش آب در کاتد غلظت OH^- افزایش و غلظت یون سدیم تغییر محسوسی نمی کند.

۵- از برقکافت محلول آب نمک غلیظ می توان گاز هیدروژن و گاز کلر و به علت تشکیل OH^- ، سدیم هیدروکسید نیز تهیه کرد.

پاسخ فکر کنید صفحه ۱۱۴

قاشق فلزی به قطب منفی باتری متصل است که این الکتروود کاتد است. الکتروود

دیگر از جنس نقره است.



پاسخ خود را بیازماید صفحه ۱۱۵

الف) روش ۲ زیرا تعداد مراحل تبدیل به صورت‌های گوناگون انرژی کمتر است و به طور مستقیم سوخت به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود.

پاسخ فکر کنید صفحه ۱۱۶

الف) ورودی گاز هیدروژن آند و ورودی گاز اکسیژن کاتد است.



$$E^\circ = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{سلول}}$$

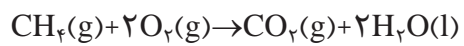
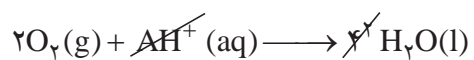
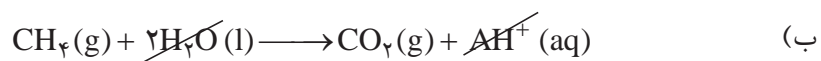
$$= 1/23 - 0 = 1/23 \text{V}$$

$$\text{ت) } 56/91\% = \frac{0/7}{1/23} \times 100 = \frac{\text{مقدار عملی}}{\text{مقدار نظری}} \times 100 = \text{بازده}$$

۲- کارایی و طول عمر کاتالیزگر در سلول‌های سوختی زیاد است به علت آلودگی کمتر در مقایسه با سوختن سوخت در نیروگاه‌های برق آبی به محیط‌زیست آسیب کمتری می‌رساند. بازدهی سلول در مقایسه با سوختن سوخت حدود ۳۰٪ بیشتر است. اما تولید انرژی در سلول‌های سوختی هزینه دارد در حالی که امروزه سوخت‌های فسیلی در موتورهای درون‌سوز هزینه کمی دارند. نگهداری و ایمنی گاز هیدروژن دشوار است چون این گاز در مقایسه با گاز طبیعی و بنزین یا سایر سوخت‌های فسیلی قابل انفجار و اشتعال‌پذیری آن بیشتر است.



پاسخ فکر کنید صفحه ۱۱۷



$$E^\circ = E^\circ - E^\circ \quad (\text{ب})$$

آند کاتد سلول

$$1/0.6 = 1/23 - E^\circ_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$$

$$0/17 = E^\circ_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$$



١. LIVING BY CHEMISTRY, ٢ND.pdf
٢. American Chemical Society-Chemistry in Context-McGraw-Hill Science_Engineering_Math (٢٠١١).pdf
٣. [Nivaldo_J_Tro]_Chemistry_in_Focus_ A_Molecular_(BookFi.org).pdf
٤. [Lucy_T_Eubanks]_Chemistry_in_Context__Sixth_Edi(BookFi.org).pdf
٥. The World of Chemistry (٤th Ed)(gnv٦٤).pdf
٦. General Chemistry Ninth Edition - Ebbing Gammon.pdf
٧. Kotz_Chemistry.pdf
٨. Chemistry in Your life (٢nd Ed)(gnv٦٤).pdf
٩. General, Organic, & Biological Chemistry (٢٠١٠).pdf
١٠. Chemistry - Zumdahl٧-e.pdf
١١. Focus on Life Science California, Grade٧ - Glencoe_Mcgraw-Hill (٢٠٠٧).pdf
١٢. Glencoe-Chemistry - Concepts and Applications (Mc Graw,٢٠٠).pdf

١٣- آموزش الکتروشیمی، خلخالی مرتضی

١٤- شیمی فیزیک، عابدین علیرضا، انتشارات پوران پژوهش

