

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش هشتم

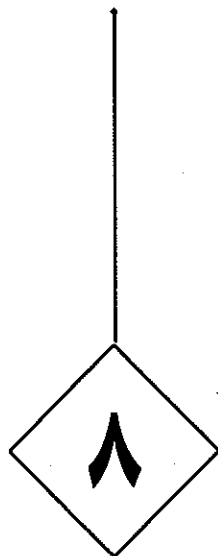
تعادلات شیمیایی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

تعدادات شیمیایی

۳۰۵	۸-۱ برگشت پذیری
۳۱۰	الف) ثابت تعادل
۳۱۳	ب) تفسیر ثابت تعادل
۳۱۷	پ) تأثیرات محیط خارج بر روی تعادل
۳۲۱	ت) تعادل در محلولهای غیر ایده آل
۳۲۲	ث) محاسبه به کمک ثابت تعادل
۳۲۵	ج) ثابت تعادل و فشار جزئی
۳۲۹	۸-۲ تعدادات یونی در محلولها
۳۲۹	الف) نمکهای کم محلول
۳۳۴	ب) رسوب دادن انتخابی
۳۳۶	پ) رسوب دادن انتخابی با کنترل HP محلول
۳۴۱	۸-۳ تعدادات یونی کمپلکسها
۳۴۲	الف) یونهای کمپلکس و قابلیت انحلال
۳۴۳	معلومات عمومی
۳۴۵	ب) محاسبه به کمک ثابت تشکیل کمپلکس
۳۴۶	پ) نامگذاری کمپلکس ها
۳۴۸	ت) ایزومری در کمپلکس ها
۳۵۶	۸-۴ تعدادات اسید و بازی
۳۵۶	الف) اسید و باز
۳۶۲	ب) تفکیک آب
۳۶۵	پ) نمکها
۳۶۸	ت) درجه تفکیک
۳۶۹	ث) هیدرولیز
۳۷۴	ج) محاسبه HP یک محلول آبی
۳۸۲	چ) معرفهای رنگی
۳۸۶	۸-۵ محلول تامپون و تیتراسیون اسیدها و بازها
۳۸۶	الف) محلول تامپون یا هموار کننده
۳۹۲	ب) تیتراسیون اسید و بازی
۴۰۳	پ) تعیین نقطه اکیوالان به کمک منحنی
۴۰۴	معلومات عمومی



تعادلات شیمیایی

۸-۱ برگشت پذیری

۸-۲ تعادلات یونی در یونها

۸-۳ تعادلات یونی کمپلکس

۸-۴ تعادلات اسید و بازی

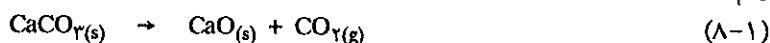
۸-۵ محلولهای تامپون و تیتراسیون اسیدها و بازها

۸-۱ برگشت پذیری

مقدمه: در این فصل چگونگی واکنشهای شیمیایی را از نقطه نظر عمل برگشت پذیری آنها مطالعه نموده و بخصوص حالت تعادل نهایی بین مواد مؤثر و فراورده‌های واکنش را بررسی خواهیم کرد.

در فصل ششم مشاهده نمودیم که یک جامد و یا یک مایع در درجه حرارت مشخص و در فشار جو با بخارات خود در حال تعادل است و در اثر تغییر درجه حرارت و یا فشار، این تعادل دستخوش تغییر می‌گردد. پدیده‌های فیزیکی تبخیر و یا تصعید در واقع اعمالی برگشت پذیر می‌باشند. یک مایع و یا یک جامد را که کاملاً تغییر حالت داده و تبدیل به بخار شده است می‌توان با تغییر شرایط محیط به حالت اولیه خود رجعت داد. عمل تبخیر و میعان، یا تصعید و انجماد مواد، ممکن است در آن واحد باهم توأم باشد. در لحظه‌ای که سرعت دو عمل (مثلاً تبخیر و میعان) باهم برابر است، گوییم سیستم در حال تعادل است. در یک ظرف سر بسته و در دمای ثابت آب با بخارش در حال تعادل است، حال اگر دما را تغییر دهیم، مثلاً اگر آن را زیاد کنیم، سرعت عمل تبخیر بیشتر می‌شود، زیرا مولکولهای آب انرژی جنبشی بیشتری کسب کرده و به فاز بخار منتقل می‌شوند. ولی برعکس، اگر دما را کم کنیم سرعت میعان بیشتر خواهد شد، زیرا انرژی جنبشی مولکولهایی که در فاز بخار هستند کم شده و به فاز مایع منتقل می‌شوند.

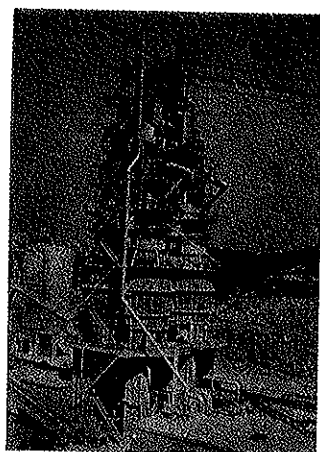
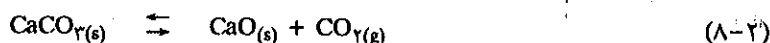
واکنشهای شیمیایی نیز شبیه تغییرات فیزیکی فازها برگشت پذیر می‌باشند و برای آنها شرایط غلظت و دمای تعادل وجود دارد. به عنوان مثال واکنش تجزیه کلسیم کربنات را در نظر می‌گیریم:



موقعی که واکنش در یک ظرف باز انجام می‌گیرد، گاز کربنیک حاصل می‌تواند به سبب از محیط خارج شده و عمل تجزیه به طور مداوم انجام خواهد گرفت، تا کلیه کلسیم کربنات تجزیه شود، ولی از طرف دیگر می‌دانیم اگر فشار گاز کربنیک به اندازه کافی باشد می‌تواند، بر روی کلسیم اکسید اثر کرده و تولید کلسیم کربنات بنماید:



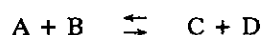
واضح است که واکنش فوق عکس واکنش (۸-۱) است و بدین ترتیب باید در نظر داشته باشیم که واکنشهای (۸-۱) و (۸-۲) پدیده‌های شیمیایی برگشت پذیر می‌باشند که می‌توان آنها را به صورت زیر نمایش داد:



کارخانه تجزیه سنگ آهک
(CaCO_3) به آهک (CaO)

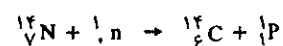
این سیستم عیناً شبیه سیستمهای فیزیکی متشکل از فاز جامد و بخار نظیر تعادل آب و بخارش در یک ظرف سر بسته می باشد. در دمای مشخص و در فشار ثابتی از انیدرید کربنیک، اجسام CaO و CaCO_3 و CO_2 با یکدیگر در حال تعادل دایمی بوده و در کنار هم وجود خواهند داشت. موقعی که CaCO_3 را در یک ظرف بسته حرارت می دهیم مطابق واکنش (۸-۱) شروع به تجزیه شدن می کند و به تدریج که CO_2 اضافه می شود، فشار زیاد شده و در این حال واکنش (۸-۲) شروع می شود و بالاخره بعد از مدتی سرعت ترکیب به اندازه سرعت واکنش تجزیه می شود، در نتیجه فشار CO_2 در ظرف ثابت می ماند، در این حال گوییم که سیستم به حال تعادل رسیده است. موقعی که سیستم به حال تعادل رسید، اعمال شیمیایی سیستم متوقف نمی شود، بلکه مرتب CaCO_3 تجزیه شده و تولید CaO و CO_2 می نماید و نیز CO_2 با CaO ترکیب شده و تولید CaCO_3 می نمایند. در حال تعادل سرعت این دو عمل با هم برابر بوده و به همین علت است که فشار CO_2 در داخل ظرف ثابت می ماند. البته اثبات این موضوع به کمک عملیات عادی شیمیایی کاری دشوار است، ولی با استفاده از رادیو ایزوتوپها به سهولت می توان ثابت نمود که سیستم فعالیت دارد. اگر در یک ظرف بسته CaCO_3 را حرارت دهیم، تجزیه می شود تا به حالت تعادل برسد. در این موقع ظرف را به ظرف دیگری که در آن CO_2 نشان دار، در همان درجه حرارت و فشار وجود دارد، متصل می نماییم (CO_2 نشان دار عبارتست از گاز CO_2 حاصل از سوخت کربن پرتوزا ^{14}C در اکسیژن، که آن را به صورت $^{14}\text{CO}_2$ نشان می دهند). این عملیات حالت تعادل CO_2 را با CaCO_3 جامد برهم نمی زند. زیرا فشار CO_2 در دو ظرف یکی بوده و از طرف دیگر خواص شیمیایی کربن پرتوزا (^{14}C) کاملاً مشابه کربن عادی است. بعد از مدتی که از تماس دو ظرف گذشت، اگر قدری از کلسیم کربنات جامد را از ظرف بیرون بیاوریم و به کمک یک دستگاه تشخیص پرتو (مثلاً شمارشگر گیسر مولر) پرتو زایی را اندازه بگیریم، متوجه می شویم که تعدادی از کربنهای موجود در CaCO_3 از نوع کربن پرتوزا (^{14}C) می باشد. این آزمایش به ما نشان می دهد که $^{14}\text{CO}_2$ موجود در فاز گازی با CaO ترکیب و تولید $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ را نموده است و از طرف دیگر مقداری از CaCO_3 تفکیک شده و تولید CO_2 و CaO را می نماید (با وجود آنکه سیستم در حال تعادل بوده است). به هر جهت، به کمک آزمایش متوجه شدیم که یک سیستم تعادلی شیمیایی نتیجه دو عمل عکس با سرعت مساوی، می باشد.

مشخصات ثانوی سیستم عبارت از تمایل خود بخود سیستم به سوی تعادل است. یک سیستم تعادلی فقط به این علت به سوی تعادل میل می کند که سرعت یکی از دو واکنش زیادتر از واکنش عکس است. اگر سیستم آغازی از دو جسم A و B تشکیل شده باشد، در آغاز چون غلظت جسم A و B ماکزیمم است، لذا سرعت واکنش در جهت تهیه اجسام ثانوی ماکزیمم خواهد بود.

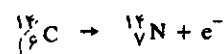


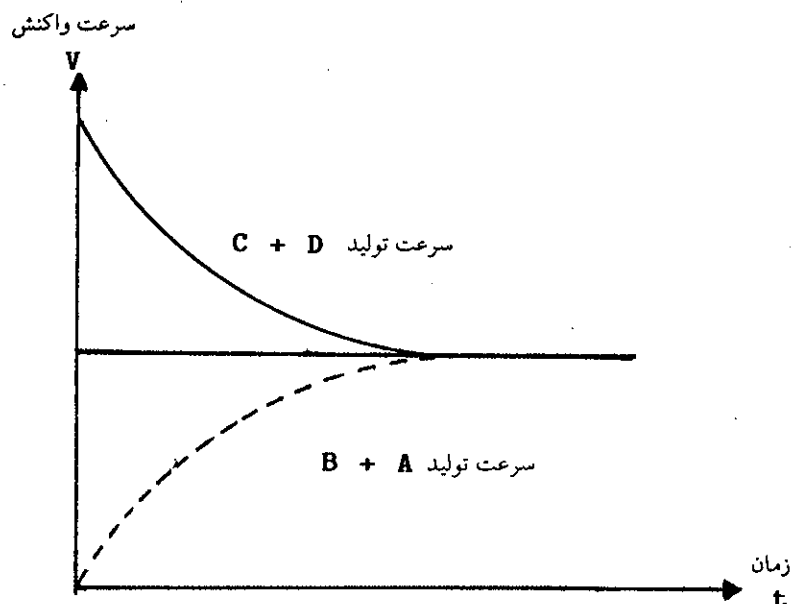
ولی بتدریج که از غلظت یا تعداد مولکولهای A و B کم می شود سرعت ترکیب آنها نیز کم خواهد شد. از طرف دیگر اگر واکنش در ظرف سر بسته انجام گیرد و اگر C و D با هم ترکیب شوند و جسم A و B را به وجود آورند، در آغاز چون غلظت C و D صفر است لذا سرعت

در قشرهای فوقانی جو زمین نوترونهای تولید شده در اثر پرتوهای کیهانی به اتمهای ازت اصابت کرده و آنها را مبدل به کربن می کنند.



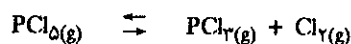
کربن به وجود آمده ناپایدار است و با نیمه عمری معادل با ۵۵۷۰ سال تجزیه می شود.





شکل (۸-۱) نمودار تغییرات سرعت ترکیب مواد اولیه و فراورده یک واکنش تعادلی

ترکیب آنها نیز صفر خواهد بود، ولی بتدریج که از غلظت A و B کاسته می شود، غلظت C و D اضافه شده و سرعت ترکیب آنها نیز زیادتر خواهد شد تا زمانی که غلظت C و D به اندازه ای برسد که سرعت ترکیب آنها با یکدیگر برابر با سرعت ترکیب A و B باهم باشد. در این لحظه واکنش به حال تعادل رسیده است. یک واکنش تعادلی مستقل از راه طی شده می باشد، مثلاً در مورد سیستم CaO و CaCO_3 و CO_2 در هر دمایی ارزش ثابت و مشخصی برای فشار تعادل CO_2 وجود دارد، یعنی در هر دما و در حال تعادل سرعت تشکیل CO_2 برابر با سرعت ترکیب آن با CaO است. لحظه ای که سرعت واکنشها در دو جهت عکس باهم برابر است، واکنش مجموع متوقف می شود، یعنی با وجود آنکه مرتب CaCO_3 تجزیه می شود و CaO و CO_2 باهم ترکیب می گردند، نسبت درصد آنها ثابت می ماند. به هر حال، بعضی اوقات باید محتاط بود، مثلاً در مورد واکنش زیر:



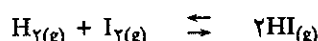
موقعی که یک مول PCl_5 را در ظرفی به حجم مشخص و مخلوطی از یک مول Cl_2 و یک مول Cl_2 را در ظرفی دیگر به همان حجم ظرف اول قرار دهیم و هر دو ظرف را به دمای مشخص و یکسانی برسانیم، واکنش شیمیایی در هر دو ظرف شروع و بالاخره بعد از مدتی به حال تعادل می رسد. در این موقع مشاهده می کنیم که غلظت کلیه اجزاء در دو ظرف مشابه می باشد، این است که می گوئیم واکنش شیمیایی مستقل از مسیر می باشد، زیرا در ظرف اول واکنش از طرف چپ به راست (یعنی PCl_5 تجزیه شده) و در ظرف دوم واکنش از طرف راست به چپ (یعنی PCl_3 و Cl_2 باهم ترکیب شده) شروع شده و نتیجتاً غلظت کلیه اجزاء در حال تعادل در دو ظرف یکسان است. ولی باید توجه داشت که در هر حال اصل با اهمیت بقاء اتمها، باید رعایت شود مثلاً اگر در آزمایش دیگر مخلوطی از یک مول PCl_3 و دو مول Cl_2 را بر روی هم اثر بدهیم، حالت تعادلی حاصل می شود و برای اینکه حالت تعادل از

جهت عکس در ظرف دیگر حاصل شود باید یک مول PCl_5 و یک مول Cl_2 را باهم مخلوط کنیم.

این دو آزمایش به ما نشان می‌دهند که گرچه حالت تعادل مستقل از روش رسیدن به آن می‌باشد، باوجود این، باید تعداد ثابتی از اتمهای هر عنصر در واکنش دخالت نمایند، یعنی اصل بقاء اتمها در نظر گرفته شود.

الف) ثابت تعادل The Equilibrium constant

درمورد واکنش تعادلی تجزیه CaCO_3 عملاً مشاهده می‌نماییم که فشار CO_2 در حال تعادل با CaO و CaCO_3 جامد، منحصرأ تابع دمای مخلوط است. موقعی که حالت تعادل برقرار شد می‌توان مقداری CaCO_3 و یا CaO را از محیط خارج نمود (به شرط آن که قدری از دو جسم جامد در ظرف باقی بماند)، در این حالت فشار CO_2 ثابت باقی خواهد ماند. بنابراین برای مشخص کردن حالت تعادل این سیستم کافی است که فقط فشار تعادلی CO_2 را یادآور شویم، ولی در مورد واکنشهایی که کلیه مواد در حالت گازی هستند مسأله قدری تفاوت می‌یابد. واکنش بین هیدروژن گازی و بخارات ید را درنظر بگیریم:

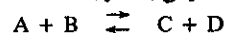


در مورد واکنش تجزیه کلسیم کربنات کافی بود فشار تعادلی CO_2 را درنظر گیریم، ولی درمورد واکنش فوق فشار جزیی و یا غلظت هریک از مواد در روی تعادل مؤثر می‌باشد. به‌طور تجربی مشاهده شده که رابطه‌ای بین فشارهای هر جزء در حال تعادل وجود دارد که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$\frac{(\text{PHI})^2}{(\text{PH}_2)(\text{PI}_2)} \quad (8-3)$$

در واقع حاصل رابطه (۸-۳) مقدار ثابتی است که منحصرأ تابع دما می‌باشد.^۱ از رابطه

۱. سرعت واکنش شیمیایی مربوط است به احتمال برخورد مولکولها باهم. همانطور که قبلاً گفته شد در لحظه شروع واکنش، غلظت مواد اولیه ماکزیمم و لذا احتمال برخورد مولکولها باهم ماکزیمم است و ازاین رو سرعت ترکیب مواد اولیه باهم ماکزیمم خواهد بود واکنش برای یک واکنش عمومی به صورت.



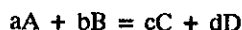
$$V_2 = K_2 [\text{C}][\text{D}] \quad V_1 = K_1 [\text{A}][\text{B}]$$

K عدد ثابتی است که تناسب بین غلظت و سرعت واکنش را به تساوی منجر می‌سازد. درمورد فرآورده‌ها، غلظت آنها در لحظه شروع صفر و بنابراین سرعت ترکیب آنها باهم در آغاز صفر است، ولی بتدریج که از غلظت جسم A و B کاسته می‌شود به غلظت آنها اضافه می‌گردد و سرعت ترکیب جسم C و D باهم افزوده می‌شود و برعکس سرعت ترکیب جسم A و B کم می‌شود. زمانی که سرعت ترکیب جسم C و D باهم، برابر با سرعت ترکیب جسم A و B می‌شود، گوئیم واکنش به حال تعادل رسیده است شکل (۸-۱). در این حال $V_1 = V_2$ و از آنجا:

$$K_1 [\text{A}][\text{B}] = K_2 [\text{C}][\text{D}]$$

حالت تعادل مستقل از روش رسیدن به آن می‌باشد، باوجود این، باید تعداد ثابتی از اتمهای هر عنصر در واکنش دخالت نمایند، یعنی اصل بقاء اتمها در نظر گرفته شود.

فوق نتیجه می‌گیریم که، حالت تعادل ممکن است به ازای ترکیبات متفاوتی از فشار جزئی هریک از مواد وجود داشته باشد. تجربه نشان می‌دهد که برای واکنشی از نوع:

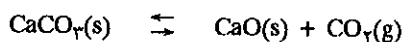


رابطه غلظت مواد اولیه و فراورده در حال تعادل باید به صورت زیر باشد:

$$\frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = K \quad (A-4)$$

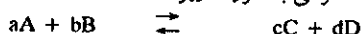
K_c مقداری است که تابع دما و طبیعت مواد اولیه و فراورده‌های واکنش بوده و ثابت تعادل نامیده می‌شود. در رابطه فوق غلظت مواد اولیه و فراورده‌های واکنش که به صورت [] نشان داده می‌شود، هریک به نمایی رسیده که برابر با ضریب معادله شیمیایی هر جزء است. به عنوان مثال اگر در واکنش فوق d مولکول از جسم D به وجود آید، در رابطه ثابت تعادل باید غلظت جسم D به توان d برسد و عین همین جریان در مورد مواد اولیه صادق است. سؤالی که در اینجا مطرح می‌شود این است که اصولاً چرا ثابت تعادل وجود دارد و به چه علت به صورت فوق می‌باشد؟ با استفاده از اصول ترمودینامیک و یا به کمک نظریه جنبشی واکنشهای شیمیایی، که در فصول دهم و یازدهم مطرح خواهد شد، جواب سؤال فوق داده می‌شود. عجالتاً ثابت فوق را مانند یک نتیجه تجربی قبول می‌کنیم. باید یادآور شد که رابطه (A-4) منحصراً در مورد گازهای کامل و یا مخلوطهای ایده‌آل قابل قبول است، بنابراین رابطه بالا را می‌توان قانون ایده‌آل واکنشهای تعادلی شیمیایی The ideal law of chemical equilibrium نامید.

در مورد کاربرد ثابت تعادل، نکات مهمی وجود دارد که باید با دقت زیاد آنها را بررسی نمود. در وهله اول طرز نوشتن ثابت تعادل در مورد یک واکنش بخصوص نظیر:



$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{K_1}{K_2} = K_c$$

رابطه فوق رابطه اثر غلظت نامیده می‌شود. همانطور که گفته شد K_c مقدار ثابتی است که منحصراً تابع دما می‌باشد و ثابت اثر غلظت نام دارد. و اما برای یک واکنش عمومی به صورت زیر:



ضرایب معادله شیمیایی توان غلظت قرار می‌گیرد. در فصل دهم و یازدهم دلیل نظری دقیق این موضوع به نحو کامل توجیه خواهد شد و اینک برای روشن نمودن مطلب کافی است فرض نماییم که واکنش به صورت زیر می‌باشد:



یعنی به ازای هر مولکول B دو مولکول از جسم A در واکنش شرکت می‌نماید، بنابراین سرعت ترکیب این دو باهم عبارتست از:

$$V_1 = K_1 [A][A][B] = K_1 [A]^2 [B]$$

و در نتیجه برای واکنش عمومی در حال تعادل می‌توان نوشت:

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

در مورد کاربرد ثابت تعادل، نکات مهمی وجود دارد که باید با دقت زیاد آنها را بررسی نمود. در وهله اول طرز نوشتن ثابت تعادل

که در آن اجباراً دو جسم جامد خالص CaO و CaCO_3 وجود دارند در نظر می‌گیریم، با استفاده از رابطه (۴-۸) می‌توان نوشت:

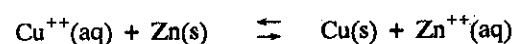
$$K'_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

در این حالت فاز جامد مخلوطی از بلورهای ریز CaO و CaCO_3 است. چون غلظت یک جامد مقدار ثابتی است که نه واکنش شیمیایی را تغییر می‌دهد و نه با افزایش یا کاهش آن وضع تعادل بهم می‌خورد، بعلاوه عملاً مشاهده می‌شود که مقدار CaO و CaCO_3 تأثیری بر روی فشار تعادل (یا فشار CO_2 در حال تعادل) نداشته (باوجود این وجود مقداری از آنها الزامی است)، لذا می‌توان غلظت ثابت جامدات موجود در واکنش را در ثابت تعادل وارد نموده و ثابت جدیدی بدست آورد:

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} K'_c = K_c$$

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

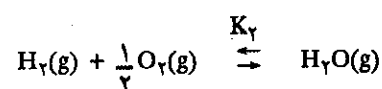
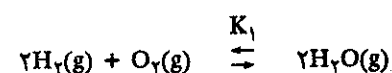
بنابراین، ثابت تعادل برای تجزیه CaCO_3 برابر با غلظت (و یا فشار) انیدرید کربنیک در حال تعادل است. عین همین اصل در مورد واکنش زیر قابل اجراست.



$$\frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]} = K_c \quad \text{ثابت تعادل عبارتست از:}$$

فلزات $\text{Zn}(\text{s})$ و $\text{Cu}(\text{s})$ به علت اینکه جامداتی با ترکیب درصد ثابت و مشخص‌اند، در تساوی تعادل وارد نمی‌شوند.

نکته دوم که باید بدان توجه نمود عبارتست از رابطه بین ثابتهای تعادل چند واکنش، مثلاً دو واکنش زیر:



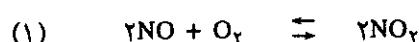
$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}}$$

$$K_2 = \sqrt{K_1}$$

نکته دوم که باید بدان توجه نمود عبارتست از رابطه بین ثابتهای تعادل چند واکنش

به‌طور کلی اگر واکنش در ضریب بخصوصی ضرب شود، باید ثابت تعادل آن واکنش را به توان آن ضریب رساند. مسأله جالب‌تر، رابطه ثابتهای تعادلی است که نسبت عکس با یکدیگر دارند. مثلاً دو واکنش زیر را در نظر بگیرید:





که ثابت تعادل آنها به ترتیب:

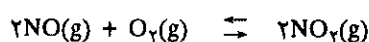
$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$

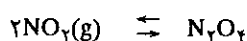
از مقایسه دو تساوی فوق نتیجه می‌گیریم که:

$$K_2 = \frac{1}{K_1}$$

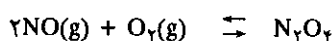
مفهوم این رابطه این است که ثابت تعادل یک واکنش و ثابت تعادل واکنش عکس آن معکوس یکدیگرند. به جای عملیات فوق می‌توان فقط واکنش (۱) را در ۱- ضرب نموده و چون ثابت تعادل به توان ضرایب واکنش می‌رسد، لذا برای واکنش عکس واکنش (۱)، مقدار ثابت تعادل برابر با K_1^{-1} می‌شود. غالب اوقات لازم می‌شود که واکنش مجموع دو و یا چند واکنش را به دست آورد. ثابت تعادل واکنش مجموع مربوط است به ثابت تعادل واکنشهای اولیه مثلاً:



$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$



$$K_3 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}$$

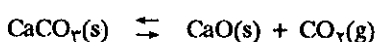
$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$

از مقایسه سه رابطه فوق نتیجه می‌شود که:

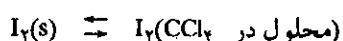
بدین ترتیب موقعی که دو یا چند واکنش تعادلی را باهم جمع می‌کنیم، باید ثابت تعادل واکنشها را در یکدیگر ضرب نماییم تا ثابت تعادل واکنش مجموع حاصل شود.

ب) تفسیر ثابت تعادل equilibrium constants

ارزش عددی ثابت تعادل یک واکنش نموداری از تمایل مواد اولیه برای انجام واکنش و تبدیل به فراورده می‌باشد، چون فرم جبری ثابت تعادل اغلب اوقات پیچیده می‌باشد، تفسیر ارزش عددی آن مستلزم دقت و احتیاط است. در این فصل چند حالت ساده را بررسی نموده و از نتایج حاصل اطلاع کیفی راجع به ارزش ثابت تعادل کسب خواهیم نمود. به عنوان اولین مثال دو واکنش که در آنها غلظت یکی از مواد منحصراً متغیر است در نظر می‌گیریم:



$$K = [\text{CO}_2]$$

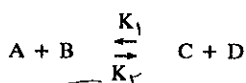


$$K = [\text{I}_2]$$

درمورد چنین واکنشهایی، ثابت تعادل برابر است با غلظت تعادلی یکی از مواد. در واکنش دوم ثابت تعادل عبارتست از قابلیت انحلال ید در کربن تتراکلرید. درمورد واکنشهایی از نوع زیر و در حالت تعادل، نسبت غلظت فراورده به مواد اولیه مقدار ثابتی است.

اگر واکنشی در ضریبی مثبت یا منفی ضرب شود ثابت تعادل واکنش به توان آن ضرب می‌رسد

در هر واکنش تعادلی نظیر:



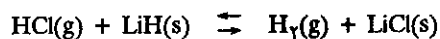
ثابت تعادل واکنش از چپ به راست نسبت عکس با ثابت تعادل واکنش از راست به چپ دارد

$$K_1 = \frac{1}{K_2}$$

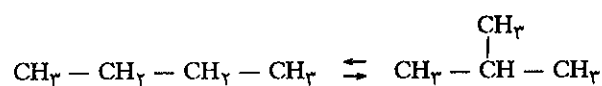
اگر دو یا چند واکنش تعادلی را باهم جمع کنیم ثابت تعادل واکنش مجموع برابر با حاصلضرب ثابت تعادل هر یک از واکنشها است.



$$K_c = \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]} = 2/10.37$$



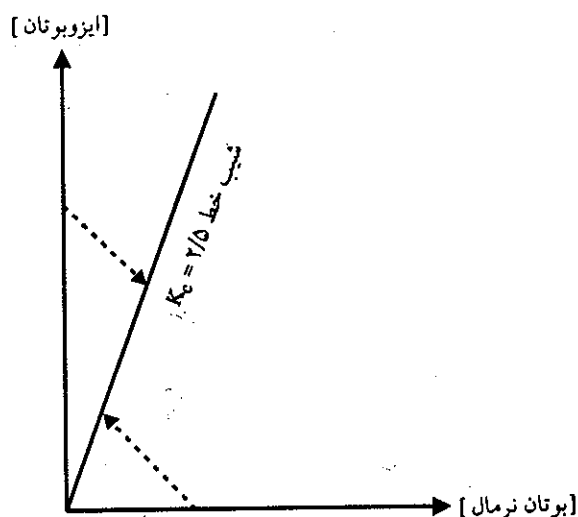
$$K_c = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{HCl}]} = 8 \times 10.30$$



$$K_c = \frac{[\text{ایزوبوتان}]}{[\text{بوتان نرمال}]} = 2/5$$

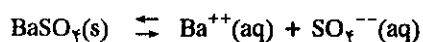
بنابراین، ارزش K مستقیماً نسبت غلظتها را در حالت تعادل به دست می‌دهد. اگر ارزش K کوچکتر از واحد باشد مفهوم آن اینست که غلظت اجسام اولیه بیشتر از فراورده می‌باشد، و برعکس اگر ارزش K بزرگ باشد، مفهوم آن اینست که تولید فراورده سهل تر و غلظت فراورده واکنش بیشتر است.

شکل (۸-۲) تغییرات غلظت را در مورد واکنش تعادلی بوتان نرمال - ایزوبوتان نمایش می‌دهد. تغییرات غلظت فراورده نسبت به ماده اولیه خطی است با شیب $K_c = 2/5$. خطوط منقطع امکان رسیدن به حالت تعادل را برحسب غلظتهایی از بوتان و یا ایزوبوتان نشان می‌دهند.

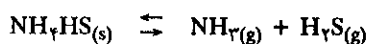


شکل (۸-۲) حالت تعادلی بوتان نرمال - ایزوبوتان

مثال نوع سومی که انتخاب می‌کنیم واکنشهایی است که در آنها فرم ثابت تعادل بسیار ساده است و منحصرأ مربوط به غلظت اجسام حاصل می‌شود.



$$K = [\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = 1 \times 10^{-10}$$

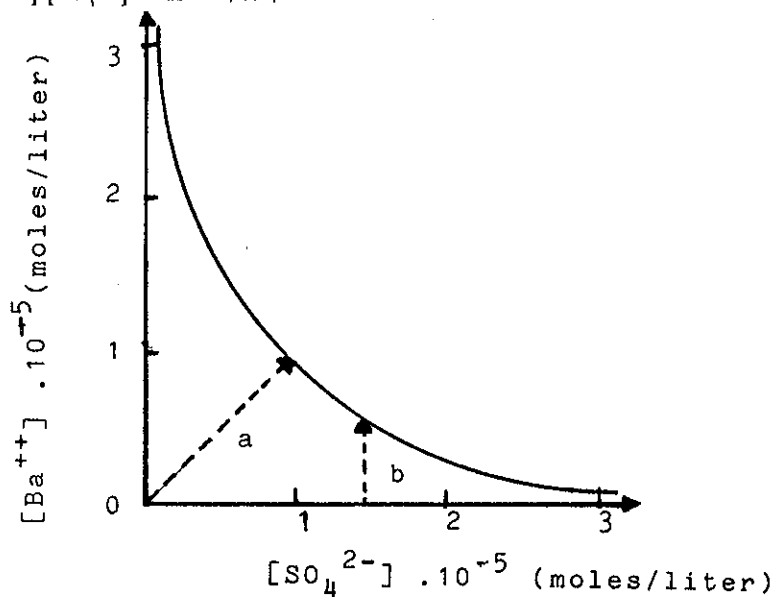


$$K = [\text{NH}_3] \times [\text{H}_2\text{S}] = 9 \times 10^{-5}$$

ارزش عددی ثابت تعادل تابع واحد غلظت انتخاب شده است و در این مثال و مثالهای دیگر که بعداً گفته خواهد شد، واحد غلظت بر حسب مول بر لیتر (moles/liter) بیان می‌شود.

در این مورد نیز ارزش K تفسیر کننده فعالیت واکنش می‌باشد. اگر ارزش K خیلی کوچکتر از واحد باشد، مفهوم آن اینست که در حالت تعادل غلظت فراورده‌ها بسیار کم می‌باشد. اگر غلظت یکی از فراورده‌ها زیاد شود غلظت دیگری باید بسیار کم باشد و در حالت بخصوصی که غلظت فراورده‌ها با هم مساوی است، غلظت هریک از دو جزء برابر با $K^{1/2}$ است. معمولاً غلظت دو فراورده با یکدیگر متفاوت بوده و به‌طور کلی ارزش K محدود به حاصلضرب آنها است. به کمک شکل (۸-۳) این موضوع در مورد رابطه زیر بخوبی روشن می‌شود.

$$[\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = K = 1 \times 10^{-10}$$



شکل (۸-۳) نمودار واکنش انحلال باریم سولفات در آب.

حالت تعادل بر روی یک هذلولی متساوی الاضلاع وجود دارد که مجانبهای آن دو محور مختصات می‌باشند.

در اثر افزایش Na_2SO_4 غلظت SO_4^{--} اضافه خواهد شد، بنابراین باید غلظت Ba^{++} در

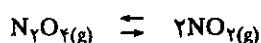
حال تعادل نقصان یابد. شکل (۸-۳) راههای ممکن برای رسیدن به حالت تعادل را نشان می‌دهد. اگر BaSO_4 را در آب حل کنیم، سیستم برای رسیدن به حالت تعادل مسیری را انتخاب خواهد کرد که شیب آن از مبدأ مختصات برابر با یک است، زیرا غلظت دو یون با حل شدن BaSO_4 به‌طور مساوی ترقی خواهد کرد. ولی اگر به محلولی از H_2SO_4 مقادیری جزیی BaCl_2 جامد اضافه کنیم، بتدریج غلظت Ba^{++} در محلول افزایش خواهد یافت و ترقی غلظت آن یک خط عمودی و موازی محور عرضها خواهد بود تا هذلولی را قطع کند. افزایش بیشتر BaCl_2 سبب ظهور رسوبی از BaSO_4 می‌شود و بنابراین غلظت SO_4^{--} بتدریج نقصان خواهد یافت و مسیر این نقصان بر روی هذلولی است. چهارمین نوع از واکنشهای تعادلی به‌صورت زیر می‌باشد:



به عنوان مثال برای چنین واکنشهایی تجزیه مولکول H_2 را به اتمهای هیدروژن:

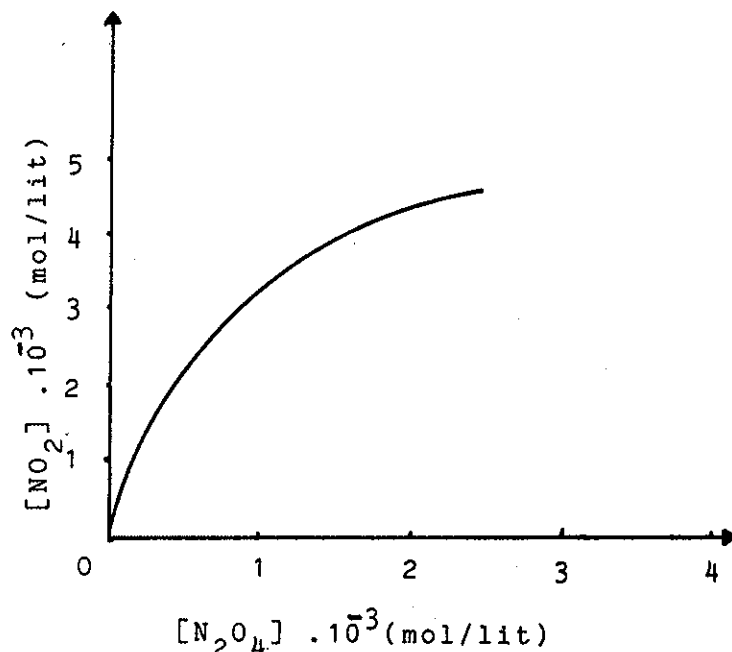


و یا تجزیه دایمر نیتروژن اکسید به نیتروژن دی‌اکسید را می‌توان ذکر نمود.



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 5/7 \times 10^{-2}$$

در این حالت نیز اگر K کوچکتر از واحد باشد، غلظت ماده اولیه بیشتر از فراورده می‌باشد و برعکس اگر K بزرگتر از واحد باشد، غلظت فراورده بیشتر خواهد بود. بنابراین تفکیک



شکل (۸-۴) حالت تعادلی سیستم $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$ معادله این سیستم عبارتست از:

$$[\text{NO}_2]^2 = K [\text{N}_2\text{O}_4]$$

مولکول هیدروژن به اتم هیدروژن در دمای عادی قابل صرف نظر بوده، ولی تجزیه N_2O_4 قابل ملاحظه است.

پ) تأثیرات محیط خارج بر روی تعادل

External effects on equilibria

۱. تأثیر غلظت Concentration effects

محلول اشباع شده ید را در کربن تتراکلرید در نظر بگیرید، به نحوی که مقداری ید جامد در سیستم وجود داشته باشد. اگر قدری کربن تتراکلرید به سیستم اضافه کنیم، چه تغییری در سیستم به وجود می آید؟

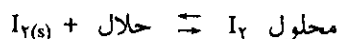
در اثر افزایش کربن تتراکلرید تعادل دستگاه به هم می خورد، زیرا به محض افزایش حلال خالص غلظت ید در محلول نسبت به حالت تعادل نقصان می یابد، یعنی در این حالت مخالفتی با دستگاه تعادلی شده است. بنابراین، برای اینکه دستگاه به حالت تعادل خود برسد، باید قدری ید جامد حل شود تا غلظت ید در محلول برابر با غلظت تعادلی آن گردد. در حالت تعادل غلظت ید برابر با ثابت تعادل است، یعنی:

$$[I]_r = K$$

ولی به محض افزایش حلال خالص، غلظت ید در محلول کم می شود، زیرا حجم حلال زیاد شده است، بنابراین در این حالت:

$$[I]_r < K$$

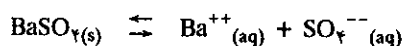
برای اینکه غلظت ید برابر K شود باید شرط زیر برقرار شود.



یعنی باید واکنش از چپ به راست انجام گیرد. این مطلب به نام اصل لوشاتلیه^۱ معروف است که در جمله زیر خلاصه می شود.

هرگاه در یک سیستم تعادلی، یکی از عوامل مؤثر در تعادل را تغییر دهند، سیستم در جهت مخالف با این تغییر پیش می رود.

مثالی دیگر در همین مورد واکنش تعادلی انحلال باریم سولفات در آب است:



اگر به سیستم فوق قدری سدیم سولفات Na_2SO_4 اضافه کنیم چه اتفاق می افتد؟ چون سدیم سولفات کاملاً تفکیک می شود:



لذا غلظت یونهای SO_4^{--} در محلول افزایش خواهد یافت. اصل لوشاتلیه پیش بینی می کند که سیستم تعادلی انحلال $BaSO_4$ جامد در آب به هم خواهد خورد، زیرا غلظت یکی از فراورده های واکنش اضافه شده است، بنابراین سیستم در جهت مخالف با این افزایش پیش

می‌رود و مسیر آن بدین ترتیب است که یونهای Ba^{++} با یونهای SO_4^{--} ترکیب می‌شوند و تولید $BaSO_4$ جامد را می‌نمایند. قبل از افزایش سدیم سولفات حاصلضرب غلظت یونها برابر با ثابت تعادل بود، یعنی:

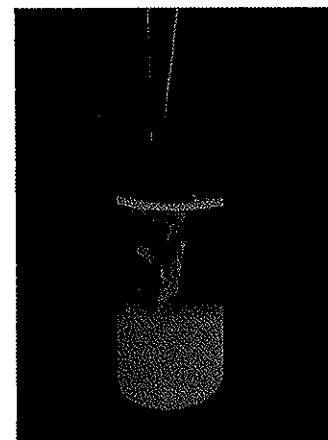
$$[Ba^{++}][SO_4^{--}] = K \quad (۸-۵)$$

ولی با اضافه نمودن سدیم سولفات رابطه فوق برقرار نخواهد بود.

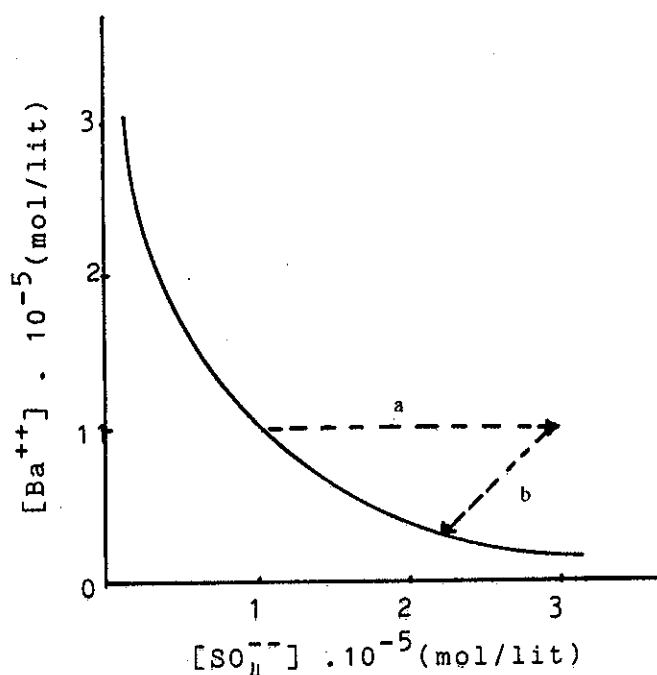
$$[Ba^{++}][SO_4^{--}] > K \quad \text{زیرا در این حالت:}$$

$$[SO_4^{--}] = [\text{غلظت حاصل از سدیم سولفات}] + [\text{غلظت } SO_4^{--} \text{ حاصل از سولفات باریم}]$$

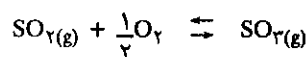
کاملاً واضح است که باید غلظت SO_4^{--} و Ba^{++} کاهش یابد تا حاصلضرب آنها برابر با K شود، بنابراین رسوب سولفات باریم سیستم را به سوی تعادل سوق می‌دهد. همانطور که قبلاً گفته شد نمایش ترسیمی رابطه (۸-۵) به صورت یک هذلولی متساوی‌الاضلاع می‌باشد که در شکل (۸-۵) بخوبی نشان داده شده است. دستگاه تعادلی باریم سولفات به صورت نقطه‌ای بر روی هذلولی نمایش داده شده است (نقطه O). ولی افزایش ناگهانی سدیم سولفات، سیستم را مجبور به یک تحول افقی در جهت محور طولها خواهد نمود (خط منقطع a). و اما اگر سیستم را مدتی به حال خود بگذاریم، تحول سیستم به صورت خط منقطع b با شیب ۱+ است. شکل (۸-۵) نشان می‌دهد که غلظت نهایی یونهای SO_4^{--} به مراتب بیشتر از غلظت نهایی یونهای Ba^{++} ولی کمتر از مقدار آن بعد از افزایش سدیم سولفات است. توجیه فوق نیز در مورد واکنشهای گازی صادق است مثل:



افزایش یون سولفات SO_4^{--} بر روی محلولی از یونهای Ba^{++} رسوب سفید رنگ باریم سولفات را تولید می‌کند.



شکل (۸-۵) نمودار تغییرات غلظت در سیستم تعادلی باریم سولفات. افزایش یک قطره محلول سدیم سولفات تحولی به اندازه a در محور طولها ایجاد می‌نماید. ولی سیستم برای مخالفت با این افزایش طبق اصل لوشاتلیه تحولی به اندازه b در محور عرضها خواهد کرد.



افزایش مقداری اکسیژن به سیستم مخالفتی است که با دستگاه تعادلی فوق شده، لذا برای جبران این مخالفت، دستگاه به جهتی پیش می‌رود که اکسیژن مصرف شود، بنابراین واکنش از چپ به راست انجام می‌گیرد. با استفاده از ثابت تعادل متوجه می‌شویم که بلافاصله بعد از افزایش اکسیژن رابطه به صورت زیر خواهد بود:

$$\frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}} < K$$

رابطه فوق در صورتی تبدیل به تساوی می‌شود که صورت رابطه بزرگ شود، لذا اکسیژن با گوگرد دیوکسید ترکیب شده و تولید SO_3 می‌نماید تا زمانی که خارج قسمت فرآورده به مواد اولیه برابر با K شود. حال تأثیر تغییرات حجم را بر روی یک واکنش تعادلی در فاز گازی مطالعه نماییم.

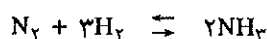


تغییرات حجم سیستم سبب تغییر غلظت کلیه گازها شده و نتیجه آن تغییری در حالت تعادل دستگاه است. اگر در مورد واکنش فوق حجم سیستم را به نصف تقلیل دهیم، نتیجه فوری این عمل اینست که کلیه غلظتها دو برابر می‌شوند لذا:

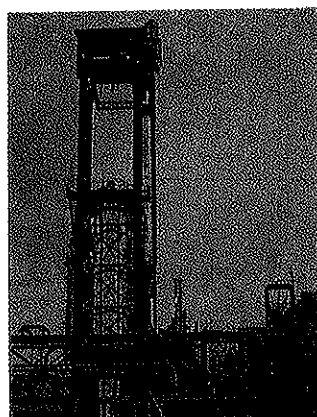
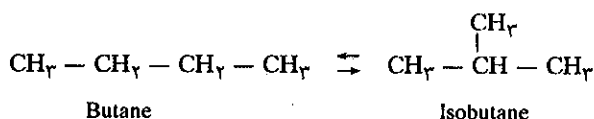
$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} < K$$

صورت کسر فوق در ۲ ضرب می‌شود و حال آنکه مخرج به توان ۲ یا در چهار ضرب خواهد شد، لذا باید واکنش در جهتی پیشرفت کند که غلظت N_2O_4 افزایش یابد در حالی که غلظت NO_2 نقصان خواهد یافت.

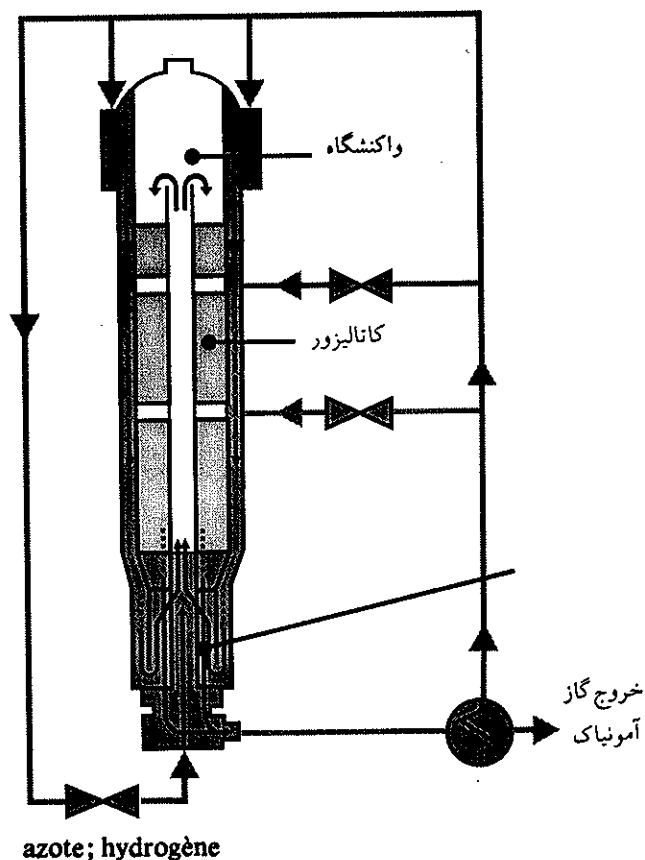
در مورد واکنشهایی که در آنها تغییرات حجم رخ می‌دهد، افزایش فشار و یا کاهش حجم واکنش را در جهتی پیش می‌برد که منجر به کم شدن حجم گردد. در مثال فوق دو مول NO_2 تبدیل به یک مول N_2O_4 می‌شود، لذا افزایش فشار و یا نقصان حجم سبب پیشرفت واکنش به سمت تشکیل N_2O_4 خواهد شد. و یا در مورد واکنش:



سه مول هیدروژن و یک مول ازت تبدیل به دو مول آمونیاک می‌شود، حال اگر فشار وارد بر سیستم را اضافه کنیم، دستگاه در جهتی پیش می‌رود که با افزایش فشار مخالفت کند، لذا تشکیل آمونیاک تشدید می‌شود شکل (۶-۸) چگونگی سنتز آمونیاک را در یک واحد صنعتی نمایش می‌دهد. باید یادآور شد، در مورد واکنشهایی که در آنها تغییر حجمی رخ نمی‌دهد تغییرات فشار یا حجم هیچگونه تغییری در تعادل دستگاه ایجاد نخواهد کرد، مثلاً برای واکنش زیر تغییر حجم تعادل دستگاه را به هم نمی‌زند.



یک واحد صنعتی سنتز آمونیاک



در مورد واکنشهایی که در آنها تغییرات حجم رخ می‌دهد، افزایش فشار و یا کاهش حجم واکنش را در جهتی پیش می‌برد که منجر به کم شدن حجم گردد.

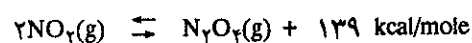
شکل (۸-۶) برج سنتز آمونیاک. گاز هیدروژن و ازت به نسبت ۳ و ۱ تحت فشار زیاد وارد واکنشگاه شده و در حضور کانالیزور در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد آمونیاک تولید می‌نمایند. آمونیاک برای تهیه کود مصنوعی مصرف فراوان دارد.

اگر حجم دستگاه را به نصف تقلیل دهیم، غلظت هریک از اجزاء دو برابر می‌شود و در نتیجه تغییری در ثابت تعادل داده نخواهد شد.

$$\frac{[ایزوبوتان] \times ۱}{[بوتان نرمال] \times ۱} = K$$

۲. تأثیر دما Temperature effects

معمولاً ثابت تعادل یک واکنش تابع دما می‌باشد، بنابراین اگر دمای یک سیستم که در حال تعادل است عوض شود، باید واکنشی انجام پذیرد که طی آن سیستم به حالت تعادل جدیدی برسد. آزمایش نشان می‌دهد که اگر واکنشی گرمازا exothermic باشد (یعنی ΔH منفی است) ثابت تعادل در اثر افزایش دما کاهش خواهد یافت.

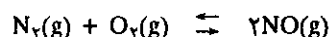


$$K_{293^{\circ}K} = ۸/۸$$

ولی

$$K_{۲۷۳^{\circ}K} = ۷۶$$

و یا درمورد واکنش:



$$\Delta H = 43/5 \text{ kcal/mole}$$

بنابراین اصل لوشاتلیه می‌توان پیش‌بینی کرد که افزایش دما تشکیل نیتروژن منواکسید را تشدید می‌کند، زیرا واکنش تشکیل NO واکنشی است گرماگیر بنحوی که ثابت تعادل در اثر تغییر دما به مقدار زیادی تغییر می‌نماید.

$$K_{2000}^{\circ}\text{C} = 4/1 \times 10^{-4}$$

$$K_{2500}^{\circ}\text{C} = 36/10^{-4}$$

در واکنش بخصوصی که ΔH آن صفر است تغییرات دما تغییری در تعادل نمی‌دهد، درمورد اینگونه واکنشها می‌گوییم که ثابت تعادل مستقل از دما می‌باشد.

ت) تعادل در محلولهای غیر ایده‌آل

Equilibria in nonideal solutions

در آغاز این فصل یادآورد شدیم که رابطه:

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

برای محلولهای ایده‌آل و یا گازهای کامل قابل قبول است. درمورد واکنشهای گازی در فشارهای زیاد و یا برای محلولهای واقعاً غیرایده‌آل ثابت تعادل که برحسب فشار و یا غلظت بیان شده است، حقیقتاً ثابت تعادل نخواهد بود. درمورد این حالت غیرایده‌آل، معمولاً از عاملی به نام فعالیت استفاده می‌شود. فعالیت یک ماده را می‌توان به صورت غلظت مؤثر بیان نمود. در اینگونه موارد می‌توان ثابت تعادل را به صورت زیر نوشت:

$$\frac{\{\text{C}\}^c \{\text{D}\}^d}{\{\text{A}\}^a \{\text{B}\}^b} = K$$

علامت $\{A\}$ نمایش دهنده فعالیت جسم و یا عنصر A می‌باشد. بدین ترتیب اصطلاح ثابت تعادل بیان شده برحسب فعالیت، شکل ساده‌ای پیدا نموده و در این حالت در دمای ثابت مقدار ثابتی است. چگونه فعالیت یک ماده را می‌توان محاسبه نمود؟

برای یک گاز کامل فعالیت گاز از نظر عددی برابر است با فشار گاز برحسب اتمسفر، ولی درمورد یک گاز حقیقی فعالیت گاز را می‌توان به کمک رابطه حالت تجربی (رابطه واندروالس) محاسبه نمود، ولی متأسفانه محاسبه فعالیت به کمک رابطه ذکر شده مسأله پیچیده‌ای است و از حوصله این کتاب خارج بوده و فقط کافی است یادآور شویم که در دمای عادی و فشار جو اگر فعالیت را برابر با فشار گاز برحسب اتمسفر در نظر بگیریم، معمولاً اشتباه حاصل از این عمل کمتر از یک درصد (۰/۰۱) خواهد شد.

برای الکترولیتها در محلولهای خیلی رقیق فعالیت نزدیک به غلظت مولی یا مولال خواهد بود، با وجود این برای محلولهایی که غلظت آنها ۰/۱ M می‌باشد، اختلاف فعالیت و غلظت بنا بر طبیعت و بار یونها بین ۱۰ تا ۵۰ درصد خواهد بود.

به کمک اندازه‌گیری نزول نقطه انجماد محلول، می‌توان فعالیت محلول را محاسبه نمود.

اگر محلول ایده‌آل باشد نزول نقطه انجماد مستقیماً متناسب با مولالیت مجموع جسم حل شده است.

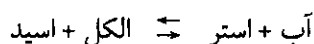
$$\Delta T = K_f m$$

محلولهای خیلی رقیق از این قانون تبعیت می‌کنند ولی معادلات محلولهای غلیظ‌تر به‌طور قابل ملاحظه‌ای متفاوت از قانون فوق خواهد بود. با مقایسه نقطه انجماد یک محلول غیرایده‌آل با محلول ایده‌آل از جسم حل شده می‌توان فعالیت جسم حل شده را محاسبه نمود.

ث) محاسبه به کمک ثابت تعادل

Calculations with the equilibrium constant

۱. محاسبه غلظت در حالت تعادل (فاز مایع): رابطه بین غلظت مواد اولیه و فراورده واکنش که در رابطه اثر غلظت وجود دارد اجازه می‌دهد وضعیت سیستم را در حال تعادل بررسی کنیم. به عنوان مثال، واکنش استری شدن را در نظر می‌گیریم.



فرض کنیم که مخلوط اولیه متشکل از یک مول اسید و یک مول الکل است. در آغاز الکل و اسید بر روی هم اثر گذاشته و تولید آب و استر می‌کنند، ولی بتدریج که از غلظت اسید و الکل کاسته می‌گردد، سرعت واکنش نیز کم می‌شود، در عوض آب و استر بر روی هم اثر گذاشته و تولید الکل و اسید می‌نمایند شکل (۷-۸). و بالاخره بعد از مدت زمان لازم واکنش به حال تعادل می‌رسد و در این حال ثابت تعادل عبارتست از:

$$K = \frac{[\text{آب}][\text{استر}]}{[\text{الکل}][\text{اسید}]} = 4$$

K_c را ثابت اثر غلظت واکنش تعادلی در فاز مایع گویند. اگر مقدار اسید و الکل که در واکنش شرکت کرده‌اند برابر با α باشد ($\alpha < 1$)، می‌توان گفت α مول اسید و α مول الکل از بین رفته است یعنی، به اندازه $(1 - \alpha)$ مول از هر کدام باقی مانده و نیز به اندازه α مول آب و α مول استر به وجود آمده است. بنابراین رابطه به صورت زیر نوشته می‌شود:

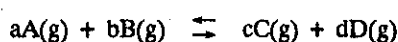
$$K_c = \frac{\alpha \times \alpha}{(1 - \alpha)(1 - \alpha)} = 4$$

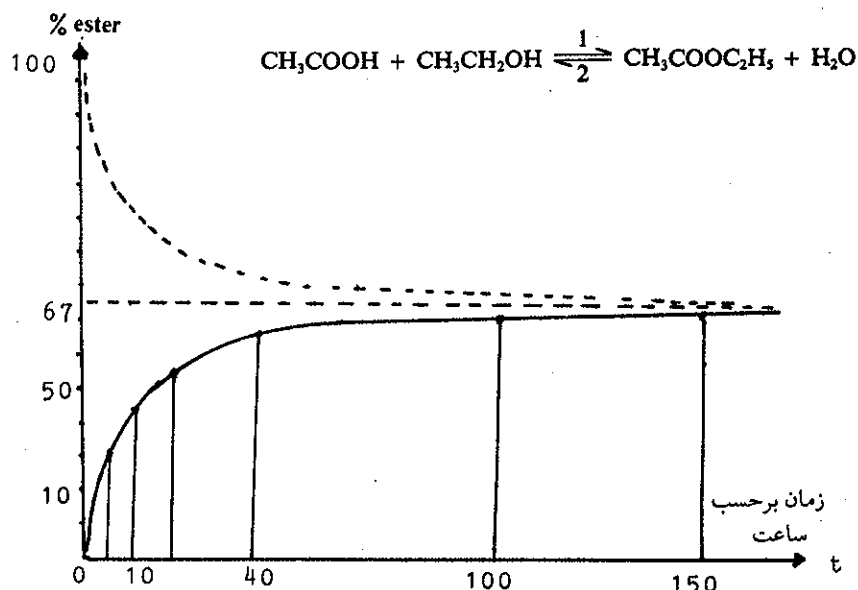
$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} = 4$$

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = 2$$

و بالاخره α برابر با $\frac{2}{3}$ است، یعنی در حال تعادل $\frac{2}{3}$ مول استر و $\frac{2}{3}$ مول آب به وجود آمده و نیز $\frac{1}{3}$ مول الکل و $\frac{1}{3}$ مول اسید باقی مانده است.

۲. واکنش در فاز گازی: یک واکنش تعادلی در فاز گازی را به صورت زیر در نظر بگیرید.





شکل (۸-۷) نمودار تغییرات غلظت در سیستم تعادلی استری شدن در محور طولها زمان بر حسب ساعت و در محور عرضها درصد استر حاصل واکنش در ۱۰۰ ساعت به تعادل خود نزدیک می‌شود.

در حال تعادل ثابت اثر فشار عبارتست از:

$$K_p = \frac{(P_c)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^a \times (P_B)^b}$$

K_p را ثابت تعادل در فاز گازی گویند. با وجود این می‌توان K_p را به K_c ثابت اثر غلظت مربوط نمود. اگر $[i]$ غلظت جسم i و فشار جزئی آن P_i باشد، رابطه غلظت و فشار جزئی به صورت زیر محاسبه می‌شود.

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

که در آن n_i تعداد مولهای جسم i و V حجم گاز است بنابراین:

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

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

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d) - (a+b)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

که در رابطه فوق Δn عبارتست از تفاوت بین مولکولهای شرکت کننده در دو طرف واکنش:

$$\Delta n = c + d - (a + b)$$

اگر در واکنش گازی بخصوص، تعداد مولهایی که از بین می‌روند برابر با تعداد مولهایی که به وجود می‌آیند باشد، یعنی:

$$\Delta n = c + d - (a + b) = 0$$

$$K_p = K_c$$

بنابراین:

$$K_p = \frac{P_{H_2} \times P_{I_2}}{(P_{HI})^2} = K_c = \frac{[H_2] \times [I_2]}{[HI]^2}$$

$$K_c = \frac{10 \times 10}{(100 - 20)^2} = \frac{100}{6400}$$

$$K = \frac{1}{64}$$

فرض سوم: از تجزیه HI به مقدار مساوی H_2 و I_2 به وجود می‌آیند.

$$P_{H_2} = P_{I_2} = \frac{P_{HI}}{2}$$

از طرف دیگر ۲۰ درصد HI تجزیه شده است، پس فشار آن در این حالت برابر است با:

$$P_{HI} = 0.8 P_{NH_3}$$

$$K_p = P_{HI} \times P_{NH_3} = 0.2025 \quad \text{ثابت}$$

به جای P_{HI} مقدارش را در رابطه فوق می‌گذاریم:

$$0.2025 = 0.8 P_{NH_3} \times P_{NH_3}$$

$$(P_{NH_3})^2 = \frac{0.2025}{0.8}$$

$$P_{NH_3} = \sqrt{\frac{0.2025}{0.8}} = 0.502$$

$$P_{NH_3} = 0.502$$

$$P_{HI} = 0.8 \times 0.502 = 0.4016$$

$$P_{I_2} = \frac{0.4016}{2} = 0.2008$$

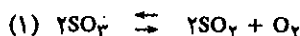
$$P_{H_2} = \frac{0.4016}{2} = 0.2008$$

$$P_t = P_{NH_3} + P_{HI} + P_{H_2} + P_{I_2}$$

$$P_t = 0.502 + 0.4016 + 0.2008 + 0.2008 = 1.3052 \text{ atm}$$

$$P_t = 1.3052 \text{ atm}$$

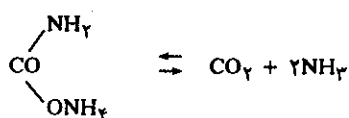
تمرین (۸-۳) در ۷۷۷ درجه سانتیگراد ثابت اثر غلظت برای واکنش زیر:



برابر با $K_{c1} = 0.0354$ است.

۱. بعد K_{c1} ، بعد و مقدار K_{p1} را حساب کنید.

تمرین (۸-۱) در یک ظرف سر بسته خالی از هوا مقداری آمونیم کربامات را در 20°C وارد می‌نماییم، موقعی که دستگاه به حال تعادل رسیده فشار داخلی برابر با ۶/۶ سانتیمتر جیوه می‌شود، مقدار K_p را حساب کنید.



$$K_p = P_{\text{CO}_2} \times (P_{\text{NH}_3})^2$$

$$P_{\text{CO}_2} + P_{\text{NH}_3} = P_t$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3} P_t$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3} P_t$$

$$K_p = (P_{\text{NH}_3})^2 \times P_{\text{CO}_2} = \left(\frac{2}{3} P_t\right)^2 \times \frac{P_t}{3} = \frac{4 P_t^3}{27}$$

$$K_p = \frac{4(6/6)^3}{27} = 42/6$$

تمرین (۸-۲) واکنش تعادلی $\text{NH}_4\text{I(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HI(g)}$ یا دانستن اینکه NH_4I جامد است و به سهولت به حالت تعادل می‌رسد. حنی در 380°C تصعید نمی‌شود، فشار مجموعه برابر با ۶۸۴ میلی متر جیوه است.

۱. ثابت K_p را بر حسب P° (اتمسفر) حساب کنید.

۲. در حالت تعادل و در دمای 380°C درجه فقط ۲۰٪

هیدریدیک اسید تجزیه می‌شود مقدار K_c و K_p را برای واکنش تجزیه هیدریدیک اسید حساب کنید.

۳. فشار کلی دستگاه را محاسبه نمایید.

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{HI}}$$

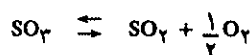
$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HI}} = \frac{684}{2} \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{HI}} = \frac{684}{2 \times 760} = \frac{0.9}{2} = 0.45 \text{ atm}$$

$$K_p = (0.45)^2 = 0.2025 \text{ (atm)}^2$$

فرض دوم:





$$K_{p2} = P_{\text{SO}_2} \times (P_{\text{O}_2})^{1/2} \times (P_{\text{SO}_2})^{-1}$$

بعد K_{p2} بر حسب جذر فشار جو است، یعنی $\sqrt{\text{atm}}$ و چون K_{p2} تمام اجزایش جذر K_{p1} می باشد لذا:

$$K_{p2} = \sqrt{0.29 \text{ atm}} \quad \text{لذا:} \quad K_{p2} = \sqrt{K_{p1}}$$

و نیز:

$$K_{c2} = \sqrt{0.0354} \text{ (مولکول گرم در لیتر)}^{1/2} \quad \text{لذا:} \quad K_{c2} = \sqrt{K_{c1}}$$



$$K_{p2} = (P_{\text{SO}_3})^2 \times (P_{\text{O}_2})^{-1} (P_{\text{SO}_2})^{-2} \quad K_{p2} = (\text{atm})^{-1}$$

و نیز چون K_{p2} تمام اجزایش عکس K_{p1} است لذا:

$$K_{p2} = \frac{1}{K_{p1}}$$

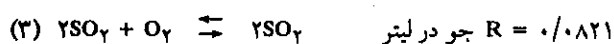
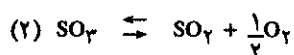
$$K_{p2} = \frac{1}{0.29} (\text{atm})^{-1}$$

$$K_{c2} = [\text{SO}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1} [\text{SO}_2]^{-2}$$

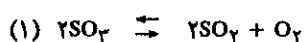
$$K_{c2} = \frac{1}{\text{mole.gr/liters}} = (\text{mole.gr/liters})^{-1}$$

$$K_{c2} = \frac{1}{K_{c1}} = \frac{1}{0.0354} (\text{mole.gr/liters})^{-1}$$

۲. بعد و مقدار K_{c2} ، K_{p2} ، K_{c1} را برای واکنشهای زیر محاسبه نمایید.



حل (۱)



$$K_{c1} = \frac{[\text{SO}_2]^2 \times [\text{O}_2]}{[\text{SO}_2]^2}$$

لذا بعد K_{c1} بر حسب مولکول گرم در لیتر است زیرا از نظر بعد $[\text{SO}_2]^2$ و $[\text{SO}_2]^2$ که مربع مولکول گرم در لیتر هستند با یکدیگر حذف می شوند و $[\text{O}_2]$ بر حسب مولکول در لیتر باقی می ماند و از آنجا می گوئیم K_{c1} بر حسب مولکول گرم در لیتر است. به همان دلیل بعد K_{p1} بر حسب اتمسفر فشار خواهد بود.

$$K_{p1} = (P_{\text{SO}_2})^2 \times P_{\text{O}_2} \times (P_{\text{SO}_2})^{-2}$$

$$K_{p1} = K_{c1} (RT)^{\Delta n}$$

$$K_{p1} = K_{c1} (RT)^{2+1-2}$$

$$K_{p1} = K_{c1} \times RT$$

$$K_{p1} = 0.0354 \times 0.0821 (273 + 727) \text{ atm}$$

$$K_{p1} = 0.29 \text{ atm}$$

ج) ثابت تعادل و فشار جزئی

ثابتهای تعادل واکنشهای گازی معمولاً نسبت به فشار جزئی مواد شرکت کننده در فعل و انفعالات بیان می شود، مثلاً در مورد واکنش تجزیه: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ در ۲۵ درجه، فشار جزئی هرکدام بر حسب اتمسفر و ثابت تعادل نیز $K_p = 0.14$ اتمسفر می باشد.

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 0.14$$

$$P_t = P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

اگر فرض کنیم در آغاز غلظت N_2O_4 یک مول بوده، در حالت تعادل غلظت آن برابر با $(1-f)$ خواهد بود. بنابراین f مقداری است که تجزیه شده و می توان دو برابر آن را غلظت NO_2 دانست، زیرا هر مول N_2O_4 که تجزیه می شود دو مول NO_2 تولید می نماید، و چون f مول N_2O_4 تجزیه شده لذا $2f$ مول NO_2 خواهیم داشت، بنابراین کسر مولی N_2O_4 در حالت تعادل عبارتست از:

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-f}{1+f} \quad \frac{\text{تعداد مولهای } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ در حال تعادل}}{\text{تعداد کل مولها در حال تعادل}}$$

و کسر مولی NO_2 در حالت تعادل عبارتست از:

$$X_{\text{NO}_2} = \frac{\text{تعداد مولهای NO}_2 \text{ در حال تعادل}}{\text{تعداد کل مولها در حال تعادل}} = \frac{2f}{1+f}$$

بنا به قانون دالتون (فصل چهارم صفات گازها) می توان فشار جزیی NO_2 و یا N_2O_4 را برحسب فشار مجموع بیان کرد.
بنابراین:

$$P_A = P_t \left(\frac{n_A}{\sum_i n_i} \right) \rightarrow P_{\text{NO}_2} = X_{\text{NO}_2} \times P_t = \frac{2f}{1+f} P_t$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = X_{\text{N}_2\text{O}_4} \times P_t = \frac{1-f}{1+f} P_t$$

$$K_p = \frac{\left[\frac{2f}{1+f} P_t \right]^2}{\left[\frac{(1-f)}{(1+f)} P_t \right]} = \frac{\frac{4f^2}{(1+f)^2} P_t^2}{\left(\frac{1-f}{1+f} \right) P_t}$$

$$K_p = \frac{4f^2}{(1-f^2)} P_t \quad (8-6)$$

این یک اصطلاح عمومی است، برای مطالعه حالت تعادل بر حسب فشار مجموع سیستم (مواد اولیه و فرآورده‌ها)، f عبارتست از کسری از N_2O_4 اولیه که تجزیه شده است. در اینجا باید یادآور شد، K_p ثابتی است که منحصرأ تابع دما می باشد، بنابراین در اثر تغییر فشار مجموع، f باید تغییر کند، به نحوی که در هر حال در دمای ثابت K_p ثابت بماند. به عنوان مثال اگر حجم سیستم را زیاد کنیم مقدار P_t نزول خواهد کرد. ولی آیا f زیاد می شود یا کم؟ بنابر اصل لوشاتلیه باید انتظار داشت که مقدار بیشتری از N_2O_4 تجزیه شود بنابراین در اثر نزول P_t ارزش f زیاد می شود و این چیزی است که از رابطه (8-6) نتیجه می شود. باید به خاطر داشت که f همیشه کوچکتر از واحد است. به نحوی که می توان فرض نمود:

$$f^2 < 1 \quad 1-f^2 \approx 1$$

بنابراین می توان نوشت:

$$K_p = \frac{4f^2 P_t}{1-f^2} \approx 4f^2 P_t$$

تساوی اخیر نشان می دهد که با نزول P_t ارزش f زیاد خواهد شد، به نحوی که همیشه حاصلضرب $4f^2 P_t$ ثابت بماند و این خود یک دلیل نظری برای اثبات اصل لوشاتلیه است.

تمرین (8-4) فشار مجموع NO_2 و N_2O_4 در حال تعادل برابر با ۱/۵ جو است، چه کسری از N_2O_4 در ۲۵ درجه سانتیگراد تبدیل به NO_2 شده است؟
تمرین (8-5) اگر حجم سیستم فوق را به نحوی زیاد کنیم که فشار مجموع برابر یک جو شود، چه کسری از N_2O_4 تجزیه شده است؟

$$\frac{0.14}{1-f^2} = \frac{4f^2}{1-f^2} \times 1 \quad f^2 = 0.023 \quad f = 0.15$$

$$K_p = \frac{4f^2 P_t}{1-f^2} \quad 0.14 = \frac{4f^2}{1-f^2} \times 1/5$$

تمرین (8-6) اگر در حال تعادل فشار NO_2 برابر با ۰/۲۳ جو باشد فشار N_2O_4 چقدر است؟

$$f^2 = 0.023 \quad f = 0.15$$

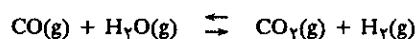
$$\alpha = 0/8$$

$$K_c = \frac{\alpha/6/5}{\frac{(1-\alpha)}{6/5} \times \frac{(x-\alpha)}{6/5}} = 13$$

$$\frac{0/8}{(1-0/8)(x-0/8)} = 2$$

$$x = 2/8 \quad \text{تعداد مولهای CO لازم}$$

تمرین (۸-۸) در یک ظرف سر بسته به گنجایش ۵ لیتر، مقدار ۰/۴ مول CO و ۰/۲ مول بخار آب $H_2O(g)$ وجود دارد. در ۲۲۷ درجه سانتیگراد، واکنش:



به حال تعادل می‌رسد. ثابت اثر غلظت برای واکنش فوق برابر ۱۶۹ می‌باشد. مطلوبست محاسبه:

الف - غلظت هریک از اجزاء در حال تعادل.

ب - فشار جزئی هرکدام در حال تعادل.

ج - فشار کلی دستگاه.

حل: به فرض اینکه در حال تعادل، α مول از هریک از مواد اولیه به فرآورده تبدیل شده باشد، داریم:

$$K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

$$169 = \frac{\left(\frac{\alpha}{5}\right) \left(\frac{\alpha}{5}\right)}{\left[\frac{(0/4-\alpha)}{5}\right] \left[\frac{(0/2-\alpha)}{5}\right]}$$

$$168\alpha^2 - 101/4\alpha + 13/52 = 0$$

برای α دو جواب بدست می‌آید که جواب مثبت و کوچکتر از ۰/۲ آن قابل قبول است.

$$\alpha = 0/1988 \text{ mole}$$

$$[CO_2] = [H_2] = \frac{0/1988}{5} = 0/03976 \text{ mole/lit}$$

$$[CO] = \frac{0/4 - 0/1988}{5} = 0/04024 \text{ mole/lit}$$

$$[H_2O] = \frac{0/2 - 0/1988}{5} = 0/00024 \text{ mole/lit}$$

برای محاسبه فشار تعادلی هریک از اجزاء، از رابطه گازهای کامل ($PV = nRT$) استفاده می‌کنیم که در آن n/V غلظت هر جزء برحسب مول در لیتر است.

$$P = \frac{n}{V} RT$$

$$P_{CO_2} = P_{H_2} = \frac{0/1988}{5} \times 0/82 \times (227 + 273)$$

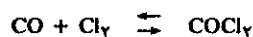
$$P_{CO_2} = P_{H_2} = 1/63016 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} = \frac{0/2 - 0/1988}{5} \times 0/82 \times (227 + 273)$$

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = 0/14 \text{ atm}$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{(0/23)^2}{0/14} = 0/38 \text{ atm}$$

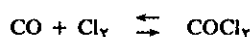
تمرین (۸-۷) در ظرفی به گنجایش ۶/۵ لیتر که در آن یک مول اکسید دو کربن و یک مول کلر وارد نموده‌ایم، واکنش تعادلی زیر انجام می‌شود:



ثابت اثر غلظت برای تهیه کربونیل کلرید برابر $K_c = 13$ می‌باشد. اولاً غلظت کربن مونوکسید، کلر و کربونیل کلرید را در حال تعادل حساب کنید.

ثانیاً اثبات کنید که راندمان تهیه کربونیل کلرید ۱۰۰٪ نیست. ثالثاً ثابت کنید که چگونه می‌توان به راندمان ۸۰٪ رسید.

$$R = \frac{\text{تعداد مولهای } COCl_2 \text{ تشکیل شده}}{\text{هر مول } CO_2 \text{ و یا } CO \text{ اولیه}} \times 100$$



$$1-\alpha \quad 1-\alpha \quad \alpha$$

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]}$$

$$\frac{\alpha/6/5}{\frac{(1-\alpha)}{6/5} \times \frac{(1-\alpha)}{6/5}} = 13$$

$$\frac{6/5\alpha}{(1-\alpha)^2} = 13$$

$$2\alpha^2 - 5\alpha + 2 = 0$$

α دو جواب دارد، جواب کوچکتر از یک آن قابل قبول است.

$$\alpha = \frac{1}{4} \text{ و } \frac{2}{5}$$

$$[CO] = 1 - \alpha = 1 - \frac{1}{4} = \frac{3}{4} \text{ mole}$$

$$[Cl_2] = 1 - \alpha = 1 - \frac{1}{4} = \frac{3}{4} \text{ mole}$$

$$[COCl_2] = \alpha = \frac{1}{4} \text{ mole}$$

ثانیاً:

$$R = \frac{1}{4} \times 100 = 25\%$$

$$R = \frac{\alpha}{1} = 0/8$$

بنابراین ثابت می‌شود که راندمان تهیه کربونیل کلرید ۱۰۰٪ نمی‌باشد. ثالثاً با ثابت نگهداشتن غلظت Cl_2 ، تعداد مولهای CO لازم را برای رسیدن به راندمان ۸۰٪ بدست می‌آوریم:

۶۹۹ درجه مطلق ثابت تعادل واکنش فوق برابر $K_c = ۵۵/۳$ می‌باشد.

تمرین (۸-۱۴) ازت و هیدروژن مطابق واکنش زیر باهم ترکیب شده و در ۲۲۷°C تولید آمونیاک می‌کنند.



در ظرفی به حجم ۵ لیتر $۰/۶$ مول هیدروژن و $۰/۱$ مول ازت وارد نموده‌ایم:

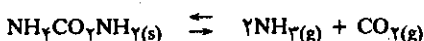
A - ثابت اثر غلظت را حساب کنید.

B - غلظت هریک از اجزاء را در حالت تعادل حساب کنید.

C - فشار مجموع سیستم را حساب کنید.

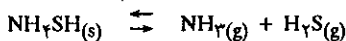
$$R = \frac{۰/۰۸۲ \text{ جو در لیتر}}{\text{مول درجه}}$$

تمرین (۸-۱۵) آمونیم کربامات جامد در ظرف سر بسته به صورت زیر تفکیک می‌شود:



در ۲۵°C فشار مجموع برابر با $۰/۱۱۶$ اتمسفر است، ثابت تعادل واکنش فوق چیست؟ اگر گاز CO_2 به مقدار $۰/۱$ اتمسفر به سیستم اضافه نماییم، فشار نهایی CO_2 و NH_3 را حساب کنید.

تمرین (۸-۱۶) واکنش:



در ۲۲۳°C در ظرفی سر بسته به حجم ۵ لیتر به حال تعادل می‌رسد، در این حالت فشار درونی ظرف برابر با $۰/۸$ اتمسفر است.

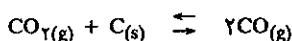
a - ثابت اثر فشار و غلظت را برای واکنش فوق حساب کنید.

b - وزن H_2S و NH_3 بوجود آمده را حساب کنید.

$$R = \frac{۰/۰۸۲ \text{ جو در لیتر}}{\text{مول درجه}}$$

تمرین (۸-۱۷) ثابت اثر فشار برای واکنش تعادلی گازی $۲\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ برابر با $K_p = ۲$ است، در حال تعادل چه کسری از A تبدیل به B شده است؟ می‌دانیم فشار مجموع در حال تعادل برابر با $۰/۳۲۱۵$ جو است.

تمرین (۸-۱۸) در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد فشار مجموع واکنش زیر برابر با ۳۰ جو می‌باشد.



۱. ثابت تعادل را حساب کنید.

۲. در حال تعادل ۱۷ درصد گاز CO_2 باقی مانده است، اگر فشار

مجموع ۴۰ جو باشد، در حال تعادل چند درصد CO_2 باقی خواهد ماند؟

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = ۰/۰۰۹۸۴ \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{۰/۴ - ۰/۱۹۸۸}{۵} \times ۰/۰۸۲ \times (۲۲۷ + ۲۷۳)$$

$$P_{\text{CO}} = ۱/۶۴۹۸۶ \text{ atm}$$

$$P_{\text{total}} = \sum p_i = P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{CO}_2} = ۱/۶۴۹۸۶ + ۰/۰۰۹۸۴ + ۱/۶۳۰۱۶ + ۱/۶۳۰۱۶$$

$$P_{\text{total}} = ۴/۹۲ \text{ atm}$$

تمرین (۸-۹) در ظرفی که محتوی آمونیاک به فشار $۰/۵$ اتمسفر است قدری NH_4SH جامد قرار دادیم، فشار آمونیاک و هیدروژن سولفید در حال تعادل چیست؟ می‌دانیم ثابت اثر فشار برابر با $K_p = ۰/۱۱$ است. تمرین (۸-۱۰) ازت و هیدروژن مطابق واکنش زیر باهم ترکیب شده و تولید آمونیاک می‌کنند.



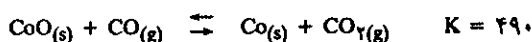
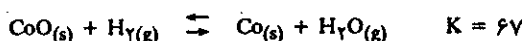
اگر مخلوط سه گاز در حال تعادل باشند تغییرات مقدار NH_3 را به ازاء:

۱. افزایش دما،

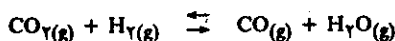
۲. افزایش فشار،

۳. افزایش H_2 مجدد، مشخص نمایید.

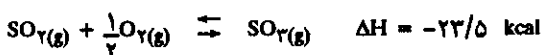
تمرین (۸-۱۱) ثابت تعادل واکنشهای زیر در ۸۲۳ درجه مطلق اندازه گیری شده است.



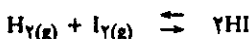
با استفاده از مشخصات فوق ثابت تعادل واکنش زیر را در ۸۲۳ درجه حساب کنید.



تمرین (۸-۱۲) چهار شرط بیان کنید که به کمک آن بتوان در یک ظرف سر بسته غلظت SO_3 را اضافه نمود.



تمرین (۸-۱۳) هیدروژن و ید مطابق واکنش زیر باهم ترکیب شده و تولید یدیدریک اسید می‌کنند.

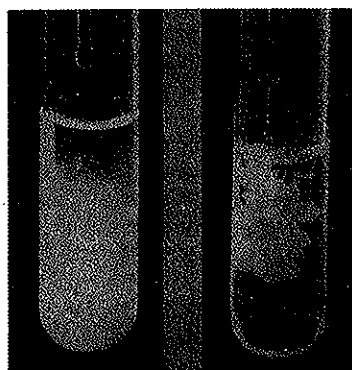


اگر در بالنی به گنجایش یک لیتر یک مول H_2 و یک مول I_2 وارد کنیم در حال تعادل وزن HI تشکیل شده چقدر است، می‌دانیم که در

۸-۲ تعادلات یونی در محلولها

الف) نمکهای کم محلول Sparingly soluble salts

برای پیدا کردن غلظت یونهای حاصله از یک نمک کم محلول، مجبور به استفاده از اصول واکنشهای تعادلی می‌باشیم، به عنوان مثال انحلال نقره کلرید را در آب در نظر بگیرید.



افزایش چند قطره نیترات نقره در آب آشامیدنی سبب ظاهر شدن رسوب سفید نقره کلرید می‌شود.

موقعی که در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد جسم جامد خالص (نقره کلرید) و محلول به حال تعادل می‌رسند، مشاهده می‌شود که فقط $1/67 \times 10^{-5}$ مول نقره کلرید در هر لیتر آب حل شده است، با وجود آنکه غلظت نقره کلرید حل شده در آب بسیار ناچیز و به نظر قابل اغماض می‌آید، با وجود این در اغلب آزمایشها همین مقدار کم هم مهم بوده، و نمی‌توان از وجود آن چشم‌پوشی نمود. بنابراین، مجبوریم که روابط کمی برای محاسبه قابلیت انحلال چنین اجسامی به دست آوریم.

بنابه روش عمومی بیان شده در مورد ثابت تعادل، برای واکنش (۸-۱) می‌توان نوشت:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(s)}]}$$

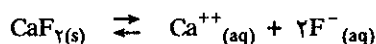
همانطور که قبلاً گفته شد، غلظت یک جامد خالص در جامد خالص مقدار

ثابتی بوده به نحوی که می‌توان نوشت:

$$K_{sp} \cong K[\text{AgCl(s)}]$$

$$K_{sp} \cong [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

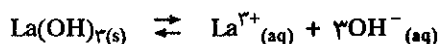
بنابراین با وارد کردن غلظت ثابت جامد خالص در ثابت تعادل، ثابت جدیدی به دست می‌آید که آن را حاصلضرب انحلالی نامند. به عنوان مثال حاصلضرب انحلالی سه ترکیب مختلف زیر به ترتیب عبارتند از:



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{++}][\text{F}^-]^2$$



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{--}]$$



$$K_{sp} = [\text{La}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

همانطور که مشاهده می‌شود، غلظت ثابت یک جسم جامد در ثابت تعادل وارد شده و به صورت K_{sp} نشان داده می‌شود. جدول (۸-۱) حاصلضرب انحلالی چند ترکیب کم محلول را نشان می‌دهد.

آن یون	ترکیب	K_{sp}	آن یون	ترکیب	K_{sp}
فلوئوریدها	MgF_2	7.3×10^{-9}	هیدروکسیدها	$Mg(OH)_2$	7.1×10^{-12}
	CaF_2	1.7×10^{-10}		$Ca(OH)_2$	6.5×10^{-6}
	BaF_2	1.7×10^{-6}		$Fe(OH)_2$	2×10^{-15}
	PbF_2	3.2×10^{-8}		$Fe(OH)_3$	1.1×10^{-36}
کلریدها	$AgCl$	1.7×10^{-10}	سولفاتها	$Al(OH)_3$	2×10^{-33}
	$PbCl_2$	1.6×10^{-5}		$Sn(OH)_2$	5×10^{-26}
	Hg_2Cl_2	2×10^{-18}		$Mn(OH)_2$	1.2×10^{-11}
	$AuCl_3$	3.2×10^{-25}		$Ni(OH)_2$	1.6×10^{-16}
برومیدها	$AgBr$	5×10^{-15}	کروماتها	$Cu(OH)_2$	4.8×10^{-20}
	$PbBr_2$	2.1×10^{-6}		$Zn(OH)_2$	4.5×10^{-19}
یدیدها	AgI	8.5×10^{-17}		$CaSO_4$	2×10^{-6}
	PbI_2	1.4×10^{-8}		$SrSO_4$	3.2×10^{-7}
کربناتها	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}	کروماتها	$BaSO_4$	1.5×10^{-9}
	$CaCO_3$	9×10^{-9}		$PbSO_4$	6.3×10^{-7}
	$SrCO_3$	9.3×10^{-10}		Ag_2SO_4	1.5×10^{-5}
	$BaCO_3$	8.9×10^{-9}		$CaCrO_4$	1.0×10^{-4}
	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}		$BaCrO_4$	2.4×10^{-10}
Oxalates	CaC_2O_4	2.3×10^{-9}	آنیونهای دیگر	Ag_2CrO_4	1.9×10^{-12}
	MgC_2O_4	8.6×10^{-5}		$PbCrO_4$	1.8×10^{-16}
	BaC_2O_4	1.2×10^{-7}		$AgC_2H_3O_2$	2.3×10^{-3}
	FeC_2O_4	2.1×10^{-7}		$AgCN$	1.6×10^{-14}
	PbC_2O_4	2.7×10^{-11}		$Pb(IO_3)_2$	2.6×10^{-13}

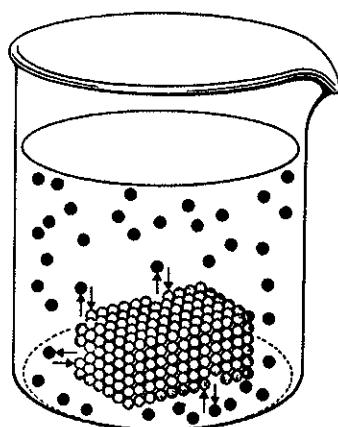
جدول (۸-۱) حاصلضرب انحلالی چند ترکیب.

کاربرد ثابت تعادل، برای تعیین قابلیت انحلال الکترولیتها معمولاً در مورد نمکهای کم محلول می باشد، زیرا الکترولیتهای محلول به مقدار زیاد در آب حل می شوند و لذا از نظر مقدار به سهولت می توان به کمک ترازو وزن جسم حل شده را اندازه گرفت. از طرف دیگر محلول غلیظ اینگونه نمکها محلول ایده آلی نیست، ولی در مورد نمکهای کم محلول اولاً مقدار جسم حل شده بسیار ناچیز بوده و اغلب اندازه گیری مقدار آن دشوار است. ثانیاً در مسایل شیمی تجزیه اغلب از اختلاف قابلیت انحلال دو جسم کم محلول استفاده می کنند، لذا در این دو مورد ثابت تعادل اهمیت بسیار زیادی دارد.

ثابت تعادل اجسام کم محلول غالباً بسیار کوچک و اندازه گیری آن احتیاج به وسایل یا روشهای بسیار دقیقی دارد، مثلاً در مورد نقره کلرید حاصلضرب انحلالی آن را به کمک پیلهای الکتروشیمی اندازه می گیرند. در فصل نهم روش اندازه گیری حاصلضرب انحلالی نقره کلرید مطالعه خواهد شد و عملاً ثابت می شود که حاصلضرب انحلالی نقره کلرید در آب برابر است با:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp} = 2/8 \times 10^{-10} \quad (8-2)$$

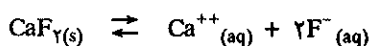
(در این رابطه غلظت برحسب مول برلیتر بیان شده است) حال می خواهیم ببینیم چگونه قابلیت انحلال نقره کلرید را در آب خالص اندازه می گیرند. واکنش (۸-۱) نشان می دهد که به ازای هر مولکول نقره کلرید حل شده در آب، یک یون نقره و یک یون کلر حاصل می شود، یعنی در آب خالص: $[Ag^+] = [Cl^-]$ بنابراین:



تعادل دینامیکی بین رسوب و محلول اشباع شده. تعداد یونهایی که از بلور جدا شده و به فاز محلول وارد می‌شوند برابر با تعداد یونهایی است که از محلول داخل شبکه بلورین می‌شوند. در واقع بلورهای معیوب از بسین رفته و بلورهای بهتر تشکیل می‌گردد.

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = 2/8 \times 10^{-10}$$

و از آنجا $[Ag^+] = 1/7 \times 10^{-5}$ مولار، در نتیجه می‌توان این مقدار را برابر با غلظت نقره کلرید حل شده دانست، زیرا بر طبق رابطه (۸-۱) اگر به اندازه ϵ مول از نقره کلرید حل شود، مقدار یون نقره به وجود آمده نیز برابر با ϵ است و از آنجا $1/7 \times 10^{-5}$ مول در لیتر را قابلیت انحلال نقره کلرید در آب خالص می‌نامند. محاسبه قابلیت انحلال CaF_2 نیز در آب خالص با دانستن حاصلضرب انحلالی‌اش کار ساده‌ای می‌باشد.



$$[Ca^{++}][F^-]^2 = K_{sp} = 1/7 \times 10^{-10}$$

نمک CaF_2 تنها منبع تولید یونهای Ca^{++} و F^- در آب خالص می‌باشد. رابطه شیمیایی تفکیک این نمک نشان می‌دهد که به ازای هر مول CaF_2 که در آب حل می‌شود، یک یون Ca^{++} و دو یون F^- به وجود می‌آید. بنابراین اگر قدری کلسیم فلوئورید در آب اضافه کنیم، در حال تعادل غلظت یونهای F^- دو برابر غلظت یونهای Ca^{++} خواهد بود، یعنی:

$$[F^-] = 2[Ca^{++}] \text{ در آب خالص}$$

$$[Ca^{++}][F^-]^2 = [Ca^{++}](2[Ca^{++}])^2 = 1/7 \times 10^{-10}$$

$$4[Ca^{++}]^3 = 1/7 \times 10^{-10}$$

$$[Ca^{++}] = 3/5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

و چون هر یون Ca^{++} حاصل شده در آب به ازای تجزیه هر مولکول CaF_2 است، لذا قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید در آب خالص برابر با $3/5 \times 10^{-4}$ مول در لیتر می‌باشد. در اینجا این سؤال مطرح می‌رود که چرا غلظت یکی از یونها دو برابر شده و به توان ۲ می‌رسد. شکل ثابت تعادل است که این شرط را الزامی می‌نماید و نیز از رابطه شیمیایی می‌توان فهمید که الزاماً به ازای هر مولکول کلسیم فلوئورید که در آب حل می‌شود یک یون کلسیم و دو یون F^- به وجود می‌آید و لذا در رابطه ثابت تعادل ضرایب توان قرار می‌گیرند و نیز چون به ازای غلظت F^- غلظت Ca^{++} را قرار می‌دهیم، لذا به صورت $[2Ca^{++}]^2$ خواهد بود.

برای دریافتن اهمیت حاصلضرب انحلالی جالب است که قابلیت انحلال نقره کلرید را در محلولی از نقره نیترات به غلظت $0/1 \text{ M}$ (مولار) محاسبه کنیم: در آب خالص مقداری نقره کلرید حل کنید، به نحوی که محلول اشباع شده‌ای به وجود آید و مقداری از نقره کلرید هم در ته ظرف رسوب کند، در این حالت محلول در حال تعادل است و غلظت یونهای نقره و کلر در داخل محلول مقدار ثابتی است، سپس بر روی این محلول نقره نیترات اضافه کنید تا غلظت نقره نیترات برابر با $0/1$ مولار شود. نقره نیترات به خوبی در آب حل می‌شود:



افزایش نقره نیترات سبب بالا بردن غلظت یونهای Ag^+ در محلول می‌شود و در واقع مخالفتی است که با سیستم تعادلی انحلال نقره کلرید شده است.



بنابر اصل لوشاتلیه، واکنش تعادلی با این افزایش غلظت مخالفت می‌کند، در نتیجه واکنش تعادلی از راست به چپ تغییر محل می‌دهد تا این مخالفت را برطرف کند، بنابراین AgCl رسوب خواهد کرد و در نتیجه قابلیت انحلال نقره کلرید در محلول 0.1 مولار نقره نیترات خیلی کمتر از قابلیت انحلال آن در آب خالص است. برای اثبات این حقیقت و محاسبه قابلیت انحلال نقره کلرید در محلول نقره نیترات به‌طور کمی، باید غلظت یونهای کلر موجود در محلول AgNO_3 0.1 مولار و اشباع شده از نقره کلرید را اندازه گرفت. برای محاسبه غلظت یونهای کلر می‌توان از رابطه حاصلضرب انحلالی استفاده کرد (به شرط اینکه غلظت یونهای نقره مشخص باشد).

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

برای غلظت یونهای نقره می‌توان چنین نوشت:

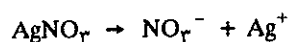
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}^+] \text{ حاصل از نقره نیترات}$$

دومین قسمت طرف راست تساوی فوق محدود است به مقدار $1/7 \times 10^{-5}$ مولار در لیتر. یعنی غلظت یونهای نقره در محلول اشباع شده از AgCl در آب خالص، زیرا همانطور که قبلاً محاسبه شد:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = 2/8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1/7 \times 10^{-5}$$

و حال آنکه قسمت اول طرف راست تساوی فوق یعنی غلظت Ag^+ حاصل از نقره نیترات برابر با 0.1 مول است، زیرا نقره نیترات کاملاً تفکیک می‌شود. بنابراین می‌توان نوشت:



$$[\text{Ag}^+] \cong 0.1 + 1/7 \times 10^{-5}$$

در نتیجه با صرفنظر کردن از مقدار $1/7 \times 10^{-5}$ در مقابل 0.1 می‌توان نوشت:

$$[\text{Ag}^+] \cong 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2/8 \times 10^{-10}}{0.1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2/8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

این مقدار عبارتست از تعداد مولهای نقره کلرید حل شده در یک لیتر محلول، و در نتیجه همانطور که مشاهده می‌شود قابلیت انحلال نقره کلرید در محلول نیترات نقره 0.1 M به مقدار زیاد کاهش یافته است. از طرف دیگر تقریبی که در محاسبه فوق در نظر گرفته شد، به مراتب کوچکتر از مقدار $1/7 \times 10^{-5}$ است، زیرا عدد فوق که مشخص کننده غلظت یونهای نقره حاصل از نقره کلرید است، مربوط به حالتی است که نقره کلرید را در آب خالص حل

الزاماً به ازای هر مولکول کلسیم فلوئورید که در آب حل می‌شود یک یون کلسیم و دو یون F^- به وجود می‌آید و لذا در رابطه ثابت تعادل ضرایب توان قرار می‌گیرند.

کرده باشیم، و الا در محلول نقره نیترات، غلظت یونهای نقره حاصل از نقره کلرید در حدود $2/8 \times 10^{-9}$ مول در لیتر است و لذا جا داشت که از آن در مقابل $0/1$ صرفنظر کنیم.

برای آنکه مطالب فوق روشنتر شود مثالی دیگر را در نظر می گیریم. قابلیت انحلال CaF_2 را ابتدا در محلول $0/1$ مولار $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ و سپس در محلول $0/1$ مولار NaF محاسبه کنید. ۱. انحلال CaF_2 در محلول $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: در این حالت غیر ممکن است بتوان گفت که قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید برابر با غلظت Ca^{++} است، زیرا قسمت اعظم Ca^{++} حاصل از انحلال کلسیم نیترات است نه از CaF_2 ، باوجود این باید در نظر داشت که در محلول منحصرأ CaF_2 منبع تولید یونهای F^- است، بنابراین قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید عبارتست از:

$$\text{CaF}_2 \text{ قابلیت انحلال} = \frac{1}{4} [\text{F}^-]$$

مسأله پیدا کردن غلظت یونهای فلوئورید $[\text{F}^-]$ در حال تعادل است و اگر غلظت یونهای کلسیم را در محلول بشناسیم، می توان نوشت:

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{F}^-]^2 = K_{sp}$$

$$[\text{F}^-] = \left(\frac{K_{sp}}{[\text{Ca}^{++}]} \right)^{1/2}$$

برای محاسبه غلظت یونهای کلسیم می توان نوشت:

$$[\text{Ca}^{++}] = [\text{Ca}^{++}] \text{ کلسیم نیترات} + [\text{Ca}^{++}] \text{ حاصل از کلسیم فلوئورید}$$

در آغاز این فصل مشاهده شد که غلظت یونهای کلسیم حاصل از CaF_2 حل شده در آب خالص عبارت است از $3/5 \times 10^{-4} \text{ M}$. بنابه اصل لوشاتلیه، می دانیم که در محلول حاوی کلسیم نیترات $0/1$ مولار، قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید کمتر شده و بنابراین غلظت یونهای کلسیم حاصل از CaF_2 به مراتب کمتر از مقدار $3/5 \times 10^{-4} \text{ M}$ است، بنابراین می توان به سهولت از غلظت یونهای کلسیم حاصله از CaF_2 در مقابل $0/1$ (غلظت یونهای کلسیم حاصل از نیترات) صرفنظر کرد.

$$[\text{Ca}^{++}] = 0/1 + \epsilon \quad \epsilon < 3/5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{++}] \approx 0/1$$

$$[\text{F}^-] = \left(\frac{K_{sp}}{[\text{Ca}^{++}]} \right)^{1/2} = \left(\frac{1/7 \times 10^{-10}}{0/1} \right)^{1/2} = 4/1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

و چون قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید برابر با $\frac{1}{4} [\text{F}^-]$ است، لذا:

$$\text{CaF}_2 \text{ قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید} = \frac{1}{4} [\text{F}^-] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

نتیجه اینکه قابلیت انحلال CaF_2 در محلول حاوی کلسیم نیترات به مقدار بسیار زیاد نقصان یافته و نیز تقریبی که در مورد صرفنظر کردن ϵ در مقابل $0/1$ نموده بودیم به جا بوده است، زیرا که $\epsilon = 2 \times 10^{-5}$ می باشد.

۲. حال قابلیت انحلال CaF_2 را در محلول $0/1 \text{ M NaF}$ حساب می کنیم، در این حالت قابلیت انحلال CaF_2 را می توان برابر با غلظت $[\text{Ca}^{++}]$ موجود در محلول در نظر گرفت، زیرا منبع تولید یونهای Ca^{++} منحصرأ کلسیم فلوئورید می باشد.

عیناً شبیه حالت قبل باید غلظت یونهای F^- حاصله از دو منبع مختلف را اندازه گرفت.

حاصل از کلسیم فلوئورید $[F^-] +$ حاصل از سدیم فلوئورید $[F^-] = [F^-]$

$$[F^-] = 0.1 + \varepsilon \quad \varepsilon \ll \sqrt{1 \times 10^{-4}}$$

از ε در مقابل 0.1 صرفنظر نموده لذا:

$$[F^-] \approx 0.1$$

به کمک رابطه ثابت تعادل می توان نوشت:

$$[Ca^{++}] = \frac{K_{sp}}{[F^-]^2} = \frac{1/V \times 10^{-10}}{(0.1)^2} = 1/V \times 10^{-8} M$$

بنابراین قابلیت انحلال CaF_2 در محلول $0.1 M$ NaF عبارتست از $1/V \times 10^{-8} M$ و باز در اینجا مقدار $\varepsilon = 1/V \times 10^{-8} M$ واقعاً در مقابل 0.1 بسیار ناچیز بوده و جایز بود که از آن صرفنظر کنیم.

این مثالها نشان دادند که چگونه می توان به کمک حاصلضرب انحلالی، قابلیت انحلال یک نمک را در محلول یکی از یونهاش محاسبه نمود.

ب) رسوب دادن انتخابی Selective Precipitation

در عملیات تجزیه شیمیایی، مخصوصاً در محاسبات کیفی و یا کمی، اغلب لازم است که از اختلاف قابلیت انحلال دو نمک استفاده نموده و منحصرأ یکی از دو نمک را رسوب داده به نحوی که نمک دیگر در محلول باقی بماند. در اینجا نیز محاسبه به کمک حاصلضرب انحلالی انجام می گیرد و این محاسبات به ما نشان می دهند که این روش تا چه اندازه دقیق می باشد، برای روشن شدن مطلب مثالهای زیر را در نظر می گیریم:

مثال اول: محلولی است متشکل از $[Cl^-] = 0.1 M$ و $[CrO_4^{--}] = 0.01 M$

با افزایش محلولی از $AgNO_3$ می خواهیم یونهای کلر را به صورت $AgCl$ رسوب داده و یونهای CrO_4^{--} را در محلول باقی بگذاریم. بنابر حاصلضرب انحلالی داریم:

$$[Ag^+][Cl^-] = 2/8 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{--}] = 1/9 \times 10^{-12}$$

$AgCl$ و Ag_2CrO_4 نمکهای کم محلول می باشند. موقعی که یون نقره (Ag^+) به محلول شامل Cl^- و CrO_4^{--} اضافه می کنیم چه اتفاق می افتد؟

برای جواب کافی است که مفهوم حاصلضرب انحلالی را بخوبی درک کرده باشیم. حاصلضرب انحلالی عبارتست از عددی که منحصرأ تابع دما بوده و حاصلضرب غلظت یونها در محلول هرگز نمی تواند از آن بیشتر شود. اگر حاصلضرب $[Ag^+][Cl^-]$ بیشتر از $2/8 \times 10^{-10}$ باشد، سیستم در حال تعادل نبوده و $AgCl$ باید رسوب نماید. از طرف دیگر حاصلضرب $[Ag^+][Cl^-]$ ممکن است کمتر از مقدار $2/8 \times 10^{-10}$ باشد و این در حالتی است که مقدار کلرید حل شده کمتر از $1/V \times 10^{-5} M$ است.

بنابراین در ضمن افزایش Ag^+ بر روی محلولی از Cl^- ، رسوب $AgCl$ زمانی ظاهر می شود که حاصلضرب $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$ باشد. در مثال حاضر، $AgCl$ موقعی رسوب

حاصلضرب انحلالی عبارتست از عددی که منحصرأ تابع دما بوده و حاصلضرب غلظت یونها در محلول هرگز نمی تواند از آن بیشتر شود.

خواهد کرد که غلظت یونهای نقره به صورت زیر باشد:

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{2/8 \times 10^{-10}}{0/1} = 2/8 \times 10^{-9} M$$

و با دلایلی مشابه به این نتیجه می‌رسیم که Ag_2CrO_4 موقعی رسوب می‌کند که غلظت یون نقره برابر با:

$$[Ag^+]^2 = \frac{K_{sp}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{1/9 \times 10^{-12}}{0/1}$$

$$[Ag^+] = 1/4 \times 10^{-5} M \text{ باشد.}$$

حال می‌خواهیم ببینیم که با افزایش یون نقره به مخلوط $0/1 M$ Cl^- و $0/1 M$ CrO_4^{2-} چه اتفاق می‌افتد. قبل از اینکه غلظت یونهای نقره به $2/8 \times 10^{-9} M$ نرسد رسوبی تشکیل نخواهد شد. موقعی که غلظت یونهای نقره به مقدار فوق رسید، $AgCl$ شروع به رسوب کردن می‌کند و به تدریج افزایش یونهای نقره سبب رسوب بیشتر $AgCl$ خواهد شد، ولی Ag_2CrO_4 رسوب نخواهد کرد زیرا باید غلظت یونهای نقره برابر با $1/4 \times 10^{-5} M$ باشد. موقعی Ag_2CrO_4 رسوب خواهد کرد که غلظت یونهای کلر در محلول برابر با:

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = \frac{2/8 \times 10^{-10}}{1/4 \times 10^{-5}}$$

$$[Cl^-] = 2 \times 10^{-5} M$$

باشد. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که نقره کرمات زمانی رسوب می‌نماید که عملاً یونهای کلر به‌طور کامل رسوب کرده‌اند، این است که نقره کرمات به عنوان معرف در عمل تیتراسیون یون کلر به کمک یونهای نقره به کار برده می‌شود، زیرا رنگ یون کرمات در محلول آبی زرد روشن و حال آنکه رسوب کرمات نقره قرمز تیره می‌باشد و همانطور که محاسبه شد موقعی نقره کرمات رسوب می‌کند که عملاً یون کلر در محلول وجود ندارد، لذا با پیدایش رسوب آجری رنگ متوجه می‌شویم که عمل تیتراسیون خاتمه یافته است. به عنوان مثال دیگر برای کاربرد رسوب دادن انتخابی در شیمی تجزیه، جدا کردن Zn^{++} و Fe^{++} را به وسیله عمل رسوب دادن به کمک سولفید بیان می‌نماییم.

مثال دوم: حاصلضرب انحلالی برای روی سولفید و آهن سولفید به ترتیب عبارتست از:

$$[Zn^{++}][S^{--}] = 4/5 \times 10^{-22}$$

$$[Fe^{++}][S^{--}] = 1 \times 10^{-19}$$

مشاهده می‌شود که ZnS به مراتب کم محلول‌تر از FeS است، بنابراین در محلولی که شامل یونهای Fe^{++} و Zn^{++} به غلظت $0/1$ مولار می‌باشد، می‌توان ZnS را به‌طور کمی رسوب داده به نحوی که Fe^{++} آزادانه در محلول باقی بماند. برای اجتناب از رسوب دادن FeS و بنابر حاصلضرب انحلالی FeS می‌توان محاسبه کرد که غلظت یونهای S^{--} باید کمتر از مقدار زیر باشد:

$$[S^{--}][Fe^{++}] = K_{sp} = 1 \times 10^{-18}$$

$$[S^{--}] = \frac{K_{sp}}{[Fe^{++}]} = \frac{1 \times 10^{-18}}{0/1} = 10^{-18} M$$

با توجه به ارزش K_{sp} در مثال اول و دوم. در مثال اول نمک محلول‌تر یعنی ($AgCl$) رسوب می‌کند نه (Ag_2CrO_4) و در مثال دوم برعکس نمک کم محلول‌تر یعنی (ZnS) رسوب می‌کند نه (FeS). چرا؟ آیا دلیل آنرا فهمیدید؟

بنابراین لحظه‌ای که غلظت یونهای S^{--} برابر با 10^{-18} مولار است، آهن سولفید رسوب خواهد کرد. برای اینکه آهن رسوب نکند و برای اطمینان بیشتر باید سعی کرد که غلظت یونهای S^{--} بیشتر از 10^{-19} مولار نباشد، در این غلظت عمل رسوب‌گیری روی سولفید کامل می‌باشد و با یک محاسبه ساده می‌توان پی‌برد که در این لحظه غلظت یونهای Zn^{++} باقی‌مانده در محلول بسیار ناچیز و برابر با:

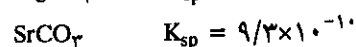
$$[Zn^{++}] = \frac{K_{sp}}{[S^{--}]} = \frac{4/5 \times 10^{-22}}{1 \times 10^{-19}} = 4/5 \times 10^{-5} M$$

یعنی $4/5 \times 10^{-5}$ مولار است، در نتیجه به این ترتیب می‌توان عمل جدا کردن این دو یون را به خوبی و با دقتی بسیار زیاد انجام داد.

پ) رسوب دادن انتخابی با کنترل PH محلول

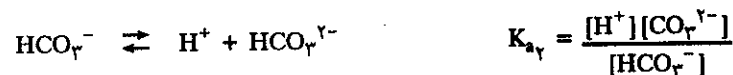
Selectively precipitating by the control of PH

با کنترل PH محلول می‌توان برخی از یونها را به صورت کمی رسوب داده و برخی دیگر را در محلول نگه داشت. به عنوان مثال برای جدا کردن فلزاتی از کربنات آنها مثلاً کربنات فلزات قلیایی خاکی نظیر منیزیم و استرانسیم که حاصلضرب انحلالی آنها در آب عبارتست از:



در مورد محلول این دو ترکیب در آب می‌توان نمک کم محلولتر یعنی کربنات استرانسیم ($SrCO_3$) را به نحو انتخابی با کنترل غلظت CO_3^{2-} (که برای این کار مجبور به کنترل غلظت H^+ یا PH هستیم) در محلول رسوب داد.

واکنشهای تفکیک اسید فرضی $H_2CO_3^1$ به صورت تعادلی است:



K_{a1} و K_{a2} به ترتیب ثابت تفکیک این دو اسید می‌باشد که ارزش آنها به ترتیب عبارتست از: $K_{a1} = 4/3 \times 10^{-7}$ و $K_{a2} = 5/6 \times 10^{-11}$ اگر دو واکنش فوق را با هم جمع جبری کنیم واکنش مجموع عبارتست از:



برطبق اصل لو شاتلیه اگر غلظت یون H^+ در محلول اضافه شود واکنشهای فوق از راست به

۱. اسید کربنیک به صورت H_2CO_3 را اسید فرضی گوئیم چون به صورت آزاد وجود ندارد و آنرا فقط در محلولها و آنهم به فرمول $(CO_2 + H_2O)$ می‌توان شناخت. کاربرد آن در معادلات شیمیایی اشکالی ایجاد نمی‌کند زیرا:



چپ پیش خواهند رفت و نیز همانطور که در همین فصل (۸-۱) گفته شد، اگر دو واکنش تعادلی را باهم جمع کنیم ثابت تعادل واکنش مجموع برابر حاصلضرب ثابت تعادل هریک از واکنشها خواهد بود.

از آنجا:

$$K_a = K_{a_1} \times K_{a_2}$$

$$K_a = (4/3 \times 10^{-7}) \times (5/6 \times 10^{-11})$$

$$K_a = 2/4 \times 10^{-17} \quad (2)$$

حال می‌خواهیم ببینیم در محلولی متشکل از ۰/۱ M یونهای Mg^{2+} و ۰/۱ M یونهای Sr^{2+} (مثلاً املاح کلرید یا نیترات آنها) در چه غلظتی از یونهای H^+ یا PH می‌توان این یونها را از هم جدا نمود. البته با فرض اینکه غلظت H_2CO_3 یا بهتر بگوییم غلظت CO_2 در محلول از ۰/۰۵ مولار تجاوز نکند.

حاصلضرب انحلالی (K_{sp}) منیزیم و استرانسیم کربنات عبارتست از:

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] [CO_3^{2-}] = 3/5 \times 10^{-8}$$

$$K_{sp} = [Sr^{2+}] [CO_3^{2-}] = 9/3 \times 10^{-10}$$

همانطور که از اعداد فوق نتیجه می‌شود، منیزیم کربنات محلولتر از استرانسیم کربنات است. موقعی که غلظت یون کربنات در محلول برابر با:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]} = \frac{3/5 \times 10^{-8}}{0/1} = 3/5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

اولین ذره رسوب منیزیم کربنات ظاهر خواهد شد. پس تا زمانی که غلظت یون کربنات در محلول به $3/5 \times 10^{-7}$ مولار نرسیده است منیزیم رسوب نخواهد کرد. بنابراین نباید بگذاریم که غلظت یون کربنات در محلول به این مقدار برسد.

اولین ذره رسوب استرانسیم کربنات موقعی ظاهر می‌شود که غلظت یون کربنات در محلول برابر با:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Sr^{2+}]} = \frac{9/3 \times 10^{-10}}{0/1}$$

$$[CO_3^{2-}] = 9/3 \times 10^{-9}$$

پس غلظت یون کربنات در محلول باید از این مقدار بیشتر باشد تا یونهای استرانسیم رسوب کنند.

حال می‌خواهیم بدانیم غلظت $[H^+]$ در محلول به ازاء غلظت یونهای کربنات موقع ظهور اولین ذره منیزیم و یا استرانسیم کربنات چه مقدار است. بنابه رابطه (۱):

$$[H^+]^2 = \frac{K_a \times [H_2CO_3]}{[CO_3^{2-}]}$$

و چون فرض کردیم که غلظت $[H_2CO_3]$ در محلول از ۰/۰۵ مولار نباید تجاوز کند و بنابه رابطه ۲ ارزش K_a را شناختیم، لذا غلظت $[H^+]$ در محلول در موقع ظهور اولین ذره رسوب

$$[H^+]^2 = \frac{2/4 \times 10^{-7} \times 0.5}{3/5 \times 10^{-7}} = 3/4 \times 10^{-12}$$

منیزیم کربنات عبارتست از:

$$[H^+] = 1/9 \times 10^{-6} M$$

و با توجه به اینکه PH عبارتست از $-\log H^+$ (در قسمت ۳-۸ مفصلتر در این باره صحبت خواهیم کرد) لذا در موقع ظهور اولین ذره رسوب منیزیم کربنات PH محلول عبارتست از:

$$PH = -\log[H^+] = -\log 1/9 \times 10^{-6}$$

$$PH = 5.72$$

از طرف دیگر محاسبه غلظت H^+ یا PH محلول در موقع ظهور اولین ذره رسوب استرانسیم کربنات عبارتست از:

$$[H^+]^2 = \frac{2/4 \times 10^{-17} \times 0.5}{9/3 \times 10^{-9}} = 1/3 \times 10^{-10}$$

$$[H^+] = 1/1 \times 10^{-5} M$$

$$PH = -\log [H^+] = -\log 1/1 \times 10^{-5}$$

$$PH = 4.96$$

بنابراین اگر PH محلول را بین ۴/۹۶ و کمتر از ۵/۷۲ ثابت نگه داریم فقط یونهای استرانسیم (Sr^{2+}) به صورت کربنات رسوب خواهند کرد و حال آنکه یونهای منیزیم (Mg^{2+}) در محلول باقی خواهند ماند.

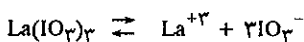
$$K_{sp} = [Ba^{++}] [F^-]^2$$

$$K_{sp} = [Ba^{++}] (2[Ba^{++}])^2 = 4[Ba^{++}]^3 = 4(7/6 \times 10^{-3})^3$$

$$K_{sp} = 1/75 \times 10^{-6}$$

$$[F^-] = 2[Ba^{++}] = 2 \times 7/6 \times 10^{-3} = 1/52 \times 10^{-2} M$$

تمرین (۸-۲۱) محلول اشیاع شده لانتان یدات $La(IO_3)_3$ در آب خالص در دست است. غلظت یونهای یدات $2/07 \times 10^{-3}$ مول در لیتر در $25^\circ C$ درجه سانتیگراد می باشد. غلظت یونهای La^{+3} چقدر است؟ حاصلضرب انحلالی لانتان یدات چیست؟



حل:

$$[IO_3^-] = 3[La^{+3}]$$

$$[La^{+3}] = \frac{1}{3}[IO_3^-] = \frac{1}{3} \times 2/07 \times 10^{-3}$$

$$[La^{+3}] = 6/9 \times 10^{-4} M$$

$$K_{sp} = [La^{+3}][IO_3^-]^3$$

$$K_{sp} = (6/9 \times 10^{-4}) (2/07 \times 10^{-3})^3$$

تمرین (۸-۱۹) به کمک اندازه گیری رسانایی الکتریکی باریم سولفات، قابلیت انحلال این نمک برابر با $1/03 \times 10^{-3}$ مول در لیتر در $25^\circ C$ درجه سانتیگراد به دست آمده است. حاصلضرب انحلالی این نمک چقدر است؟



حل:

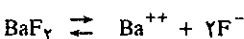
$$[Ba^{++}] = [SO_4^{--}] = \text{قابلیت انحلال سولفات باریم}$$

$$[Ba^{++}] = [SO_4^{--}] = 1/03 \times 10^{-3} M$$

$$K_{sp} = [Ba^{++}][SO_4^{--}] = [Ba^{++}]^2 = (1/03 \times 10^{-3})^2$$

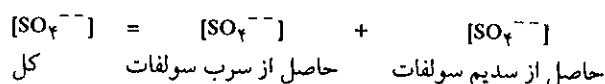
$$K_{sp} = 1/06 \times 10^{-6}$$

تمرین (۸-۲۰) مقداری باریم فلوئورید را در آب خالص حل نموده تا محلول اشیاعی حاصل گردد. در $25^\circ C$ درجه سانتیگراد، غلظت یونهای باریم برابر با $7/6 \times 10^{-3}$ مول در لیتر است، حاصلضرب انحلالی این نمک و همچنین غلظت یونهای فلوئورید را در این محلول حساب کنید:



حل:

$$[F^-] = 2[Ba^{++}]$$



$$[\text{Pb}^{++}] = \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{--}] + 0.1}$$

همانطوری که دیدیم، غلظت یون Pb^{++} حاصل از سرب سولفات در آب خالص برابر $1/34 \times 10^{-4}$ مول در لیتر بود ولیکن غلظت یون Pb^{++} در محلول 0.1 M سدیم سولفات که یون مشترک با یون سولفات دارد، به مراتب کمتر از مقدار فوق بوده و لذا می توان از غلظت یون سولفات حاصل از سرب سولفات در مقابل 0.1 صرف نظر نماییم، در نتیجه داریم:

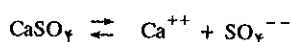
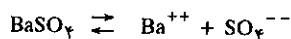
$$[\text{Pb}^{++}] = \frac{1/8 \times 10^{-8}}{[\text{SO}_4^{--}] + 0.1}$$

$$[\text{Pb}^{++}] \times 0.1 = 1/8 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Pb}^{++}] = 1/8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

قابلیت انحلال سرب سولفات در محلول 0.1 M سدیم سولفات

تمرین (۸-۲۳) به محلولی شامل 0.1 مول در لیتر یون Ca^{++} و 0.1 مول در لیتر یون Ba^{++} به تدریج سدیم سولفات جامد اضافه می نماییم، حاصل ضرب انحلالی CaSO_4 و BaSO_4 به ترتیب عبارتست از $2/4 \times 10^{-5}$ و $1/1 \times 10^{-10}$ ، غلظت یونهای سولفات در لحظه تشکیل اولین ذره رسوب چیست و این رسوب کدامست؟ غلظت یونهای باریم را در موقعی که اولین ذره CaSO_4 تشکیل می شود حساب کنید. آیا ممکن است Ca^{++} و Ba^{++} را به کمک روش رسوب دادن انتخابی از هم جدا کرد؟



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = 1/1 \times 10^{-10}$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ba}^{++}]} = \frac{1/1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1/1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

غلظت یون سولفات در لحظه تشکیل اولین ذره رسوب باریم سولفات $1/1 \times 10^{-9}$ مولار است.

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = 2/4 \times 10^{-5}$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ca}^{++}]} = \frac{2/4 \times 10^{-5}}{0.1} = 2/4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

غلظت یون سولفات در لحظه تشکیل اولین ذره رسوب کلسیم سولفات $2/4 \times 10^{-4}$ مولار است.

غلظت یون سولفات در لحظه تشکیل اولین ذره رسوب $1/1 \times 10^{-9} \text{ M}$ و این رسوب باریم سولفات می باشد.

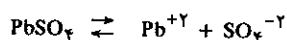
$$K_{sp} = 6/12 \times 10^{-12}$$

تمرین (۸-۲۲) حاصل ضرب انحلالی سرب سولفات برابر با $1/8 \times 10^{-8}$ می باشد. قابلیت انحلال سرب سولفات را در محلولهای زیر حساب کنید.

۱- در آب خالص

۲- در محلول سرب نیترات به غلظت 0.1 مول در لیتر

۳- در محلول سدیم سولفات به غلظت 0.1 مول در لیتر



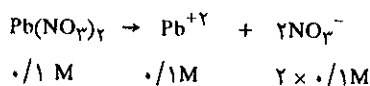
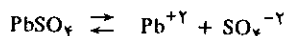
$$[\text{Pb}^{++}] = [\text{SO}_4^{--}] = \text{قابلیت انحلال سرب سولفات در آب خالص}$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = [\text{Pb}^{++}]^2$$

$$[\text{Pb}^{++}] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1/8 \times 10^{-8}}$$

$$[\text{Pb}^{++}] = 1/34 \times 10^{-4} \text{ M}$$

قابلیت انحلال سرب سولفات در آب خالص



$$[\text{Pb}^{++}] = [\text{Pb}^{++}] + [\text{Pb}^{++}]$$

کلی حاصل از سرب نیترات حاصل از سرب سولفات

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{++}][\text{SO}_4^{--}]$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Pb}^{++}] + 0.1}$$

↑ ↑

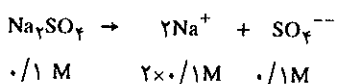
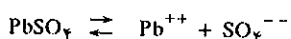
حاصل از سرب نیترات حاصل از سرب سولفات

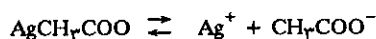
غلظت یون Pb^{++} حاصل از سرب سولفات در آب خالص برابر با $\sqrt{K_{sp}}$ یعنی $1/34 \times 10^{-4} \text{ M}$ می باشد. ولیکن غلظت یون Pb^{++} در محلول 0.1 M سرب نیترات که یون مشترک با Pb^{++} دارد، به مراتب کمتر از مقدار فوق بوده و لذا می توان از غلظت یون سرب حاصل از سرب سولفات در مقابل 0.1 صرف نظر نماییم، در نتیجه داریم:

$$[\text{SO}_4^{--}] \times 0.1 = 1/8 \times 10^{-8}$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = 1/8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

قابلیت انحلال سرب سولفات در محلول 0.1 M سرب نیترات





$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

استات حاصل از نقره استات + استات حاصل از سدیم استات = کل

غلظت استات حاصل از نقره استات برابر است با:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Ag}^+]$$

پس از قراردادن مقادیر مربوطه در معادله اخیر داریم:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.609 \times 10^{-2} + [\text{Ag}^+]$$

و از طرفی در مورد نقره استات داریم:

$$[\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_{sp}$$

در این معادله مقادیر مربوطه را قرار داده:

$$[\text{Ag}^+] (0.609 \times 10^{-2} + [\text{Ag}^+]) = 2 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 + 0.609 \times 10^{-2} [\text{Ag}^+] - 2 \times 10^{-3} = 0$$

نتیجه یک معادله درجه دوم است که دو جواب برای $[\text{Ag}^+]$ به دست می‌دهد که، جواب مثبت آن را قبول می‌نماییم لذا:

$$[\text{Ag}^+] = 0.275 \times 10^{-2} \text{ mole/lit}$$

غلظت Ag^+ باقی‌مانده در محلول

تمرین (۸-۲۶) برای شروع رسوب کبالت هیدراکسید دو ظرفیتی از محلول کبالت سولفات دو ظرفیتی که شامل یک میلی‌گرم در لیتر یون Co^{++} می‌باشد، چه غلظتی از OH^- لازم است؟

$$K_{sp}\text{Co(OH)}_2 = 2 \times 10^{-16}$$

تمرین (۸-۲۷) در یک آزمایش رسوب BaSO_4 با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شسته شده و در آزمایش دیگر رسوب BaSO_4 با ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول H_2SO_4 به غلظت ۰/۰۱ M شستشو داده شده، مقدار BaSO_4 را که در هر آزمایش حل می‌شود محاسبه کنید (به فرض اینکه محلول شستشو در هر دو حالت اشباع شده از BaSO_4 است).

$$K_{sp}\text{BaSO}_4 = 1/0.8 \times 10^{-10}$$

تمرین (۸-۲۸) به ۲۰۰ میلی‌لیتر محلولی که متشکل از ۰/۲ مول در لیتر یون CrO_4^{--} و ۰/۱ مول در لیتر یون SO_4^{--} است، به تدریج استرانسیم کلرید جامد اضافه می‌نماییم.

(A) در چه غلظتی از Sr^{++} اولین ذره رسوب استرانسیم کرمات تشکیل می‌شود.

(B) در چه غلظتی از Sr^{++} اولین ذره رسوب استرانسیم سولفات تشکیل خواهد شد.

$$K_{sp}\text{SrCrO}_4 = 3/6 \times 10^{-5}$$

(C) اولین ذره رسوب کدامست.

$$K_{sp}\text{SrSO}_4 = 3/2 \times 10^{-7}$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{++}] [\text{SO}_4^{--}] = 1/1 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ba}^{++}] = \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{--}]} = \frac{1/1 \times 10^{-10}}{2/4 \times 10^{-4}} = 4/5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

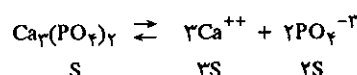
غلظت یون باریم در لحظه تشکیل اولین ذره رسوب کلسیم سولفات $4/5 \times 10^{-7}$ مولار است.

چون غلظت اولیه یون باریم ۰/۱ M و در ابتدای تشکیل اولین ذره رسوب کلسیم سولفات برابر $4/5 \times 10^{-7}$ M گشته است، لذا می‌توان گفت تمام یونهای باریم رسوب نموده و می‌توان مخلوط یونهای Ba^{++} و Ca^{++} را به کمک روش رسوب انتخابی از همدیگر جدا نمود.

تمرین (۸-۲۴) حاصلضرب انحلالی نمکهای کم محلول زیر را که قابلیت انحلال آنها برحسب گرم در لیتر داده شده است، حساب کنید. جرم کلسیم فسفات ۳۱۲ و جرم منیزیم فلوئورید ۶۲ است.

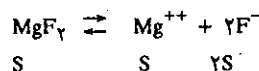
$$S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 2/5 \times 10^{-2} \text{ g/lit}$$

$$S_{\text{MgF}_2} = 8/7 \times 10^{-2} \text{ g/lit}$$



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{++}]^3 [\text{PO}_4^{--}]^2 = (3S)^3 (2S)^2 = 10.8(S)^5$$

$$K_{sp} = 10.8 \times \left(\frac{2/5 \times 10^{-2}}{312} \right)^5 = 2/56 \times 10^{-22} \text{ (mole/lit)}^5$$



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{++}] \times [\text{F}^-]^2 = (S)(2S)^2 = 4(S)^3$$

$$K_{sp} = 4 \times \left(\frac{8/7 \times 10^{-2}}{62} \right)^3 = 7/88 \times 10^{-12} \text{ mole}^3/\text{lit}^3$$

تمرین (۸-۲۵) اگر ۰/۰۵ گرم NaCH_3COO را به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اشباع شده نقره استات اضافه کنیم، غلظت Ag^+ که در محلول باقی می‌ماند چیست؟

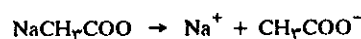
$$K_{sp}\text{AgCH}_3\text{COO} = 2 \times 10^{-3}$$

$$\text{Na} = 23 \quad \text{C} = 12 \quad \text{O} = 16 \quad \text{H} = 1$$

$$n = \frac{W}{M} = \frac{0.05}{82} \text{ میلی لیتر ۱۰۰ سدیم استات در ۱۰۰ میلی لیتر}$$

$$\frac{0.05}{82} \times \frac{1000}{100} = 0.609 \times 10^{-2}$$

مولاریته یا تعداد مولهای سدیم استات در لیتر



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.609 \times 10^{-2}$$

غلظت استات حاصل از سدیم استات

۳-۸ تعادلات یونی کمپلکس‌ها

Complex ion Equilibria

مقدمه: در فصل هفتم کمپلکس‌های هیدراته را شناختیم، یونهای نظیر Cu^{2+} ، CO^{2+} ، Fe^{2+} و یا Ag^+ می‌توانند با ترکیباتی نظیر آمونیاک یا یونهای سیانید (CN^-) و یا یون تیوسولفات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ کمپلکسهایی شبیه آنچه با آب تشکیل می‌دادند ایجاد کنند. و دیدیم که افزایش آمونیاک بر روی کمپلکس هیدراته $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ کمپلکس آبی تیره کاملاً مشخص $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ را به وجود می‌آورد و نیز همین عمل به کمک افزایش یونهای سیانید مثلاً افزودن محلولی از پتاسیم سیانید بر روی محلول مس سولفات منجر به تولید کمپلکس مس تترا سیانید $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ می‌شود. یونهای نقره نیز با یونهای سیانید و یا مولکولهای آمونیاک یا یون تیوسولفات کمپلکسهایی می‌دهد، منتهی عدد کوردیناسیون یا تعداد لیکاندها کمتر است.

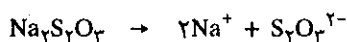
چون مطالعه تعادلات یونی در محلولهای آبی را با تعادل یونی نقره کلرید شروع کردیم، در اینجا نیز این بخش را با تعادل یونهای کمپلکس نقره آغاز می‌کنیم. همانطور که دیدیم افزایش یون کلر به محلولی از نقره نیترات رسوب سفید رنگ نقره کلرید را ایجاد می‌کند.



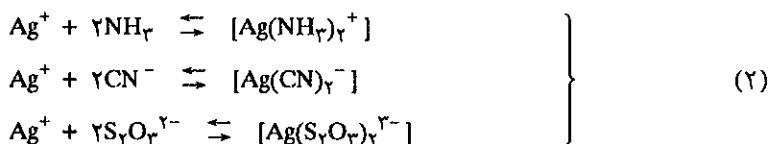
اگر به این محلول قبل یا بعد از افزایش یونهای کلر، آمونیاک (NH_3) یا یونهای سیانید (CN^-) مثلاً پتاسیم سیانید:



و یا محلولی از سدیم تیوسولفات ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):



اضافه کنیم، رسوب سفید رنگ نقره کلرید یا ظاهر نمی‌شود و یا اگر وجود دارد بعد از افزایش یونهای فوق از بین می‌رود. وجود مولکول NH_3 و یا یونهای CN^- و یا $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ در محلول تعادل (۱) را به هم زده و تعادل جذیدی با به وجود آوردن کمپلکسی با یونهای نقره تشکیل می‌دهند.



یونهای داخل کرشه را یونهای کمپلکس گویند. Ag در مرکز و NH_3 یا CN^- و یا $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ را لیکاند نامند. در واقع تشکیل کمپلکس مانع انجام واکنش (۱) از چپ به راست شده است (اگر لیکاندها قبلاً در محلول وجود داشته‌اند). و یا اگر لیکاندها بعداً اضافه شده‌اند طبق اصل لوشاتلیه با درگیر کردن یونهای نقره در کمپلکس واکنش را از راست به چپ تا انحلال کامل رسوب نقره کلرید پیش می‌برند.

تشکیل کمپلکس‌های فوق مانند تمام واکنشهای تعادلی، دارای ثابت تعادلی است که آنرا ثابت تشکیل K_{form} (Formation Constant) و یا ثابت پایداری (Stability Constant) گویند. ثابت واکنش معکوس و یا تجزیه کمپلکس را ثابت ناپایداری K_{inst} (Instability Constant) گویند که نسبت عکس با ثابت تشکیل دارد $K_{\text{form}} = \frac{1}{K_{\text{inst}}}$.

در جدول (۸-۲) ثابت پایداری و ثابت ناپایداری چند یون کمپلکس داده شده است. همانطور که از این جدول نتیجه می‌شود ثابتهای تشکیل K_{form} این کمپلکس‌ها اعداد بی‌نهایت بزرگی از 10^7 تا 10^{41} است که کوچکترین آنها همین کمپلکس یون نقره با آمونیاک است که معادل با $1/7 \times 10^7$ است. مفهوم ثابت تعادل را قبلاً شناختید و تعجب‌آور نخواهد بود اگر بگوییم در کمپلکس اخیر نسبت فراورده $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ به ماده اولیه یعنی $[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$ در لحظه تعادل 17 میلیون مرتبه بیشتر است.

Complex Ion	K_{inst}	K_{form}
AlF_6^{3-}	1.5×10^{-20}	6.7×10^{19}
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	1.3×10^{-17}	7.7×10^{16}
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	1.3×10^{-5}	7.7×10^4
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	2.0×10^{-34}	5.0×10^{33}
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	2.1×10^{-13}	4.8×10^{12}
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1.0×10^{-16}	1.0×10^{16}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1.0×10^{-35}	1.0×10^{35}
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	1.1×10^{-42}	9.1×10^{41}
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	1.1×10^{-8}	9.1×10^7
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	2.0×10^{-9}	5.0×10^8
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	6.0×10^{-8}	1.7×10^7
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1.9×10^{-19}	5.3×10^{18}
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	3.6×10^{-16}	2.8×10^{15}

جدول (۸-۲) ثابت ناپایداری K_{inst} و ثابت تشکیل K_{form} در 25°C درجه سانتیگراد برای چند کمپلکس

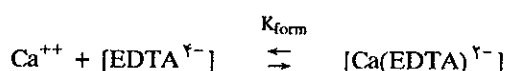
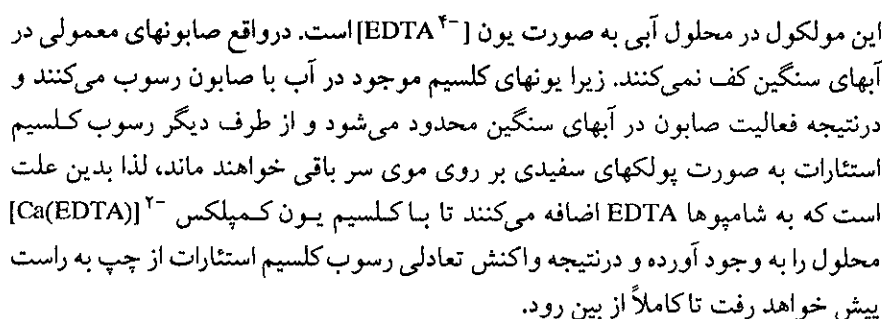
الف) یونهای کمپلکس و قابلیت انحلال:

Complex ions and solubility

همانطور که دیدیم افزایش آمونیاک بر روی محلول اشباع شده نقره کلرید باعث انحلال رسوب شده و محلول بی‌رنگی باقی می‌ماند. مکانیسم انحلال را شرح دادیم و متوجه شدیم به علت درگیر شدن اتمهای نقره در کمپلکس و در نتیجه کم شدن غلظت نقره در محلول که سرانجام منجر به تفکیک کامل رسوب نقره کلرید می‌شود. و این بدان علت است که یون نقره آزاد در کمپلکس وجود ندارد، مجموعه نقره و مولکولهای آمونیاک یون واحدی را تشکیل داده‌اند که به صورت یون کمپلکس $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{aq}}$ مشخص می‌شود. خاصیت کمپلکس شونده کاتیونها و آنیونها در صنعت شیمی و در شیمی تجزیه موارد استعمال فراوان دارد. که در اینجا سه مورد آنرا بیان می‌کنیم.

۱) افزایش E.D.T.A در شامپوها:

E.D.T.A عبارتست از اتیلن دی‌آمین تترااستیک اسید، به فرمول:



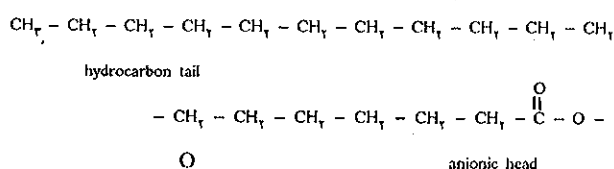
و با توجه به اینکه $K_{sp} \gg K_{form}$ است بنابراین رسوب کلسیم صابون تشکیل نمی‌شود.

معلومات عمومی

صایون و شوینده‌ها

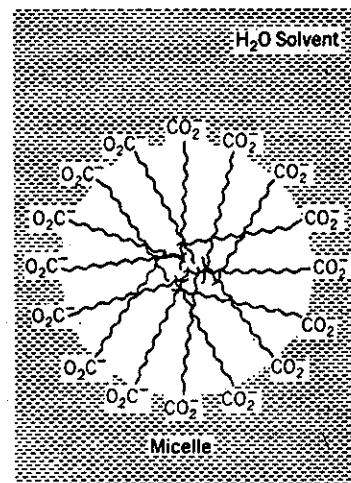
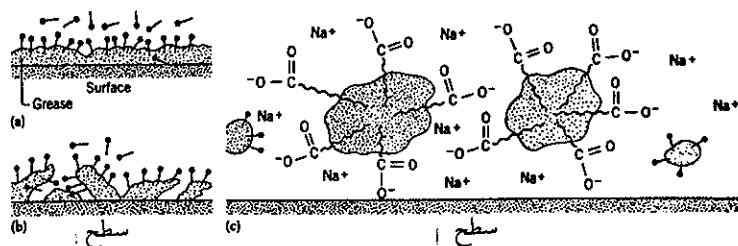
شوینده‌های سنتزی مشابه املاح اسیدهای چرب صابون، در صنعت تهیه کرده‌اند که به صورت پودرهای مختلف در بازار عرضه می‌شود. اختلاف این شوینده‌ها با صابون اینست که آنها را به‌طور سنتزی از موادی دیگر غیر چربی حیوانی ساخته‌اند. به عنوان مثال یک نمونه از آنها نمک سدیم آلکیل بنزن سولفونات

از قرن‌ها پیش بشر اثر قلیاها را بر روی چربی حیوانات شناخته بود، و از این خاصیت برای درست کردن صابون استفاده می‌کردند. در واقع واکنش اسیدهای چرب موجود در روغنهای حیوانی و یا نباتی با قلیاها نظیر NaOH آنیون بسیار طویل استئارات (Stearate) به فرمول عمومی $C_{17}H_{35}O_2^-$ را می‌دهد. فرمول گسترده آن عبارتست از:



سر این مولکول آنیون کربوکسیلات (anionic head) $(-C(=O)-O^-)$ است که آب دوست (Hydrophilic) و محلول در آبست و دنباله مولکول (hydrocarbon tail) زنجیر طولی هیدروکربور $(C_{17}H_{34})$ است که مشابه سایر هیدروکربورهای که از نفت یا مواد دیگر به دست می‌آیند غیرمحلول در آبست. از اینرو آنرا آب گریز (Hydrophobic) گویند. ملح سدیم این آنیون را به عنوان صابون می‌شناسیم. اگر سختی آب زیاد باشد کلسیم استنارات تشکیل می‌شود که غیرمحلول در آب و

کلسیم دارد، کف می‌کند و سختی آب مانع عمل شویندگی آن نمی‌باشد.

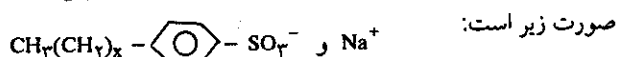


شکل (۱) تشکیل میسل Micelle

شکل (۲) عمل کرد صابون بر روی چربی‌های چسبیده به سطح پوست دست یا بر روی پارچه.

(a) دنباله هیدروکربور آنیون استنارات چربی را در خود حل می‌کند. (b) لکه چربی به تدریج شکسته و به قطعات بسیار ریزی شبیه سرسجاق تقسیم می‌شود. (c) تکه‌های بسیار ریز چربی که به کمک صابون به صورت کلوئیدی درآمده‌اند معلق در حلال قرار می‌گیرند و دنباله‌های هیدروکربوری اسید چرب در آنها ادغام می‌گردد و مجموعه‌ای با بار مشابه به صورت معلق در محلول تشکیل می‌دهند. در اطراف این مجموعه که بار منفی دارد کاتیونهای هیدراته $\text{Na}^+(\text{aq})$ نیز وجود دارند.

شکل (۱) تشکیل میسل Micelle است که ساختار مولکولی آن به

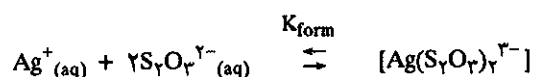
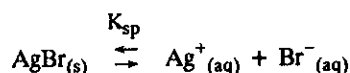


مزیت این شوینده اینست که حتی در آب سنگین که املاح منیزیم و

(۲) کاربرد کمپلکس‌ها در عکاسی

کاربرد دیگر پدیده کمپلکس شونده‌گی یونهای نقره در عکاسی است:

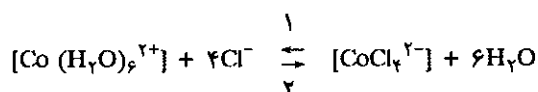
فیلم عکاسی تشکیل شده از ورقه شفاف از سلولز استات که بر روی آن امولسیون نازک و حساس از نقره برومید در ژلاتین غیر محلول در آب ثبت کرده‌اند. نقره برومید غیر محلول در آب است ولی موقعی که این فیلم نور می‌بیند، دانه‌های بلور نوردیده نقره برومید حساس می‌شوند و به سادگی به کمک فعل و انفعالات شیمیایی که در عکاسی ظهور نامیده می‌شود می‌توان آنها را احیا کرده و مبدل به نقره فلزی نمود. معمولاً از هیدروکینون یا پارادی فنل (Paradiphenol) به فرمول $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ به عنوان احیاءکننده در حضور سدیم سولفیت به عنوان محلول ظهور یا Revelateur استفاده می‌شود. (سدیم سولفیت Na_2SO_3 مانع از اکسید شدن مجدد نقره می‌شود). بعد از ظهور ذرات بلور نقره برومیدهایی که نور ندیده‌اند را باید از شبکه ژلاتینی فیلم جدا نمود. این عمل را در عکاسی تثبیت یا Fixage گویند که به کمک موادی به نام ثبات که محتوی سدیم تیوسولفات یا هیپوسولفیت ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) است (در حضور سدیم سولفیت برای جلوگیری از اکسید شدن اتمهای نقره فلزی موجود در ژلاتین) استفاده می‌کنند. سدیم تیوسولفات با یونهای نقره کمپلکسی به صورت زیر در محیط آب تشکیل می‌دهد:



به دلیل بزرگ بودن ثابت تعادل ($K_{\text{form}} = 2/8 \times 10^{13}$) تمام یونهای نقره به صورت کمپلکس در می آیند و کلیه بلورهایی که نور ندیده اند از صفحه فیلم جدا شده و در محلول ثبات وارد می شوند و فقط در روی صفحه فیلم اتمهای نقره فلزی سیاه رنگ که حاصل از احیاء نقره برومیداند باقی می مانند.

۳) مرکب نامرئی

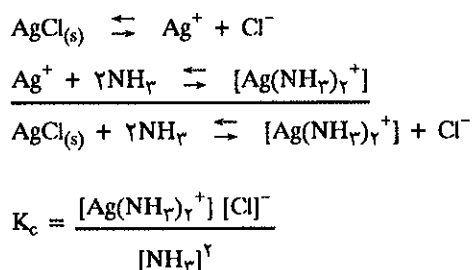
مثالی دیگر از کاربرد کمپلکس های یونی مرکب نامرئی است که به کمک کمپلکس هیدراته کبالت انجام می گیرد. اگر بر روی کاغذ به کمک محلول کبالت کلرید CoCl_2 مطلبی را بنویسیم. بعد از خشک شدن ظاهری مرکب چیزی بر روی کاغذ دیده نمی شود. (در واقع مرکب کاملاً خشک نشده و مولکولهای آب کمپلکس هیدراته کبالت را تشکیل داده اند که بی رنگ است). اگر کاغذ را به آرامی گرم کنیم مولکولهای هیدراته آب از بین رفته و کمپلکس $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ که آبی رنگ است ظاهر می شود. اگر کاغذ سرد شود بعد از مدتی به علت جذب مولکولهای آب موجود در جو دوباره نوشته روی کاغذ محو می شود. واکنش این پدیده به صورت زیر است:



حرارت سبب انتقال واکنش تعادلی از چپ به راست (۱) می شود و کمپلکس $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ که آبی رنگ است ظاهر می شود. رطوبت موجود در هوا بعد از مدتی واکنش را از راست به چپ (۲) می برد و در نتیجه رنگ آبی کمپلکس محو می گردد.

ب) محاسبه به کمک ثابت تشکیل کمپلکس K_{form}

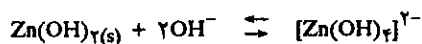
پدیده تشکیل کمپلکس را می توان به کمک ثابت تشکیل K_{form} و حاصلضرب انحلالی کاتیون و یا آنیون کمپلکس دهنده به طور کمی محاسبه نمود. مثلاً در مورد نقره کلرید و کمپلکس نقره با آمونیاک می توان نوشت:



همانطور که قبلاً گفته شد ثابت واکنش مجموع عبارتست از حاصلضرب ثابت واکنشهای فرعی:

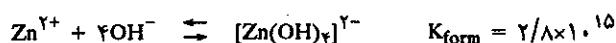
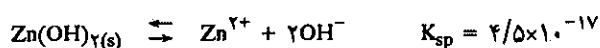
$$K_c = K_{\text{sp}} \times K_{\text{form}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

با دانستن K_{sp} و K_{form} و تعیین مقدار دقیق آمونیاک مصرف شده در محلول می توان غلظت یونهای نقره یا Cl^- را اندازه گرفت.



چند مول NaOH در آب باید حل کرد تا ۰/۱ مول روی هیدروکسید را در خود حل کند.

حل: با توجه به جدولهای (۸-۱) و (۸-۲) داریم:



حاصل جمع جبری دو واکنش فوق عبارتست از:



$$K_c = \frac{[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}}{[\text{OH}^-]^2} = K_{sp} \cdot K_{form} \quad (1)$$

$$K_c = (4/5 \times 10^{-17})(2/8 \times 10^{15}) = 0/13$$

همانگونه که در فرض تمرین گفته شد منظور حل کردن ۰/۱ مول روی هیدروکسید است، بنابراین حتماً باید ۰/۱ مول کمپلکس $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ تشکیل شود. با قرار دادن در معادله (۱)

$$\frac{0/1}{[\text{OH}^-]^2} = 0/13 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{0/1}{0/13}} = 0/88 \text{ M}$$

غلظت OH^- آزاد در محلول در لحظه تعادل ۰/۸۸ مول است و چون هر مولکول کمپلکس $0/4 = 4 \times 0/1$ مول OH^- دارد که از آن ۰/۲ مول متعلق به Zn(OH)_2 اولیه است، لذا تعداد مولهای سود لازم برای حل کردن ۰/۱ مول روی هیدروکسید برابر است با:

$$0/88 + 0/2 = 1/02 \text{ mole}$$

تمرین (۸-۲۹) تعیین قابلیت انحلال AgCl در محلول ۱ مولار آمونیاک در ۲۵ درجه سانتیگراد. حاصلضرب انحلالی نقره کلرید $1/7 \times 10^{-10}$ و $K_{sp} = 1/7 \times 10^{-7}$ ثابت تشکیل کمپلکس نقره آمونیاکی است.

$$K_c = K_{sp} \times K_{form} = 1/7 \times 10^{-10} \times 1/7 \times 10^7$$

حل:

$$K_c = 2/9 \times 10^{-3}$$

اگر X تعداد مولهای AgCl حل شده به وسیله تشکیل کمپلکس در هر لیتر محلول باشد، غلظت هریک از ترکیبات یا یونها را می توان برحسب X به صورت جدول زیر نوشت:

مولاریته در لحظه تعادل	تعویض مواد	غلظت در آغاز	مواد اولیه و فرآورده
$1-2X$	$-2X$	۱	NH_3
X	$+X$	۰	$[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$
X	$+X$	۰	Cl^-

قبل از اینکه AgCl حل شود کمپلکس نقره آمونیاکی و Cl^- عملاً وجود ندارند، زیرا غلظت Cl^- و Ag^+ حاصل نقره کلرید با توجه به حاصلضرب انحلالی آنها عملاً صفر است ولی بعد از افزایش آمونیاک و رسیدن به حالت تعادل غلظت آنها X است که در معادله ثابت تعادل قرار می دهیم:

$$K_c = \frac{X \cdot X}{(1-2X)^2} = 2/9 \times 10^{-3}$$

ریشه دوم طرفین این معادله برابر است با:

$$\frac{X}{1-2X} = 5/4 \times 10^{-2} \Rightarrow X = 0/49$$

تمرین (۸-۳۰) روی هیدروکسید آمفوتر است و در اسیدها و بازها حل می شود و انحلال آن در محیط قلیایی به صورت زیر است:

پ) نامگذاری کمپلکس ها Naming Complex

اتم مرکزی C کمپلکس که غالباً کاتیون فلزی است، هسته کمپلکس نامیده می شود. اتمهایی که هسته مرکزی را احاطه کرده اند (L) کوئوردیناسیون یا لیگاند نامیده می شوند. تعداد آنها اندیس یا عدد کوئوردیناسیون (Coordination - number) نامیده می شود که به (P) نمایش می دهند. به عنوان مثال برای کمپلکسی به شکل $[\text{C(L)}_p(\text{L}')_q]^{p+}$ که P و P' تعداد لیگاندهای L و L' را مشخص می کنند و q بار مجموع یون کمپلکس است که حاصل جمع جبری بارهای یون مرکزی و لیگاندهای آنیونی یا کاتیونی است. در لیگاندهای خنثی نظیر H_2O و NH_3 باریون کمپلکس همان بار کاتیون مرکزی C می باشد.

مثال: $[\text{Al(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ بار یون کمپلکسه تترا هیدروکسید آلومینات (III) عبارتست از:

$$q = +3 + 4(-1) + 2(0) = -1$$

آنیونهای کمپلکس دهنده غالباً با کلمه ate ختم می‌شوند. مثلاً در مورد آلومینیم آلومینات (III).

کاتیون کمپلکس دهنده و مولکولهای خنثی پایان کلمه بخصوصی ندارند. لیکاندهای آنیونی و یا کاتیونی غالباً پایان کلمه O دارند. در جدول (۳-۸) نام لیکاندهای آنیونی و نحوه قرائت آنها به لاتین داده شده است.

F ⁻ فلئورو fluoro	OH ⁻ هیدروکسیدو hyroxo	SO ₄ ⁻ سولفاتو Sulfato
Cl ⁻ کلرو chloro	NH ₂ ⁻ آمیدو amido	S ₂ O ₃ ⁻ تیوسولفاتو thiosulfato
Br ⁻ برومو bromo	NH ⁻ ایمیدو imido	CO ₃ ⁻ کربناتو carbonato
I ⁻ یدو iodo	O ⁻ اکسو oxo	C ₂ O ₄ ⁻ گزالاتو oxalato
H ⁻ هیدرو hydro	O ₂ ⁻ پراکسو peroxo	
CN ⁻ سیانو cyano	NO ₂ ⁻ نیترو nitro	
SCN ⁻ تیوسیاناتو thiocyanato	NO ₃ ⁻ نیتراتو nitato	

جدول (۸-۳) اسامی لیگاند‌های آنیونی

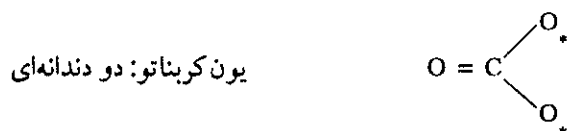
لیکندهای خنثی، بجز چند استثناء یا نام اصلی خود خوانده می‌شوند:

H_2O آکو (aquo) NH_2 آمینو (amino)

Co (carbonyl) کو کاربونیل Co (Nitrosyl) نیترسائل

پیش کلمه‌های (mono منو)، (di دی)، (tri تری)، (tetra تترا)، (hexa هگزا) و (اوکتا Octa) و ... برای تعیین تعداد لیگاندها به کار برده می‌شوند.

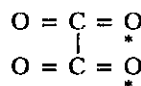
موقعی که لیگاند دو وضعیت کوئوردیناسیون متفاوت دارد دو دندانه‌ای (Bidentate) یا سه دندانه‌ای (tridentate) و یا چند دندانه‌ای (Polydentate) نامیده می‌شود. علامت ستاره * مشخص کننده محل کوئوردیناسیون است. مثلاً:



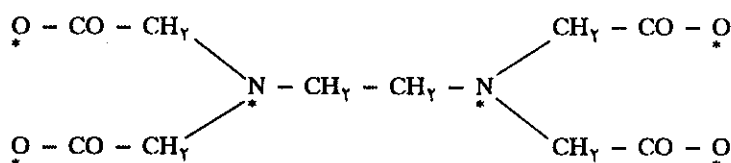
یون اگزالاتو: دودندانه‌ای

برای خلاصه نویسی در کمپلکس

آنرا با (OX) مشخص می‌کنند.



یک نوع شش دندان‌های مشهور، یون E.D.T.A است که قبلاً دربارهٔ کمپلکس کلسیم آن صحبت شد و برای خلاصه نویسی آنرا با (EDTA) در کمپلکس مشخص می‌کنند.

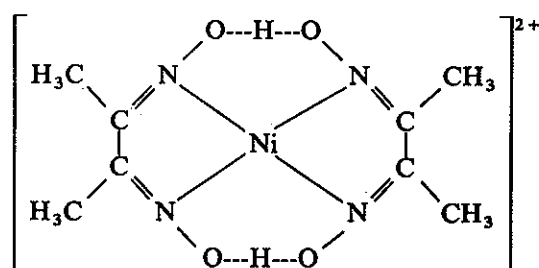


کشف کمپلکس E.D.T.A به وسیله شوارزنباخ Schwarzenbach در سال ۱۹۴۵ انقلابی در شیمی تجزیه ایجاد کرد.

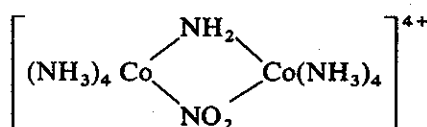
می توان به وسیله EDTA در محیط قلیایی بدون رسوب دادن هیدروکسیدهای قلیایی خاکی حتی به $\text{PH} = ۱۳$ رسید. هیدروکسید لانتانیدها (خاکهای نادر) با افزایش مواد واکنش پذیر مناسب رسوب داده می شوند. حتی عناصر یک گروه مشخص را به خوبی می توان از یکدیگر جدا نمود. یک نوع دودنده ای که در شیمی تجزیه بسیار به کار برده می شود. اتیلن دی آمین است به فرمول $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ برای خلاصه نویسی آنرا به (en) در کمپلکس ها می نویسند.

مثالهایی در مورد چگونگی بیان نام کمپلکس ها

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ یون هگزا سیانو فرات (III)
 $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ یون کلرو پنتا آمینو پلاتین (IV)
 $[\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})_4(\text{NO})]^-$ یون سیانو دی کربنیل نیتروزیل کبالت (II)
 کاتیون هسته ای (پلی نوکلتر) بی (دی متیل گلی اکسیمات) نیکل (II)



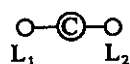
این یون رنگ سرخ تیره دارد و معرف نیکل است. و بالاخره کاتیون چهار ظرفیتی تترا آمین کبالت (III).



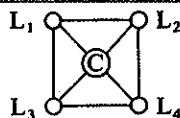
ت) ایزومری در کمپلکس ها Isomerism Among Complexes

ایزومری مشتق از وضعیت فضایی کمپلکس ها است و غالباً تابع عدد کوئوردیناسیون (C.N) اتم مرکزی است. کمپلکس هایی با اعداد کوئوردیناسیون متغیر بین ۲ تا ۸ شناخته شده اند. فلزات واسطه معمولاً کوئوردیناسیونهای ۲، ۴، ۶ دارند.

۱. کوئوردیناسیون ۲ مانند $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ خطی است $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ، $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ در ظرفیت (I) خطی.

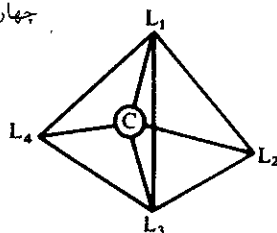


۲. کوئوردیناسیون ۴ چهارگوش مربعی مسطح مانند: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ، $[\text{ICl}_4]^-$ ، $[\text{BrF}_4]^-$ ، $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ، $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



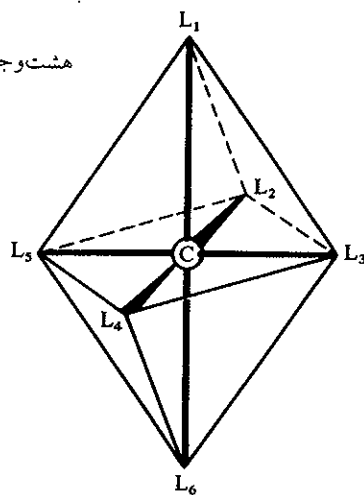
۳. کوئوردیناسیون ۴ با شکل چهاروجهی tétraedre مثال: $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ، $[\text{AlCl}_4]^-$ ، $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ، $[\text{BF}_4]^-$. غالب این کمپلکس‌ها عناصر غیر واسطه هستند. چند استثناء درمورد عناصر واسطه وجود دارد. مانند $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ، $[\text{FeCl}_4]^-$ ، $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$

چهاروجهی



۴. کوئوردیناسیون ۶ به صورت هشت وجهی منظم Octaedre مثال: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ، $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ ، $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

هشت وجهی



شکل (۸-۸) کوئوردیناسیون هشت وجهی منظم

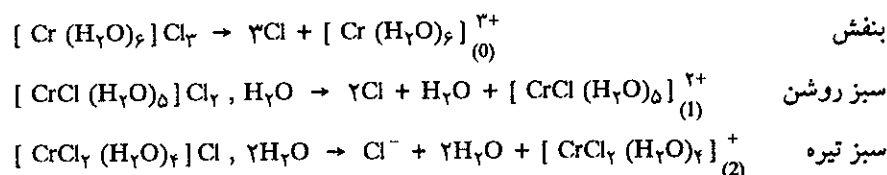
اگر به جدول (۱۱-۳) فصل سوم مراجعه کنید، خواهید دید که انواع و اقسام ۴ حالت فوق در آن گنجانده شده و ساختار هیبریدشدگی کمپلکس‌های ذکر شده در فوق در آن جدول مشاهده می‌شود و نیز متوجه می‌شوید که از نقطه نظر شکل فضایی بین ترکیبات FeCl_4^- یا SO_4^{2-} و NH_4^+ در اصل اختلافی در ساختار چهار وجهی آنها وجود ندارد. منتهی اینها را یون کمپلکس‌دهنده نام گذاشته‌اند و بنابراین می‌توان آنرا عمومیت داده و درمورد ترکیبات چند اتمی نظیر AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-} ، ClO_4^- ، SO_4^{2-} ، SiO_4^{4-} ساختار چهار وجهی مشابهی را مجسم نمود.

وجود ایزومری در یونهای کمپلکس‌دهنده نشان می‌دهد که قرار گرفتن لیکاندها در اطراف اتم مرکزی C به وسیله پیوندهای شیمیایی کاملاً مشخص درست شده است. نظریه هیبریدشدن که در فصل سوم مطالعه کردیم به خصوص در جدول (۱۱-۳) متوجه می‌شویم

که مشخصات فضایی آنها مطابقت کامل با ساختار فضایی و پیوند هیبرید شده به خصوص بین اوربیتالهای اتمی d و p دارد. بنابراین انواع و اقسام ایزومری را می توان برحسب قرارگرفتن پیوندها در یونهای کمپلکس دهنده تشخیص داد.

(a) ایزومری آبپوشی (هیدراسیون)

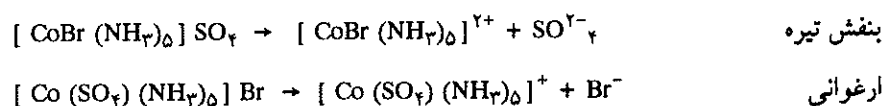
وضعیت قرارگرفتن لیکاندهای آنیونی در مولکول یون آبدار (هیدراته)، این نوع ایزومری را به وجود می آورند. بهترین نمودار این ایزومری رنگهای مشخص کننده مولکول یون هیدراته گرم (Cr) در ظرفیت (III) است. $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ ، مولکول آبدار گرم است که برحسب نوع تهیه آن رنگهای متفاوتی دارد، یکی بنفش و دو نوع دیگر سبز روشن و سبز تیره می باشند. اثر یونهای نقره بر روی این ترکیب هیدراته نشان می دهد که شکل بنفش رنگ آن دارای سه اتم کلر قابل یون شدن و حال آنکه شکل سبز روشن آن دو اتم و بالاخره شکل سبز تیره یک اتم کلر قابل یون شدن دارند.



(b) ایزومری یونش

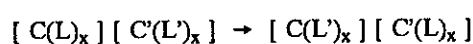
این نوع ایزومری تقریباً مشابه ایزومری آبپوشی است فقط گروههای تشکیل دهنده متفاوت از هم هستند.

مثلاً در مورد کمپلکس کبالت $\text{Co}(\text{Br})(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5$ یک ایزومر بنفش تیره رنگ دارد که با باریم کلرید رسوب سفید باریم سولفات می دهد. نوع دیگر ارغوانی رنگ است که با نقره نیترات رسوب زرد رنگ نقره برومید می دهد ولی با باریم کلرید هرگز رسوب نمی دهد. بنابراین ایزومر نوع اول یون SO_4^{2-} قابل یون شدن و نوع دوم Br^- قابل یون شدن دارد که واکنش یونش آنها را می توان چنین نوشت:

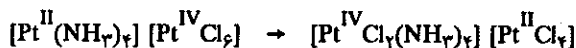
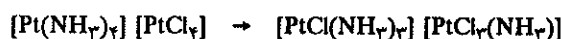
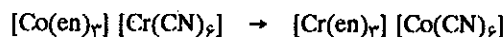


(c) ایزومری کوئوردیناسیون

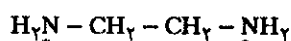
در این نوع ایزومری تغییرات هم مربوط به آنیون و هم در مورد کاتیون اتفاق می افتد. ایزومری در واقع بین لیکاندهای اتم مرکزی پیش می آید. مثال عمومی به صورت زیر است:



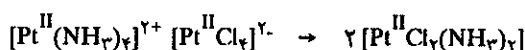
مثال خصوصی بخصوص در مورد ترکیبات پلاتین در ظرفیت های II و IV و کبالت (Co) و کرم (Cr) عبارتند از:



همانطور که قبلاً گفته شد (en) مختصر اتیلن دی آمین به فرمول:



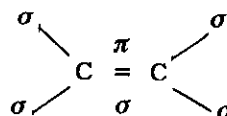
ایزومری پلی مرشدن مربوط به شکلهای پلی مر شده کمپلکس است. مثال:
فرمول اول دی مر فرمول دوم است.



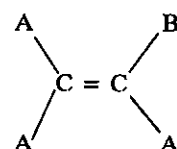
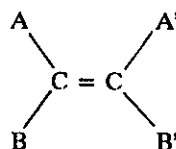
(d) ایزومری فضایی Stereoisomerism

در شیمی آلی با انواع مختلف این نوع ایزومری برخورد می کنیم. به عنوان مثال ترکیبات

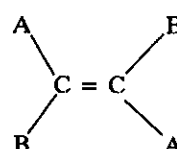
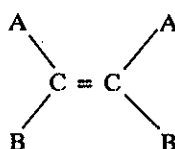
آلسن Alcene



اتصال کربن به کربن با یک پیوند π و یک پیوند σ سطح اوربیتال را تشکیل می دهند. در فصل سوم هیبریدشدن مولکول اتیلن را مطالعه نمودیم. وضعیت فضایی این مولکول را به کمک اتمها و یا رادیکالهای A و B و A' و B' با توجه به تقارن به وجود آمده در بین دو کربن به وسیله پیوند π که محور $\text{C} = \text{C}$ را تشکیل می دهد می توان چنین نوشت:



چنین ساختاری غیر قابل انطباق است ولی اگر A و A' یکسان و B و B' نیز یکسان باشند می توان نوشت:

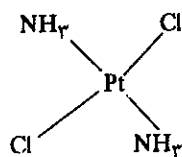
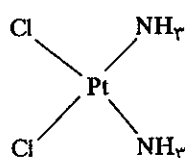


ایزومری سیس (Cis) (نزدیک بهم)

ایزومری ترانس (trans) (دور از هم)

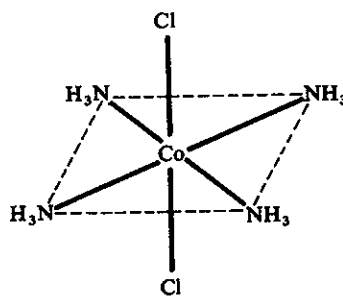
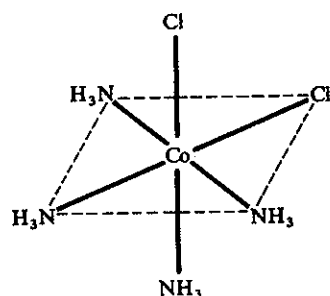
ایزومری سیس (Cis) در حالتی است که دو اتم A نسبت به محور اصلی C = C در یک جهت و نزدیک به هم باشند و حال آنکه در ایزومری ترانس (trans) هرکدام از آنها در جهت مخالف و دور از هم قرار گرفته‌اند.

نمونه این نوع ایزومری در کمپلکس‌های مربع مسطح و هشت وجهی می‌تواند وجود داشته باشد. در کمپلکس‌های چهار وجهی چنین ایزومری وجود ندارد. ساده‌ترین نمونه pt در ظرفیت (II) است.



ایزومری سیس و ترانس در مربع مسطح:

ایزومری هندسی کمپلکس‌های هشت وجهی شبیه مربع مسطح است، فقط کافی است دو لیگاند یکی در بالا و یکی در پایین این مربع مسطح اضافه کنیم. مثال بسیار معمولی ایزومری در هشت وجهی کاتیون دی کلرو تترآمین کبالت (III) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ است که در شکل (۸-۹) فرمول فضایی آن داده شده است.



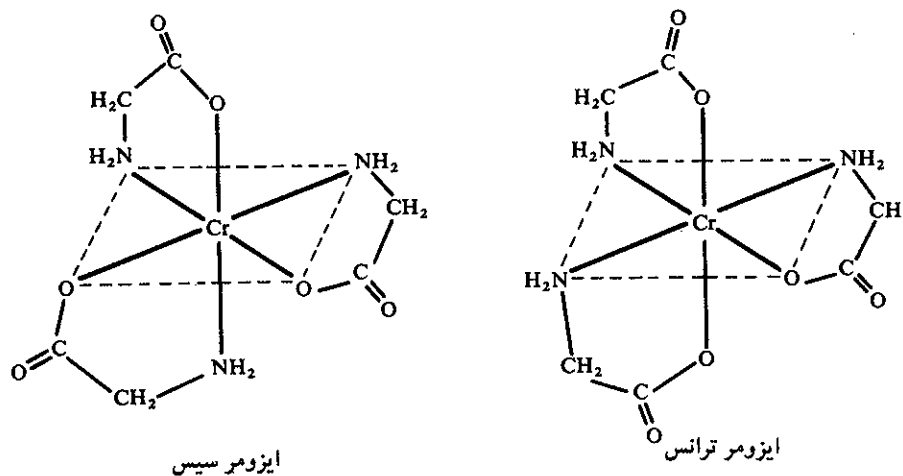
۱-۶ دی کلرو تترآ - آمین کبالت (III) ترانس ۱-۲ دی کلرو تترآ - آمین کبالت (III) سیس

شکل (۸-۹) ایزومری در کمپلکس کبالت شکل سمت چپ سیس (Cis) و بنفش رنگ و شکل سمت راست ترانس (trans) و سبز رنگ است.

و یا در مورد کمپلکس تری گلیسیناتوکرم III $[\text{Cr}(\text{gly})_3]$ وضعیت سیس و ترانس در شکل (۸-۱۰) داده شده است.

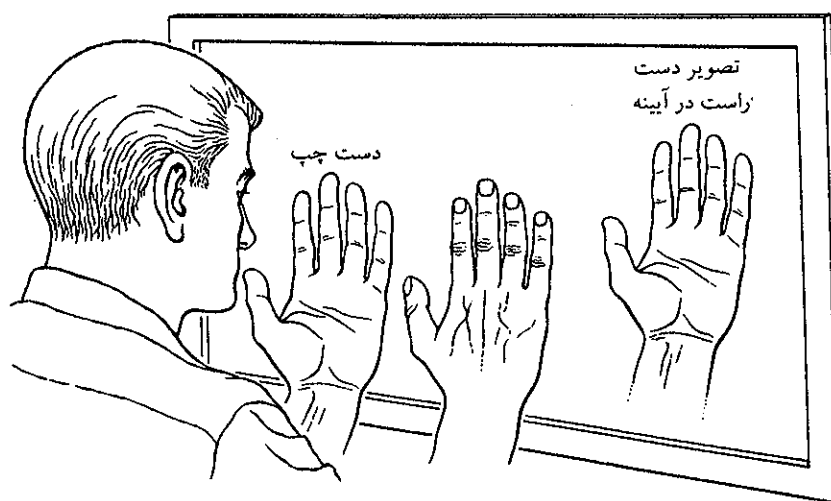
(e) ایزومری نوری Optical isomerism

ایزومری نوری برای کمپلکس‌های چهاروجهی با لیگاندهایی متشکل از بی‌کی‌لیت (Bi-chelate) و غیرمقارن دارند. نیز در کمپلکس‌های هشت وجهی وجود دارند. در

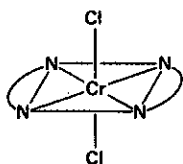


شکل (۸-۱۰) ایزومری در تری گلیسیناتوکرم (III)

کمپلکس‌های مربع مسطح این ایزومری نادرست است. رابطه فضایی ایزومر سیس و ترانس باهم شبیه رابطه بین دست راست و چپ با یکدیگر است که تصویر یکی در آینه مشابه دیگری است.

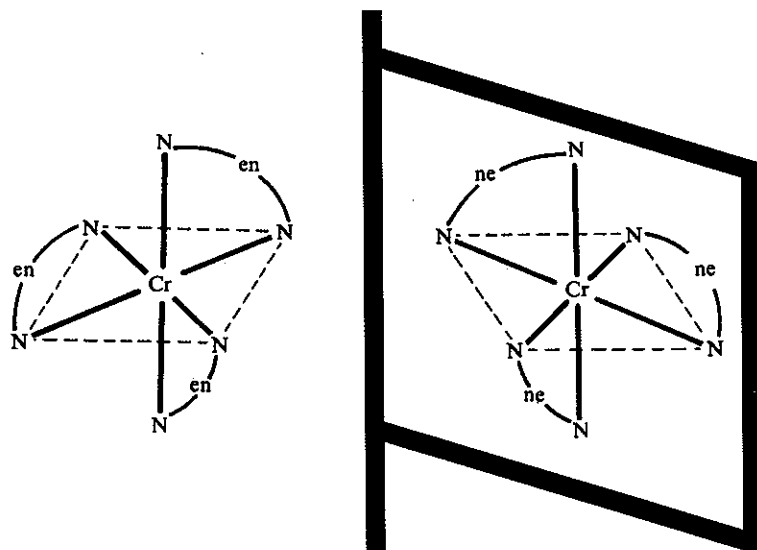


شکل (۸-۱۱) تصویر دست راست در آینه که مشابه وضعیت دست چپ است.



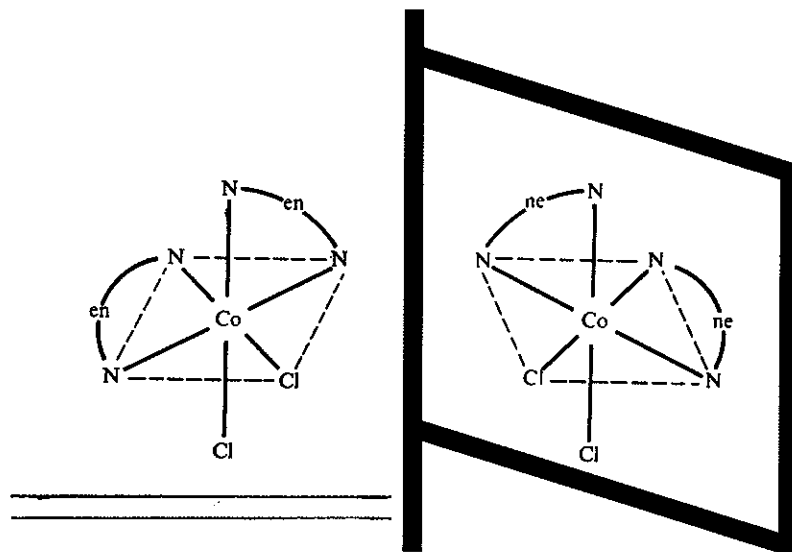
ایزومری ترانس کمپلکس کرم ایزومری نوری ندارد.

بهترین مثال در مورد ایزومری نوری نوع سیس کمپلکس $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ است. مولکولها و یا یونهای کمپلکسی که دو آرایش فضایی آنها نسبت به هم مشابه رابطه تصویری بین دست راست و دست چپ است کایرال (Chiral که از کلمه یونانی یعنی دست گرفته شده است) نامیده می‌شوند. یک مثال جالب از کایرال کمپلکس‌ها، کمپلکس کبالت به صورت $[\text{Co}(\text{en})_3]^+$ است که رابطه تصویر آینه‌ای آن که آنتی مر (Antimeres) نامیده می‌شود

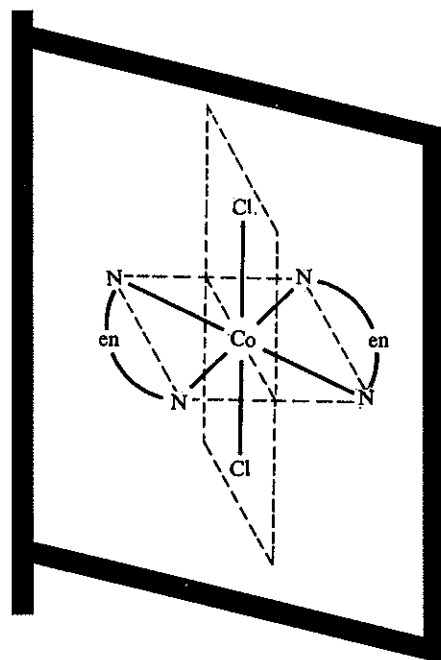
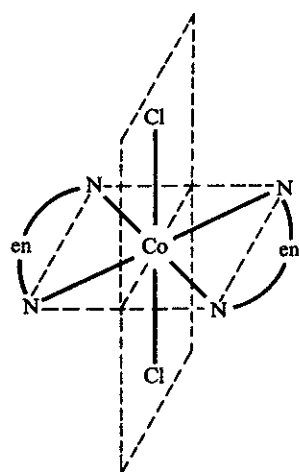


شکل (۸-۱۲) تصویر کمپلکس $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ در آینه در این مولکول $\text{N}^{\text{en}}\text{N}$ خلاصه نویسی
مولکول دودندانه‌ای اتیلن دی آمین است.
 $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{H}_2\text{N}$
نوع ترانس ایزومری نوری ندارد.

در مورد ایزومر سیس در شکل (۸-۱۳) و همچنین شکلی فضایی ایزومر ترانس آن که کایرال
نیست و تصویر آن در آینه با خود مولکول یکی است در شکل (۸-۱۴) داده شده است.



شکل (۸-۱۳) شکل آنی‌مر کمپلکس کبالت که تصویر آن در آینه مشابه تصویر دست در آینه است.
بنابراین این مولکول دو ایزومر نوری دارد.



شکل (۸-۱۴) تصویر کمپلکس ایزومر ترانس کبالت در آینه بدون تغییر است، بنابراین ایزومر نوری ندارد.

۸-۴ تعادلات اسید و بازی

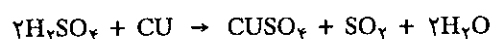
الف) اسید و باز Acids and Bases

در بین انواع مختلف واکنشهای تعادلی، واکنشهای تعادلی اسید و بازی شاید از همه مهمتر باشد. قبل از شروع به بحث ریاضی در مورد تعادلهای اسید و بازی، به مطالعه نامگذاری و دسته‌بندی اسیدها می‌پردازیم.

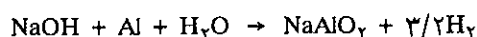
تاریخچه History

کاربرد عبارتهای اسید Acid و باز Base (قبلاً قلیایی Alkali) برای مشخص کردن یک دسته از مواد در طی قرن‌ها بدون در نظر گرفتن نظریه‌های شیمیایی، متداول بود و دسته‌بندی ترکیبات به نام اسید یا باز منحصرأ مربوط به خواص مشترک ظاهری این دسته از مواد بوده است.

موادی که محلولهای رقیقشان ترش مزه بوده و کاغذ آغشته به تورنسل را قرمز می‌کردند اسید نامیده شدند، (کلمه اسید ریشه‌اش از لغات لاتین acidus به معنای ترش است)، که بر قلیاییها اثر نموده و تولید نمک می‌کند. اسیدها همچنین با فلزات ترکیب شده و هیدروژن تولید می‌نمایند. (کلمه قلیایی که از لغات عرب است Alkali و از آن معنی خاکستر نباتات استنباط می‌گردد امروزه به وسیله کلمه بازجانشین شده است). با وجود این در مورد خواص ظاهری فوق استثنای متعددی مشاهده شد، فلزاتی را می‌شناختند که در اثر اسیدها به هیچ وجه هیدروژن متصاعد نمی‌کردند مثلاً:



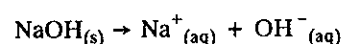
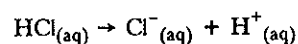
و از طرف دیگر فلزاتی را می‌شناختند که در اثر قلیاهای قوی هیدروژن تولید می‌نمایند.



اولین کوشش برای تفسیر اسیدها توسط Liebig^۱ در سال ۱۸۳۸ انجام گرفت. اسید از نظر لیبیک عبارتست از ترکیبی که در ساختار آن یک یا چند اتم هیدروژن وجود داشته باشد.

ا) نظریه آرنیوس^۲ درباره اسیدها و بازها Theory of acids and bases

با دانستن اینکه اسیدها و بازها در محلولهای آبی الکترولیت هستند و بنا به نظریه الکترولیتها در مورد محلولهایی متشکل از یونها، آرنیوس موادی را که در محلولهای آبی یون H^+ تولید می‌نمایند اسید و موادی را که در محلولهای آبی یون (OH^-) و یک کاتیون تولید می‌کنند باز نام نهاد.



۱. Liebig (1803-1873) آلمان

۲. Arrhenius (1859-1927) سوئد

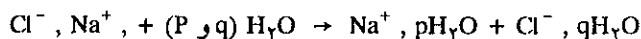
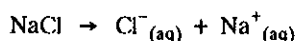
بنابراین شاخص یک اسید یون (H^+) و نمودار یک باز یون (OH^-) است. این نظریه در عهد خود بسیار جالب و سبب توسعه علم شیمی گردید و نیز باعث پیدایش نظریه کمی تعادل‌های اسید و باز در محلول‌های آبی شد.

اولین انتقاد به نظریه آرنیوس محدود بودن آن به محیط آبی است و حال آنکه در حلال‌های دیگر غیر از آب واکنش‌های مشابه واکنش اسید و بازها به وقوع می‌پیوندد. دومین انتقاد، مربوط به وجود یون H^+ در محلول آبی است. یون H^+ که عبارتست از پروتون، شعاعی در حدود $10^{-13} \times 1/33$ سانتیمتر دارد، نتیجه اینکه بارش نسبت به حجمش بینهایت زیاد بوده و میدان الکتریکی شدیدی اطراف خود ایجاد می‌نماید، لذا پروتون نمی‌تواند در محلول آبی مستقلاً وجود داشته باشد. باید گفت که پروتون در این حالت بر روی یک مولکول آب اثر گذاشته و به جفت الکترون آزاد مولکول متصل می‌شود و یونی به نام یون هیدرونیم (H_3O^+) تولید می‌نماید. بنابراین پروتون به هیچ وجه نمی‌تواند آزادانه در محلول آبی وجود داشته باشد، دلایل تجربی و تئوری دیگر اجازه می‌دهند که حتی این یون اخیر (H_3O^+) را نیز هیدراته یا حل شده بدانیم.

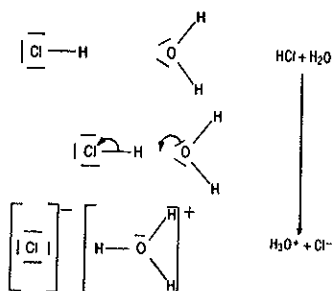
احتمال زیاد می‌رود که سه مولکول آب دیگر به H_3O^+ متصل شده و یونی به صورت $(H_9O_4)^+$ به وجود آورد. با توجیه فوق می‌توان واکنش تفکیک یک اسید را در آب به صورت زیر مشخص نمود:



همانطور که قبلاً گفته شد مولکول آب که متشکل از دو اتم هیدروژن و یک اتم اکسیژن می‌باشد، مولکولی است با پیوند کووالانس قطبی، یعنی مرکز ثقل بارهای مثبت و منفی آن برهم منطبق نمی‌باشند، دو اتم هیدروژن قطب مثبت مولکول و اتم اکسیژن قطب منفی مولکول را تشکیل می‌دهد، بنابر فرضیه آرنیوس ماده‌ای که پیوند اتم‌های آن مشخصات یونی داشته باشد طبیعتاً به صورت یون وجود دارد و در محلول‌های آبی یونها به سوی الکترودهای متفاوت از بار خود می‌روند، مثلاً اگر NaCl را در آب حل نماییم، یونهای Cl^- و Na^+ به ترتیب به سمت آند و کاتد می‌روند ولی باید دانست که قطبیت مولکول‌های آب سبب تفکیک مولکول NaCl شده و یونهای حاصل یک میدان الکتریکی اطراف خود به وجود آورده و در نتیجه مولکول‌های آب اطراف این یون، خود را در جهت خطوط نیرو در این میدان قرار می‌دهند. مثلاً کاتیون Na^+ یک میدان الکتریکی در اطراف خود به وجود می‌آورد و مولکول‌های آب اطراف این کاتیون، قطب منفی خود را به سمت خارج این میدان قرار می‌دهند.



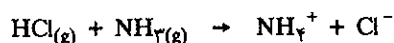
یونهای qH_2O ، Cl^- و Na^+ را یونهای هیدراته نامند، باید به خاطر داشت که تفسیر اخیر بر عمل تفکیک یونها در محلول آبی، نظریه دانشمند روسی Kabloukou^۱ (۱۸۹۱) است که سبب بوجود آمدن ایده‌ای جدید درباره طبیعت یونها در محلولها شد. در واقع بنا به عقیده این دانشمند یک مولکول که در حلالی قطبی قرار می‌گیرد، تحت تأثیر مولکول‌های



انحلال کلریدریک اسید در آب و چگونگی تشکیل یون هیدرونیم

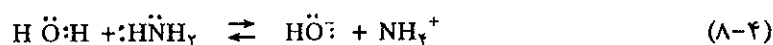
حلال تفکیک می‌شود، بنابراین جا دارد که ما یون هیدروژن (H^+) را علاوه بر اینکه به صورت H_3O^+ بدانیم به صورت مولکول هیدراته $H_9O_4^+$ قبول کنیم. بدین ترتیب برای تعریف اسید باید گفت اسید ماده‌ای است که قادر به انتقال یک پروتون از یک مولکول به مولکول دیگر می‌باشد.

انتقاد سوم بر نظریه آرنیوس مربوط به بازهاست، زیرا که آرنیوس کلیه خواص بازی یک ماده را مربوط به یون هیدروکسید $(OH)^-$ آن می‌داند. با وجود این می‌دانیم موادی یافت می‌شوند که فاقد یون هیدروکسید بوده و خاصیت بازی دارند. معادله زیر مؤید موضوع گفته شده است.

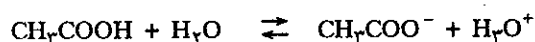


(b) نظریه برنستد و لوری The Lowry - Bronsted concept

انتقادات وارده به نظریه آرنیوس در سال ۱۹۲۳ منجر به پیدایش نظریه‌ای جامع و عمومی درباره اسید و بازها شد که به نام نظریه $Lowry$ و $Bronsted$ معروف است. واکنش تفکیک کلریدریک اسید و آمونیاک را در آب با در نظر گرفتن جفت الکترونیهای آزاد هر مولکول مجسم کنید.



بنابه نظریه آرنیوس دو واکنش فوق کاملاً مستقل از یکدیگرند. HCl یک اسید است زیرا در محلول آبی تولید یون H^+ نموده و NH_3 یک باز است و تولید یون OH^- می‌نماید. ولی نظریه برنستد بر این است که پدیده اصلی در دو حالت فوق یکی است. واکنش (۸-۳) عبارتست از انتقال پروتون مولکول HCl به مولکول H_2O (واکنش اسید) و برعکس واکنش (۸-۴) مربوط به انتقال پروتون از مولکول آب به مولکول NH_3 آمونیاک می‌باشد (واکنش باز)، بنابراین، نظریه برنستد و لوری منجر به تعریف اسید و باز به صورت زیر گردیده: اسید عبارتست از یک ترکیب شیمیایی که قادر است یک پروتون از دست بدهد. و باز عبارتست از یک ترکیب شیمیایی که مایل به جذب یک پروتون می‌باشد. تفکیک استیک اسید را در آب در نظر بگیرید.



استیک اسید که یک پروتون به مولکول آب می‌دهد یک اسید است و مولکول آب که پروتون جذب می‌نماید باز می‌باشد، حال واکنش عکس را در نظر بگیرید. یون هیدروژن (H_3O^+) یک پروتون به یون استات می‌دهد، لذا اسید و یون استات که یک پروتون جذب می‌نماید باز می‌باشد. ترکیبات شیمیایی CH_3COOH و CH_3COO^- که اولی یک اسید و دومی یک باز است فقط در یک پروتون با یکدیگر اختلاف دارند. این دو ترکیب را اسید و باز مزدوج یا جفت شده (Conjugate acid-bases) گویند.



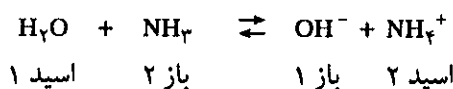
اسید ۲ باز ۱ اسید ۲ باز ۱



برنستد شیمیست دانمارکی که در سال ۱۹۲۳ نظریه اسید و بازی عمومیت یافته‌تری از نظریه آرنیوس پیشنهاد کرد.

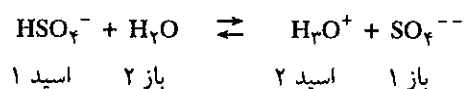


یونیزاسیون آمونیاک در آب نیز یک واکنش اسید و باز می باشد ولی در این حالت آب مانند یک اسید عمل می کند.

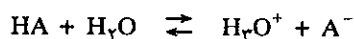


(c) قدرت اسید و باز Strength of acids and bases

بنابر تعریف برنستد و لوری اسید قوی اسیدی است که تمایل بسیار زیاد به انتقال پروتون به مولکول دیگر داشته باشد و نیز یک باز قوی بازی است که تمایل بسیار برای جذب یک پروتون دارد، بنابراین می توان به طور کمی قدرت یک اسید یا باز را اندازه گرفت.



با وجود این مشاهده می شود که درجه تبدیل ماده اولیه به فراورده منحصرأ تابع اسید ۱ برای انتقال پروتون نبوده، بلکه نیز بستگی به تمایل باز ۲ برای جذب پروتون دارد. یعنی نمی توان قدرت سولفوریک اسید را بدون در نظر گرفتن تمایل باز ۲ که آب باشد بررسی نمود، در این حالت آشکار است که باید قدرت اسیدهای مختلف را برای انتقال یک پروتون به یک باز مشخص در نظر گرفته و سنجید. بنابراین تمایل به از دست دادن پروتون اسیدهای مختلف را نسبت به آب در نظر می گیرند و در نتیجه می توان اسیدها را برحسب قدرت آنها دسته بندی نمود، ارزش کمی قدرت یک اسید عبارتست از ثابت تفکیک اسید، یعنی ثابت تعادل واکنش آن اسید با باز:



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

چون معمولاً محلول اسیدها را رقیق در نظر می گیریم، لذا غلظت آب H_2O تقریباً ثابت و لذا

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

می توان نوشت:

بنابراین قدرت یک اسید به وسیله ثابت تعادل آن، یعنی K_a که مستقل از غلظت است محاسبه می شود. اسیدهای قوی نظیر هیدروکلریک اسید و یا نیتریک اسید در محلولهای رقیق تر از نرمال کاملاً تفکیک می شوند. جدول (۴-۸) قدرت چند اسید ضعیف را نشان می دهد.

PK_a , PK_b , PK

ثابت تعادل واکنشهای تعادلی تغییرات لایتناهی داشته به نحوی که می توان تغییرات آنها را از $-\infty$ تا $+\infty$ دانست. برای اجتناب از به کار بردن اعدادی با توانهای مختلف، اغلب اوقات $-\log K$ به نام PK تعریف می شود. بنابراین:

$$\text{PK} = -\log K = \text{Colg}K = \log \frac{1}{K}$$

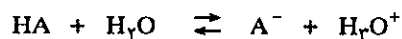
pK _a	K _a	زوج اسید و باز	Nom
0,7	2,0 . 10 ⁻¹	CCl ₃ COOH/CCl ₃ COO ⁻	تری کلرو اتانوئیک اسید
1,25	5,6 . 10 ⁻²	H ₂ C ₂ O ₄ /HC ₂ O ₄ ⁻	اکزالیک اسید
1,3	5,0 . 10 ⁻²	CHCl ₂ COOH/CHCl ₂ COO ⁻	دی کلرو اتانوئیک اسید
1,8	1,6 . 10 ⁻²	H ₂ SO ₃ /HSO ₃ ⁻ (SO ₂ + H ₂ O)	سولفوراسید (گوگرد دی اکسید محلول در آب)
1,9	1,3 . 10 ⁻²	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	یون هیدروژن سولفات
2,1	7,9 . 10 ⁻³	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	اورتوفسفریک اسید
2,9	1,3 . 10 ⁻³	CH ₂ ClCOOH/CH ₂ ClCOO ⁻	مونوکلرو اتانوئیک اسید
3,75	1,8 . 10 ⁻⁴	HCOOH/HCOO ⁻	متانوئیک اسید
4,3	5,0 . 10 ⁻⁵	HC ₂ O ₄ ⁻ /C ₂ O ₄ ²⁻	هیدروژنواکزالات (یون)
4,6	2,5 . 10 ⁻⁵	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺ /C ₆ H ₅ NH ₂	آنیلینیم (یون)
4,7	2,0 . 10 ⁻⁵	C ₆ H ₅ COOH/C ₆ H ₅ COO ⁻	بنزوئیک اسید
4,75	1,8 . 10 ⁻⁵	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	اتانوئیک اسید
6,4	4,0 . 10 ⁻⁷	H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻ (CO ₂ + H ₂ O)	کربنیک اسید (کربن دی اکسید محلول در آب)
7,0	1,0 . 10 ⁻⁷	H ₂ S/HS ⁻	سولفیدریک اسید
7,2	6,3 . 10 ⁻⁸	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	هیدروژن سولفات (یون)
7,2	6,3 . 10 ⁻⁸	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	دی هیدروژن - اورتوفسفات (یون)
7,5	3,2 . 10 ⁻⁸	HClO/CLO ⁻	هیپوکلرواسید
9,2	7,9 . 10 ⁻¹⁰	HBO ₂ /BO ₂ ⁻	بریک اسید
9,2	6,3 . 10 ⁻¹⁰	NH ₄ ⁺ /NH ₃	آمونیم (یون)
9,3	5,0 . 10 ⁻¹⁰	HCN/CN ⁻	سیانیدریک اسید
9,8	1,5 . 10 ⁻¹⁰	(CH ₃) ₃ NH ⁺ /(CH ₃) ₃ N	تری متیل آمونیم
9,9	1,3 . 10 ⁻¹⁰	C ₆ H ₅ OH/C ₆ H ₅ O ⁻	فنل
10,3	5,0 . 10 ⁻¹¹	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	هیدروژن کربنات (یون)
10,5	3,2 . 10 ⁻¹¹	(CH ₃ - CH ₂) ₂ NH ₂ /(CH ₃ - CH ₂) ₂ NH	دی اتیل آمونیم (یون)
10,6	2,7 . 10 ⁻¹¹	CH ₃ - NH ₃ ⁺ /CH ₃ NH ₂	متیل آمونیم (یون)
10,7	1,9 . 10 ⁻¹¹	(CH ₃) ₂ NH ₂ /(CH ₃) ₂ NH	دی متیل آمونیم (یون)
10,8	1,6 . 10 ⁻¹¹	CH ₃ - CH ₂ - NH ₃ ⁺ /CH ₃ CH ₂ - NH ₂	ایتیل آمونیم (یون)
11	9,8 . 10 ⁻¹²	(CH ₃ - CH ₂) ₃ NH ⁺ /(CH ₃ - CH ₂) ₃ N	تری اتیل آمونیم (یون)
12,3	5,0 . 10 ⁻¹³	HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	هیدروژن - اورتوفسفات (یون)
13,0	1,0 . 10 ⁻¹³	HS ⁻ /S ²⁻	هیدروژن سولفور (یون)

جدول (۴-۸) نمودار قدرت چند اسید و باز مزدوج آنها. قدرت این اسیدها نسبت عکس با PK_a آنها دارد هر قدر PK_a کوچکتر باشد اسید قوی تر است و برعکس.

و به همین ترتیب، جهت ثابت تفکیک اسیدها و بازها، -log K_a عبارتست از PK_a اسیدی و -log K_b عبارتست از PK_b باز.

بالاخره باید یادآور شد که رابطه‌ای بین یک اسید و باز مزدوجش وجود دارد. به عنوان مثال، می‌گوییم هیدروکلریک اسید (HCl) اسیدی است قوی، زیرا میل زیادی به از دست دادن پروتون دارد، ولی برعکس باز مزدوج آن یعنی Cl⁻ تمایل بسیار کمی برای جذب پروتون دارد، یعنی یک باز ضعیف است. به طور کلی اگر یک اسید به فرمول فرضی HA را در نظر بگیریم:

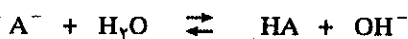
بنابر تعریف برنستد و لوری
اسید قوی اسیدی است که تمایل
بسیار زیاد به انتقال پروتون به
مولکول دیگر داشته باشد و نیز
یک باز قوی بازی است که تمایل
بسیار جهت جذب یک پروتون
دارد، بنابراین می توان به طور
کمی قدرت یک اسید یا باز را
اندازه گرفت.



اسید ۲ باز ۱ اسید ۲

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

K_a ثابت تعادل اسید ۱ است، ولی برعکس در مورد باز ۱ ثابت تعادل عبارتست از:



باز ۲ اسید ۱ اسید ۲ باز ۱

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad \text{ثابت تعادل باز ۱}$$

حاصلضرب این دو ثابت تعادل عبارتست از:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \times \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$K_a = \frac{C}{K_b} \quad C = \text{مقدار ثابت}$$

یعنی حاصلضرب ثابت تعادل اسید و باز مزدوجش برابر با ثابت تعادل واکنش تفکیک آب است. نتیجه اینکه قدرت یک اسید و باز مزدوجش در جهت عکس یکدیگر تغییر می نمایند، یعنی اینکه اگر یکی زیاد باشد دیگری کم و بالعکس اگر یکی کم باشد دیگری زیاد خواهد بود.

(d) نظریه لوئیس^۱ The Lewis Concept

نظریه دیگر در مورد تعریف اسید و باز در سال ۱۹۲۳ توسط لوئیس پیشنهاد شد بنابراین نظریه، اسید عبارتست از ماده‌ای که می تواند قبول الکترون کند و یک باز ماده‌ای است که می تواند الکترون از دست دهد. بعضی از واکنشهای شیمیایی منجر به تولید نمک می شود، بدون اینکه انتقال پروتون در آن انجام گیرد، مثلاً واکنش:



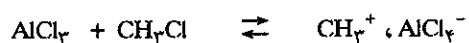
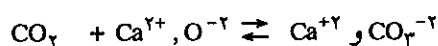
نظریه برنستد و لوری اهمیت زیادی به انتقال پروتون در یک واکنش اسید و بازی می دهد، به نحوی که این نظریه به نام آئین پروتون Cult of the Proton نامیده می شود.
مکانیسم واکنش اسید و باز را به صورت زیر در نظر بگیرید.



باز B: که یک پروتون جذب می کند تا اسید مزدوجش را به وجود آورد اجباراً دارای یک

زوج الکترون آزاد است، تا بتواند با پروتون یک پیوند کووالانسی به وجود آورد. بنابه نظریه لوئیس یک باز ماده‌ای است که در ساختار الکترونی آن یک زوج آزاد و قادر به تولید پیوند کووالانسی، وجود داشته باشد. مثلاً H_2O و H_3N و کلیه آنیونها (Cl^-) و بالاخره CH_3-O-CH_3 و غیره. اسید لوئیس تشکیل شده از ماده‌ای که قادر است بر روی یک باز نصب شود، یعنی اسید لوئیس ماده‌ای است که ساختار الکترونی آن یک جفت الکترون کم دارد، بنابراین اسید لوئیس با باز لوئیس یک پیوند کووالانسی به وجود می‌آورند.

باز + اسید

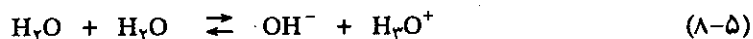


چون باز برنستد و لوری به یک پروتون حاصل از اسید الکترون می‌دهد لذا باز برنستد و لوری با باز لوئیس یکسان است، باوجود این اسید برنستد و لوری حتماً باید یک پروتون قابل انتقال داشته باشد، در صورتی که در تعریف لوئیس این الزام در کار نیست. نظریه لوئیس کمک مهمی به توجیه واکنشهای شیمی آلی می‌نماید، ولی برعکس در شیمی معدنی بخصوص در مباحث شیمی کمی و واکنشهای مواد در محلولهای آبی، اشکالات بسیار زیادی تولید می‌نماید. در این فصل واکنشهایی را بحث می‌کنیم که اغلب در محلولهای آبی انجام گرفته و از نوع واکنشهای اسید و باز است که در آنها انتقال پروتون انجام می‌گیرد، در فصول شیمی توصیفی به مثالهایی برخورد خواهیم نمود که اجباراً نظریه لوئیس جوابگوی تفسیرات نظری واکنشها خواهد بود.

بنابه نظریه لوئیس یک باز ماده‌ای است که در ساختار الکترونی آن یک زوج آزاد و قادر به تولید پیوند کووالانسی، وجود داشته باشد.

ب) تفکیک آب Self - ionization of water

آب خالص به‌طور نامحسوس رسانای جریان برق می‌باشد یعنی به‌طور خیلی جزئی تفکیک می‌شود.



اسید ۲ باز ۱ اسید ۱

غلظت اسید ۲ و باز ۱ باهم برابر است. برطبق قانون اثر غلظت می‌توانیم بنویسیم:

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

مقدار K را می‌توان از راه رسانایی الکتریکی اندازه گرفت و مقدار آن در درجه حرارت‌های مختلف متفاوت است، در ۲۵ درجه سانتیگراد ارزش به‌دست آمده برای K عبارتست از $K=3/24 \times 10^{-18}$ ، مقدار فوق نشان دهنده ضعیف بودن واکنش است، عملاً مشاهده می‌شود که تعداد مولهای آب تفکیک نشده ثابت و برابر با $55/4 = \frac{997}{18}$ (جرم یک لیتر آب در ۲۵ درجه سانتیگراد ۹۹۷ گرم می‌باشد) مول است. بنابراین حاصلضرب غلظت یونهای H_3O^+ و OH^- برابر است با:

اسید لوئیس ماده‌ای است که می‌تواند بر روی باز لوئیس نصب شود، یعنی ساختار الکترونی آن احتیاج به یک زوج الکترون دارد.

$$[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K \times [\text{H}_2\text{O}]^2 = K \times (55/4)^2 = 3/24 \times 10^{-18} \times (55/4)^2$$

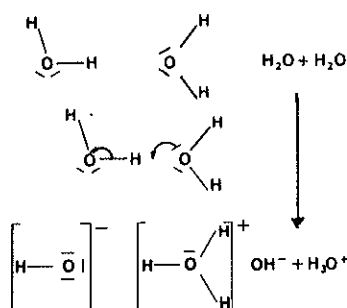
$$[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_w = 10^{-14}$$

10^{-14} عبارتست از ثابت تفکیک آب که حاصلضرب یونی آب نامیده می‌شود. همانطور که قبلاً گفته شد ثابت تعادل منحصرأ تابع دما می‌باشد، مثلاً ثابت تفکیک آب برحسب دما متغیر است. جدول زیر ثابت و PK ی آب را بین صفر تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد به دست می‌دهد.

t(°C)	0	10	20	25	45	60	100
$10^{14}K$	0.13	0.32	0.63	1.00	0.32	10	6.3
pK	14.9	14.5	14.2	14.0	13.5	13.0	12.2

بنابراین PH آب نیز بر حسب دما تغییر می‌کند.

t(°C)	0	10	20	25	45	60	100
PH	7.45	7.25	7.10	7.00	6.75	6.50	6.20



چگونگی تفکیک مولکولهای آب. یکی از مولکولها پروتون از دست می‌دهد و دیگری آنرا جذب می‌نماید. بنابراین آب آمفوتر است، گاهی ادهنده پروتون اسید و گاهی گیرنده پروتون باز است.

در محلولهای آبی همیشه حاصلضرب $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ ثابت و منحصرأ تابع دمای محلول است. در آب خالص و در ۲۵ درجه سانتیگراد، غلظت یونهای $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ مول در لیتر است و یا به طور عمومی تر $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (K_w)^{1/2}$ ، حال به آب خالص ماده‌ای اضافه می‌نماییم که در اثر انحلال آن غلظت یکی از دو یون فوق اضافه شود.

مثلاً انحلال HCl در آب غلظت یون H_3O^+ را افزایش می‌دهد، بنابراین غلظت $[\text{OH}^-]$ طبق قانون لوشاتلیه نقصان خواهد یافت.

همچنین انحلال سود در آب غلظت یون هیدروکسید را زیادتر کرده و برعکس غلظت یونهای H_3O^+ کاهش خواهد یافت. محلولهایی که در آن غلظت $[\text{H}_3\text{O}^+]$ بیشتر از $[\text{OH}^-]$ است، محلول اسید می‌باشند.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \quad \text{محلول اسید}$$

و محلولهایی که در آن غلظت $[\text{OH}^-]$ بیشتر از $[\text{H}_3\text{O}^+]$ است، محلول قلیایی (بازی) نامیده می‌شوند.

$$[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{محلول قلیایی}$$

تغییرات غلظت یون هیدرونیوم $[\text{H}_3\text{O}^+]$ برحسب غلظت مواد حل شده در آب بسیار متفاوت بوده و اغلب به صورت اعدادی است با توانهای منفی 10^{-1} و 10^{-5} و 10^{-8} و غیره. نشان دادن تغییرات غلظت به صورت فوق از نظر عملی اشکالاتی ایجاد می‌نماید، لذا به جای به کار بردن اعداد فوق برای معرفی غلظت یون هیدرونیوم، لگاریتم منفی و یا کلگاریتم غلظت H_3O^+ را به نام PH معرفی می‌نمایند. (PH یعنی توان غلظت



پیتر سورنسن شیمیست دانمارکی که برای اولین بار PH یا کلگاریتم غلظت یون H_3O^+ را بیان نمود.

یونهای هیدرونیوم که اولین بار توسط Sorensen^۱ در سال ۱۹۰۹ بیان گردید).

$$PH = -\log [H_3O^+] = \text{colg} [H_3O^+] = \log \frac{1}{[H_3O^+]}$$

برای یونهای $[OH^-]$ نیز همین تعریف را به کار می‌برند به نحوی که:

$$POH = -\log [OH^-] = \text{colg} [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

و چون حاصلضرب یونی آب عبارتست از:

$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

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

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

$$PH + POH = 14$$

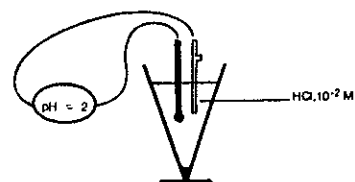
معمولاً در محاسبات با PH سروکار داریم، چون تغییرات PH و POH با رابطه ساده فوق به هم مربوط می‌شوند، اینست که اغلب در شیمی PH یک محلول را بیان می‌کنند، حتی اگر محلول قلیایی هم باشد.

تغییرات PH در جهت عکس تغییرات $[H_3O^+]$ است، یعنی هر قدر PH مقدارش زیاد باشد، غلظت یونهای هیدرونیوم کمتر و غلظت یونهای $[OH^-]$ زیادتر است.

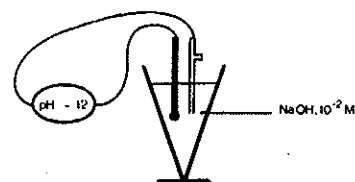
تغییرات یک واحد PH معادل ده واحد غلظت یون هیدرونیوم است، مثلاً اگر $PH = 4$ باشد غلظت H_3O^+ برابر با 10^{-4} مول در لیتر است و اگر $PH = 5$ باشد، غلظت H_3O^+ برابر با 10^{-5} مول در لیتر خواهد بود. برای محلول یک اسید قوی نرمال (مول در لیتر) غلظت $[H_3O^+]$ برابر با یک مول در لیتر و در نتیجه PH آن برابر با صفر است.

برای محلول مول در لیتر سود (باز قوی) غلظت $[H_3O^+]$ برابر با 10^{-14} یعنی $PH=14$ و $POH = 0$ و غلظت یون $[OH^-]$ برابر با مول در لیتر است. PH آب خالص برابر با ۷ یعنی محیط خنثی است، ولی این PH در اثر مقدار خیلی جزئی اسید و یا باز شدیداً تغییر می‌نماید و به این علت خیلی مشکل است که آب خالص خنثی با $PH = 7$ به دست آورد، زیرا با کمترین ذره بخار اسید یا قلیا و یا گاز کربنیک موجود در هوای آزمایشگاه این PH تغییر می‌نماید، در عمل اگر آب خالص بخواهند، برای تهیه آن بایستی دو مرتبه آب را در ظرفهای شیشه‌ای مخصوص تقطیر و بعد جوشانده تا CO_2 آن از بین برود، باوجود این مقداری اسید باقی می‌ماند که PH را در حدود ۶ و ۶/۵ برساند. اگر بخواهند PH ثابتی به دست بیاورند، باید از تامپونها استفاده نمایند. در سطور آینده تئوری محلولهای تامپون بررسی خواهد شد.

شکل (۸-۱۵) تغییرات PH را به ازای غلظتهای مختلف یون هیدرونیوم حاصل از انحلال HCl در آب نمایش می‌دهد. غلظت اسید به صورت $-\log C$ داده شده است و نیز شکل (۸-۱۶) تغییرات PH را به ازای غلظتهای مختلف یون OH^- حاصل از انحلال سود در آب



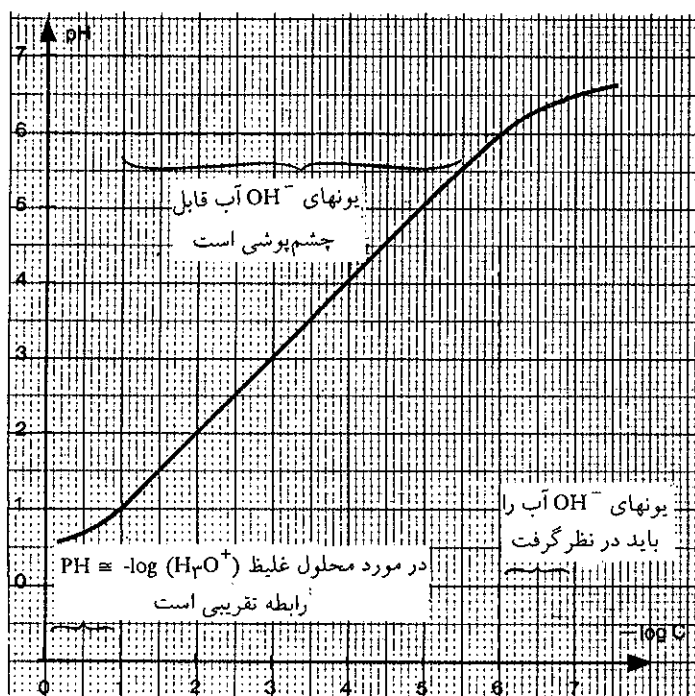
PH محلول ۰/۱ مولار کلریدریک اسید



PH محلول ۰/۱ مولار سود

برحسب $-\log C$ نمایش می‌دهد.

c mol.l ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
PH	1.1	2	3	4	5	6	6.8	7
- log c	1	2	3	4	5	6	7	8



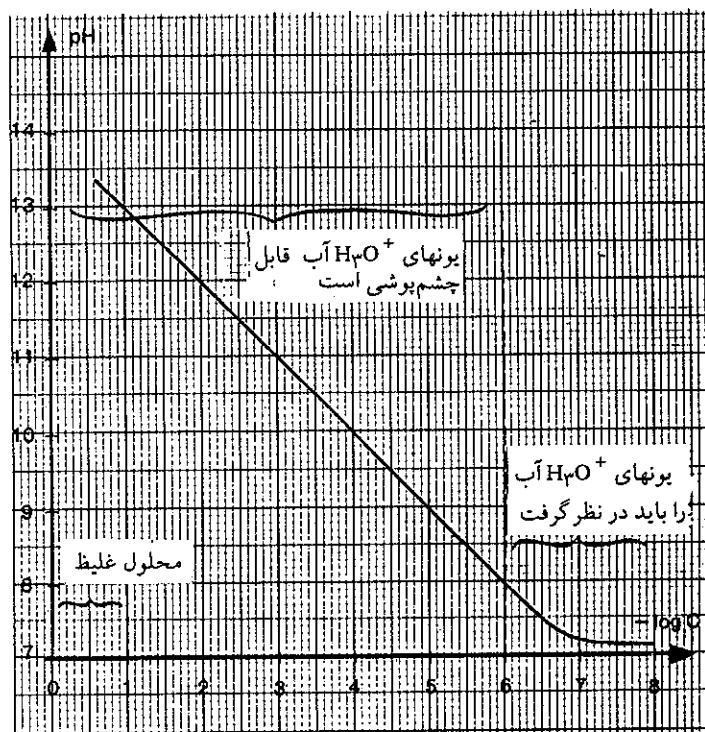
شکل (۸-۱۵) تغییرات PH برحسب $-\log c$ (هیدروکلریک اسید که در آن C غلظت اسید است، در ناحیه $PH \leq 6$ و $-\log c \leq 6$ غلظت OH⁻ حاصل از آب قابل صرف نظر و در بالای این مقدار نمی‌توان از غلظت OH⁻ حاصل از آب چشم پوشی کرد).

تمرین (۸-۳۱) PH محلولهای ۳۶/۵، ۱۴/۶، ۷/۳ و ۳/۶۵ گرم در لیتر هیدروکلریک اسید (اسید قوی) را حساب کنید.
تمرین (۸-۳۲) PH محلولهای ۴۰، ۳۲، ۲۰، ۸، ۴ گرم در لیتر سدیم هیدروکسید (باز قوی) را حساب کنید.

پ) نمکها

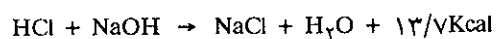
اسید و باز روی هم اثر کرده و تولید نمک و آب می‌نمایند، به اضافه مقداری گرما، که مقدار آن برای اسیدها و بازهای قوی برابر با ۱۳/۷ کیلوکالری بر مول است و گرمای خنثی شدن نام دارد.

c mol.l ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
PH	13	12	11	10	9	8	7.2	7
14+ log c	13	12	11	10	9	8	7	6



شکل (۸-۱۶) تغییرات PH برحسب $(-\log c)$ سود که در آن C غلظت NaOH حل شده در آب است. در $PH \geq 8$ و $-\log c \leq 6$ غلظت H_3O^+ حاصل از آب قابل صرف نظر بوده و در خارج از این حد نمی توان از غلظت H_3O^+ حاصل از آب چشم پوشی کرد.

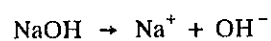
۸) اسید قوی + باز قوی



اگر واکنش فوق را تجزیه کنیم خواهیم داشت:



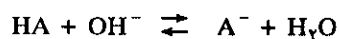
محلول آبی سود شامل یونهای Na^+ و OH^- است:



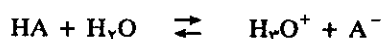
عملاً در موقع خنثی شدن اسیدها و بازها یونهای Na^+ و Cl^- کاری انجام نداده اند و در واکنش دخالتی ندارند.

(b) اسید ضعیف + باز قوی

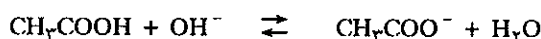
قسمت اعظم محلول آبی اسید ضعیف شامل مولکولهای تفکیک نشده اسید است. اگر فرمول مولکولی اسید را به صورت HA در نظر بگیریم، واکنش مهمی که در محلول بعد از افزایش باز قوی انجام می‌گیرد، واکنش زیر است که البته صد درصد نیست:



واکنش فوق عبارتست از انتقال پروتون اسید به OH^- . باید به خاطر داشت که واکنش دیگری در محلول انجام می‌گیرد که عبارتست از:



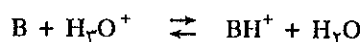
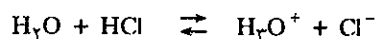
ولی این واکنش از نظر کمیت به مراتب کمتر از واکنش اول در محلول انجام می‌گیرد. مثال، تأثیر استیک اسید بر روی سود:



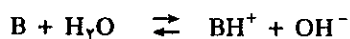
در محلول ۰/۱ مولار واکنش تعادلی به مقدار ۹۹/۹۶ درصد به سمت راست منتقل شده است.

(c) باز ضعیف + اسید قوی

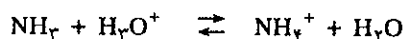
در محلول آبی یک باز ضعیف، قسمت اعظم مولکولهای باز تفکیک نشده می‌باشند. اگر باز را به صورت B نشان دهیم واکنش مهمی که در محلول انجام می‌گیرد، عبارتست از انتقال مستقیم پروتون، یعنی در اثر افزایش یک اسید قوی در محلول ابتدا یونهای هیدرونیوم تشکیل و سپس یونهای هیدرونیوم بر روی باز اثر می‌نمایند.



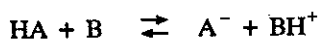
در این حالت نیز می‌توان واکنش اسید و بازی بین آب و باز را در نظر داشت. ولی این واکنش نیز از نظر کمیت ناچیز می‌باشد.



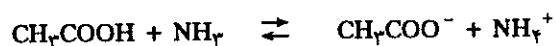
مثال، خنثی نمودن آمونیاک توسط هیدروکلریک اسید. محلول هیدروکلریک اسید منحصراً شامل یونهای Cl^- و H_3O^+ است. واکنش مهمی که در محلول انجام می‌گیرد عبارتست از:

**(d) اسید ضعیف + باز ضعیف**

در این حالت انتقال پروتون بین باز و اسید مستقیماً انجام می‌گیرد.



تبادل به سمت راست منتقل شده ولی نه به اندازه حالت قبل. مثال تأثیر استیک اسید بر روی آمونیاک:



در این حالت در محلول ۰/۱ مولار واکنش به مقدار ۹۹/۴ درصد به سمت راست منتقل شده است.

ت) درجه تفکیک:

C مول از مولکول AB را در آب حل کرده، به نحوی که حجم مجموع برابر با یک لیتر شود. اگر مولکول AB به صورت زیر تفکیک شود، داریم:



در حال تعادل اگر از هر مول به اندازه α مول تفکیک شود، غلظت مولکولهای تفکیک نشده برابر با $C(1-\alpha)$ و غلظت هریک از یونها در محلول برابر با $C\alpha$ است: در شکل (۸-۱۷) مقایسه PH محلول اسید قوی که کاملاً تفکیک می شود (HCl) و اسید ضعیف که کم تفکیک می شود (CH_3CO_2H)، در غلظت مساوی داده شده است.

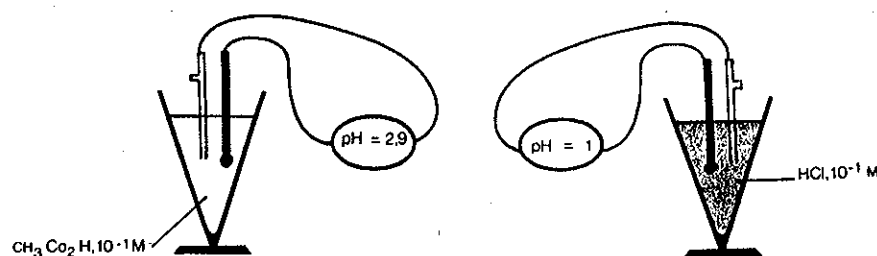


ثابت تعادل واکنش فوق عبارتست از:

$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[BA]} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)}$$

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \cong C\alpha^2 \quad (8-6)$$

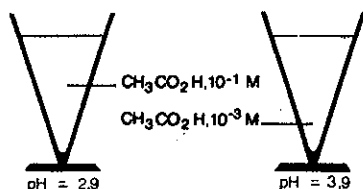
رابطه فوق به نام قانون استوالد^۱ معروف است. α درجه تفکیک یا ضریب تفکیک نامیده می شود. برای الکترولیتی به شکل AB مقدار α با تغییرات غلظت تغییر می نماید، زیرا K در



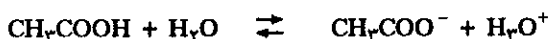
شکل (۸-۱۷) مقایسه PH هیدروکلریک اسید با استیک اسید در غلظت مساوی. PH هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار برابر یک است و PH استیک اسید ۰/۱ مولار برابر با ۲/۹ است.

دمای ثابت مقداری است ثابت. بنابر رابطه (۸-۶) بخوبی مشاهده می شود، که با کم شدن غلظت، α زیاد می شود. α همیشه کوچکتر از یک و یا حداکثر برابر یک است. معمولاً نسبت درصد را در مورد درجه تفکیک به کار می برند و آن را برابر با α ۱۰۰ می گیرند، زیرا بدین وسیله یونش مولکول بهتر توجیه شده است، یعنی با بیان % تفکیک، تعداد مولکولهایی که از ۱۰۰ مولکول اولیه تفکیک شده اند مشخص می شود.

مثال، تغییرات α در آب ۲۵ درجه حرارت، برای مولکول استیک اسید:



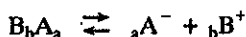
هرچه محلول رقیق تر باشد درجه تفکیک آن بیشتر است. مقایسه PH در مورد محلول ۰/۱ و ۰/۰۰۱ مولار استیک اسید.



درجه تفکیک اسید	C غلظت CH_3COOH
۰/۰۰۴	۱ M
۰/۰۱۳	۰/۱ M
۰/۰۴۳	۰/۰۱ M
۰/۱۵	۰/۰۰۱ M
۰/۷۵	۰/۰۰۰۱ M

تمرین (۸-۳۳) با به کار بردن یکی از غلظت های فوق و درجه تفکیک کنید. مربوطه ثابت تفکیک استیک اسید را در ۲۵ درجه سانتیگراد حساب

قانون استوالد برای الکترولیتی به فرمول عمومی B_bA_a ، به صورت زیر عمومیت داده می شود:



$$K = \frac{[A^-]^a \times [B^+]^b}{[A_aB_b]} = \frac{(aC\alpha)^a \times (bC\alpha)^b}{C(1-\alpha)}$$

$$K = \frac{a^a \times b^b \times C^{(a+b-1)} \times \alpha^{(a+b)}}{1-\alpha}$$

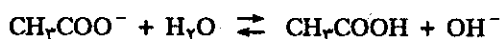
اندازه گیری α

درجه تفکیک را می توان به کمک روشهایی که اجازه می دهند غلظت یونهای تشکیل شده را محاسبه کرد، تعیین می نمایند. همانطور که قبلاً گفته شد، نزول نقطه انجماد یک محلول تابع تعداد ذرات موجود در محلول است. لذا این وسیله ای برای اندازه گیری α است که البته وسیله دقیقی نبوده و محدودیتهایی دارد. روش جالبتر برای اندازه گیری α عبارت از رسانایی محلول است. به کمک روش اخیر می توان با دقت بسیار درجه تفکیک الکترولیتها را اندازه گرفت.

هیدرولیز (Hydrolysis)

هیدرولیز یا آبکافت عبارتست از نوعی واکنش تعادلی اسید و بازی که اغلب به صورت یک پدیده بخصوص مطالعه می شود، و حال آنکه عمل هیدرولیز همان تعادل های اسید و باز است که قبلاً مطالعه کردیم و مطلب تازه ای در آن وجود ندارد. قبلاً گفتیم که یک اسید ضعیف و آنیون مربوطه اش یک جفت اسید و باز مزدوج را تشکیل می دهند و نیز متذکر

شدیم که اگر اسید خیلی ضعیف باشد باز مزدوجش قوی است و برعکس. به عنوان مثال استیک اسید که خفیفاً قوی است باز مزدوجش یعنی یون استات نسبتاً ضعیفتر می باشد و مطابق واکنش زیر پروتون جذب می نماید:



واکنش فوق هیدرولیز یون استات را نشان می دهد و همانطور که قبلاً گفته شد واکنش فوق در واقع عمل یونیزاسیون باز ضعیفی مثل یون استات است. در مورد واکنشهای هیدرولیز می توان چندین حالت را در نظر گرفت و در اینجا ما چند حالت عمومی را بررسی خواهیم کرد.

(a) حالت یک باز ضعیف (محلول نمک اسید ضعیف با باز قوی)

مثال جالبی که در این مورد می توان مطرح کرد، هیدرولیز یون استات حاصله از انحلال سدیم استات در آب است. ثابت هیدرولیز یون استات در آب عبارتست از:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (8-7)$$

ثابت هیدرولیز معمولاً در جدولهای مربوط به اسیدها و بازها یافت نمی شود و باید آن را محاسبه نمود، محاسبه آن معمولاً ساده می باشد. اگر رابطه (8-7) را در $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ ضرب نماییم خواهیم داشت:

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

اگر به جای $[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$ ثابت تفکیک آب را قرار دهیم:

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

ثابت تفکیک استیک اسید برابر است با:

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

بنابراین ثابت هیدرولیز به صورت زیر محاسبه می شود:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

$$\text{PK}_h = 14 - \text{PK}_a$$

ثابت تفکیک استیک اسید برابر با $K_a = 1/78 \times 10^{-5}$ است.

بنابراین $\text{PK}_a = -\log K_a = -\log 1/78 \times 10^{-5}$ و از آنجا PK_h هیدرولیز به صورت زیر می باشد:

$$\text{PK}_h = 14 - 4/78 = 9/25$$

$$K_h = 5/6 \times 10^{-10} \quad \text{و یا:}$$

حال می خواهیم غلظت یون OH^- حاصله از هیدرولیز یون استات را در محلول یک مول در لیتر سدیم استات محاسبه نماییم:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

چون K_b بسیار ضعیف و بنابراین α ناچیز می باشد، لذا می توان از آن در مقابل یک صرف نظر نمود:

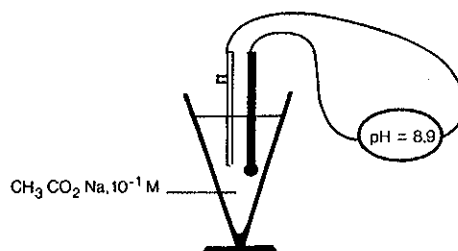
$$K_b = C\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{5/6 \times 10^{-10}}{1}} = 2/3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = C\alpha = 1 \times 2/3 \times 10^{-5} = 2/3 \times 10^{-5}$$

PH محلول در این حالت برابر با:

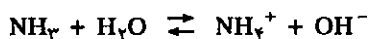
$$\text{PH} = 14 - \text{POH} = 14 + \log 2/3 \times 10^{-5} = 9/362$$

می باشد. در محلول ۰/۱ مولار سدیم استات $\text{PH} = 8/9$ است شکل (۸-۱۸).
به کمک محاسبات فوق متوجه می شویم که محلول نمک خنثی سدیم استات خاصیت بازی دارد و PH آن برابر با ۹/۳۶۲ است نه ۷ (PH محیط خنثی).

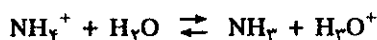


شکل (۸-۱۸) با توجه به ثابت تفکیک سدیم استات و درجه تفکیک آن. PH محلول سدیم استات ۰/۱ مولار برابر با ۸/۹ با محاسبات نظری به دست می آید و PH همین محلول به وسیله PH متر نیز عدد ۸/۹ را نشان می دهد.

(b) حالت یک اسید ضعیف (محلول نمک باز ضعیف با اسید قوی)
آمونیاک یک باز است و جاذب پروتون می باشد.



اسید مزدوجش یون NH_4^+ اسیدی است نسبتاً ضعیف و در آب طبق واکنش زیر هیدرولیز می شود:



بنابراین اگر یکی از نمکهای آمونیوم را در آب حل نماییم، ثابت هیدرولیز این نمک در آب به صورت زیر محاسبه می شود:

$$K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

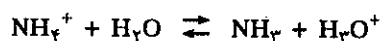
همانطور که قبلاً گفته شد $K_b = \frac{K_w}{K_a}$ و ثابت تفکیک آمونیاک برابر $1/8 \times 10^{-5}$ است لذا:

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 5/6 \times 10^{-10}$$

حال محاسبه غلظت یونهای H_3O^+ در محلول یکی از نمکهای آمونیم جالب است، مثلاً محلول ۰/۱ مولار آمونیوم کلرید در آب:



Cl^- بازی است بینهایت ضعیف، بنابراین واکنشی با آب ندارد ولی یون آمونیم هیدرولیز می شود:



$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5/6 \times 10^{-10}$$

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

چون ثابت تفکیک خیلی کوچک است، لذا α بسیار ناچیز و می توان از آن در مقابل یک صرف نظر نمود، در نتیجه:

$$K_h = C\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{5/6 \times 10^{-10}}{0/1}}$$

$$\alpha = \sqrt{5 \times 10^{-5}}$$

یعنی از هریک میلیون یون NH_4^+ فقط ۷۵ یون آن هیدرولیز می شود. غلظت یون H_3O^+ عبارتست از:

$$[H_3O^+] = C\alpha = \sqrt{5 \times 10^{-6}}$$

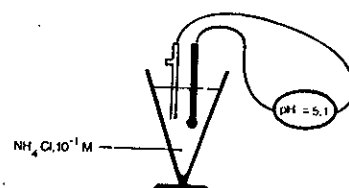
$$PH = -\log [H_3O^+] = -\log \sqrt{5 \times 10^{-6}}$$

$$PH = 5/12$$

به کمک محاسبات فوق متوجه شدیم که نمک خنثی آمونیم کلرید در آب خاصیت اسیدی دارد و در غلظتی برابر با ۰/۱ مولار، می تواند PH را به ۵/۱۲ برساند و نیز غلظت NH_3 حاصله از هیدرولیز NH_4^+ به اندازه ای است که می توان بوی آمونیاک (NH_3) را از چنین محلولی استشمام کرد.

(C) حالت کاتیونهای فلزی (نمک فلزات)

نمکهای بعضی از فلزات نظیر آلومینیوم کلرید، قلع (IV) کلرید، جیوه (II) کلرید آنتیموان (V) کلرید و بالاخره نمکهای فلزات دیگر شبیه Cu و Cr و Ge در محلولهای آبی بشدت هیدراته می باشند. اگر این نمکها را به فرمول کلی MX_n نشان دهیم که در آن M معرف فلز n ظرفیتی و X آنیون یک اسید یک ظرفیتی باشد، در محلولهای آبی به صورت زیر هیدراته می گردند:



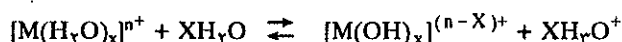
PH محلول ۰/۱ مولار آمونیوم کلرید با محاسبات نظری عدد ۵/۱۲ به دست می آید. PH متر نیز عدد ۵/۱ را به دست می دهد.

معمولاً آنیون اسیدهای قوی خیلی کم هیدرولیز شده و برعکس کاتیون هیدراته نسبتاً شدیدتر هیدرولیز می‌شود. کاتیون هیدراته به وسیله X مولکول آب احاطه شده است که X را عدد کوردینانس گویند.

عمل هیدرولیز در این حالت عبارتست از جابجایی مولکولهای آب به وسیله عامل تی‌دروکسیل (OH^-).



معمولاً هیدرولیز در $\text{PH} = 7$ به بالا انجام می‌گیرد و در اثر هیدرولیز PH محلول نزول خواهد کرد، یعنی قدرت اسیدی زیاد خواهد شد. گاهی ممکن است کلیه مولکولهای آب همراه کاتیون به وسیله عامل تی‌دروکسیل جانشین شود:



آلومینیم در محلولهای آبی معمولاً به صورت یون هیدراته با عدد کوردینانس ۶ یافت می‌شود، یعنی به صورت $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ که عمل هیدرولیز آن به صورت زیر بوده و ثابت هیدرولیز برابر با $K_h = 1/4 \times 10^{-5}$ در 25°C درجه سانتیگراد می‌باشد.



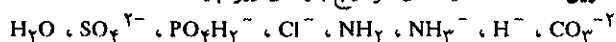
PH محلول ۰/۱ مولار آلومینیم برابر است با:

$$K_h = \frac{[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = 1/4 \times 10^{-5}$$

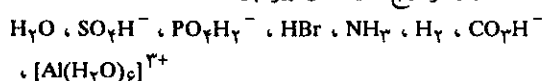
$$\text{PH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C\alpha = 2/9.$$

یعنی PH محلول ۰/۱ مول در لیتر آلومینیم کلرید تقریباً مشابه محلول استیک اسید ۰/۱ مول در لیتر می‌باشد.

تمرین (۸-۳۴) اسیدهای مزدوج بازهای زیر چیست؟



تمرین (۸-۳۵) باز مزدوج اسیدهای زیر چیست؟



تمرین (۸-۳۶) واکنشهای زیر را مطابق نظریه برنستد و لوری نوشته و موازنه کنید. در ضمن مشخص کنید که جفت اسید و باز مزدوج کدامها هستند و نیز یادآور شوید کدامیک از دو اسید و یا دو باز قویتر می‌باشد.

۱. یونش اسید نیتریک در آب

۲. یونش آمونیاک در آب

۳. تأثیر برمیدریک اسید بر روی یون استات برای ایجاد استیک اسید

۴. یونش آب در سیانیدریک اسید

۵. یونش یون سیانید در آب

۶. هیدرولیز آمونیم سولفات

۷. هیدرولیز نمک آلومینیم

۸. واکنش پتاس با یک نمک آمونیم برای تولید آمونیاک

تمرین (۸-۳۷) PH محلول ۰/۱ مولار پتاسیم سیانید چیست؟ می‌دانیم ثابت تفکیک سیانیدریک اسید برابر $K_a = 4 \times 10^{-10}$ می‌باشد.

ج) محاسبه PH یک محلول آبی

ارزیابی سریع PH محلولها به وسیله کاغذ PH انجام می گیرد. بر روی نوار کاغذی معرفهای رنگی متعددی را ثبت کرده اند. یک قطره از محلول بر روی این نوار کاغذی تغییر رنگی ایجاد می نماید که حدود PH محلول را مشخص می کند. برخی از این کاغذها حتی تا ۰/۱ واحد PH را مشخص می کنند.

تعیین دقیق PH به وسیله PH متر انجام می گیرد. PH متر شامل دو الکترود است که به ولت متری متصل است: الکترود شیشه ای که پتانسیلش تابع PH محلولی است که در آن قرار می گیرد و الکترود دیگر که الکترود مرجع نامیده می شود پتانسیلش مستقل از PH محلول است. اگر این دو الکترود را در محلولی وارد کنیم پیل را تشکیل می دهند (فصل نهم در این باره بیشتر صحبت خواهیم کرد) که نیروی محرکه الکتریکی (F.e.m) آن برابر با اختلاف پتانسیل دو الکترود در مدار باز است (یعنی مداری که در آن پیل مصرفی ندارد).

$$E = [\text{V الکترود مرجع} - \text{V الکترود شیشه ای}]$$

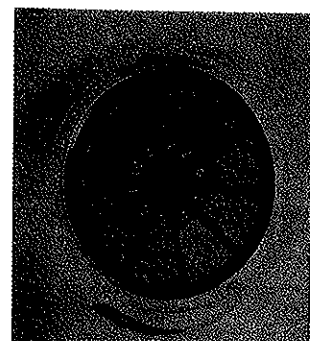
ولت متر امکان تعیین نیروی محرکه الکتریکی این پیل را می دهد (در درون ولت متر مقاومت داخلی بسیار بزرگی وجود دارد که مانع از مصرف جریان می شود). آزمایش نشان می دهد که E تابع PH است.

$$E = (a - b) PH$$

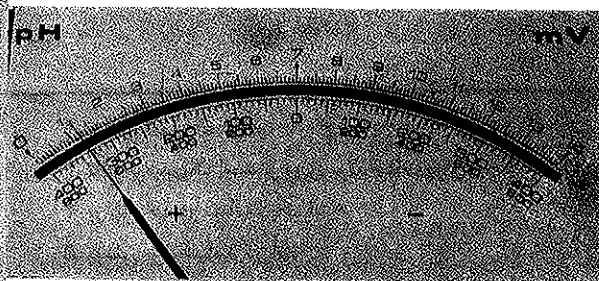
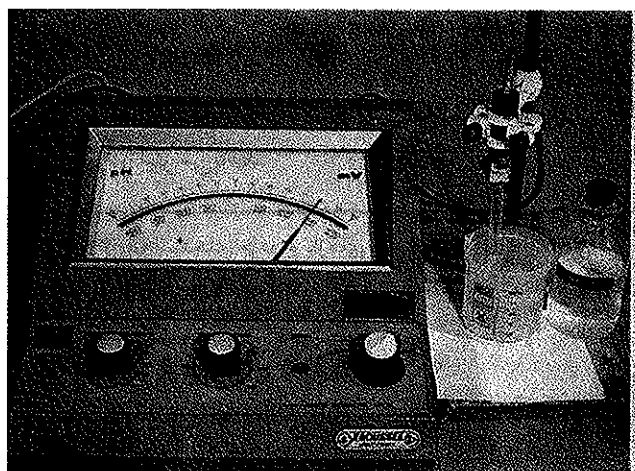
$$\Delta E = (-b) \Delta PH$$

a و b مقادیر ثابتی هستند.

تغییرات غلظت H_3O^+ نیروی محرکه الکتریکی این پیل را تغییر می دهد. اگر صفحه PH متر نمایش داده شده در شکل (۸-۱۹) را نگاه کنید می بینید دو نوع درجه بندی دارد، میلی ولت متر و PH.



کاغذ PH: به کمک کاغذ PH می توان حدود PH محلولها را تشخیص داد.



شکل (۸-۱۹) PH متر و تقسیم بندی صفحه آن بر حسب PH و میلی ولت.

PH محلول اسید قوی: (a)

بر حسب تعریف اسید قوی اسیدی است که در محلولهای آبی تقریباً به طور کامل تفکیک شود. اگر C تعداد اکیوالان گرمهای اسید باشد که در محلول حل شده، چون اسید

کاملاً تفکیک می‌شود، لذا $C = H_3O^+$ بنابراین:

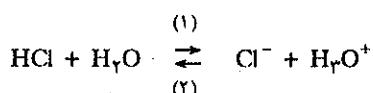
$$PH = -\log C$$

اسیدهای قوی عبارتند از: $HClO_4$ ، HNO_3 ، HI ، HBr ، HCl تفکیک این اسیدها عملاً کامل است.



سولفوریک اسید نیز اسید قوی است و دو پروتون می‌تواند به مولکولهای آب بدهد انتقال پروتون اول به طور کامل انجام می‌گیرد ولی انتقال پروتون دوم به صورت واکنش تعادلی است با $PK_a HSO_4^- = 1/9$.

یادآوری: با وجود آنکه می‌گوییم واکنش تفکیک یک اسید قوی کامل است ولی به هر حال تعداد مختصری از مولکولهای اسید تفکیک نشده در محلول وجود دارند مثلاً واکنش تفکیک هیدروکلریک اسید را در نظر بگیرید:

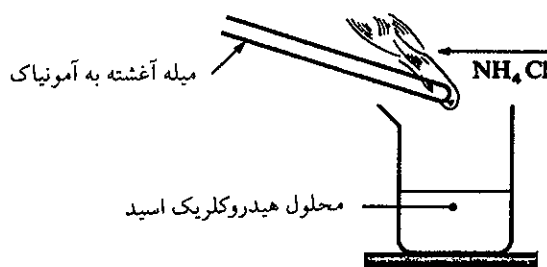


با وجود آنکه انجام این واکنش را از چپ به راست (۱) کامل می‌دانیم ولی به مقدار بینهایت کم واکنش از راست به چپ هم انجام می‌گیرد.

بشر محتوی محلول هیدروکلریک اسید رقیق را گرم کرده و میله شیشه‌ای را که قبلاً در آمونیاک فروبرده‌اید در بالای بشر قرار دهید. دود سفید رنگ آمونیوم کلرید (نوشادر) مشخص کننده واکنش زیر است:



این واکنش که در فاز گازی انجام می‌گیرد دلیلی مشخص بر وجود مولکولهای HCl آزاد در فاز گازی است که از محلول برمی‌خیزد شکل (۸-۲۰)، این مولکولهای گازی از به هم پیوستن H_3O^+ و Cl^- تولید شده‌اند.



شکل (۸-۲۰) اثبات وجود مولکولهای HCl در محلول هیدروکلریک اسید

(b) PH محلول باز قوی:

معمولاً محلول یک باز قوی که از انحلال هیدراکسید فلزی در آب حاصل گشته به اندازه اکیوالان گرمهای هیدراکسید حل شده، یون OH^- در آب آزاد می‌کند. اگر C تعداد اکیوالان گرمهای هیدراکسید حل شده باشد، غلظت یونهای OH^- مستقیماً برابر با C می‌شود، یعنی:

$[OH^-] = C$ و چون:

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

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{C}$$

$$PH = 14 + \log C$$

$$C = 2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3}$$

تمرین (۸-۳۸) PH محلول 2×10^{-3} مولار باریت چیست؟

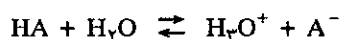
$$PH = 14 + \log 2 \times 10^{-3} = 14 - 3 + 0.3 = 11.3$$

هر مول باریت $Ba(OH)_2$ دو اکیوالان گرم باز OH^- در محلول آزاد

می‌کند، بنابراین:

(c) PH محلول اسیدی که بطور جزئی تفکیک می‌شود

اسیدهای نسبتاً ضعیف در محلولهای غلیظ و یا اسیدهای ضعیف و یا خیلی ضعیف در کلیه غلظتها به طور جزئی تفکیک می‌شوند. اسیدی را به فرمول HA در نظر بگیرید.



اگر C مولاریته اسید و α ضریب تفکیک اسید باشد، قانون اثر غلظت به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

باید دو حالت مختلف را در نظر گرفت:

الف - اسید HA خیلی کم تفکیک می‌شود، یعنی اسیدی است خیلی ضعیف، بنابراین $\alpha \ll 1$ که در این حالت از α در مقابل ۱ صرف نظر می‌نماییم.

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = C\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \text{ و } [H_3O^+] = C\alpha = C \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{K_a C}$$

$$\log [H_3O^+] = \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C$$

و چون $PH = -\log [H_3O^+]$ و $PK_a = -\log K_a$ بنابراین:

$$PH = \frac{1}{2} PK_a - \frac{1}{2} \log C$$

محاسبه PH محلول استیک اسید 0.3 مولار

$$PK_a = 4.75$$

$$PH = \frac{1}{2} PK_a - \frac{1}{2} \log C = \frac{1}{2} \times 4.75 - \frac{1}{2} \log 0.3$$

$$PH = \frac{1}{2} \times 4.75 + \frac{1}{2} \times 0.52 = 2.38 + 0.26 = 2.64$$

ب - اسید HA به مقدار زیادتر تفکیک می‌شود لذا نمی‌توان از α در مقابل ۱ صرف نظر نمود. در اینجا باید α را به کمک یک معادله درجه دوم محاسبه نمود.

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

PH	پارهای از محلولها
۱-۱/۵	شیره معدنه
۲/۴	آب لیموترش
۲/۶	کوکاکولا
۲/۷	سرکه
۳/۲	آب پرتقال
۳/۶	آب سیب
۴/۸	ادرار (بول)
۵/۱	آمونیم کلرید ۰/۱ مولار
۶/۵-۷/۶	آب بزاق
۶/۵	شیر
۶/۹	آب معدنی (بهترین)
۷	آب خالص

$$C\alpha + K_a\alpha - K_a = 0$$

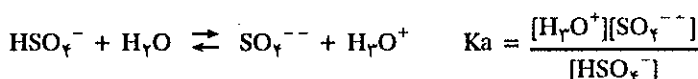
و چون ارزش $0 < \alpha < 1$ است، لذا جواب معادله که متناسب با مقدار فوق می‌باشد انتخاب نموده و بالاخره $[H_3O^+] = C\alpha$ و از آنجا PH را محاسبه می‌نماییم. امکان دارد مستقیماً مقدار $[H_3O^+]/C$ را در معادله به جای α قرار دهیم و در نتیجه $[H_3O^+]$ را حساب کنیم:

$$\frac{[H_3O^+]^2}{C} + \frac{K_a[H_3O^+]}{C} - K_a = 0$$

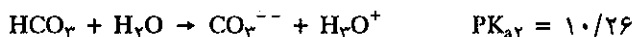
$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - CK_a = 0$$

(d) پلی اسیدها Polyprotic Acids

اسیدهایی که می‌توانند چند پروتون آزاد سازند پلی اسید یا پلی پروتیک نامیده می‌شوند. به جز سولفوریک اسید که پروتون اول خود را با یک واکنش کامل آزاد می‌سازد بقیه پلی اسیدها پروتون‌های خود را با واکنشهای تعادلی به مولکول آب منتقل می‌کنند.



یا مثلاً کربنیک اسید (اسید فرضی) هر دو پروتون را به سختی از دست می‌دهد

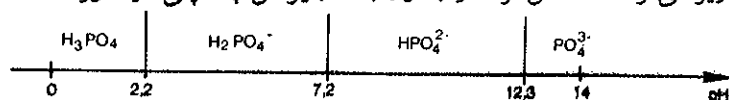


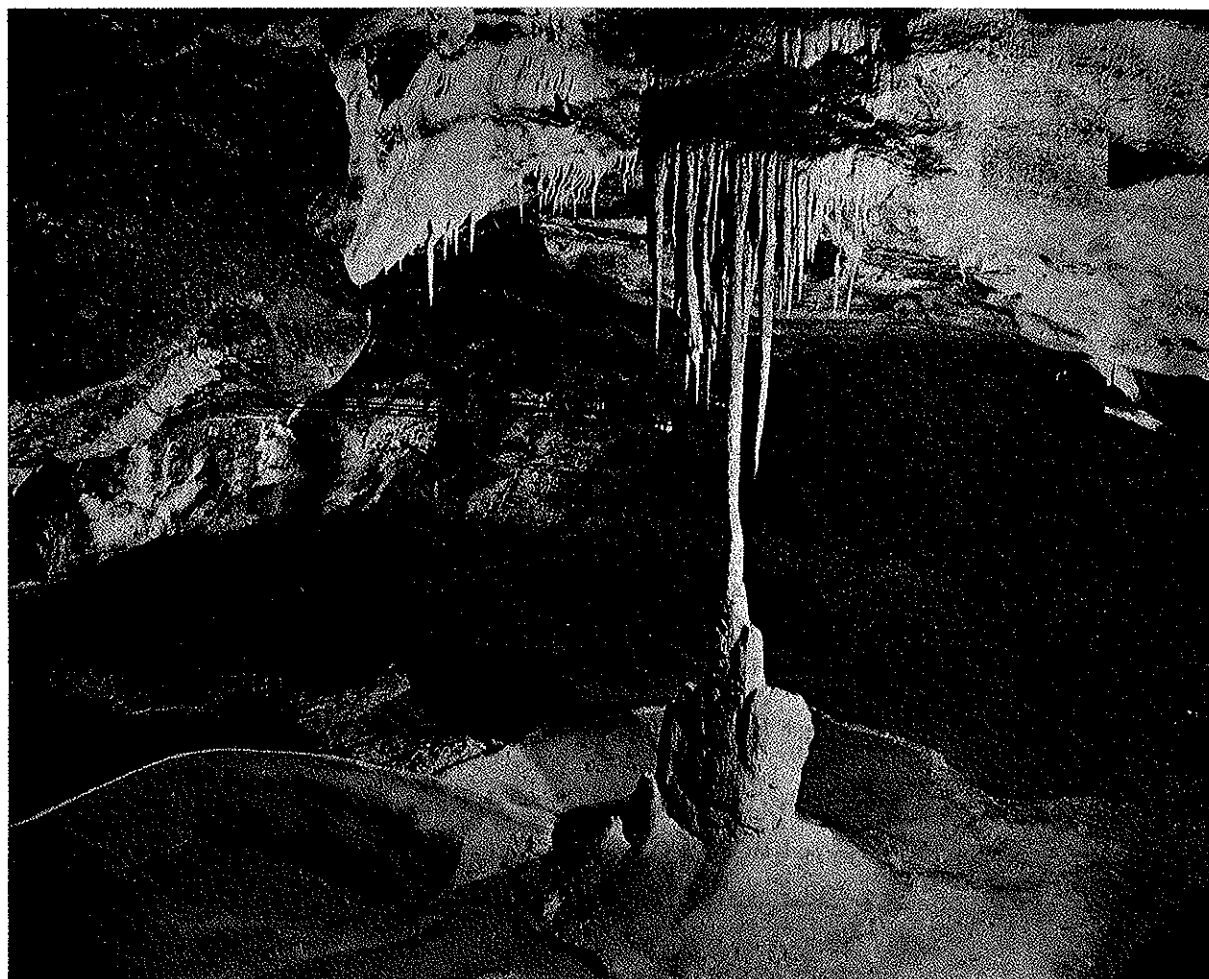
و زوج اخیر در طبیعت نقش جالبی ایفا می‌کند. آبهای زیرزمینی که در آنها به اندازه کافی گاز CO_2 حل شده است همراه با نمکهای محلول زوج اسید و بازی HCO_3^-/CO_3^{--} را به وجود آورده و در داخل غارها در حضور یونهای Ca^{++} و بر طبق اصل لوشاتلیه واکنش تعادلی به علت رسوب کلسیم کربنات از چپ به راست کامل می‌شود.



در تمام دنیا به خصوص در یوگسلاوی و فرانسه غارهای متعددی وجود دارند که در اثر این واکنش نقشهای بسیار جالبی از چکیده و چکنده (Stalactite, Stalagmites) در طی قرون متمادی به وجود آمده است. در ایران در نزدیکی همدان غار علی صدر برجستگیهای جالبی از چکیده و چکنده دارد.

واکنش یونش فسفریک اسید سه مرحله دارد. یونهای مختلف این اسید را برحسب PH به صورت زیر می‌توان مشخص کرد. در جدول (۵-۸) یونش چند پلی اسید آورده شده است.





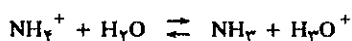
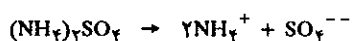
نموداری از چکیده و چکنده که حاصل از واکنش اسید و بازی زوج $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ است در داخل غاری در جنوب فرانسه.

Acide	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
$CO_2 + H_2O$	6,37	10,32		
$SO_2 + H_2O$	1,89	7,26		
H_2S	7,05	12,92		
H_2Se	3,89	11,00		
$H_2S_2O_3$	0,60	1,72		
$H_2C_2O_4$	1,25	4,29		
H_2CrO_4	- 0,08	6,5		
H_3PO_4	2,16	7,21	12,32	
H_3AsO_4	2,19	6,94	11,6	
H_3PO_3	2,15	6,70		
H_3AsO_3	9,22			
$H_4P_2O_7$	1,52	2,36	6,60	9,25
E.D.T.A.	1,99	2,67	6,16	10,26

جدول (۸-۵) PK_a پی در پی پلی اسیدها در غلظت ۰/۱ تا ۰/۰۱ مولار و در ۲۵ درجه سانتیگراد

آمونیم NH_4^+ اسید مزدوج بازی NH_3 است و یا اسیدهای دیگر از این قبیل، در مورد اینگونه اسیدها چون اغلب آنها ثابت تفکیک کوچک و یا PK_a بزرگی دارند، لذا می توان از فرمولی که در حالت الف حاصل شده استفاده کرد.

تمرین (۸-۴۰) PH محلول ۰/۲۰ مولار آمونیم سولفات را حساب کنید. ثابت تفکیک آمونیاک برابر $1/8 \times 10^{-5}$ است. می دانیم فرمول آمونیم سولفات به صورت $(NH_4)_2SO_4$ می باشد بنابراین یک مول از آمونیم سولفات، دو مول یون آمونیم در محلول ایجاد می نماید.



$$K_b = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[OH^-]}{[OH^-]}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 8/6 \times 10^{-10} \quad PK_b = 9/25$$

تمرین (۸-۳۹) PH محلول ۰/۰۵ مولار یدیک اسید (HIO_3) را حساب کنید. $K_a = 0/16$

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

$$0/05\alpha^2 + 0/16\alpha - 0/16 = 0$$

$$5\alpha^2 + 16\alpha - 16 = 0$$

$$\alpha = \frac{-8 \pm \sqrt{64 + 80}}{5} = \frac{-8 \pm 12}{5}$$

$$\alpha_1 = -4 \quad \alpha_2 = \frac{4}{5} = 0/8 \quad \text{جواب قابل قبول}$$

$$[H_3O^+] = 0/05 \times 0/8 = 0/04$$

$$PH = -\log 0/04 = 1/4$$

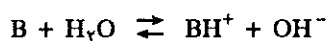
اگر در این مورد فرمولی را که در حالت الف به دست آمده به کار ببریم $PH = 1/05$ می شود یعنی ارزش حاصل نادرست می باشد. محاسبات اخیر برای کلیه اسیدهای معمولی مانند یدیک اسید و یا سولفورو اسید و استیک اسید و غیره به کار برده می شود و همچنین قابل استفاده برای محاسبه اسیدهای مزدوج نیز می باشد. مثلاً یون

$$PH = \frac{1}{2} \times 9.25 - \frac{1}{2} \log 0.40 = 4.62 + 0.20 = 4.82 \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times C}$$

$$PH = 4.82 \quad PH = \frac{1}{2} PK_b - \frac{1}{2} \log C$$

(e) PH محلول بازی که به طور جزئی تفکیک می شود

اگر باز B به طور جزئی در محلول آبی طبق واکنش زیر یونیده شود:



اگر غلظت باز که در آب حل شده برابر C باشد، K_b را می توان نسبت به C و α حساب کرد، زیرا $[OH^-] = C\alpha$ و $[B] = C(1-\alpha)$ بنابراین:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

در این مورد نیز شبیه حالت اسید ضعیف اگر $\alpha \ll 1$ باشد می توان از آن در مقابل یک صرف نظر نمود. نتیجه اینکه:

$$K_b = C\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$$

$$[OH^-] = C\alpha = C\sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{K_b C}$$

$$POH = \frac{1}{2} PK_b - \frac{1}{2} \log C$$

اگر POH را از رابطه $PH + POH = 14$ حساب نموده و در رابطه فوق بگذاریم:

$$POH = 14 - PH$$

$$14 - PH = \frac{1}{2} PK_b - \frac{1}{2} \log C$$

$$PH = 14 - \frac{1}{2} PK_b + \frac{1}{2} \log C \quad (8-8)$$

احیاناً اگر PK_b باز مشخص نباشد و برعکس PK_a اسید $[BH^+]$ مشخص باشد می توان

مقدار PK_b باز را از رابطه $K_b = \frac{K_w}{K_a}$ حساب نمود. یعنی $PK_b = 14 - PK_a$ و در رابطه فوق به جای PK_b می توان مقدار آن را قرار داد، لذا PH به صورت زیر محاسبه می شود:

$$PH = 14 - \frac{1}{2}(14 - PK_a) + \frac{1}{2} \log C \quad (8-9)$$

$$PH = 7 + \frac{1}{2} PK_a + \frac{1}{2} \log C$$

تمرین (۸-۴۱) PH محلول ۰/۰۲ مولار آمونیاک چیست؟ می دانیم می گفتند $K_b = 1/8 \times 10^{-5}$ است مسأله به صورت زیر حل می شد.

$$PH = 14 - \frac{1}{2} PK_b + \frac{1}{2} \log C$$

$$PK_b = -\log 1/8 \times 10^{-5} = 4.90$$

$$PH = 14 - \frac{1}{2} \times 4.90 - \frac{1}{2} \log 0.2 = 10.77$$

$$PH = 7 + \frac{1}{2} \times 9.25 + \frac{1}{2} \log 2 \times 10^{-2}$$

$$PH = 7 + 4.62 - 0.15 = 11.07$$

اگر در مورد مثال فوق به جای PK_a مقدار K_b را داده بودند، مثلاً اگر

رابطه ۲ $[H_2O^+] = 2[SO_4^{--}] + [HSO_4^-] = 3/6 \times 10^{-2}$
بنابراین رابطه ۱ داریم:

$$[SO_4^{--}] = 0/411 [HSO_4^-]$$

با قرار دادن غلظت $[SO_4^{--}]$ در رابطه ۲ خواهیم داشت:

$$2 \times 0/411 [HSO_4^-] + [HSO_4^-] = 3/6 \times 10^{-2}$$

$$1/822 [HSO_4^-] = 3/6 \times 10^{-2}$$

$$[HSO_4^-] = \frac{3/6 \times 10^{-2}}{1/822} = 1/746 \times 10^{-2}$$

$$[SO_4^{--}] = 0/411 \times 1/746 \times 10^{-2} = 0/718 \times 10^{-2}$$

غلظت سولفوریک اسید عبارتست از مجموع غلظتهای $[SO_4^{--}]$ و $[HSO_4^-]$

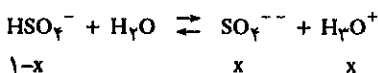
$$C_{[H_2SO_4]} = (1/746 + 0/718) \times 10^{-2} = 2/464 \times 10^{-2} \text{ M}$$

تمرین (۸-۴۴) PH محلول سولفوریک اسید ۱/۴۷ گرم در لیتر را حساب کنید. $PK_{aH_2SO_4} = 1/89$

تعداد مولهای سولفوریک اسید $n = \frac{W}{M} = \frac{1/47}{98} = 1/5 \times 10^{-2}$



$$[HSO_4^-] = [H_3O^+] = 1/5 \times 10^{-2}$$



$$1-x \quad \quad \quad x \quad \quad \quad x$$

$$[HSO_4^-] = 1/5 \times 10^{-2} - x$$

$$[H_3O^+] = 1/5 \times 10^{-2} + x$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][SO_4^{--}]}{[HSO_4^-]}$$

$$1/3 \times 10^{-2} = \frac{x(1/5 \times 10^{-2} + x)}{(1/5 \times 10^{-2} - x)}$$

$$x = -1/4 \times 10^{-2} \pm \sqrt{1/4 \times 10^{-4} + 1/9 \times 10^{-4}}$$

$$x = 0/58 \times 10^{-2}$$

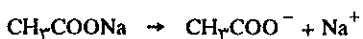
$$[H_3O^+] = 1/5 \times 10^{-2} + 0/58 \times 10^{-2} = 2/08 \times 10^{-2}$$

$$PH = 1/68$$

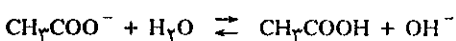
تمرین (۸-۴۵) PH محلول ۱۲ گرم در لیتر سدیم هیدروژن سولفات $NaHSO_4$ را حساب کنید: $K_{aH_2SO_4} = 1/2 \times 10^{-2}$

در اینجا درباره محاسبه PH بازهایی که ضریب تفکیک آنها به اندازه‌ای است که نمی‌توان از آن در مقابل یک صرفنظر نمود بحث نمی‌کنیم، زیرا محاسبه آن عیناً شبیه محاسبه PH اسیدهایی است که همین مشخصات را دارند و از این گذشته در عمل بازی را نمی‌شناسیم که چنین حالتی را داشته باشد.

یادآوری: فرمولهای (۸-۸) و (۸-۹) قابل اجرا برای بازهای ضعیف معمول شبیه NH_3 و متیل آمین (CH_3NH_2) و یا آنیلین $(C_6H_5NH_2)$ است، مضافاً این فرمولها قابل اجرا در مورد باز مزدوج اسیدهای متوسط و ضعیف نظیر سدیم استات (CH_3COONa) می‌باشد، که معمولاً محلول آن محلول نمکی خوانده می‌شود و حال اینکه در حقیقت محلول بازی می‌باشد.



یون Na^+ اثری بر روی آب ندارد، ولی یون استات بر روی آب اثر کرده و تولید OH^- می‌نماید.



تمرین (۸-۴۶) PH محلول ۰/۵ مولار سدیم استات چیست؟ می‌دانیم: $(PK_a = 4/75)$ استیک اسید

$$PH = 7 + \frac{1}{2} \times 4/75 + \frac{1}{2} \log 0/5$$

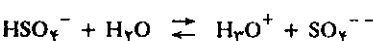
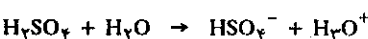
$$PH = 7 + 2/38 - 0/15 = 9/23$$

تمرین (۸-۴۳) مولاریته محلول سولفوریک اسیدی که PH آن ۱/۵ است چیست؟ حل:

$$PK_{aH_2SO_4} = 1/89 \quad K_a = 1/3 \times 10^{-2}$$

$$PH = -\log [H_3O^+] = 1/5$$

$$[H_3O^+] = 3/16 \times 10^{-2} \quad \text{مول در لیتر}$$

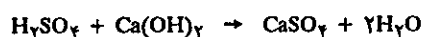


$$K_a = \frac{[SO_4^{--}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]} = 1/3 \times 10^{-2}$$

$$\frac{[SO_4^{--}]}{[HSO_4^-]} = \frac{1/3 \times 10^{-2}}{3/16 \times 10^{-2}} = 0/411 \quad \text{رابطه ۱}$$

رابطه دیگر از نقطه نظر تساوی بارها تأمین می‌شود، بدین معنی که غلظت $[H_3O^+]$ برابر است با:

$$n = \frac{W}{M} = \frac{10}{98} = 0.102 \quad \text{تعداد مولهای سولفوریک اسید در لیتر}$$



$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ تعداد مولهای } \text{CaSO}_4 = 0.102 \text{ mol/lit}$$

و چون حجم محلول ۱۰۰ سانتیمتر مکعب بوده لذا تعداد مولهای $\text{Ca}(\text{OH})_2$ مصرفی برابر با:

$$\frac{100 \times 0.102}{1000} = 1.02 \times 10^{-2} \text{ mol/100 ml}$$

$$n \times M = W$$

$$1.02 \times 10^{-2} \times 74 = 0.7548 \text{ gr مصرفی } \text{Ca}(\text{OH})_2$$

چون در هر لیتر آب آهک ۲/۹۶ گرم $\text{Ca}(\text{OH})_2$ وجود دارد و لذا حجم آب آهک مصرفی عبارتست از:

$$\frac{1000 \times 0.7548}{2.96} = 255 \text{ ml}$$

تعداد مولهای $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4$ تعداد مولهای

چون 1.02×10^{-2} مول آب آهک مصرف شده، لذا حتماً 1.02×10^{-2} مول CaSO_4 به دست آمده. چون وزن هر مول CaSO_4 برابر با ۱۳۶ گرم است، بنابراین وزن رسوب عبارتست از:

$$1.02 \times 10^{-2} \times 136 = 1.3872 \text{ گرم}$$

$$100 + 255 = 355 \text{ حجم محلول}$$

$$[\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = 6 \times 10^{-4}$$

$$S = \sqrt{K_{sp}} = 2.45 \times 10^{-2} \text{ mol/lit}$$

$$\frac{2.45 \times 10^{-2} \times 355}{1000} \times 136 = 1.18286 \text{ gr/355 ml}$$

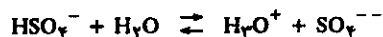
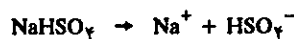
مقداری از رسوب که حل شده

$$1.3872 - 1.18286 = 0.20434 \text{ b وزن رسوب باقی مانده در حالت}$$

$$n = \frac{W}{M} = \frac{12}{120} = 0.1$$

تعداد مولهای NaHSO_4

نتیجه اینکه محلول ۰/۱ مولار است



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{--}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

$$C\alpha^2 + \alpha K_a - K_a = 0$$

$$0.1\alpha^2 + 1.2 \times 10^{-2}\alpha - 1.2 \times 10^{-2} = 0$$

بعد از حل معادله درجه دوم فوق مقدار α برابر با ۰/۲۸ به دست می آید

$$\alpha = 0.28$$

$$C\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 \times 0.28 = 0.028 \text{ مولار}$$

$$\text{PH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2.8 \times 10^{-2}$$

$$\text{PH} = 1.553$$

تمرین (۸-۴۶) بر روی ۱۰۰ سانتیمتر مکعب از محلول ۱۰ گرم در لیتر سولفوریک اسید در مجاورت فنل فتالین، محلول اشباع شده $\text{Ca}(\text{OH})_2$ اضافه نمودیم.

الف) چه حجمی از محلول آب آهک برای خنثی نمودن اسید موجود در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب لازم است؟ قابلیت انحلال $\text{Ca}(\text{OH})_2$ برابر با ۲/۹۶ گرم در لیتر می باشد.

ب) در ضمن افزایش $\text{Ca}(\text{OH})_2$ به محلول رسوب CaSO_4 اضافه می شود.

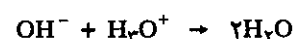
ا) وزن رسوب حاصل چقدر است؟ فرض اینکه CaSO_4 کاملاً نامحلول باشد.

ب) وزن حقیقی رسوب چقدر است در صورتی که می دانیم:

$$K_{sp}\text{CaSO}_4 = 6 \times 10^{-4}$$

چ) معرفهای رنگی

یکی از کارهای عادی شیمی اندازه گیری یا تیتراسیون اسیدها و بازها می باشد. تیتراسیون عبارتست از تعیین مقدار اسید یا باز موجود در یک محلول که با افزایش تدریجی یک باز به غلظت مشخص و یا برعکس انجام می گیرد. موقعی که محلول یک باز که دارای یونهای OH^- است به محلول اسید اضافه می نماییم، واکنش خنثی شدن انجام می گیرد و همانطور که قبلاً گفته شد این واکنش در حقیقت عبارتست از ترکیب یونهای هیدرونیوم با یونهای تیدرکسیل (البته در مورد اسید قوی و باز قوی).



در محیط اسید غلظت H_2O^+ زیاد است بنابراین واکنش تعادلی یونش معرف (واکنش ۸-۱۰) به مقدار خیلی زیاد از راست به چپ انجام می‌گیرد (قانون لوشاتلیه)، نتیجه اینکه $[In^-] \gg [HIn]$ خواهد بود و در این حال رنگ فرم مولکولی معرف، یعنی در مورد معرف فوق رنگ قرمز در محلول مشاهده می‌شود.

برعکس در محیط بازی غلظت H_2O^+ ضعیف است، بنابراین واکنش (۸-۱۰) به مقدار زیاد از چپ به راست انجام می‌گیرد، در این حال $[In^-] \gg [HIn]$ است و در این صورت رنگ فرم یونی یا بازی معرف در محلول مشاهده خواهد شد، یعنی در مورد معرف فوق رنگ زرد در محلول دیده می‌شود. موقعی که $[H_2O^+] = K_I$ یعنی مادامی که PH محلول برابر با PK_I معرف است، غلظت فرم یونی معرف برابر با غلظت فرم مولکولی آن است $[HIn] = [In^-]$ رنگ محلول حد واسط بین دو رنگ معرف است، که آن را رنگ حساس معرف گویند.

تغییر رنگ معرف یک پدیده ناگهانی نبوده و بخصوص چشم انسان یک سیستم نوری ناکامل می‌باشد و نسبت به تغییرات جزئی رنگها زیاد حساس نیست، لذا قبول می‌کنیم

موقعی که $\frac{[In^-]}{[HIn]} < 1$ است، رنگ اسیدی معرف مشاهده می‌شود و برعکس.

موقعی که $\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$ است، رنگ بازی مشاهده می‌شود.

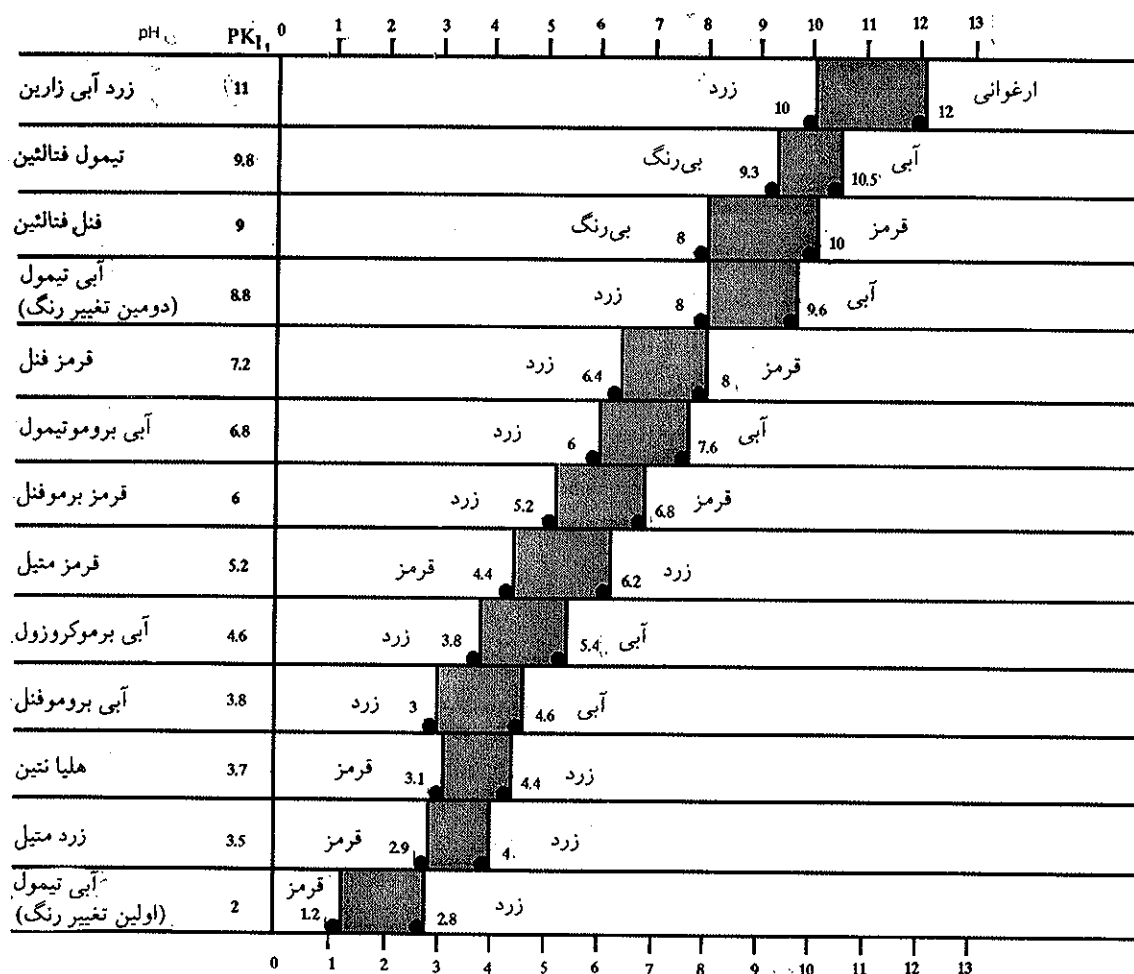
در مورد قرمز فنل برای نسبت غلظتها $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 0.1$ محلول کاملاً قرمز است.

برای نسبت غلظتها $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 1$ محلول پرتقالی رنگ

برای نسبت غلظتها $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10$ محلول کاملاً زرد رنگ است.

در مورد معرف فوق موقعی تغییرات رنگ کامل است که تغییرات نسبت $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ برابر با

صد باشد و این معادل با تغییرات دو واحد PH محیط است. تغییر رنگ معرف یک واحد PH زیر PK معرف شروع و یک واحد PH بالاتر از PK معرف خاتمه خواهد یافت. بنابراین ناحیه تغییر رنگ معرف بین دو مقدار $PK_I - 1$ و $PK_I + 1$ است. این مطلب به ما می‌فهماند که یک معرف رنگی قادر نیست تغییرات جزئی PH را در ناحیه‌ای دور از ناحیه تغییرات رنگ خودش تعیین کند. مثلاً فنل فنالتین که ناحیه تغییر رنگ آن بین $PH = 8$ تا $PH = 10$ است، قادر نیست تغییر PH در نواحی $PH = 1$ تا $PH = 4$ را تشخیص دهد. برای این کار باید معرفی پیدا کرد که PK ی آن نزدیک به ۲ یا ۳ باشد، مانند آبی تیمول Thymol blue یا هیلانتین. جدول (۸-۶) نام چند معرف و نواحی تغییر رنگ هریک را نشان می‌دهد.



جدول (۸-۶) PH چند معرف اسیدی و بازی

۵-۸ محلولهای تامپون و تیتراسیون اسیدها و بازها

الف) محلول تامپون یا هموارکننده Buffer solutions

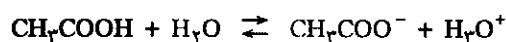
محلول تامپون محلولی است که نسبت به تغییرات PH مقاومت می‌نماید، یا به عبارت دیگر در چنین محلولی تغییرات PH (در اثر افزایش ماده‌ای که تولید یون هیدرونیوم و یا هیدراکسید کند و یا رقیق کردن) محیط ناگهانی نمی‌باشد. در اغلب تجارب شیمیایی یا بیوشیمی الزامی است که PH محیط در حین انجام واکنشی ثابت باشد، برای این کار از محلولهای تامپون استفاده می‌نمایند.

محلول تامپون تشکیل شده از مخلوط یک اسید خفیفاً ضعیف و باز مزدوجش که مستقیماً در واکنش دخالتی ندارد. مخلوط استیک اسید و سدیم استات تشکیل یک محلول تامپون را می‌دهند. در چنین محلولی یونهای H_3O^+ حاصل از واکنش یونش استیک اسید بر روی باز مزدوجش، یعنی یون استات اثر می‌گذارند، در نتیجه واکنش تعادلی یونش استیک اسید از راست به چپ انجام می‌گیرد و درجه یونش اسید کاهش می‌یابد، بنابراین، تغییرات PH در چنین محلولی بسیار ناچیز می‌باشد. مثال زیر را در نظر بگیرید:

۱. در یک لیتر آب خالص (ظرف A) مقدار ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید اضافه نمایید.
۲. در یک لیتر محلول (ظرف B) محتوی مخلوط یک مول استیک اسید و یک مول سدیم استات مقدار ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید اضافه کنید.

الف) PH آب خالص برابر با ۷ ولی بعد از افزایش ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید PH محلول برابر با ۱ خواهد شد. زیرا، چون HCl کاملاً یونیده می‌شود، لذا غلظت یون H_3O^+ حاصل از یونش HCl برابر با ۰/۱ مول و در نتیجه PH محلول برابر با یک می‌شود، یعنی PH محلول ظرف A در اثر افزایش ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید به اندازه ۶ واحد PH تغییر کرده است.

ب) در ظرف B قبل از افزایش هیدروکلریک اسید PH محلول به طریق زیر محاسبه می‌شود:



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

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

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

طرفین را در منها ضرب نموده و به جای K_a و $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ به ترتیب PK_a و PH را قرار می‌دهیم:

$$\text{PH} = \text{PK}_a - \log [\text{CH}_3\text{COOH}] + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

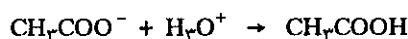
$$PH = PK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$PH = PK_a + \log \frac{[نمک]^*}{[اسید]} \quad (۸-۱۱)$$

$$PH = ۴/۷۵ + \log \frac{۱}{۱} = ۴/۷۵$$

محلول قبل از افزایش هیدروکلریک اسید

بعد از افزایش هیدروکلریک اسید غلظت اسید و نمک به نحو زیر تغییر می‌نماید.



چون غلظت H_3O^+ بعد از افزایش هیدروکلریک اسید برابر با ۰/۱ مول در لیتر می‌شود
لذا:

$$[CH_3COO^-] = ۱ - ۰/۱ = ۰/۹$$

$$[CH_3COOH] = ۱ + ۰/۱ = ۱/۱$$

با استفاده از رابطه (۸-۱۱) مجدداً PH محلول را در حالت اخیر محاسبه می‌نماییم:

$$PH = PK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$PH = ۴/۷۵ + \log \frac{۰/۹}{۱/۱} = ۴/۷۵ + \log ۰/۹$$

$$PH = ۴/۷۵ - ۰/۰۹ = ۴/۶۶$$

همانطور که مشاهده می‌شود PH محلول فقط به مقدار ۰/۰۹ واحد PH تغییر کرده است. البته یادآور می‌شویم که حالت فوق یک حالت استثنایی می‌باشد. در عمل جفت اسید و باز مشخص اجازه می‌دهند محلولهای تامپونی با تغییرات PH در حدود ۲ واحد به‌دست آورد، یعنی $PK_a - ۱$ و $PK_a + ۱$ ، ارزش PH محلول تامپون تابع نسبت [اسید]/[نمک] خواهد بود نه غلظت مطلق اسید و باز.

PH خون پستانداران memmiferes تقریباً ثابت و تغییرات جزئی نیز اگر پیش آید از ۰/۰۱ واحد PH تجاوز نمی‌کند و علت آن وجود سیستمهای تامپونی مختلف است که نزد این جانداران وجود دارد، مثلاً تامپونهای

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \text{ و } \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

*. در برخی از کتابها عبارت $\log \frac{[نمک]}{[اسید]}$ به صورت $\log \frac{[باز]}{[اسید]}$ بیان می‌شود.

در حقیقت این دو عبارت یکی می‌باشد، زیرا نمک در آب حل شده و تولید آنیون می‌نماید که آنیون همان باز مزدوج اسید مورد نظر است، مثلاً در مورد سدیم استات موقعی که این نمک در آب حل می‌شود تولید یون CH_3COO^- می‌نماید که در حقیقت این یون باز مزدوج استیک اسید است.

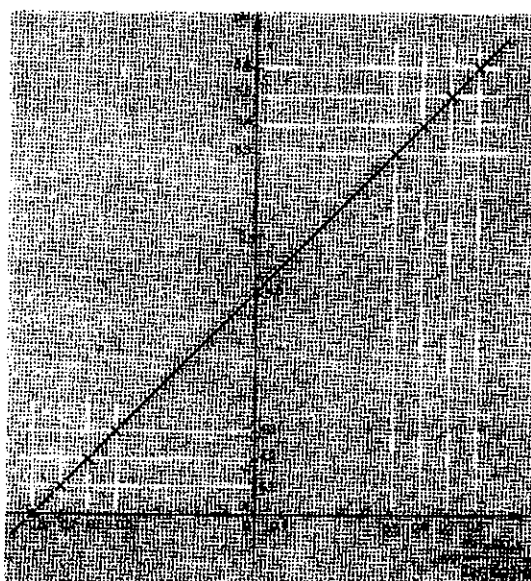
(a) نمایش تغییرات PH به کمک منحنی برای زوج $\frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$

برای رسم منحنی تغییرات PH نسبت به $\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ حجم‌های مشخصی از سدیم استات ۰/۱ مولار را با حجم‌های معینی از استیک اسید ۰/۱ مولار مخلوط کرده و PH محلولها را به کمک معرفهای رنگی و یا PH متر مشخص می‌کنیم (جدول ۷-۸). PH های اندازه‌گیری شده را در روی محور عرض‌ها و نسبت $\frac{(\text{باز})}{(\text{اسید})}$ یا $\frac{(\text{یون استات})}{(\text{استیک اسید})}$ را در محور طولها می‌بریم. خط مستقیمی به دست می‌آید که از مبدأ محورهای مختصات عبور نکرده بلکه محور عرض‌ها را در $\text{PH} = 4/8$ قطع می‌نماید (در این آزمایش برای سادگی $\text{PK}_a = 4/8$ در نظر گرفته شده است). شیب این خط معادل با ۱ و عبارتست از:

$$\text{PH} = 4/8 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

حجم غلظت $(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$ 10^{-1} M	v_b	10	10	10	10	10	30	40	50	60
حجم غلظت $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$ 10^{-1} M	v_a	60	50	40	30	10	10	10	10	10
$\log \frac{(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})} = \log \frac{v_b}{v_a}$		$\log \frac{1}{6}$ -0,8	$\log \frac{1}{5}$ -0,7	$\log \frac{1}{4}$ -0,6	$\log \frac{1}{3}$ -0,5	$\log 1$ 0	$\log 3$ 0,5	$\log 4$ 0,6	$\log 5$ 0,7	$\log 6$ 0,8
اندازه‌گیری شده pH		4	4,1	4,2	4,3	4,8	5,3	5,4	5,5	5,6

جدول (۷-۸) حجم‌های مشخصی از محلول سدیم استات و استیک اسید باهم مخلوط شده و PH محلول حاصل اندازه‌گیری شده است.



شکل (۸-۲۱) نمودار تغییرات PH بر حسب نسبت باز به اسید برای زوج $(\text{CH}_3\text{COO}^-)/(\text{CH}_3\text{COOH})$

[نمک] = ۰/۳۲۴ [اسید]	تمرین (۸-۴۷) به کمک استیک اسید و سدیم استات محلول تامپونی به PH برابر با ۴/۲۶ تهیه نمایید.
یعنی با حل کردن یک مول استیک اسید و ۰/۳۲۴ مول NaCH_3COO در یک لیتر آب $\text{PH} = ۴/۲۶$ خواهد شد.	حل: $\text{PH} = \text{PK}_a + \log \frac{[\text{نمک}]}{[\text{اسید}]}$
	$\log \frac{[\text{نمک}]}{[\text{اسید}]} = ۴/۲۶ - ۴/۷۵ = -۰/۴۹$

(b) قدرت تامپونی

PH در تمرین فوق منحصرأ تابع نسبت دو غلظت $\frac{\text{نمک}}{\text{اسید}}$ است، لذا می توان همین مقدار اسید و نمک آن را مثلاً در ۰/۴ لیتر و یا ۱۲ لیتر آب حل نموده و PH فوق را به دست آورد. ولی در عوض قدرت تامپونی تفاوت خواهد کرد. قدرت تامپونی یک محلول بدین صورت تعبیر می شود که $\beta = \frac{dC}{dPH}$ که در آن عبارت است از تغییرات PH ایجاد شده در اثر افزایش dC مول اسید قوی (یا باز قوی).

نسبت β برحسب غلظت مجموع اسید و باز مزدوجش تغییر می نماید و با افزایش غلظت مجموع زیاد می شود. با مثال زیر این مطلب روشنتر خواهد شد.

قبلاً گفته شد که افزایش ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید به محلول مولار NaCH_3COO و CH_3COOH باعث تغییر ۰/۰۹ واحد PH محلول می شود، قدرت تامپونی این محلول (β_1) عبارتست از $\frac{1}{11} = \frac{0.1}{1.1}$ حال اگر به محلول ۰/۲ مولار NaCH_3COO و CH_3COOH مقدار ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید اضافه کنیم قدرت تامپونی محلول چه خواهد شد؟

PH محلول قبل از افزایش هیدروکلریک اسید برابر با ۴/۷۵ است ولی بعد از افزایش اسید، غلظت نمک و اسید به صورت زیر تغییر خواهد کرد.

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = ۰/۲ - ۰/۱ = ۰/۱$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = ۰/۲ + ۰/۱ = ۰/۳$$

بنابراین PH جدید بنابر رابطه (۸-۱۱) برابر خواهد شد با:

$$\text{PH} = ۴/۷۵ + \log \frac{۰/۱}{۰/۳}$$

$$\text{PH} = ۴/۷۵ - ۰/۴۸ = ۴/۲۷$$

تغییرات PH در این حالت اخیر عبارتست از:

$$dPH = \text{PH} - \text{PH}$$

پایانی آغازی

$$dPH = ۴/۷۵ - ۴/۲۷ = ۰/۴۸$$

بنابراین قدرت تامپونی محلول عبارتست از:

$$\beta_2 = \frac{0.1}{0.48} = ۰/۲۱$$

یعنی در این حالت اخیر قدرت تامپونی محلول پنج مرتبه نقصان یافته است، بالاخره

یادآور می‌شویم که محلول تامپون در PH قلیایی از مخلوط کردن یک باز ضعیف و اسید مزدوجش حاصل می‌شود.

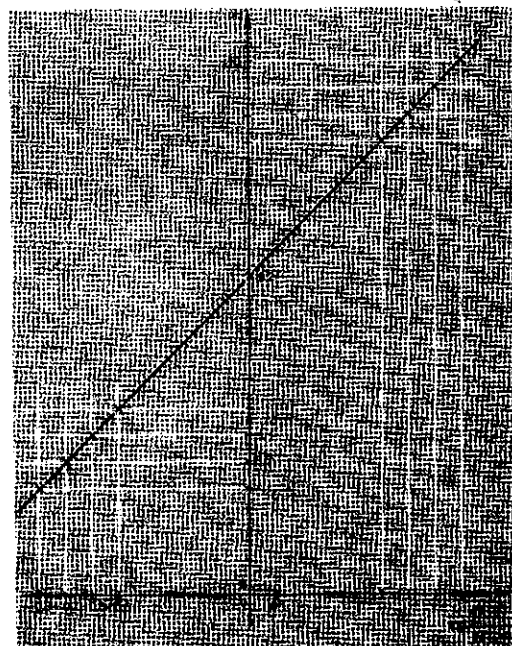
محلول آمونیاک و آمونیوم کلرید به غلظت مساوی [باز]=[نمک]، محلول تامپونی است که PH آن برابر با PKa یون NH_4^+ است، یعنی $\text{PH}=9/25$. با تغییر دادن نسبت $\frac{\text{باز}}{\text{اسید}}$ می‌توان محلولهای تامپون در PH بین ۸/۵ تا ۱۰ را به دست آورد.

(c) نمایش تغییرات PH به کمک منحنی برای زوج $\frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)}$

برای رسم منحنی تغییرات PH نسبت به $\log \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)}$ حجمهای مشخصی از محلول ۰/۱ مولار آمونیاک را بر روی حجمهای مشخصی از محلول ۰/۱ مولار آمونیوم کلرید اضافه می‌کنیم. PH محلولها را یا به کمک معرفهای رنگی و یا PH متر اندازه می‌گیریم جدول (۸-۸).

حجم آمونیاک ۰/۱ مولار $v_b \text{ NH}_3$	10	10	10	10	10	30	40	50	60
حجم آمونیوم کلرید ۰/۱ مولار $v_a \text{ NH}_4^+$	60	50	40	30	10	10	10	10	10
$\log \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)} = \log \frac{v_b}{v_a}$	-0,8	-0,7	-0,6	-0,5	0	0,5	0,6	0,7	0,8
PH اندازه گیری شده	8,4	8,5	8,6	8,7	9,2	9,7	9,8	9,9	10

جدول (۸-۸) حجمهای مشخصی از محلول ۰/۱ مولار آمونیاک که با محلول ۰/۱ مولار آمونیوم کلرید مخلوط شده و PH محلول حاصل اندازه گیری شده است.



PH های اندازه گیری شده را

در محور عرضها و نسبت $\frac{\text{باز}}{\text{اسید}}$

$\frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)}$ را در محور طولهای بریم.

خط مستقیمی به دست می‌آید

که از مبدأ محورهای مختصات

عبور نکرده بلکه محور عرضها

را در $\text{PH}=9/2$ قطع می‌نماید

(دراین آزمایش $\text{PKa}=9/2$ در

نظر گرفته شده است نه $9/25$).

شیب این خط معادل با ۱ است

و معادله آن عبارتست از:

$$\text{PH} = 9/2 + \log \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)}$$

شکل (۸-۲۲) نمودار تغییرات PH بر حسب نسبت باز به اسید برای زوج $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$

$$[\text{NH}_3] = 0.08 - 0.04 = 0.04$$

$$\text{PH} = 9.25 + \log \frac{0.04}{0.12}$$

$$\text{PH} = 8.78$$

$$\beta = \frac{dC}{d\text{PH}} = \frac{0.04}{9.25 - 8.78} = 0.085 \quad \text{قدرت تامپونی محلولی}$$

چنانچه هیدروکلریک اسید ۱۰ مرتبه رقیق شود غلظت آن عبارتست

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.04}{10} = 0.004$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.08 + 0.004 = 0.084$$

$$[\text{NH}_3] = 0.08 - 0.004 = 0.076$$

$$\text{PH} = 9.25 + \log \frac{0.076}{0.084}$$

$$\text{PH} = 9.26$$

$$\beta = \frac{0.004}{9.25 - 9.26} = 0.9$$

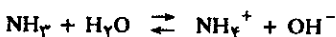
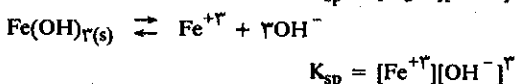
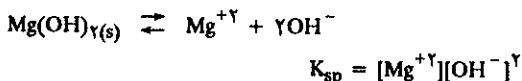
تمرین (۸-۴۹) چند گرم یون Mg^{++} و Fe^{++} در ۱۰۰ میلی لیتر محلول آمونیاک ۰/۱ مولار به صورت محلول وجود دارد؟

اگر آنقدر آمونیم کلرید به محلول اضافه کنیم که غلظت یون NH_4^+ در محلول برابر با ۲ مولار باشد، چند گرم یون Mg^{++} و یون Fe^{++} در ۱۰۰ میلی لیتر محلول وجود خواهد داشت؟

حاصلضرب انحلالی منیزیم هیدروکسید و آهن (III) هیدروکسید به ترتیب برابر است با:

$$K_{sp}\text{Mg(OH)}_2 = 3/4 \times 10^{-11} \quad M_{\text{Mg}} = 24$$

$$K_{sp}\text{Fe(OH)}_3 = 1/1 \times 10^{-36} \quad M_{\text{Fe}} = 56$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1/75 \times 10^{-5}$$

اگر C غلظت آمونیاک باشد و α درجه تفکیک آن:

$$K_b = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

آمونیاک باز ضعیفی بوده و لذا می توان از α در مقابل یک صرف نظر نمود.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{1/75 \times 10^{-5}}{0.1}}$$

تمرین (۸-۴۸) هرگاه ۶۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۲ مولار به ۲۴۰ میلی لیتر محلول ۱/۷ گرم در لیتر آمونیاک و ۵/۳۵ گرم در لیتر آمونیم کلرید اضافه کنیم.

الف) تغییرات PH را حساب کنید.

ب) قدرت تامپونی محلول چیست؟

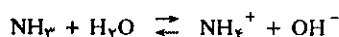
ج) اگر منحصراً غلظت هیدروکلریک اسید را ده مرتبه رقیق کنیم، قدرت تامپونی محلول چیست؟

مولاریته یا تعداد مولهای آمونیاک در هر لیتر:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{W}{M} = \frac{1/7}{17} = 0.1$$

مولاریته یا تعداد مولهای آمونیم کلرید در هر لیتر:

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{W}{M} = \frac{5/35}{53/5} = 0.1$$



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

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

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

$$\text{POH} = \text{PK}_b + \log \frac{[\text{نمک}]}{[\text{باز}]}$$

$$\text{PH} + \text{POH} = 14$$

$$\text{PK}_a + \text{PK}_b = 14$$

$$\text{PH} = \text{PK}_a + \log \frac{[\text{باز}]}{[\text{نمک}]}$$

$$\text{PH} = 9.25 + \log \frac{0.1}{0.1}$$

$$\text{PH} = 9.25 \quad \text{اولیه}$$

حجم محلول بعد از افزایش اسید $60 + 240 = 300 \text{ ml}$

$$F \times V = F' \times V'$$

$$0.1 \times 240 = F' \times 300$$

$$F' = \frac{240 \times 0.1}{300} = 0.08$$

مولاریته یا فاکتور جدید آمونیاک و یا آمونیم کلرید

$$0.2 \times 60 = F' \times 300$$

$$F' = \frac{60 \times 0.2}{300} = 0.04 \quad \text{فاکتور یا مولاریته جدید هیدروکلریک اسید}$$



$$[\text{NH}_4^+] = 0.08 + 0.04 = 0.12$$

$$[Mg^{++}] = \frac{3/4 \times 10^{-11}}{(8/75)^2 \times 10^{-14}} = \frac{3/4}{76/5} \times 10^{-3} \text{ iongr/lit}$$

$$[Fe^{+3}] = \frac{1/1 \times 10^{-36}}{(8/75)^2 \times 10^{-21}} = \frac{1/1}{(8/75)^2} \times 10^{-15} \text{ iongr/lit}$$

وزن Mg^{++} و Fe^{+3} در ۱۰۰ میلی لیتر محلول در حالت اخیر عبارتست:

$$\frac{3/4 \times 10^{-3} \times 24}{76/5 \times 10} = 106/7 \text{ gr } Mg^{++}$$

$$\frac{1/1 \times 10^{-15} \times 56}{(8/75)^2 \times 10} = 9/2 \times 10^{-18} \text{ gr } Fe^{+3}$$

تمرین (۸-۵۰) PH محلولهای آبی زیر را حساب کنید.

طبیعت الکترولیت	مقدار الکترولیت در هر لیتر محلول	PK _b یا PK _a
HCl	۰/۰۷ mole	—
HNO ₃	۰/۶۲۸ mole	—
NaOH	۰/۸ gr	—
NH ₃	۰/۸ gr	PK _a = ۹/۲۵
CH ₃ COOH	۰/۱۲ mole	PK _a = ۴/۷۵
سدیم بنزوات	۰/۰۲۵ mole	PK _a = ۴/۱۷ اسید بنزویک
HNO ₂	۱۲/۶۲ gr	PK _a = ۳/۳۵
H ₂ SO ₄	۲/۴۷	PK _a HSO ₄ ⁻ = ۱/۸۹

$$\alpha = 1/3 \times 10^{-2}$$

$$[HO^-] = C\alpha = 1/3 \times 10^{-3}$$

$$[Mg^{++}] = \frac{K_{sp}}{[HO^-]^2} = \frac{3/4 \times 10^{-11}}{1/75 \times 10^{-6}} = 1/94 \times 10^{-5} \text{ ion g/lit}$$

$$[Fe^{+3}] = \frac{K_{sp}}{[HO^-]^3} = \frac{1/1 \times 10^{-36}}{(1/3)^3 \times 10^{-9}} = 5 \times 10^{-28} \text{ ion g/lit}$$

وزن Mg^{++} و Fe^{+3} در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول عبارتست از:

$$\frac{1/94 \times 10^{-5} \times 24}{10} = 4/65 \times 10^{-5} \text{ gr } Mg^{++}$$

$$\frac{5 \times 10^{-28} \times 56}{10} = 2/8 \times 10^{-27} \text{ gr } Fe^{+3}$$

افزایش آمونیم کلرید تفکیک آمونیاک را کاهش داده در نتیجه غلظت یون OH^- موجود در محلول نقصان خواهد یافت.

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = 1/75 \times 10^{-5}$$

در اینجا غلظت $[NH_3] \approx 0/1$ و $[NH_4^+] = 2$ بنابراین:

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

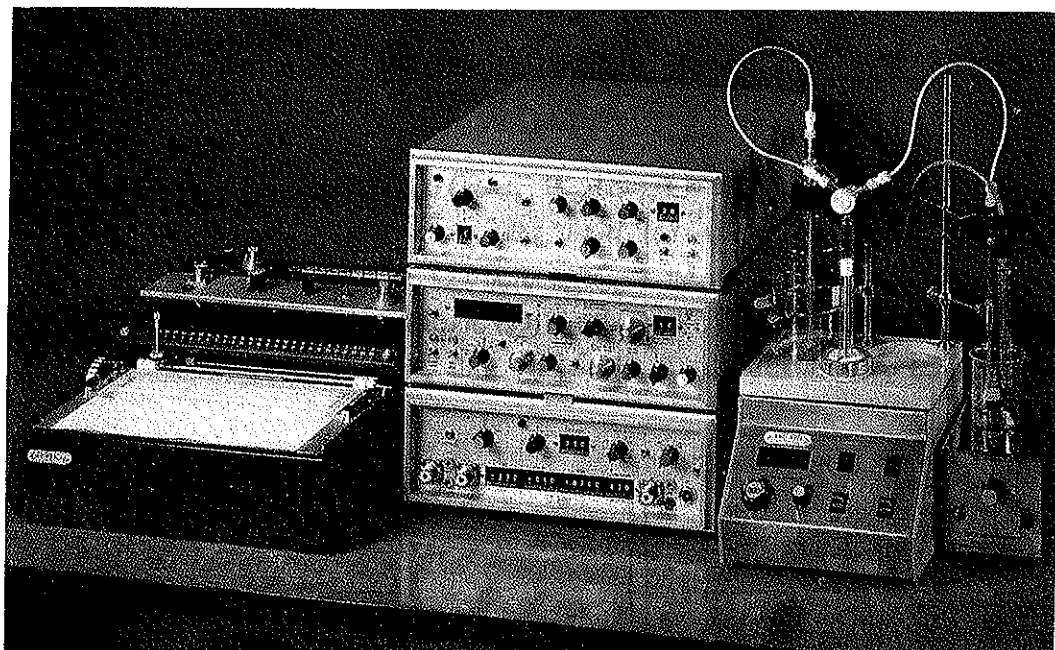
$$OH^- = 1/75 \times 10^{-5} \times \frac{0/1}{2} = 8/75 \times 10^{-7}$$

ب) تیتراسیون اسید و بازی Acid-Base Titrations

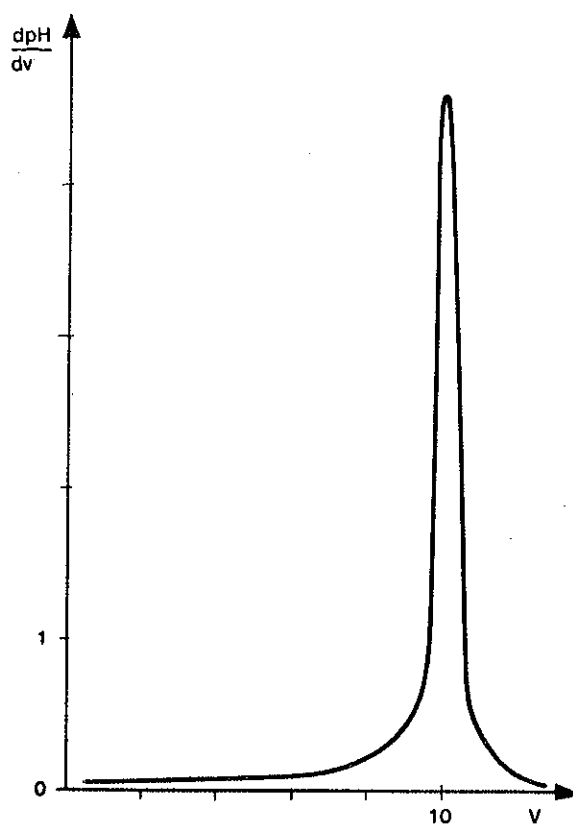
عمل تیتراسیون در مراکز تحقیقاتی، متفاوت از تیتراسیونی است که در آزمایشگاههای تعلیماتی انجام می گیرد. در این مراکز از دستگاههایی مجهز و پیشرفته به نام تیتريما و یا تیتريمترو خودکار متصل به اوردیناتور استفاده می شود نمونه ای از آن در شکل (۸-۲۳) نمایش داده شده است. این دستگاه متشکل از یک PH متر بسیار دقیق است که در آن واحد به کمک اعداد تا سه رقم اعشاری PH را تعیین کرده و دستگاه ثبت همراه آن بر روی کاغذ میلیمتری تغییرات PH را در طی عمل تیتراسیون ثبت می نماید. به کمک یک بورت خودکار که در آن پیستونی متحرک و متصل به اوردیناتور، مقدار باز و یا اسید لازم را در محلول اضافه می نماید و بر روی دستگاه ثبت، منحنی $PH = f(v)$ به تدریج که تیتراسیون انجام می گیرد، ثبت می شود.

این دستگاه می تواند منحنی $\frac{dPH}{dv} = F(v)$ را نیز رسم کند. با انتخاب الکترودهای مناسب با همین دستگاه، می توان اغلب تیتراسیون ها از اسید و بازی گرفته تا مثلاً تیتراسیون اکسایش و کاهش را انجام داد. در شکل (۸-۲۴) منحنی تیتراسیون اسید قوی به وسیله باز قوی $F(v)$ $\frac{dPH}{dv}$ که به وسیله دستگاه تیتريما به دست آمده است را نشان می دهد. ارزش ماکسیمم $\frac{dPH}{dv}$ در نقطه اکیوالان است.





شکل (۸-۲۳) دستگاه تیتریمتر خودکار

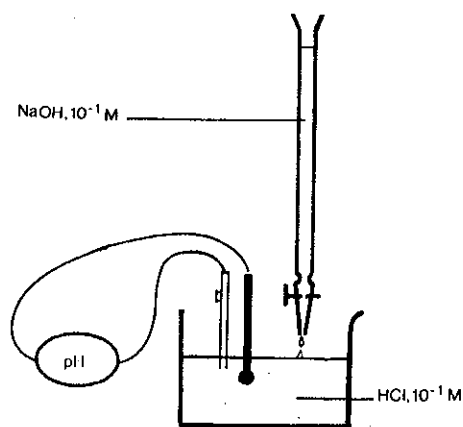


شکل (۸-۲۴) تیتراسیون اسید قوی به وسیله باز قوی

در آزمایشگاههای تعلیماتی نظیر دانشگاهها و یا مدارس اساس کار بر تعلیم دانشجو و یاد دادن نظریهها و شناخت پدیدهها با کاربرد ابزارهای معمولی آزمایشگاهی است. آزمایشاتی که در پی می آید از وسایل معمولی و PH مترهای ساده و معرفهای رنگی استفاده می کنیم.

(a) تیتراسیون (منحنی تغییرات $\text{PH} = f(V)$) هیدروکلریک اسید به وسیله سود: وسایل ساده ای مطابق با شکل (۸-۲۵) فراهم کرده و به کمک بورت سود به محلول هیدروکلریک اسید اضافه می کنیم. همانطور که قبلاً گفته شد حجم سود (V_b) اضافه شده ضرب در غلظت آن (C_b) در نقطه اکیوالان معادل با حجم اسید (V_a) ضرب در غلظت آن (C_a) است. اگر غلظت و یا حجم اسید مجهول باشد با توجه به تساوی:

$$C_a V_a = C_b V_b$$

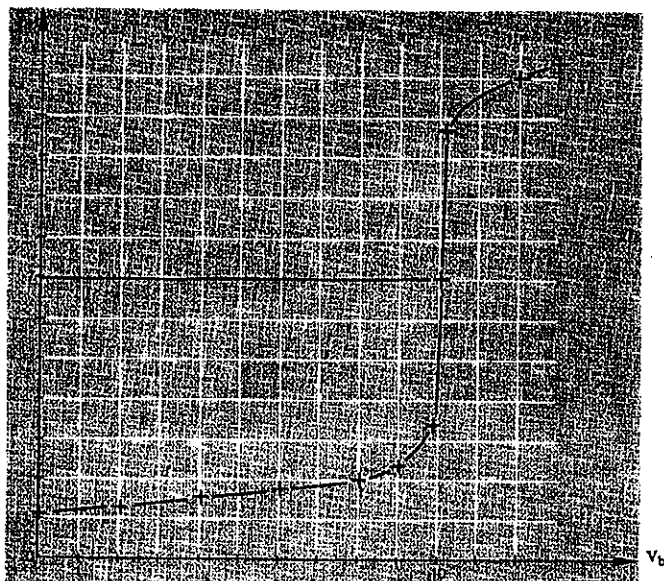


شکل (۸-۲۵) تیتراسیون هیدروکلریک به وسیله سود

می توان گفت در نقطه اکیوالان یعنی نقطه ای که PH تغییر ناگهانی دارد تساوی فوق برقرار می گردد و از آنجا غلظت اسید را با توجه به حجم سود مصرفی و غلظت و حجم اولیه اسید می توان به دست آورد. ولی در این آزمایش منظور ما رسم منحنی تیتراسیون است، لذا تغییرات PH را به ازاء حجم های مشخص سود اضافه شده در محلول در جدول به صورت زیر یادداشت می کنیم.

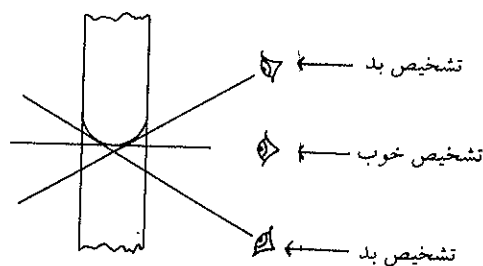
حجم سود اضافه شده : V_b	0	2	4	6	8	9	9,9	10	10,1	12	15
PH اندازه گیری شده	1,1	1,2	1,4	1,6	2,0	2,3	3,3	7	10,7	12	12,3

PH را در محور عرض ها و حجم سود اضافه شده را در محور طولها برده و نقاط به دست آمده را به هم وصل می کنیم منحنی، به صورت نمایش داده شده در شکل (۸-۲۶) حاصل می شود. با توجه به جدول فوق و یا منحنی، مشاهده می کنیم که در نزدیکی های نقطه اکیوالان PH به صورت ناگهانی تغییر می نماید. یک قطره سود کافی است که PH محلول را از



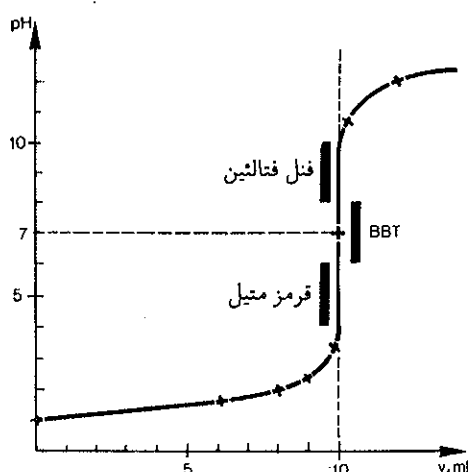
شکل (۸-۲۶) منحنی تیتراسیون هیدروکلریک اسید به وسیله سود

۳/۳ به ۷ برساند و یا یک قطره دیگر PH را از ۷ به ۱۰/۷ برساند. بنابراین برای رسیدن به نقطه اکیوالان دقت بسیار لازم است و طرز خواندن مقدار سود مصرفی در روی درجات بورت اهمیت زیاد دارد. در شکل (۸-۲۷) نحوه تشخیص حجم محلول در داخل بورت نمایش داده شده است.



شکل (۸-۲۷) نحوه خواندن بورت

اگر PH متر نداشته باشیم انتخاب معرف مناسب برای تعیین نقطه اکیوالان اهمیت فراوان دارد. در همین آزمایش می توان از سه معرف که ناحیه تغییر رنگ آنها در حوالی نقطه اکیوالان است استفاده نمود. ناحیه تغییر رنگ فنل فتالئین $PK_1 = 9/6$ و قرمز متیل $PK_1 = 5/6$ است و حال آنکه ناحیه تغییر رنگ آبی فنل فتالئین $(PK_1 = 9/6)$ و قرمز متیل $PK_1 = 5/6$ است و حال آنکه ناحیه تغییر رنگ برموتیمول B.B.T $(PK_1 = 6/8)$ مناسب ترین می باشد. با وجود این کاربرد فنل فتالئین و یا قرمز متیل اشتباه زیادی ایجاد نمی کند زیرا همانطور که در شکل (۸-۲۸) می بینید ناحیه تغییر رنگ آنها در محل تغییرات ناگهانی PH یعنی خطی عمود بر محور طولها است.



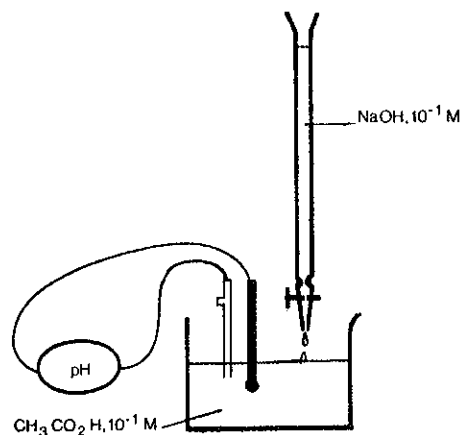
شکل (۲۸-۸) انتخاب معرف مناسب برای تعیین پایان عمل تیتراسیون

(b) تیتراسیون و منحنی تغییرات PH استیک اسید (اسید ضعیف) به وسیله سود:
باز در این آزمایش همان وسایل قبلی را به کار برده ولی در این باره در بشر محلول استیک اسید ۰/۱ مولار وجود دارد. با افزایش تدریجی سود بر روی محلول اسید، PH را اندازه گرفته و اعداد مربوطه را در جدولی به صورت زیر تنظیم می‌کنیم.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9,9	10	10,1	11	12	15
pH	2,9	3,8	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,8	6,8	8,7	10,7	11,7	12	12,3

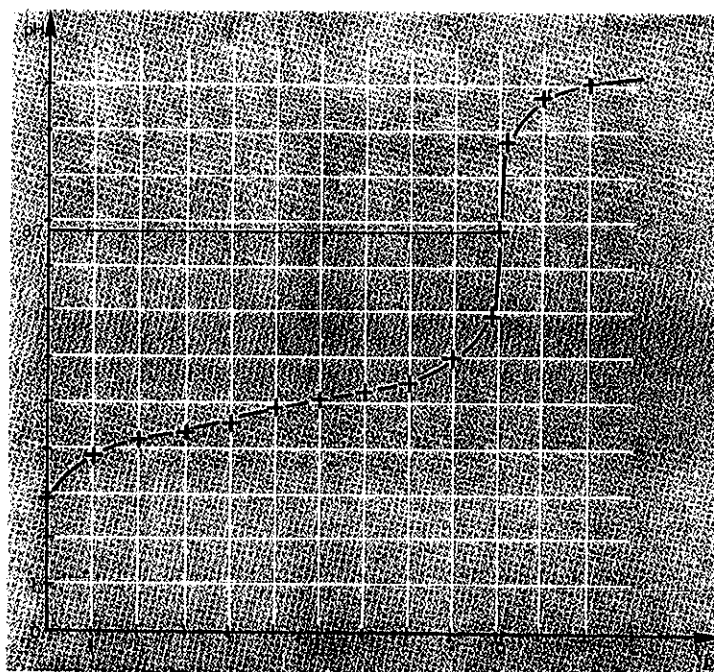
PH را در محور عرض‌ها و حجم سود اضافه شده را در محور طول‌ها برده و نقاط به دست آمده را به هم وصل می‌کنیم. منحنی به صورت نمایش داده شده در شکل (۳۰-۸) حاصل می‌شود. با توجه به جدول فوق و یا منحنی مشاهده می‌شود که در آغاز تیتراسیون تغییرات PH بیشتر ولی به تدریج که حجم سود اضافه می‌شود این تغییرات کم و شیب منحنی کمتر است (در نواحی $V_b = 5 \text{ ml}$ و $PH = 4,8$) و نیز انحنا منحنی که قبلاً ($V_b < 5 \text{ ml}$) به سوی پایین بود، بعد از $V_b > 5 \text{ ml}$ به سمت بالا میل می‌کند. در نواحی بین $10/1 < V_b < 9/9$ میلی‌لیتر، PH به طور ناگهانی از $6/8$ به $10/7$ می‌رسد، حال آنکه حجم سود مصرفی فقط $0/2$ میلی‌لیتر تغییر کرده است یعنی این مقدار سود، PH را عملاً ۴ واحد تغییر می‌دهد. تغییرات ناگهانی PH در تیتراسیون اسیدهای ضعیف کمتر از تغییرات ناگهانی PH در موقع تیتراسیون اسیدهای قوی است با وجود این همین تغییرات کافی برای تعیین پایان عمل تیتراسیون است و می‌توان معرف مناسبی برای این منظور انتخاب نمود.

در لحظه‌ای که $PH = 8/7$ است رابطه: $C_a V_a = C_b V_b$ برقرار است و دلیل اینکه چرا PH ختم عمل در ناحیه بازی قرار دارد برای شما کاملاً مشخص است. زیرا اگر به یاد داشته باشید گفتیم یون استات خاصیت بازی دارد و در این محلول غلظت آن را با توجه به افزایش حجم $(10+10)$ می‌توانید حساب کنید. $C_b = 10 \times 0/1$ از آنجا:



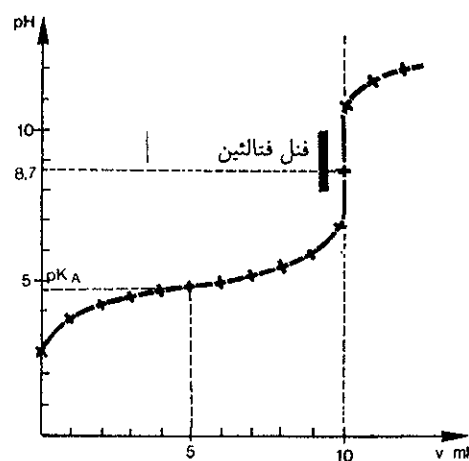
شکل (۸-۲۹) تیتراسیون استیک اسید به وسیله سود

مولار $C_b = 0.05$ و PH چنین محلولی 8.7 است.



شکل (۸-۳۰) منحنی تیتراسیون استیک اسید به وسیله سود

معرف مناسب برای تعیین ختم تیتراسیون، فنل فتالین است که $PK_1 = 9.6$ و تغییر رنگ در ناحیه تغییرات ناگهانی PH قرار داد شکل (۸-۳۱). منحنی تیتراسیون اسیدهای ضعیف امکان تعیین ثابت تفکیک اسید را به ما می دهد. در لحظه ای که 5 میلی لیتر سود مصرف می شود به نیمه اکیوالان رسیده ایم در این حالت نیمی از اسید خنثی شده است. بنابراین غلظت یون استات (CH_3COO^-) و استیک اسید (CH_3COOH) در محلول باهم برابر است. با توجه به منحنی شکل (۸-۳۱) و رابطه محلولهای تامپون PK_8 اسید را می توان به دست آورد:



شکل (۸-۳۱) معرف مناسب برای تیتراسیون استیک اسید و نقطه نیمه اکیوالان

$$PH = PK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

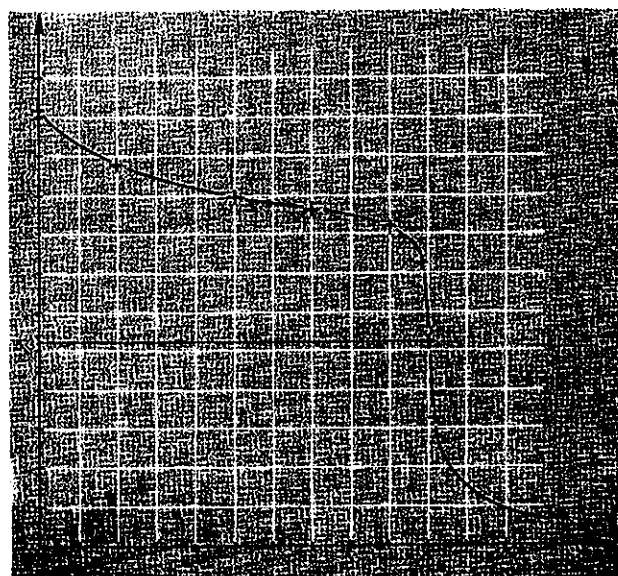
$$PH = PK_a = 4/8$$

$$\text{چون } \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1 \text{ لذا:}$$

علاوه بر این در نواحی $PH = 4/8$ تغییرات PH بسیار ناچیز است و شیب منحنی بسیار کم می‌باشد زیرا در این ناحیه محلول تامپون به وجود آمده و این محلول در مقابل تغییرات PH مقاومت می‌کند.

(c) تیتراسیون آمونیاک به وسیله هیدروکلریک اسید

آزمایشی مشابه آنچه در مورد استیک اسید انجام دادیم در مورد آمونیاک نیز انجام داده و با تنظیم جدول منحنی تغییرات PH را نسبت به حجم هیدروکلریک اسید مصرف شده رسم می‌نماییم شکل (۸-۳۲).



شکل (۸-۳۲) منحنی تیتراسیون آمونیاک به وسیله هیدروکلریک اسید



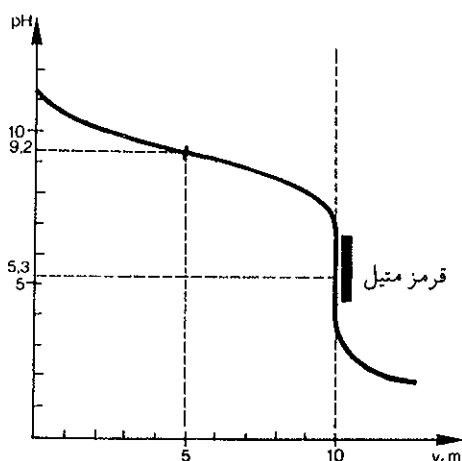
آمونیم سولفات $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ به مقدار زیاد در کشاورزی به عنوان کود مصرف می‌شود.

با افزایش هیدروکلریک اسید بر روی آمونیاک در آغاز تغییرات PH کم است، موقعی که به نیمه اکیوالان یعنی $V_a = 5 \text{ ml}$ می‌رسیم شیب منحنی مینیمم مقدار را خواهد داشت در $10 \geq V_a \geq 9/9$ PH به‌طور ناگهانی چهار واحد تنزل می‌کند. نقطه اکیوالان در $\text{PH} = 5/3$ است که تمام آمونیاک با ۱۰ میلی لیتر اسید خنثی شده است با وجود این همانطور که می‌بینید محلول اسیدی است و دلیل آن وجود یونهای آمونیم NH_4^+ است که خود اسیدی است با PK_a که نقطه نیمه اکیوالان به ما امکان محاسبه آنرا می‌دهد. شکل (۸-۳۳) نقطه نیمه اکیوالان و انتخاب معرف مناسب برای تیتراسیون آمونیاک به وسیله هیدروکلریک اسید را نمایش می‌دهد. در نقطه نیمه اکیوالان غلظت $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$ است بنابراین PH این نقطه برابر با PK_a است زیرا:

$$\log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1$$

$$\text{PH} = \text{PK}_a + \log 1$$

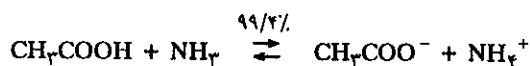
$$\text{PH} = \text{PK}_a = 9/2$$



شکل (۸-۳۳) معرف مناسب برای تیتراسیون آمونیاک به وسیله هیدروکلریک اسید و نقطه نیمه اکیوالان

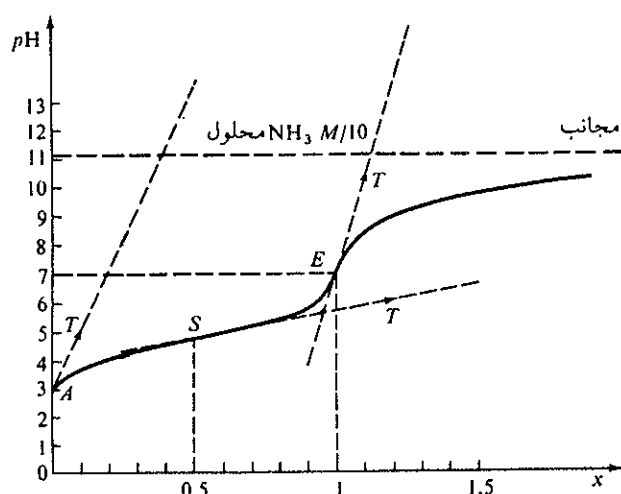
(d) تیتراسیون اسید ضعیف به وسیله باز ضعیف:

۱۰ میلی لیتر محلول استیک اسید ۰/۱ مولار را به وسیله محلول آمونیاک ۰/۱ مولار تیترا می‌نماییم. همانطور که قبلاً گفته شد (d) اسید ضعیف + باز ضعیف (صفحه ۳۶۶) واکنش مهمی که به مقدار ۹۹/۴ درصد در محلول ۰/۱ مولار آنها انجام می‌گیرد عبارتست از:



بنابراین در نقطه اکیوالان و یا بعد از مصرف ۱۰ میلی لیتر NH_3 تقریباً تمام اسید خنثی شده و PH محلول قاعدتاً باید برابر با PH آب خالص یعنی ۷ باشد و عملاً نیز چنین است. در نقطه اکیوالان $\text{PH} = 7$ می‌باشد شکل (۸-۳۴).

با توجه به این شکل متوجه می‌شوید که تشخیص پایان عمل به کمک معرف‌های رنگی دشوار می‌باشد. در نقاط اکیوالان یونهایی که در محلول وجود دارند عبارتند از NH_4^+ و CH_3COO^- و نیز یونهای H_3O^+ و OH^- و چون PH برابر با ۷ است لذا غلظت $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ و از طرف دیگر غلظت $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+]$ است. اگر ثابت تفکیک



شکل (۸-۳۴) نقطه اکیوالان و نیمه اکیوالان تیتراسیون استیک اسید به وسیله آمونیاک

یون آمونیم را K_{a1} و ثابت تفکیک یون استات K_{b1} بنامیم و رابطه ثابت تعادل آنها را بنویسیم:

$$K_{a1} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (8-9)$$

$$K_{b1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

ثابت K_{b1} را برحسب ثابت تفکیک K_{a1} می‌نویسیم:

$$\frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

به جای ثابت تفکیک آب مقدار آنرا بر حسب $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ قرار داده:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{K_{a1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

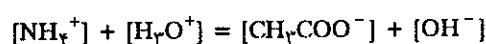
و با معکوس نمودن این رابطه خواهیم داشت:

$$K_{a1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (8-10)$$

رابطه (۸-۹) و (۸-۱۰) را درهم ضرب کرده:

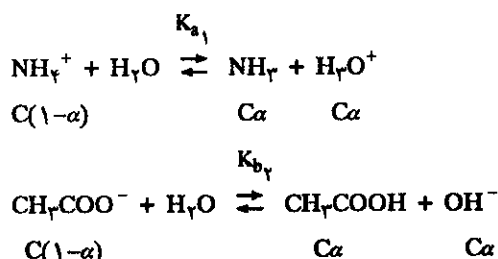
$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (8-11)$$

با توجه به اینکه در محلولها مجموع بارهای منفی و مثبت باهم برابر هستند و این مطلب را به صورت اصل الکتروخنثایی بیان می‌کنند لذا داریم:



و چون PH محلول ۷ است لذا: غلظت OH^- و H_3O^+ باهم برابر و از آنجا اجباراً غلظت یون

استات و یون آمونیم باهم برابر خواهند بود. و چون از یک سو NH_3 حاصل از تفکیک یون آمونیم برابر با $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و از سوی دیگر استیک اسید حاصل از تفکیک یون استات برابر با OH^- است:



و نیز چون گفتیم $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ لذا: $[\text{NH}_3] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ نتیجه‌ای که از آن حاصل می‌شود این است که در رابطه (۸-۱۱) در صورت و مخرج کسر عبارتهای $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ و $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{NH}_4^+]}$ هر کدام برابر با ۱ و تنها چیزی که از رابطه فوق باقی می‌ماند:

$$K_{a1} \times K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_a}$$

$$\text{PH} = \frac{1}{2} (\text{PK}_{a1} + \text{PK}_{a2})$$

یا

این عبارت از راه تجربی یعنی به کمک تیتراسیون استیک اسید به وسیله آمونیاک به دست آمد. در درس شیمی تجزیه همین عبارت را به کمک معادلات نظری اثبات خواهند نمود و اهمیت آنرا بخصوص در مورد پلی‌اسیدها خواهید شناخت. برای یک پلی‌اسید نظیر فسفریک اسید که می‌تواند سه پروتون در محلول تولید کند ثابتهای تعادل آن برحسب $\text{PK}_{a1} = 2/2$ ، $\text{PK}_{a2} = 7/2$ ، $\text{PK}_{a3} = 12/3$ عبارتند: (۸-۵) لذا PH محلول آن مستقل از غلظت اسید است و PH نقاط اکیوالان به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{PH}_1 = \frac{1}{2} (\text{PK}_1 + \text{PK}_2) = \frac{1}{2} (2/2 + 7/2) \cong 4/7$$

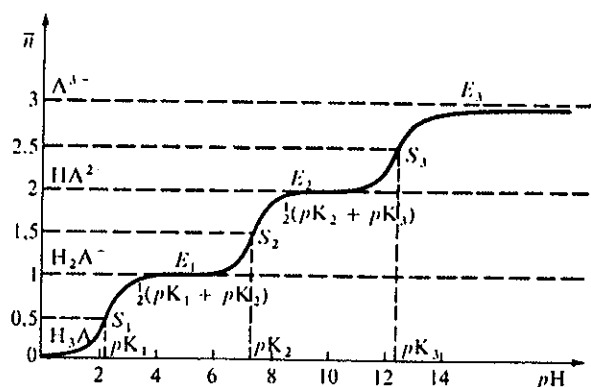
$$\text{PH}_2 = \frac{1}{2} (\text{PK}_2 + \text{PK}_3) = \frac{1}{2} (7/2 + 12/3) \cong 9/75$$

شکل (۸-۳۵) تفکیک فسفریک اسید را در نقاط نیمه‌اکیوالان و اکیوالان را بر حسب π (برابر با تعداد متوسط پروتونهای ثبت شده بر روی مولکول است) نشان می‌دهند. در واقع π عبارتست از درجه کمپلکس شدن یون PO_4^{3-} با ۱ یا ۲ و ۳ پروتون برای تولید یون و یا مولکول HPO_4^{2-} و H_2PO_4^- و H_3PO_4 است بنابراین π برابر است با:

$$\pi = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 3[\text{H}_3\text{PO}_4]}{a}$$

که در آن a نرمالیت اسید است.

در مورد کربنیک اسید فرضی H_2CO_3 یا $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ می‌توان همین معادله را به کار برد. با توجه به جدول (۸-۵) PK_a برای کربنیک اسید عبارتست از: $\text{PK}_{a1} = 6/37$ ،

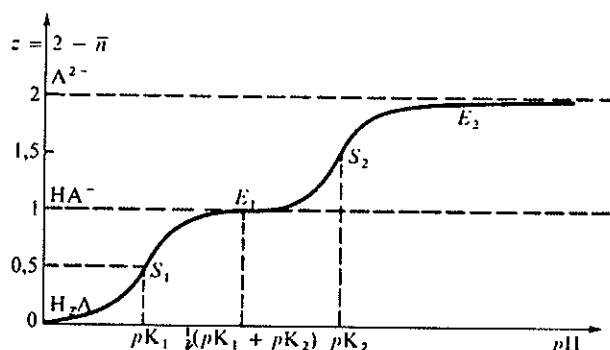


شکل (۸-۳۵) تفکیک پلی اسید H_3A

پس $PK_{a_1} = 6/37$ و $PK_{a_2} = 10/32$ است. لذا pH نقطه نیمه اکایوان اول آن برابر با $6/37$ و pH اکایوان اول آن

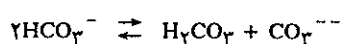
$$pH = \frac{1}{2}(6/37 + 10/32) \quad \text{یا} \quad pH = \frac{1}{2}(PK_1 + PK_2)$$

$pH = 8/35$ و pH نقطه نیمه اکایوان دوم آن $10/32$ و این نقاط همه مستقل از غلظت اسید می باشند. شکل (۸-۳۶) منحنی درجه تفکیک اسید H_3A را نمایش می دهد. این منحنی را می توان در مورد تمام اسیدهای دوپروتونی نظیر H_2CO_3 و H_2S در نظر گرفت به شرط آنکه $K_1 \gg K_2$ (به نحوی که حداقل $\frac{K_2}{K_1} \approx 10^{-4}$) باشد.



شکل (۸-۳۶) منحنی تفکیک پلی اسید H_3A

تمرین (۸-۵۱) محلول ۰/۵ مولار $NaHCO_3$ خالص را حساب کنید. فوق عبارتست از:



$$PK_1 = 6/37 \quad \text{و} \quad PK_2 = 10/32$$

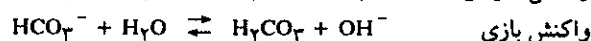
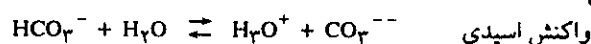
حل:

$$\frac{[H_2CO_3^*][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]^2} = K$$

ثابت این واکنش K برابر است با:

اگر صورت و مخارج کسر را در $[H_3O^+]$ ضرب کنیم:

$$\frac{[H_2CO_3^*]}{[HCO_3^-]} \times \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K$$



HCO_3^- آمفوتر است یعنی هم مانند اسید عمل می کند و هم مانند باز، زیرا هم دهنده پروتون و هم گیرنده پروتون است. جمع جبری واکنش

$$(۴) [H_3O^+]^2 = \frac{[HCO_3^-] K_2 + K_w}{1 + \frac{[HCO_3^-]}{K_1}}$$

غلظت اولیه $[HCO_3^-]$ در محلول ۰/۵ مولار و چون دیدیم که قسمت اعظم آن تفکیک نمی‌شود لذا می‌توان به‌طور قطع گفت $\frac{[HCO_3^-]}{K_1} \ll 1$ ، یعنی در مخرج معادله (۴) می‌توان از آن در مقابل $\frac{[HCO_3^-]}{K_1}$ صرف‌نظر کرد. از طرف دیگر در صورت معادله (۴) $K_w = 10^{-14}$ حداقل هزار بار کوچکتر از حاصلضرب $[HCO_3^-] K_2 >> 10^{-14}$ لذا می‌توان از آن هم در مقابل $[HCO_3^-] K_2$ صرف‌نظر کرد و نیز اگر غلظت $[HCO_3^-]$ اولیه ۰/۱ مولار هم باشد حاصلضرب آن در ثابت دوم کربنیک اسید 480 بار بزرگتر از ثابت تفکیک آب است بنابراین با حداکثر ۰/۱ درصد تقریب می‌توان معادله (۴) را به صورت زیر نوشت:

$$[H_3O^+]^2 = \frac{[HCO_3^-] K_2}{[HCO_3^-] K_1} = K_1 \cdot K_2$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \quad \text{یا} \quad PH = \frac{1}{2} (PK_1 + PK_2)$$

و این همان معادله‌ای است که در موقع تیتراسیون استیک اسید با آمونیاک به نحو تجربی به دست آوریم و ملاحظه می‌کنید که این معادله مستقل از غلظت جسم حل شده است و نیز یون $[HCO_3^-]$ درست مشابه یونهای NH_4^+ و CH_3COO^- در محلولها عمل می‌کند. برخی از مولکولها نقش اسید و برخی دیگر نقش باز را ایفا می‌کنند.

با توجه به رابطه فوق متوجه می‌شوید که صورت و مخرج کسر عبارتند از:

$$k = \frac{K_2}{K_1}$$

اگر $K_2 \ll K_1$ باشد تبدیل HCO_3^- به H_2CO_3 و CO_3^{--} بسیار کم خواهد بود و چون نسبت آنها عملاً $\frac{K_2}{K_1} = 10^{-4}$ می‌توان گفت قسمت اعظم یونهای HCO_3^- بدون تغییر می‌مانند. حال معادله دقیق غلظت $[H_3O^+]$ را در محلول حساب می‌کنیم. تساوی بارها یا الکترو خنثایی الزام می‌کند که:

$$(۱) [Na^+] + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + [CO_3^{--}] + [OH^-]$$

و نیز معادله تساوی مواد موجود در محلول با توجه به اینکه $NaHCO_3$ خالص است:

$$(۲) [NaHCO_3] = [Na^+] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{--}]$$

اگر اجزاء رابطه (۲) را از رابطه (۱) کم کنیم خواهیم داشت:

$$(۳) [H_3O^+] + [H_2CO_3] = [CO_3^{--}] + [OH^-]$$

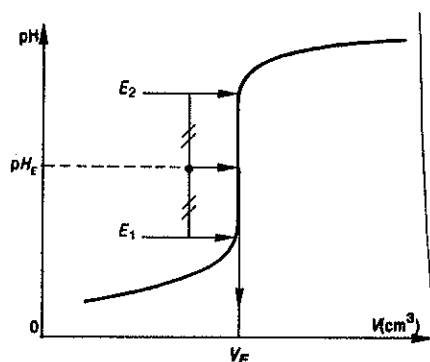
حال غلظت $[H_2CO_3]$ و $[CO_3^{--}]$ را بر حسب غلظت $[HCO_3^-]$ که در محلول اکثریت مقدار را دارد بیان می‌کنیم یعنی در رابطه (۳) مقادیر هر جزء را بر حسب ثابت تعادل و غلظت $[HCO_3^-]$ قرار می‌دهیم:

$$[H_3O^+] + \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K_1} = \frac{K_2[HCO_3^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

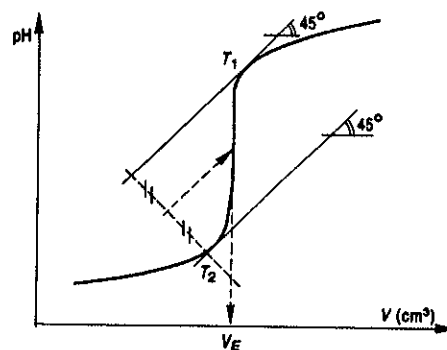
$$[H_3O^+]^2 \left(1 + \frac{[HCO_3^-]}{K_1} \right) = [HCO_3^-] K_2 + K_w$$

پ) تعیین نقطه اکیوالان به کمک منحنی

در جریان تیتراسیون و رسم منحنی PH بر حسب حجم باز یا اسید تیتراکننده متوجه شدیم که در مورد تیتراسیونهای اسید قوی با باز قوی و یا اسید ضعیف با باز قوی و بالعکس نقطه E یا PH نقطه اکیوالان مرکز تقارن منحنی تیتراسیون است. تعیین دقیق این نقطه به دو صورت ممکن است که در شکل (۸-۳۷) a یا b نمایش داده شده است.



a



b

شکل (۸-۳۷) منحنی تیتراسیون اسید و باز و چگونگی تعیین نقطه اکیوالان

در شکل a تانژانت منطبق بر خود منحنی و بر روی قطعه خط مستقیم تغییرات ناگهانی PH یعنی نقاط E_1 و E_2 واقع است. نقطه E وسط پاره خطی است که این دو نقطه را به هم وصل می‌کند. این حالت در مورد منحنی تیتراسیون اسید و باز قوی با هم صادق است. در شکل b نقاط T_1 و T_2 تانژانت‌های منحنی تیتراسیون در آغاز و پایان سقوط ناگهانی PH هستند که با محور طول‌ها زاویه ۴۵ درجه دارند. با رسم این تانژانت‌ها وسط قطعه خطی عمود بر این دو تانژانت و محل تقاطع آن با منحنی تیتراسیون نقطه E را به دست می‌دهد.

معلومات عمومی

یونهای محلول (کاتیون و یا آنیون) نقش پراهمیتی را به عهده دارند. از دستگاه گوارش تا سیستم عصبی میلیون‌ها نوع واکنش تعادلی از اسید و بازی در درون معده و روده گرفته تا لایه‌ای پلکان مولکولهای بسیار درشت DNA و RNAها در درون سلول و هسته سلولها اتفاق می‌افتد. خوردن یک میوه پدیده شیمیایی بسیار پیچیده‌ای است. باوجود این یک باکتری و یا حیوان جنگلی و یا انسان با همین پدیده میوه را هضم می‌کند وقتی یک سیب درختی فاسد می‌شود نتیجه کار باکتری است که از آن انرژی لازم برای ادامه زندگی خود را به دست آورده است. موقعی که غذا می‌خوریم شیره معده با PH حدود ۱ تا ۱/۵ تحولات بسیار زیادی به کمک دیاستازها بر روی مواد غذایی وارد می‌آورد، شیر را منعقد کرده و پروتئیدها را هیدرولیز می‌کند در داخل روده‌ها لیپاز روده‌ای عمل صابونی کردن چربی‌ها که خود یک واکنش اسید و بازی است را انجام می‌دهد و...

هریک از ما بیش از صد میلیارد نرون در سیستم عصبی خود داریم و هر نرون هزاران اتصال با نرون‌های مجاور خود دارد. کلیه اعمال ارادی و غیرارادی ما بوسیله این اتصالها منتقل می‌شود حتی در خواب نرونهای ما فعال بوده و مغز ما می‌تپد. خواب‌ها، افکار، رویاها و هوس‌های ما یک حقیقت فیزیکی و شیمیایی بوده و فکر نیز حاصل از هزاران جرقه الکتروشیمیایی است. استشمام عطر یاس مثلاً ما را به یاد همین عطر که در زمان طفولیت ده سال یا ۲۰ سال قبل در محلی و یا جایی بخصوص استنشاق نموده‌ایم می‌اندازد. این یادآوری که به کمک صدها هزار جرقه الکتروشیمیایی انجام می‌گیرد، نتیجه جابجا شدن الکترون در شبکه پیوندهای نرون‌ها است که به پوسته خارجی مغز منتقل می‌شود. خارق‌العاده‌ترین دستگاه برقی ساخته شده به وسیله بشر در مقابل شبکه الکتروشیمیایی مغز ما بسیار حقیر می‌باشد.

وجود یونها در متابولیسم مواد غذایی اهمیت بسیار دارد. نقص برخی از یونها درون عضوی از بدن بیماری‌های گوناگونی به وجود می‌آورد. اختلال در رشد به علت کمبود یون کلسیم یا پوسیدگی دندانها به علت کمبود یون فلوئور و یا صدها بیماری دیگر را می‌توان نام برد که به نحوی با کمبود یکی از انواع یونها و یا زیاده برخی دیگر اختلالانی را ایجاد می‌نمایند. کم بود ویتامین C که می‌دانید اسکوربیک اسید

اغلب تعادلات و تحولات و یا تغییرات درونی موجودات زنده به کمک پدیده‌های یونی در محلولهای آبی انجام می‌گیرد: متابولیسم مواد غذایی، ترمیم و تأمین انرژی درونی سلولها به وسیله جذب اکسیژن به صورت ترکیب با هموگلوبین (Oxyhemoglobin) و سپس تجزیه این ترکیب در حوالی سلول و دفع گاز کربنیک که به صورت محلول و یا به صورت کربنات و بی‌کربنات در محلول آبی پلاسما انجام می‌گیرد. پلاسمای خون فاز مایع بدن موجودات زنده را تشکیل می‌دهد که درون آن گلبولهای قرمز و سفید به صورت معلق و متحرک وجود دارند. ۹۲ درصد پلاسما آب است که در آن ترکیبات فراوان و بخصوص ترکیبات یونی وجود دارند و حتی ترکیبات بسیار پیچیده آلی از قبیل پروتئین‌ها در حالت یونی در این فاز مایع شناورند. تعویض مواد بین خون و سلولها به کمک تعویض محل یونها انجام می‌گیرد. این ترکیبات غالباً نمکهای سدیم، کلسیم، پتاسیم و منیزیم یا به صورت کلرید، سولفات، فسفات و یا هیدروژنوکربنات مستقل و یا وابسته به مولکولهای آبی هستند.

PH پلاسما معمولاً بین ۷/۳۳ تا ۷/۴۵ و متشکل از یونهای OH^- و $H_2PO_4^+$ است. تامپون خون ما کامل‌ترین و پیچیده‌ترین نوع تامپون می‌باشد. کلسیم موجود در خون به صورت یون Ca^{++} به حالت محلول بسیار ضروری است زیرا انعقاد خون را در محل بریدگی شریان ممکن می‌سازد. برای نگهداری خون در بانک خون ترکیباتی به خون اضافه می‌شود تا با یونهای کلسیم کمپلکس به وجود آورده و مانع فعالیت یونی آن شود. بنابراین مطالعه محلولهای یونی و شناخت واکنشهای تعادلی ساده از قبیل اسید و بازی و یا کمپلکس شدن یونها اهمیت فراوان برای رشته‌های مختلف علمی و پزشکی و علوم دارویی دارد و به همین دلیل فصل هشتم این کتاب از دیگر فصول مفصل‌تر و طولانی‌تر شد تا دانشجویان رشته‌های مختلف بتوانند حداکثر استفاده از آن را بنمایند.

قسمت اعظم ماده تشکیل دهنده موجودات زنده آب است (۶۰ تا ۷۰ درصد وزن موجود) جریان آب در درون موجودات زنده خواه به صورت خون و خواه به صورت مایع لنفاوی و یا مایعات بین سلولی ادامه زندگی را ممکن می‌سازد در این محیط غنی از مواد معدنی و آلی

آمده‌اند تا کنون فاز مایع تشکیل دهنده اعضا موجودات زنده مختلف بسیار مشابه باهم و نسبت درصد املاحشان از آب دریا نشأت گرفته است. نسبت درصد املاح و یونهای موجوداتی نظیر انسان - قورباغه - میگو (ملخ دریایی) - صدف دریایی - جوجه تیغی تقریباً یکسان و قابل مقایسه با یونهای موجود در آب دریاها است. جدول (۳) مقدار یونهای

غلظت g/lit	کاتیون	غلظت g/lit	آنیون
۱۸/۷	Na ⁺	۱۹/۲۶	Cl ⁻
۰/۳۹	K ⁺	۰/۱۵	HCO ₃ ⁻
۰/۴۱	Ca ⁺⁺	۲/۶۹	SO ₄ ²⁻
۱/۲۹	Mg ⁺⁺	۰/۰۷	Br ⁻

جدول (۲) غلظت یونهای مهم موجود در آب دریاها

موجود در مایعات آلی اندامهای موجودات زنده را در مقایسه با آب دریاها به ازاء ارزش نسبی هر صد واحد یون سدیم به دست می‌دهد. در فصل چهارم گفتیم آب دریاها قرع و انبیقی برای به وجود آمدن اولین مولکولهای زنده بوده و در آن انواع و اقسام مولکولهای متنوع و پیچیده تشکیل یافت و گفتیم که آسمان آبی ما حاصل از زندگی است اکنون اضافه می‌کنیم که زندگی میلیونها میلیون موجود زنده و گیاهان و جو زمین و گازهای موجود در آن حاصل از آب دریاها و نتیجه تحولات یونی در درون محلولهای آبی است

Liquides organiques	Ions						
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Eau de mer		۱۰۰	۲/۲	۲/۳	۱۲	۱۲۰	۷/۲
Mammifère: homme		۱۰۰	۳/۵	۱/۷	۰/۸۳	۷۱	۱/۷
Batracien: grenouille		۱۰۰	۲/۴	۱/۹	۱/۲	۷۲	۰
crustacé: langouste		۱۰۰	۱/۹	۲/۳	۱/۰	۱۱۰	۲/۲
Mollusque: paille		۱۰۰	۱/۷	۲/۲	۵/۷	۱۲۰	۵/۹
Echinoderme: holothurie		۱۰۰	۲/۳	۲/۲	۱۲	۱۲۰	۷/۲

است مقاومت بدن را کم می‌کند و زیادت بیش از حد یون سدیم نوعی بیماری کلیوی به وجود می‌آورد که الزاماً باید از دستگاههای دیالیز استفاده شود.

در جدول (۱) مهمترین یونهای موجود در پلاسمای خون داده شده است.

غلظت g/lit	کاتیون	غلظت g/lit	آنیون
۳/۳	Na ⁺	۳/۶۵	Cl ⁻
۰/۱۹ تا ۰/۱۸	K ⁺	۱/۶۵	HCO ₃ ⁻
۰/۱	Ca ⁺⁺	۰/۰۹۵ تا ۰/۱۰۶	PO ₄ ³⁻
۰/۰۱۲ تا ۰/۰۱۸	Mg ⁺⁺	۰/۰۴۵	SO ₄ ²⁻

جدول (۱) مقدار یونهای موجود در هر لیتر پلاسمای خون

آب دریاها

دریاها ۹۷/۵ درصد جرم مجموع آبهای زمین را تشکیل می‌دهند. ترکیبات یونی متوسط آب دریاها در جدول (۲) داده شده است. با تعجب، تشابه فراوانی در جدول ۱ و ۲ دیده می‌شود و باز بسیار جالب‌تر است که گفته شود، بعد از ۳/۵ میلیارد سال که از تحول زندگی در روی زمین می‌گذرد یعنی از زمانی که اولین سلولهای زنده به وجود

جدول (۳) مقایسه املاح آب دریاها با مایعات آلی بدن موجودات زنده

الف. نسبت غلظت‌های $\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ و $\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$ و $\frac{[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$ را حساب کنید.
ب. غلظت کربنات که به صورت H_2CO_3 در $PH = 5$ وجود دارد حساب کنید.
ج. غلظت کربنات مجموع که به صورت HCO_3^- و CO_3^{2-} در این PH

تمرین‌هایی که در پی می‌آید مربوط به هر ۵ قسمت فصل هشتم است.

تمرین (۵۲-۸) به محلول ۰/۰۴ مولار کربنیک اسید مقداری باز اضافه می‌کنیم تا PH محلول برابر با ۵ گردد. ثابتهای تفکیک کربنیک اسید عبارتند از $K_1 = 4/2 \times 10^{-7}$ و $K_2 = 4/8 \times 10^{-11}$:

محلول مقدار ۹۵ میلی لیتر سود ۰/۰۳ مولار اضافه نمودیم PH محلول

برابر با ۹ شد، K_a چقدر است؟

تمرین (۸-۶۲) قابلیت انحلال هریک از نمکهای کم محلول زیر را بر حسب گرم در لیتر ابتدا در آب خالص و سپس در محلول ۰/۱ مولار نقره نیترات حساب کنید.

$$K_{spAgBr} = 5/2 \times 10^{-13}$$

$$K_{spAgCl} = 2/8 \times 10^{-12}$$

$$K_{spAgI} = 2/5 \times 10^{-17}$$

$$K_{spAg_2CrO_4} = 6/2 \times 10^{-12}$$

تمرین (۸-۶۳) در بالی به حجم ۵۰۰ میلی لیتر مقدار ۵/۱۵ گرم $NaBr$ و ۲/۹۲۵ گرم $NaCl$ وارد نموده و سپس به وسیله آب مقطر بالن را تا خط نشان پر می نماییم، بر روی قسمتی از این محلول بتدریج نقره نیترات جامد اضافه نمودیم.

(a) چه نمکی زودتر رسوب خواهد کرد.

(b) غلظت یون Br^- در موقع رسوب اولین ذره نقره کلرید چیست؟

(c) چه نتیجه ای از آزمایش فوق می توان گرفت.

تمرین (۸-۶۴) اگر بر روی محلول سدیم سولفات ۰/۱ مول در لیتر، محلول باریم کلرید اضافه نماییم.

الف) تغییرات غلظت یونهای Ba^{++} و SO_4^{--} را به کمک منحنی در لحظه ای که اولین ذره رسوب تشکیل می شود نشان دهید.

ب) اگر حاصلضرب انحلالی باریم سولفات 10^{-10} باشد موقعی که مشخصات غلظت دو یون بر روی نپساز محورهای مختصات می باشد، تعداد یونهای Ba^{++} و تعداد یونهای SO_4^{--} موجود در محلول چیست؟

تمرین (۸-۶۵) مطلوبست حلالیت $Fe(OH)_3$ در محلول ۰/۰۰۱ و یا ۰/۰۱ مول در لیتر یون OH^- .

$$K_{spFe(OH)_3} = 1/1 \times 10^{-36}$$

تمرین (۸-۶۶) مطلوبست PH محلولی متشکل از H_2SO_4 به غلظت ۰/۱ مولار و HCl به غلظت ۰/۰۱ مولار.

تمرین (۸-۶۷) غلظت یون OH^- و PH محلول بنزوئیک اسید ۰/۴ مولار را محاسبه نمایید.

تمرین (۸-۶۸) PH و درصد یونش محلول متیل آمین ۰/۰۵ مولار را تعیین کنید.

تمرین (۸-۶۹) درجه یونش محلول آمونیاک ۰/۱ مول در لیتر ۱/۳۴٪ است. چه حجمی از این محلول معادل ۲۰۰ میلی لیتر محلول سود 10^{-3} در لیتر، یون هیدراکسیل (OH^-) دارد.

تمرین (۸-۷۰) PH محلولی از فرمیک اسید برابر با ۲/۲۳ است، درصد یونش این اسید را تعیین نمایید.

تمرین (۸-۷۱) PH محلولهای زیر را حساب کنید.

الف) محلولی که شامل ۰/۵ گرم $NaOH$ در هر ۵۰۰ میلی لیتر می باشد.

وجود دارد حساب کنید.

تمرین (۸-۵۳) دانشجوی نامشخصی وزن نامشخصی از اسید نامشخصی را در مقدار نامشخصی آب حل می کند و به کمک باز نامشخصی ولی قوی به غلظت نامشخص اسید را تیترو می نماید. بعد از مصرف ۱۰ میلی لیتر باز، PH متر عدد ۵ را نشان می دهد. تیتراسیون را ادامه می دهد تا آنکه به نقطه اکیوالان مربوط به کندن کامل یک پروتون اسید نامشخص شود. قرائت بورت نشان می دهد که به طور مجموع ۲۲/۲۲ میلی لیتر باز مصرف شده است. ثابت تفکیک اسید نامشخص چیست؟

تمرین (۸-۵۴) چه غلظتی از نیترو اسید (HNO_3) لازم است تا PH محلول برابر با ۲/۵۰ گردد؟ $PK_a = 3/35$

تمرین (۸-۵۵) PH محلول ۰/۴۵ مولار سولفوریک اسید چیست؟ می دانیم $PK_{a1}H_2SO_4 = 1/89$

تمرین (۸-۵۶) مولاریته محلول سولفوریک اسیدی که PH آن برابر با ۲ می باشد چیست؟

تمرین (۸-۵۷) ۴ گرم $NaHSO_4$ را در یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری وارد نموده و سپس بالن را از آب مقطر تا خط نشانه پر نمودیم. PH محلول چیست؟

تمرین (۸-۵۸) یک سری محلول تامپون از مخلوط نمودن n مول استیک اسید و n' مول سدیم استات در V میلی لیتر محلول وجود دارد. به ۱۰۰ میلی لیتر از هر کدام مقدار ۲۵۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار افزوده ایم.

۱- PH اولیه هر کدام از محلولهای تامپون چیست؟

۲- PH هر محلول بعد از افزایش هیدروکلریک اسید چیست؟

n	n'	V
۰/۳	۰/۳	۲۰۰
۰/۲	۰/۲	۲۰۰
۰/۵	۰/۵	۲۰۰
۰/۵	۰/۲	۴۰۰
۰/۲	۰/۵	۴۰۰

۳- قدرت تامپونی هر محلول چیست؟

تمرین (۸-۵۹) موقعی که ۴۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار به ۱۶۰ میلی لیتر محلول تامپونی که از ۰/۱۶۹ مولار NH_3 و ۰/۱۸۳ مولار NH_4Cl تهیه شده اضافه می کنیم، تغییرات PH چیست؟

تمرین (۸-۶۰) اسید ضعیف HA را با باز قوی تیترو نمودیم. ۳۶/۱۶ میلی لیتر باز ۰/۰۱ مولار مصرف شد. سپس بر روی محلول ۱۸ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ مولار اضافه نمودیم. PH محلول برابر با ۴/۳ شد، PK_a اسید ضعیف را محاسبه کنید.

تمرین (۸-۶۱) باز ضعیف B در دست است آن را به کمک اسید قوی تیترو نمودیم مقدار ۷۰ میلی لیتر اسید ۰/۰۵ مولار مصرف شد بر روی

تمرین (۸-۸۳) نسبت انواع کربناتهای مختلف را در خون انسان که $PH = 7.3$ بوجود می‌آورند محاسبه نمایید.

تمرین (۸-۸۴) محلول تامپونی از فرمیک اسید و سدیم فرمات به $PH = 3.5$ تهیه نمایید، ثابت تفکیک فرمیک اسید $K_a = 1/8 \times 10^{-4}$ است. قدرت تامپونی محلول فوق را بازنه دو غلظت متفاوت (غلظتهای دلخواه) بازای افزایش 0.1 مول HCl در 100 میلی‌لیتر از محلول حساب کنید (از حجم HCl می‌توان صرف‌نظر نمود).

تمرین (۸-۸۵) PH محلول آمونیم سولفات 66 گرم در لیتر را حساب کنید. $PK_b = 4.75$

تمرین (۸-۸۶) محلول تامپونی از آمونیاک و آمونیوم کلرید به $PH = 9$ تهیه نمایید. اگر 0.01 مول HCl خالص به مقداری از تامپون فوق اضافه کنیم به نحوی که حجم برابر با 200 cm^3 شود، PH محلول اخیر چیست؟ قدرت تامپونی محلول چیست؟ (از حجم HCl صرف‌نظر می‌شود).

تمرین (۸-۸۷) $1/0.7$ گرم آمونیوم کلرید را در 200 cm^3 آب حل نموده‌اند.

(۱) PH محلول را حساب کنید.

(۲) پس از افزایش 200 cm^3 محلول آمونیاک 0.1 مول در لیتر بر روی محلول فوق PH محیط را محاسبه کنید.

(۳) قدرت تامپونی محلول را بعد از افزایش 100 cm^3 محلول HCl

0.1 مول در لیتر حساب کنید. $K_{bNH_4} = 1/8 \times 10^{-5}$

تمرین (۸-۸۸) پس از افزایش 4 گرم $NaOH$ در 500 cm^3 آب خالص PH محلول و غلظت OH^- و H_3O^+ را حساب کنید.

چقدر هیدروکلریک اسید باید به محلول فوق افزود تا PH برابر 2.5 گردد.

تمرین (۸-۸۹) محلول تامپونی از انحلال 0.4 مول سدیم فرمات و 0.3 مول فرمیک اسید در حجم 400 سانتیمتر مکعب تهیه نموده‌ایم. بر روی 200 سانتیمتر مکعب از محلول فوق 100 cm^3 نیتریک اسید 0.1 مول در لیتر اضافه نمودیم.

(۱) PH آغازی محلول را حساب کنید.

(۲) PH پایانی محلول را بدست آورید.

(۳) قدرت تامپونی محلول را حساب کنید. $K_a = 10^{-4}$

تمرین (۸-۹۰) واکنشهای مهمی که در موقع ترکیب اسید ضعیف و باز قوی، اسید قوی و باز ضعیف بوجود می‌پوندد با ذکر دلیل بنویسید.

تمرین (۸-۹۱) 30 گرم آمونیوم سولفات را در بالن ژوژه‌ای به حجم 500 سانتیمتر مکعب ریخته و بر روی آن تا خط نشان آب اضافه می‌کنیم، غلظت NH_3 و OH^- و H_3O^+ و بالاخره PH محلول را حساب کنید.

$K_b = 10^{-5}$ $S = 32$ $N = 14$ $O = 16$ $H = 1$

(ب) محلولی که در 500 میلی‌لیتر از آن 0.5 گرم سولفوریک اسید وجود دارد.

تمرین (۸-۷۲) PH محلولی که از 10 میلی‌لیتر محلول آمونیاک یک مولار و 10 میلی‌لیتر HCl 0.25 مولار تشکیل شده چیست؟

تمرین (۸-۷۳) غلظت یون هیدراکسیل (OH^-) محلولی را که PH آن برابر 7.18 می‌باشد حساب نمایید.

تمرین (۸-۷۴) درصد یونش $H_2PO_4^-$ 0.1 مولار را تعیین نمایید، ثابت یونش مرحله اول برابر $9/5 \times 10^{-3}$ می‌باشد (مرحله دوم و سوم یونش نسبت به مرحله اول ناچیز شمرده می‌شود).

تمرین (۸-۷۵) محلول تامپونی است از استیک اسید و سدیم استات که غلظت هریک از آنها 0.1 مولار می‌باشد و نیز محلولی است از HCl به غلظت 0.1 مولار.

(الف) PH هریک از دو محلول را حساب کنید.

(ب) PH هریک از دو محلول را مادامی که به هر لیتر از آنها 0.5 مول سدیم هیدراکسید افزوده می‌شود حساب نمایید.

(ج) PH هریک از محلولها را موقعی که به هر لیتر از آنها 0.5 مول HCl اضافه می‌گردد حساب نمایید (از تغییر حجمی که در اثر افزایش سود و یا اسید حاصل می‌شود چشم‌پوشی می‌گردد).

تمرین (۸-۷۶) PH محلولی از کربنیک اسید به غلظت 0.01 مولار را محاسبه کنید.

$K_{aH_2CO_3} = 4/3 \times 10^{-7}$ $K_{aHCO_3^-} = 10^{-13}$
تمرین (۸-۷۷) محلول تامپونی متشکل از استیک اسید 0.1 مولار و سدیم استات 0.5 مولار در دست است.

(الف) PH این محلول چیست؟

(ب) PH نهایی 200 میلی‌لیتر محلول بعد از افزایش 0.1 مول هیدروکلریک اسید چیست؟ $K_a = 1/8 \times 10^{-5}$

تمرین (۸-۷۸) PH محلولی را که 0.1 مولار نسبت به H_2SO_4 و 0.1 مولار نسبت به $NaHSO_4$ است محاسبه نمایید

$PK_{aHSO_4^-} = 1/89$

تمرین (۸-۷۹) PH محلول تامپونی که از مخلوط کردن 50 لیتر نارتاریک اسید 0.2 مولار و 50 میلی‌لیتر سود 0.8 مولار تشکیل شده چیست؟

$K_{1a} = 1/0.4 \times 10^{-3}$

$K_{2a} = 4/5 \times 10^{-5}$

تمرین (۸-۸۰) PH محلول 0.4 مولار Na_2HPO_4 را حساب کنید.

$K_1 = 4/3 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6/2 \times 10^{-8}$ $K_3 = 5 \times 10^{-13}$

تمرین (۸-۸۱) PH محلول 0.1 مولار Na_2CO_3 را حساب کنید.

$K_1 = 4/3 \times 10^{-7}$ $K_2 = 7 \times 10^{-11}$

تمرین (۸-۸۲) چند گرم $2H_2O$ و NaH_2PO_4 باید به یک لیتر محلول 0.5 H_3PO_4 مولار افزود تا محلولی با $PH = 2$ به دست آید.

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش نهم

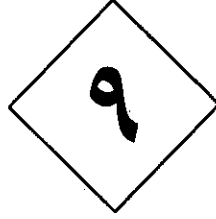
الکتروشیمی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

بخش نهم الکتروشیمی

۴۱۱	۹-۱ اکسایش و کاهش
۴۱۴	الف) درجه اکسایش
۴۱۶	ب) واکنش الکتروود یا نیمه واکنش
۴۱۹	ب) پتانسیل اکسایش و کاهش
۴۲۰	ت) الکتروود هیدروژن
۴۲۳	ث) تعیین نیروی محرکه الکتریکی واکنش اکسایشیه کاهشیه یا پیل
۴۲۸	ج) کاربرد پتانسیل الکتروود در مورد ترکیبات مختلف عناصر
۴۳۲	چ) ثابت اثر غلظت و نیروی محرکه الکتریکی استاندارد
۴۳۴	ح) کار یرد معادله نرنست
۴۴۱	خ) سیستم اکسیژن
۴۴۴	۹-۲ الکترولیز
۴۴۴	الف) الکترولیز محلولهای آبی
	ب) الکترولیز محلولهایی که خودشان الکترولیز می شوند
۴۵۲	که ما آنها را الکترو فعال گوئیم
۴۵۶	پ) قانون کمی الکترولیز یا قانون فاراده
۴۵۷	معلومات عمومی



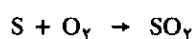
الکتروشیمی

۹-۱ اکسایش و کاهش

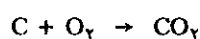
۹-۲ الکترولیز

۱-۹ اکسایش و کاهش

مقدمه: موقعی که اکسیژن به یک مولکول افزوده می شود گوئیم جسم اکسید شده است. گوگرد مشتعل شده می سوزد و تولید گوگرد دیوکسید می کند.

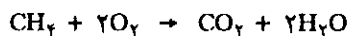


کربن مشتعل تولید کربن دیوکسید می نماید.

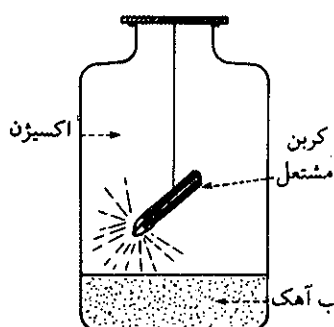
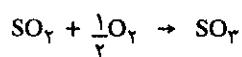


این اکسایش سریع را سوختن گوئیم.

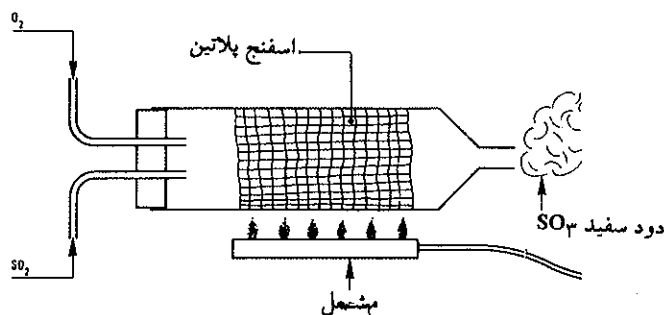
در یک مولکول مرکب، عمل اکسایش ممکن است در روی تمام اجزای متشکله مولکول واقع شود و مولکول در اثر این عمل از بین می رود و مولکول دیگر حاصل می گردد. موقعی که یک مولکول گاز متان (CH_4) می سوزد تولید CO_2 و آب می نماید، در این حال کربن و هیدروژن اکسیده شده و جذب اکسیژن کرده اند:



و نیز یک مولکول می تواند جذب اکسیژن کند بدون آنکه مولکول تخریب شود، در این حال مولکول اکسیده می شود مثل:



کربن مشتعل در اکسیژن سوخته و گاز کربنیک تولید می نماید و در آب آهک رسوب کلسیم کربنات تشکیل می شود.



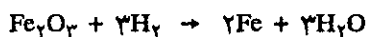
شکل (۹-۱) نمودار مکانیسم تهیه سولفوریک اسید به کمک اکسید کردن گوگرد دیوکسید در مجاورت هوا

SO_2 در مجاورت اسفنج پلاتین جذب اکسیژن می نماید. عمل اکسایش ممکن است حتی بدون وجود اکسیژن آزاد بلکه به کمک یک جسم اکسند (جسم اکسند یعنی دهنده اکسیژن) صورت گیرد. مخلوط پتاسیم کلرات و گوگرد در اثر ضربه منفجر می شود:

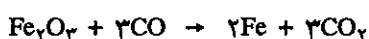


پتاسیم کلرات ($KClO_3$) یک جسم اکسند است و گوگرد را اکسیده می نماید. حذف یک اتم

اکسیژن از مولکولی را کاهش گویند. هیدروژن در درجه حرارت زیاد اکسیژن اکسید آهن را جذب می نماید، در این حال اکسید آهن که اکسیژن از دست می دهد احیا شده و تبدیل به فلز آهن می شود.

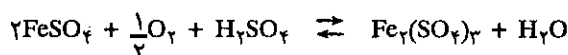


اکسید کربن نیز در دمای زیاد آهن را احیا می کند.



هیدروژن و اکسید کربن را کاهنده گویند. در مثالهای بالا دیدیم که اکسند و کاهنده همیشه با هم بوده و جداشدنی نیستند. پتاسیم کلرات اکسند است، زیرا اکسیژن به گوگرد می دهد و برعکس گوگرد کاهنده است چون جذب اکسیژن می کند. هیدروژن و اکسید کربن کاهنده هستند، زیرا جذب اکسیژن کردند و اکسید آهن اکسند می باشد، زیرا تولید اکسیژن نمود.

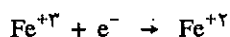
هنگامی که آهن (II) سولفات در محلول آبی تبدیل به آهن (III) سولفات می شود، می گوئیم که آهن (II) سولفات اکسید شده و بدل به آهن (III) سولفات گردیده است. مثلاً اگر این عمل اکسیداسیون به وسیله پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4) در مجاورت کمی سولفوریک اسید رخ دهد، اکسیژن پرمنگنات عمل اکسایش را انجام می دهد.



در اینجا آهن از ظرفیت ۲ به ظرفیت ۳ می رود، بنابراین می گوئیم آهن اکسید شده است. پس اکسایش عبارتست از اضافه شدن ظرفیت کاتیون. محلول نمکهای آهن (III) در اثر وجود هیدروژن حاصل از تأثیر سولفوریک اسید بر روی (Zn) احیاء می شوند.



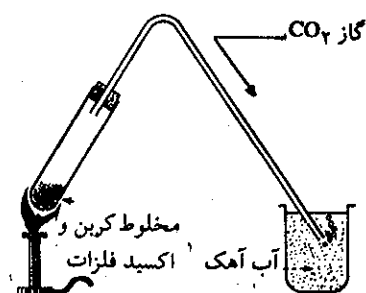
در اینجا نمک آهن (III) که ظرفیت ۳ داشت به آهن (II) که ظرفیت ۲ دارد تبدیل شده، یعنی کاهیده شده است. پس کاهیده یا Reduction عبارتست از کم شدن ظرفیت کاتیون. کاتیونهای آهن (II) و آهن (III) را بترتیب به صورت Fe^{2+} و Fe^{3+} می شناسیم. در موقع کاهش، نمک آهن (III) (کاتیون Fe^{3+}) تبدیل به نمک آهن (II) (کاتیون Fe^{2+}) می شود، یعنی کاتیون Fe^{3+} یک الکترون جذب نموده و تبدیل به Fe^{2+} شده است.



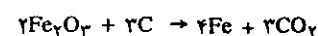
و برعکس در موقع اکسایش، کاتیون Fe^{2+} تبدیل به کاتیون Fe^{3+} می گردد، یعنی در این حال کاتیون Fe^{2+} یک الکترون از دست می دهد تا به کاتیون Fe^{3+} تبدیل شود.



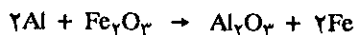
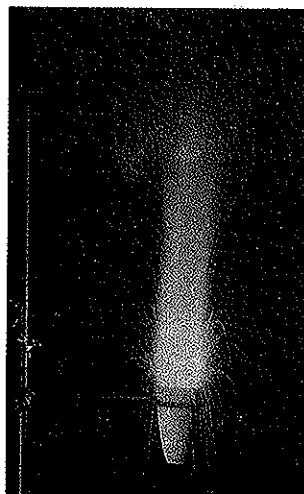
برخی فلزات می توانند آهن را احیا کنند: مثلاً اثر آلومینیم بر روی اکسید آهن آنقدر گرمازا است که آهن فلزی خالص به صورت مذاب تولید می شود:



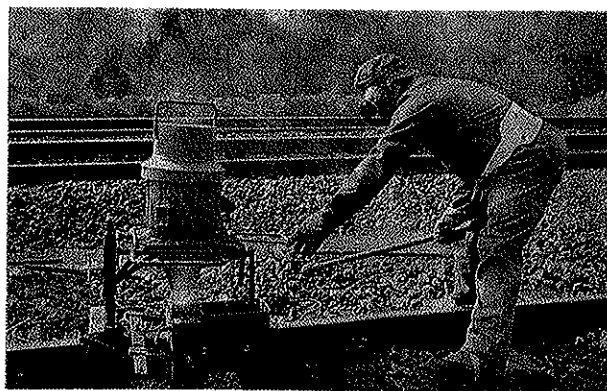
مخلوط گرم شده اکسید فلزات با کربن تولید گاز کربنیک می کند که در آب آهک به صورت کلسیم کربنات رسوب می نماید.



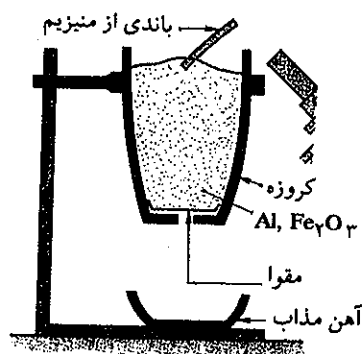
به کمک همین واکنش انسانهای اولیه فلزات را کشف کردند.



از این خاصیت در صنعت برای جوش دادن خط راه آهن استفاده می شود. این تکنیک را آلومینوترمی (Aluminothermie) گویند.

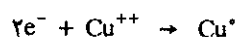


شکل (۹-۲) تکنیک آلومینوترمی برای جوش دادن محل اتصال خط آهن

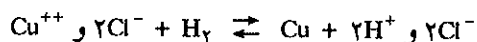


مخلوط پودر آلومینیوم و اکسید آهن به کمک نوار منیزیم مشتعل و اکسایش شروع و سپس آهن مذاب از ته کروزه خارج می شود.

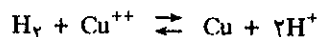
مس کلرید جامد در حرارت زیاد در مجاورت جریانی از گاز هیدروژن کاهیده شده و تبدیل به مس می گردد.



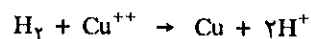
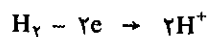
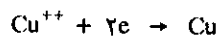
الکترونها جذب شده به وسیله Cu از کجا آمده اند؟ اگر فرمول را به صورت یونی بنویسیم:



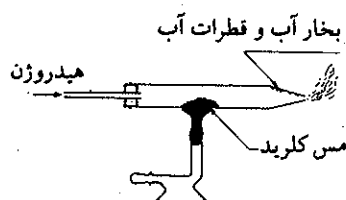
اگر یونهای مساوی را از طرفین معادله حذف کنیم:



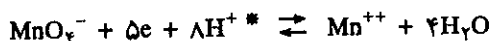
این اتم هیدروژن است که الکترونها را می دهد، پس کاهنده است و کاتیون مس الکترونها را گرفته، پس اکسنده می باشد:



در موقع اکسایش آهن به وسیله پرمنگنات (در محیط اسید) نیز تعویض الکترون بین مولکولها انجام گرفته است، یعنی منگنز که برای تشکیل آنیون MnO_4^- قبلاً ۷ الکترون به اتمهای اکسیژن داده، میل به جذب ۵ الکترون دارد تا به حالت Mn^{++} تبدیل شود. یعنی:



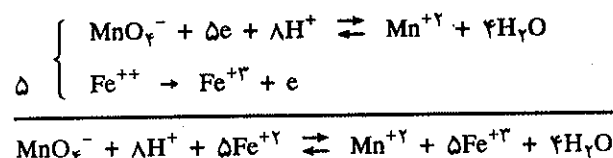
اکسید و یا املاح فلزات را می توان به کمک هیدروژن کاهش داده و فلز خالص به دست آورد.



و آهن نیز که ابتدا به صورت نمک فرو (Fe^{2+}) بود، در مجاورت پرمنگنات تمایل به دفع یک الکترون دارد، یعنی:

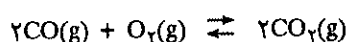


بنابراین منگنز (یون پرمنگنات) گیرنده الکترون، یعنی اکسند و آهن دهنده الکترون، یعنی کاهنده می باشد و در طی عملی توأم آهن اکسید شده و منگنز کاهش می یابد. از جمع جبری دونیمه واکنش می توان به واکنش مجموع رسید.



الف) درجه اکسایش Oxidation states

شناسایی جسم یا عنصر اکسند و کاهنده در واکنشهای اکسایش و کاهش الزامی بوده و چون واکنشهای اکسایش و کاهش بسیار متنوع و متفاوت از هم می باشند لذا برای توجیه آنها لازم است روشی عمومی بکار برده شود. مثلاً برای واکنش اکسایشی - کاهشی زیر:



که در فاز گازی انجام می گیرد، انتقال الکترون چندان آشکار نیست. با استفاده از تعریف درجه اکسایش است که می توان به طور عمومی کلیه واکنشها را بررسی و توجیه نمود. یک عنصر در ترکیبات مختلف خود، می تواند با درجه اکسایش متفاوتی ظاهر شود. به کمک عمل اکسایش و کاهش، این درجات مختلف به یکدیگر قابل تبدیل هستند. درجات اکسایش یک عنصر را به کمک قواعد زیر توجیه می نمایند.

به حسب تعریف درجه اکسایش ذره ای تک اتمی برابر با تعداد بارهای کاملی است که این ذره حمل می کند. درجه اکسایش یونی تک اتمی بطور جبری، برابر با تعداد بارهای آن ذره است. مثلاً در Fe^{2+} درجه اکسایش برابر با +۲ و در Fe^{3+} درجه اکسایش برابر +۳ است و نیز در مورد Cl^- درجه اکسایش برابر -۱ است. بنابراین اگر عنصر یا یونی، یک الکترون از دست بدهد، درجه اکسایش آن یکی زیاد شده و نیز اگر عنصر یا یونی یک الکترون کسب نماید، درجه اکسایش آن به اندازه یک واحد نقصان یافته است.

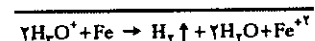
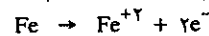
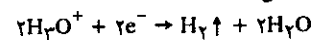


اکسند کاهنده اکسند کاهنده

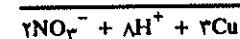
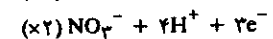
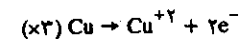
*. همانطور که قبلاً گفته شد، پروتون به حالت آزاد نمی تواند در محلول آبی وجود داشته باشد، بلکه همیشه به صورت H_3O^+ است. در این فصل به منظور خلاصه نویسی پروتون را به صورت H^+ نشان می دهیم.



زوج $\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}$ آهن در اسیدها به سهولت حل شده و گاز هیدروژن آزاد می شود. واکنش اکسایش آهن را در محلول اسید می توان به صورت زیر نمایش داد:



برعکس زوج $\text{Cu} / \text{Cu}^{+2}$ ، Cu در هر اسیدی حل نمی شود و باید اسید اکسند باشد و گاز هیدروژن هم آزاد نمی شود واکنش اکسایش مس در نیتریک اسید توأم با آزاد شدن اکسید ازت است.



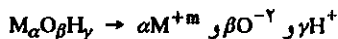
درجه اکسایش عنصر به حالت آزاد صفر است (درجه اکسایش سدیم (Na)، آهن (Fe)، گوگرد (S) صفر می‌باشد).

برای عمومیت دادن این قرارداد به یک مولکول چند اتمی باید، درجه اکسایش کلیه اتمهای متشکله یک جسم مرکب را تعیین نمود، و برای این منظور باید توزیع صحیح بارها را در مولکول دریافت، یعنی عملی که تقریباً غیر ممکن است. ولی با دانستن اطلاعی کیفی از توزیع بارها در مولکول و بخصوص با در نظر گرفتن الکترونگاتیوی نسبی عناصر متشکله ترکیب، می‌توان درجه اکسایش عناصر موجود در ترکیب را به صورت زیر تعبیر نمود. در گوگرد دیوکسید (SO_2) اتمهای اکسیژن الکترونگاتیوتر از اتم گوگرد بوده و الکترونها موجود در پیوند را بیشتر به سوی خود می‌کشند، لذا بار منفی مختصری در اطراف اکسیژن و به همان مقدار بار مثبت در اطراف گوگرد وجود دارد، برعکس در مولکول هیدروژن سولفید (H_2S) بار منفی در اطراف گوگرد ظاهر می‌شود، زیرا الکترونگاتیوتر از هیدروژن می‌باشد. بنابراین برحسب قرارداد انتقال جزیی الکترون را از اتمی به اتم دیگر معادل انتقال یک واحد بار الکتریکی دانسته، در نتیجه اتم دهنده درجه اکسایش +۱ و اتم گیرنده درجه اکسایش -۱ را بازای هر الکترون منحرف شده کسب خواهد نمود. بدین ترتیب در مولکول SO_2 هر اکسیژن درجه اکسایش -۲ و اتم گوگرد درجه اکسایش +۴ خواهد داشت، و برعکس در مولکول H_2S اتم گوگرد درجه اکسایش -۲ و هر اتم هیدروژن درجه اکسایش +۱ را خواهد داشت.

درجه اکسایش یک یون عدد کاملی است. ولی برعکس درجه اکسایش هر عنصر در ترکیب غیر یونی عدد کامل نبوده و منحصرأ برای تسهیل و فهم عمل اکسایش و کاهش و بر حسب قرار داد درجه اکسایشی به این عنصر نسبت می‌دهند.

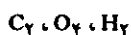
۲- نیست ولی برای سادگی در اکسایش -۲ را برای اکسیژن در نظر می‌گیرند، با وجود این برای مشخص نمودن اختلاف درجه اکسایش عنصرها در ترکیبات مختلف به این ترتیب عمل می‌کنند که درجه اکسایش یک عنصر را از ترکیبات یونی‌اش با اعداد عربی از قبیل -۱، -۲، -۳ و در درجه اکسایش همین عنصر را در ترکیبات کووالان با اعداد رومی (لاتین) از قبیل I، II، III، IV، و ... نمایش می‌دهند، بدین ترتیب درجه اکسایش اکسیژن در Na_2O برابر -۲ و در H_2O برابر II می‌باشد.

عملاً برای محاسبه درجه اکسایش m از عنصر M در مولکولی خنثی به صورت $\text{M}_a\text{O}_b\text{H}_\gamma$ می‌توان برای سادگی به نحو فرضی گفت که مولکول فوق متشکل از αM^{+m} (به بار +m) و βO^{2-} (به بار -۲) و γH^+ (به بار +۱) می‌باشد چون مولکول خنثی است لذا می‌توان نوشت:



$$\alpha m - 2\beta + \gamma = 0$$

مثلاً در اگسالیک اسید درجه اکسایش کربن، و یا m برابر است با:



$$\gamma m - 2 \times \beta + \gamma = 0$$

$$m = + \text{III}$$

برای یونی چند اتمی به بار منفی مجموع -P، مانند $[\text{M}_a\text{O}_b\text{H}_\gamma]^{-P}$

$$\alpha m - 2\beta + \gamma = -P$$

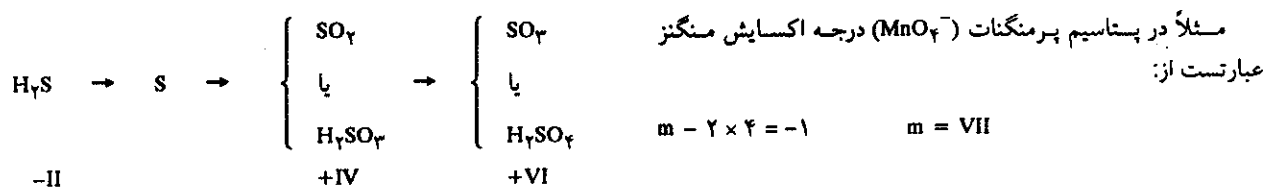
می‌توان نوشت:

تمرین (۱-۹) درجه اکسایش اکسیژن را در مولکول SO_3 ، H_2O ، CO ، CO_2 و درجه اکسایش هیدروژن را ترکیبات H_2N ، H_2S ، H_2O مشخص نمایید.

درجه اکسایش برای اکسیژن در کلیه ترکیبات فوق ۲- و برای هیدروژن +۱ است. قرارداد فوق را می‌توان به نحو زیر در مورد اکسیژن و هیدروژن خلاصه نمود:

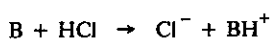
درجه اکسایش اکسیژن در تمام ترکیباتش ۲- بوده و فقط به طور استثنایی درجه اکسایش آن در H_2O_2 برابر با -۱ و در F_2O برابر با +۲ است.

درجه اکسایش هیدروژن در کلیه ترکیباتش +۱ و فقط در هیدروهای یونی نظیر NaH درجه اکسیداسیون هیدروژن -۱ است. درجه اکسایش اکسیژن و هیدروژن در کلیه ترکیبات الکترووالانس آنها به ترتیب ۲- و +۱ است، با وجود این باید دانست که درجه اکسایش حقیقی اکسیژن در ترکیبات یونی و کووالانس تفاوت بسیاری باهم دارند، مثلاً در ترکیبی Na_2O که متشکل از یونهای O^{2-} است درجه اکسایش اکسیژن واقعاً ۲- است، ولی درجه اکسایش اکسیژن در مولکول آب که ترکیبی بایوند کووالانس است حقیقتاً ۲- نمی‌باشد، به عبارت دیگر درجه اکسایش یک یون عدد کاملی است. ولی برعکس درجه اکسایش هر عنصر در ترکیب غیر یونی عدد کامل نبوده و منحصرأ برای تسهیل و فهم عمل اکسایش و کاهش و بر حسب قرار داد درجه اکسایشی به این عنصر نسبت می‌دهند. بنابراین، با وجود اینکه درجه اکسایش اکسیژن در مولکول آب حقیقتاً



باید یادآور شد که گوگرد می‌تواند درجه اکسایش +II در ترکیب $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ و درجه اکسایش +VI در ترکیب $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ داشته باشد. اگر عنصری و یا یونی اکسید شود درجه اکسایش آن اضافه می‌شود، برعکس اگر عنصر یا یونی کاهش یابد، درجه اکسایش آن نقصان خواهد یافت.

بنابراین عمل اکسایش و کاهش منجر به تغییر درجه اکسایش می‌شود و این خود وسیله‌ای برای تشخیص دادن واکنش اکسایش و واکنشهای دیگر است، از قبیل واکنش اسید و باز طبق تعریف برنستد. به عنوان مثال در واکنش



درجه اکسایش عناصر به هیچ وجه تغییر نمی‌نماید، کلر که در HCl درجه اکسایش ۱- دارد به صورت Cl^- هم همان درجه اکسایش ۱- را دارا می‌باشد.

تمرین (۹-۲) درجه اکسایش منگنز را در ترکیبات MnO و Mn(OH)_3 و K_2MnO_4 حساب کنید:

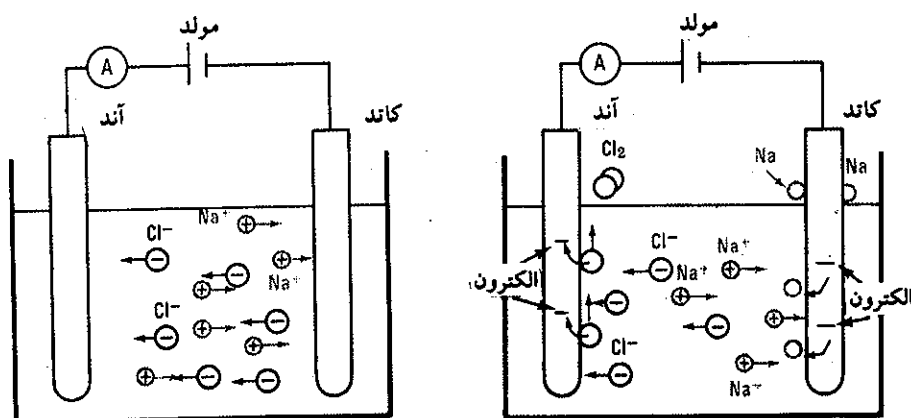
MnO	$m - 2 \times 1 = 0$	$m = \text{II}$
Mn(OH)_3	$m - 3 \times 2 + 3 = 0$	$m = \text{III}$
K_2MnO_4	$m - 4 \times 2 + 2 \times 1 = 0$	$m = \text{VI}$

یادآوری: تعریفی که برای بیان درجه اکسایش بکار رفت طبیعت قراردادی دارد، لذا بعضی اوقات اتفاق می‌افتد که درجه اکسایش عنصری بخصوص، در ترکیبی مشخص، به صورت کسری و یا حتی صفر تعریف شود، به عنوان مثال درجه اکسایش گوگرد در تتراتیونات برابر با $2/5+$ و درجه اکسایش کربن در ترکیب $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ برابر صفر است.

حال درجات اکسایش گوگرد را در ترکیبات مختلفش بررسی می‌نماییم.

ب) واکنش الکتروود یا نیمه واکنش:

یک ظرف الکترولیز را در نظر گرفته که شامل دو الکتروود می‌باشد. الکتروود مثبت آند و الکتروود منفی کاتد شکل (۹-۳).



شکل (۹-۳) نمودار یک ظرف الکترولیز و تحرک یونها به سوی الکتروودها، آنیونها به سوی آند و کاتیونها به سوی کاتد می‌روند.

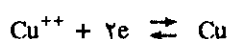
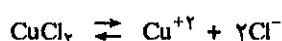
کاتد یا الکتروود منفی به یونهای مثبت الکترون می‌دهد، یعنی کاتیونها به سمت کاتد که الکتروود منفی است، به علت بار مثبت خود کشیده شده و الکترون جذب می‌نمایند، در این حال کاهش کاتیون صورت می‌گیرد. آند یا الکتروود مثبت جذب الکترون می‌نماید یعنی آنیونها که دارای بار منفی هستند به سمت آند که بار مثبت دارد کشیده شده و در آنجا الکترون

خود را از دست می‌دهند، و در نتیجه عمل اکسایش اطراف آند صورت می‌گیرد. الکترولیز محلولی از مس کلرید به صورت فوق انجام می‌گیرد، یعنی مولکول CuCl_2 در آب تفکیک شده و به صورت یونهای Cu^{++} و 2Cl^- در می‌آیند، کاتیون Cu^{++} به سمت کاتد رفته و دو الکترون از کاتد می‌گیرد و به صورت مس آزاد روی کاتد رسوب می‌کند، در این حال مس کاهیده می‌شود، یعنی مس که دارای ظرفیت دو مثبت است به ظرفیت صفر می‌رسد. آنیون کلر (Cl^-) به سمت آند رفته و در آنجا الکترون خود را به آند می‌دهد، در نتیجه کلر از ظرفیت ۱- به ظرفیت صفر می‌رسد، یعنی اکسید شده.

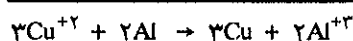
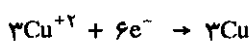
پس نتیجه می‌گیریم اگر ظرفیت کم شود آن عنصر یا مولکول کاهیده شده و اگر ظرفیت زیاد شود آن عنصر یا مولکول اکسید شده است.



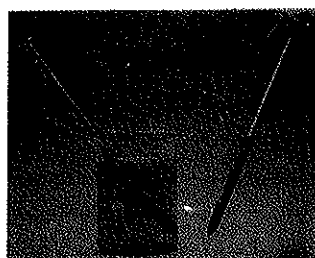
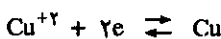
فروبردن صفحه‌ای از آلومینیم در محلول مس سولفات منجر به تولید مس فلزی و انحلال آلومینیم در محلول می‌شود.



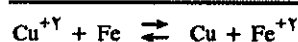
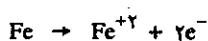
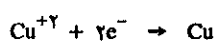
حال مثال دیگری را انتخاب کنیم. اگر یک میله آهن را در محلول مس سولفات فرو بریم بعد از مدتی میله آهنی از یک ورقه نازک مس پوشیده شده و در عوض آهن به صورت کاتیون در محلول وارد خواهد شد. در اینجا آهن فلزی دو الکترون به کاتیون مس (Cu^{++}) می‌دهد، و در نتیجه مس به صورت رسوب در روی آهن قرار گرفته و خود آهن به صورت کاتیون آهن (II) (Fe^{++}) در محلول وارد می‌شود. همین آزمایش را می‌توان با فلزاتی نظیر روی و آلومینیم انجام داد. مثلاً با آلومینیم:



آلومینیم سه الکترون از دست می‌دهد و حال آنکه مس دو الکترون جذب می‌نماید. واکنش الکتروکاتالیز آلومینیم را ضرب در ۲ و واکنش الکتروکاتالیز مس را در سه ضرب می‌کنیم. واکنش بین آهن و کاتیون مس به صورت زیر است:



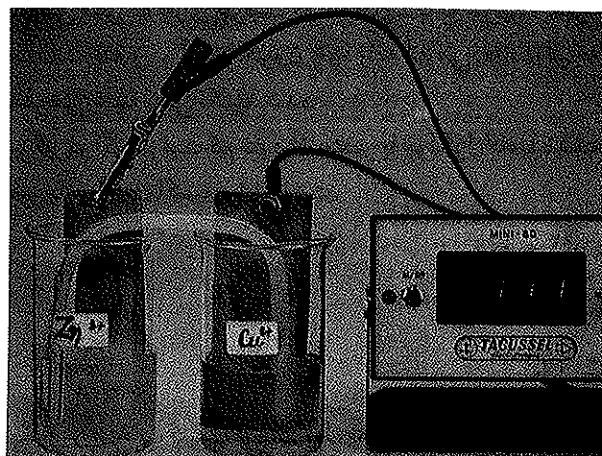
میخ آهنی در محلول مس سولفات پوشیده از ورقه نازکی از مس می‌شود و آهن به صورت کاتیون در محلول وارد خواهد شد.



آزمایش فوق را می‌توان به نحو دیگری تکرار کرد. بدین ترتیب که دو بشر انتخاب نموده، در یکی محلول یک مولال نمک آهن (II)، مثلاً آهن (II) سولفات (یک مول Fe^{++} در ۱۰۰۰ گرم آب) و تیغه‌ای از فلز آهن، و در دیگری محلول یک مولال مس سولفات و تیغه‌ای از فلز مس. دو بشر را به وسیله لوله‌ای خمیده به شکل ۸ محتوی محلول اشباع شده پتاسیم کلرید بهم مربوط می‌نمایند. این لوله را پل اتصال یا پل نمکی گویند، و عمل آن در سطور آینده توجیه خواهد شد.

برای ممانعت از نفوذ محلول موجود در لوله به داخل دو بشر، ممکن است دو انتهای

لوله را به وسیله پشم شیشه‌ای مسدود کرد، و یا اینکه می‌توان به جای محلول در داخل لوله، ماده‌ای ژله‌ای محتوی پتاسیم کلرید قرار داد. بدین ترتیب یک پیل^۱ تهیه نموده شکل (۹-۴)، کافی است دو تیغه را که الکترودها نامیده می‌شوند، به وسیله سیمهای خروجی یک آمپر متر بهم وصل نماییم. ملاحظه می‌شود که آمپر متر عبور جریان را نشان می‌دهد.

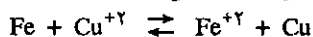


شکل (۹-۴) نمودار پیلی متشکل از الکترودهای مسی و آهنی و نمکهای این فلزات

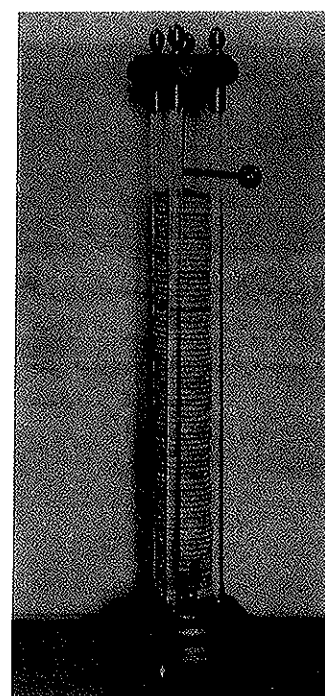
در این پیل مس الکتروود مثبت و آهن الکتروود منفی می‌باشد^۲ الکتروود آهنی بتدریج در محلول حل شده و حال آنکه فلز مس بر روی الکتروود مسی رسوب می‌کند. هر اتم آهن دو الکترون از دست می‌دهد و این الکترونها از مدار عبور کرده به الکتروود مسی منتقل می‌شوند و در آنجا کاتیونهای مس (Cu^{+2}) را که اطراف الکتروود قرار دارند کاهیده می‌نمایند. در این حالت مرتب بر غلظت یونهای آهن موجود در بشر اضافه و برعکس از غلظت یونهای مس کاسته می‌شود. واکنشهایی که در دو بشر انجام می‌گیرد به صورت زیر خلاصه می‌شود.



نتیجه درست مثل موقعی است که میله آهنی را در محلول مس سولفات قرار دادیم، واکنش مجموع نیز در این حالت، جمع جبری دو نیمه واکنش است یعنی:



حال باید دید عمل پیل نمکی چیست؟

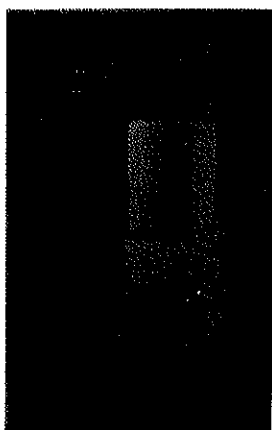


پیل ولتا: در سال ۱۸۰۰ فیزیکدان ایتالیایی ولتا Volta این پیل را اختراع کرد. مجموعه سکه مانندی از فلز روی و فلز مس که در بین آنها ورقه‌ای از نمک آغشته به سرکه نمک آلوده را قرار داد. عیب این پیل به وجود آمدن گاز هیدروژن اطراف الکتروود مسی است که ۶۰ سال بعد کلانسه با کاربرد بی‌اکسید منگنز این عیب را برطرف نمود.

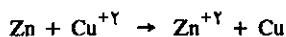
۱. کلمه پیل (از فرانسه Pile) منظور از توده‌ای از چیزها (مثلاً سکه) را که بر روی هم انباشته می‌کنند می‌باشد. کاربرد این کلمه در مورد پیل‌های الکتریکی از اختراع فیزیکدان ایتالیایی ولتا در سال ۱۸۰۰ اقتباس شده است.

۲. در مورد پیلها اختلاف عقیده بسیاری برای نامگذاری الکترودها وجود دارد، مثلاً در مورد پیل فوق در بعضی از کتابها الکتروود مسی را کاتد و الکتروود آهنی را آنود می‌دانند و حال آنکه عده‌ای دیگر از نویسندگان الکتروود مسی را آنود و الکتروود آهنی را کاتد نام می‌گذارند، در اینجا ما فقط به ذکر الکتروود مثبت و منفی قناعت می‌کنیم.

هر اتم آهن که دو الکترون از دست می‌دهد تبدیل به کاتیون آهن (Fe^{+2}) می‌شود، که وارد در محلول می‌گردد، یعنی به تدریج بارهای مثبت در داخل بشر محتوی الکتروود آهنی اضافه می‌شود، و حال آنکه بر عکس در بشر دیگر تعداد بارهای منفی افزایش می‌یابد، زیرا هر کاتیون مس (Cu^{+2}) دو الکترون جذب نموده و به صورت مس در روی الکتروود رسوب می‌نماید، بنابراین آنیون مربوط به این کاتیون در محلول باقی می‌ماند. نتیجه اینکه مرتباً تعداد بارهای مثبت در یک بشر و بارهای منفی در بشر دیگر اضافه شده و سبب بوجود آمدن اختلاف پتانسیل شدیدی بین دو الکتروود و مانع عبور جریان می‌گردد، لزوم پل نمکی برای برطرف کردن این عیب می‌باشد، بدین صورت که یونهای منفی (SO_4^{--}) به وسیله این لوله به داخل بشر دیگر نفوذ نموده و مانع افزایش بارهای مثبت در این بشر می‌گردند. یونهای مثبت بوجود آمده نیز می‌توانند از لوله عبور نموده و خود را به بشر دیگر که محتوی یونهای منفی است برسانند، بنابراین پل نمکی در واکنش شیمیایی دخالتی نداشته و منحصرأً برای انتقال یونها از بشری به بشر دیگر بکار برده می‌شود.



فیزیکدان انگلیسی دانیل اولین پیل بدون پلاریزاسیون (فاقد حبابهای هیدروژنی) را در سال ۱۸۳۶ اختراع کرد. این پیل از دو الکتروود مسی و روی درست شده که به وسیله جسم خسلل و فرج داری از هم و از الکتروولیت دور هستند نیروی الکتروموتوری پیل مربوط به واکنش زیر است.



پ) پتانسیل اکسایش و کاهش

در مورد پیلی که به وسیله الکتروود مسی و آهنی و محلول نمک این فلزات تهیه نموده، گفته شد که الکترون از الکتروود آهنی به وسیله مدار به الکتروود مسی منتقل می‌شود و آمپر متر هم عبور جریان را مشخص می‌کند. عبور جریان به علت وجود اختلاف پتانسیلی است که بین دو الکتروود وجود دارد، به نحوی که اگر به جای آمپر متر ولت متری را در مدار نصب کنیم، ولت متر اختلاف پتانسیلی در حدود ۰/۷۸ ولت را نشان می‌دهد. منظور از این بحث توجیه پدیده فوق و دریافتن علت عبور جریان و وجود اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود که پتانسیل اکسایش و کاهش نامیده می‌شود، می‌باشد.

در فصل سوم الکترون گاتیوی و الکتروپوزیتیوی عناصر را مطالعه نموده و متوجه شدیم که بعضی از عناصر تمایل زیادی به جذب الکترون و برعکس برخی دیگر علاوه بر اینکه تمایل زیادی به جذب الکترون ندارند، بلکه به سهولت الکترونهای ظرفیتی خود را از دست می‌دهند. گفته شد، که فلوئور الکترون گاتیوترین عناصر و برعکس عناصر قلیایی الکتروپوزیتوترین عناصر می‌باشند. بنابراین فلوئور میل زیادی به جذب الکترون دارد.



برعکس سدیم به سهولت الکترون قشر ظرفیتی خود را از دست می‌دهد.



اگر دو نیمه واکنش فوق باهم توأم شود یک واکنش اکسایش و کاهش حاصل می‌گردد، به نحوی که سدیم کاهنده و فلوئور اکسنده خواهد بود.



در موقع ترکیب و در اثر تمایل معکوس این دو عنصر نسبت به جذب و دفع الکترون، مقداری انرژی آزاد می‌گردد. این انرژی به صورت نیروی محرکه الکتریکی پیلی متشکل از این دو عنصر، بطور کلی نمودار تمایل این دو به عمل اکسایش و کاهش است، به نحوی که نیروی محرکه الکتریکی واکنش فوق برابر با ۵/۳۶۴ ولت در شرایط استاندارد می‌باشد.

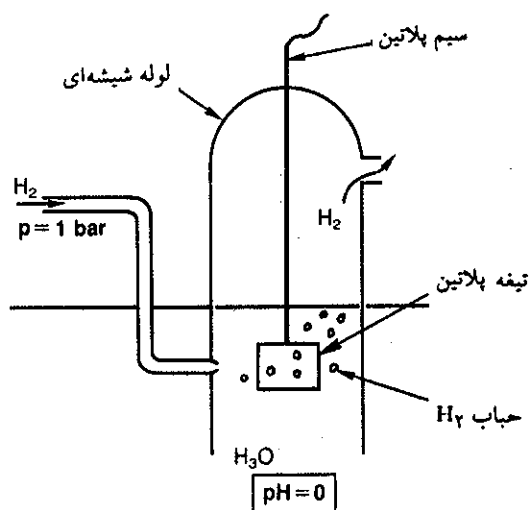
(طرز محاسبه نیروی محرکه الکتریکی واکنش و همچنین شرایط استاندارد در بند ت و توجیه خواهد شد).

برای محاسبه تمایل کمی هر نیم واکنش (یا الکتروود) به تنهایی، روش مطلق در دست نیست، لذا باید الکتروود یا نیمه واکنشی را به عنوان مبدأ در نظر گرفته و به آن پتانسیلی برابر با صفر نسبت دهند تا بدین وسیله تمایل کمی عناصر یا ترکیبات مختلف را برای اکسایش و یا کاهش نسبت به آن بسنجند، برای این منظور الکتروود هیدروژن را برحسب قرار داد مبدأ انتخاب نموده و پتانسیل آن را در شرایط استاندارد که به صورت ϵ_0 نشان می‌دهند، برابر صفر فرض می‌نمایند یعنی:



ت) الکتروود هیدروژن The hydrogen gas electrode

الکتروود هیدروژن مطابق شکل (۵-۹) تشکیل شده از تیغه‌ای پلاتینی که در زیر سرپوشی قرار گرفته. ناحیه انتهایی این سرپوش به منبعی از گاز هیدروژن به فشار یک جو متصل است. تیغه پلاتینی و سرپوش در داخل بشری که محتوی یون H^+ به غلظت یک مولال است قرار می‌گیرد. این مجموعه را الکتروود برگشت پذیر هیدروژن گویند، که به وسیله یک پل نمکی به الکتروود دیگری متصل می‌شود تا پیل را بوجود آورد.



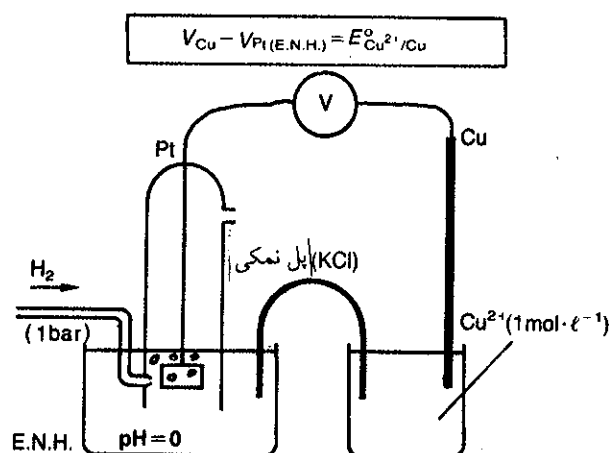
شکل (۵-۹) نموداری از الکتروود نرمال هیدروژن E.N.H. نیروی محرکه الکتریکی این الکتروود معادل صفر فرض می‌شود.

بنابراین الکتروود هیدروژن عبارتست از الکتروودی که فشار گاز هیدروژن در آن یک اتمسفر و غلظت پروتون^۱ در محلول این الکتروود برابر با یک مولال (مول در هزار گرم حلال است). برحسب قرارداد پتانسیل این الکتروود را برای واکنش برگشت پذیر زیر صفر در نظر می‌گیرند.

۱. همانطور که قبلاً گفته شد، پروتون به حالت آزاد نمی‌تواند در محلول آبی وجود داشته باشد، بلکه همیشه به صورت H_3O^+ است. در این فصل به منظور خلاصه‌نویسی پروتون را به صورت H^+ نشان می‌دهیم.



پتانسیل یا نیروی محرکه الکتریکی الکترود دیگری که با الکترود هیدروژن پیل را تشکیل می‌دهد، برحسب قرار داد فوق برابر نیروی محرکه الکتریکی این پیل است. شکل (۹-۶) پیل متشکل از الکترود و محلول مس و الکترود نرمال هیدروژن، را نمایش می‌دهد.



شکل (۹-۶) نمودار پیل متشکل از الکترود هیدروژن و الکترود مس در محلول یک مولال مس سولفات نیروی محرکه الکتریکی این پیل برابر با نیروی محرکه الکتریکی الکترود مس است زیرا پتانسیل الکترود هیدروژن بر حسب قرار داد معادل با صفر است.

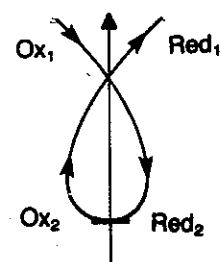
بنابراین اگر پتانسیل کلیه عناصر و ترکیبات مختلف را نسبت به الکترود هیدروژن بسنجند، برای هر یک پتانسیلی که معرف تمایل آنها به اکسایش و کاهش است بدست خواهد آمد. در جدول (۹-۱) پتانسیل برخی از این عناصر یا ترکیبات داده شده است. پتانسیلهای داده شده در جدول (۹-۱) عبارتند از پتانسیل جفت اکسایش و کاهش یا پتانسیل اسید اکسایش و کاهش. در این جدول فلزات در مقابل یونهای خود به حالت تعادل هستند. یونهای فلزی اگر الکترون جذب کنند کاهیده شده و به صورت فلز در می‌آیند و اگر فلز الکترون از دست دهد اکسیده شده و به صورت کاتیون مربوطه در می‌آید. پتانسیلهای داده شده عبارتند از انرژی لازم برای اینکه کاتیونی الکترون جذب کند و به صورت شکل کاهیده خود در آید. مطالب فوق در مورد هالوژنها و یا به‌طور کلی برای شبه فلزات نیز صادق است. در فرم اکسید شده شبه فلز حالت عنصری دارد و در فرم کاهیده به صورت آنیون می‌باشد.



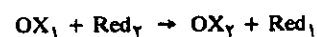
کلر و فلوئور خیلی میل دارند جذب الکترون کنند، یعنی از ظرفیت صفر به ظرفیت ۱- برسند و به همین علت است که می‌گوییم فلوئور و کلر خیلی الکترون‌گاتیو هستند، یعنی تمایل جذب الکترون در آنها زیاد است. پتانسیلهای مربوطه برای این دسته از عناصر نیز در جدول صفحه بعد داده شده است. در آخرین سطر جدول پتانسیل برای جفت Li^+ و Li خیلی پایین و برابر با $-3/04$ ولت است، تمایل جذب الکترون در Li خیلی کم، برعکس

E° (volts)	نیمه واکنش
2.87	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$
2.00	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$
1.78	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
1.69	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$
1.49	$8H^+ + MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
1.47	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O$
1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$
1.33	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$
1.28	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$
1.23	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
1.09	$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$
0.80	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$
0.77	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
0.54	$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$
0.52	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$
0.34	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$
0.27	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$
0.22	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$
0.00	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$
-0.04	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$
-0.13	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$
-0.14	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$
-0.25	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$
-0.36	$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$
-0.44	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$
-0.74	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$
-0.76	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$
-0.83	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$
-1.03	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$
-1.67	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$
-2.38	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$
-2.71	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$
-2.76	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$
-2.90	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$
-2.92	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$
-3.05	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$

پتانسیل‌های داده شده در این جدول از قاعده ۷ پیروی می‌نمایند. طبق این قاعده می‌توان فلشی به سوی بالا رسم کرده و عناصر یا ترکیبات اکسید شده را بر حسب پتانسیل صعودیشان در سمت چپ فلش و عناصر و یا ترکیبات کاهش‌یافته را در سمت راست فلش نوشت.



واکنشی که امکان دارد انجام بگیرد فلشی است که از فرم اکسید شده (Ox_1) به سوی فرم کاهش‌یافته (Red_1) و سپس به فرم (Ox_2) به سوی فرم (Red_2) می‌رود و این فلش شکل حرف ۷ از حروف یونانی را دارد



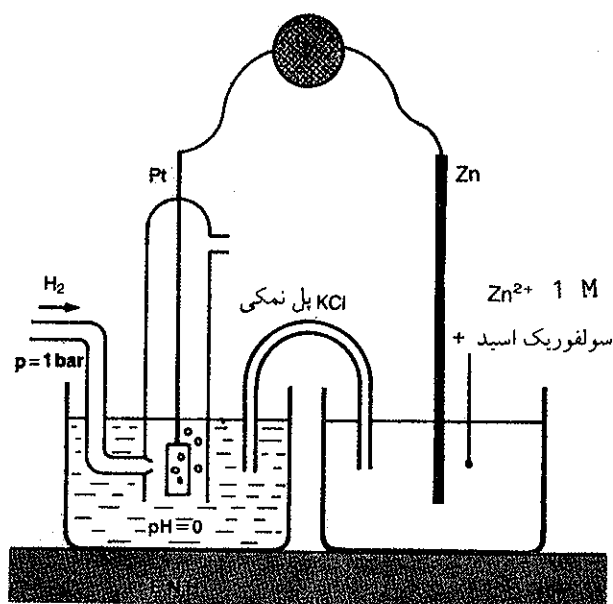
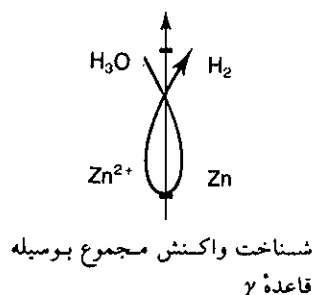
جدول (۹-۱) پتانسیل الکترود برای بعضی از عناصر یا ترکیبات عناصر

واکنش در جهت عکس خیلی شدید است، زیرا اتم Li خیلی میل دارد الکترون از دست بدهد و به صورت کاتیون Li^+ درآید. در این حالت گرویم لیتیم خیلی الکتروپوزیتیو است. شبه فلزات بخصوص هالوژنها الکترون جذب می‌کنند لذا اکسندانه‌اند. فلزات الکترون از دست می‌دهند لذا کاهش‌دهنده هستند.

ث) تعیین نیروی محرکه الکتریکی واکنش اکسایشی-کاهشی یا پیل

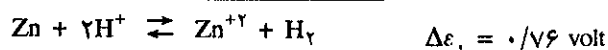
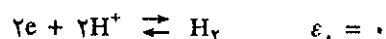
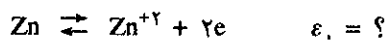
طرز سنجش پتانسیل الکترودها را نسبت به الکترود هیدروژن در طی دو مثال روشن می‌نماییم.

۱. اگر الکترود هیدروژن را به وسیله یک پل نمکی به ظرفی محتوی محلول یک مولال روی سولفات و تیغه‌ای از روی وصل نماییم شکل (۹-۷)، ولت متری که تیغه روی را به الکترود هیدروژن متصل می‌سازد اختلاف پتانسیلی برابر با ۰/۷۶ ولت نشان می‌دهد:



شکل (۹-۷) نمودار پیلی از الکترود هیدروژن و الکترود روی

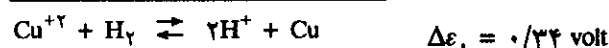
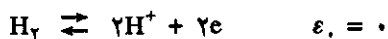
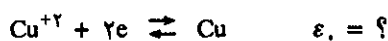
در این پیل جهت عبور الکترون از الکترود روی به سمت الکترود هیدروژن است. واکنشهایی که در این پیل بوقوع می‌پیوندد عبارتست از:



در این پیل فلز روی دهنده الکترون و برعکس کاتیون هیدروژن گیرنده الکترون بوده و در طی این عمل فلز روی اکسید و کاتیون هیدروژن (H^+) احیاء می‌گردد. $\Delta \varepsilon_1$ عبارتست از جمع جبری پتانسیل دو الکترود و یا نیروی محرکه الکتریکی این پیل و چون پتانسیل الکترود هیدروژن بر طبق قرار داد برابر با صفر است، لذا قدر مطلق پتانسیل الکترود روی برابر با ۰/۷۶ ε_1 ولت می‌باشد.^۱

۱. در چنین پیلی هیدروژن آزاد شده، بر روی کاند (Zn) باقی می‌ماند و مانع اکسایش آن می‌گردد. در این

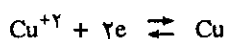
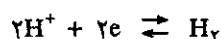
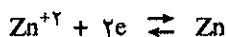
۲. اگر الکترود هیدروژن را به وسیله یک پل نمکی به ظرفی محتوی محلول یک مولال مس سولفات و تیغه‌ای از فلز مس و مطابق شکل (۶-۹) وصل نماییم، ولت متری که تیغه مس را به الکترود هیدروژن متصل می‌دارد اختلاف پتانسیلی برابر با ۰/۳۴ ولت نشان می‌دهد. در این پیل جهت عبور الکترون از الکترود هیدروژن به سوی الکترود مس می‌باشد، یعنی درست عکس حالت قبل. واکنشهایی که در این پیل انجام می‌گیرد عبارتند از:



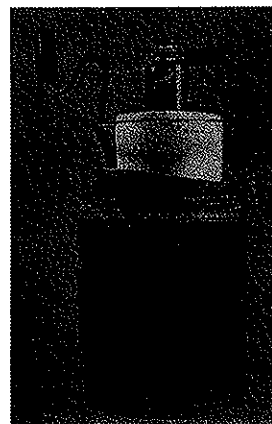
یعنی کاتیون مس گیرنده الکترون و برعکس مولکول هیدروژن دهنده الکترون می‌باشد، بنابراین مس احیاء و هیدروژن اکسید می‌گردد. و همانطور که گفته شد $\Delta\varepsilon_+$ جمع جبری پتانسیل دو الکترود و یا قوه الکتروموتوری این پیل بوده و چون پتانسیل الکترود هیدروژن صفر است، لذا قدر مطلق پتانسیل الکترود مس عبارتست از: $\varepsilon_+ = 0/34$ ولت. به کمک این دو مثال مشخص شد که قدر مطلق پتانسیل الکترود روی $0/76$ ولت و قدر مطلق پتانسیل الکترود مس $0/34$ ولت است.

ولی آیا این دو پتانسیل علامت مشابه دارند؟ مسلماً خیر، زیرا همانطور که مشاهده شد، در پیلی که از الکترود هیدروژن و روی تشکیل شده بود، الکترون از الکترود روی به سوی الکترود هیدروژن در حرکت است و برعکس در پیلی که از الکترود مس و هیدروژن تشکیل یافته، الکترون از الکترود هیدروژن به سوی الکترود مسی جریان دارد.

بطور کلی در مورد واکنشهای اکسایشی - کاهشی هرچه پتانسیل بزرگتر و مثبت باشد، واکنش از چپ به راست به مقدار بیشتر انجام می‌گیرد. بنابراین برحسب قرارداد کلیه واکنشها را به صورت کاهش ذکر می‌کنیم، یعنی فرم اکسیده عنصر یا ترکیب با جذب الکترون تبدیل به فرم کاهش یافته این عنصر با ترکیب می‌شود. در مورد الکترودهای روی و هیدروژن و مس واکنش الکترود به ترتیب عبارت خواهد بود از:

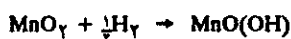


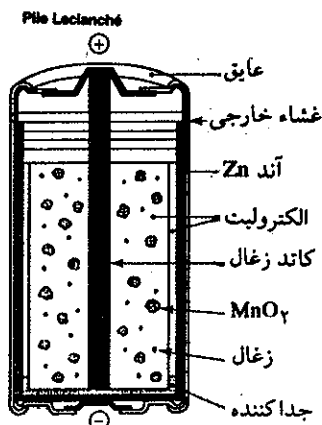
بدین ترتیب مقدار و علامت پتانسیل الکترود، توجیه کننده تمایل نسبی واکنش از چپ به راست خواهد بود. در مثال فوق مشاهده شد که روی خودبخود تبدیل به کاتیون روی شده و برعکس کاتیون هیدروژن (H^+) خود به خود تبدیل به مولکول هیدروژن گردید، بنابراین در مورد الکترود هیدروژن، پتانسیل از چپ به راست مثبت است و حال آنکه در



فیزیکدان فرانسوی (Georges leclanché) در سال ۱۸۶۷ از فلز روی و منگنز اکسید به عنوان جاذب هیدروژن پیلی ساخت که به نام او مشهور است.

→ حال گویند پیل قطبیده شده است. لکلانشه فیزیکدان فرانسوی اطراف کاند را با منگنز اکسید پوشاند. منگنز اکسید با جذب هیدروژن مانع از قطبش پیل می‌گردد.





پیل خشک یا پیل لکلانشه. لکلانشه در سال ۱۸۶۸ الکترولیت پیل را در نشاسته قرار داد و بدین ترتیب پیل خشک قابل حمل و نقل را اختراع کرد که از آن زمان به نام او معروف است.

مورد الکتروود روی واکنش راست به چپ، پتانسیل مثبتی دارد، زیرا فلز روی خودبخود تبدیل به کاتیون گردیده است. بنابراین:



در مثال هیدروژن و مس مشاهده شد که کاتیون مس خودبه خود با کسب دو الکترون از مولکول هیدروژن، تبدیل به فلز مس گردید، بنابراین واکنشی که خود به خود از چپ به راست انجام می گیرد پتانسیل مثبت دارد یعنی:



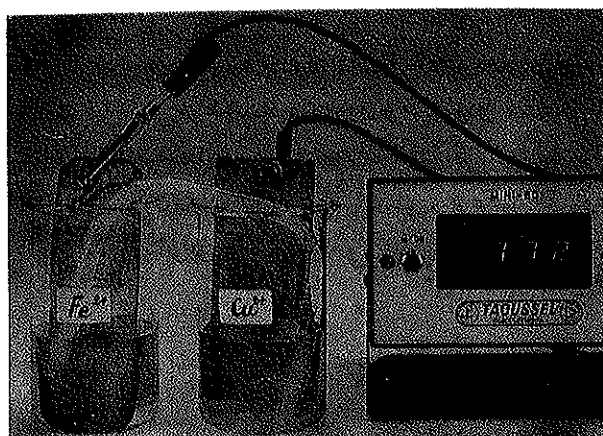
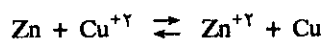
و برعکس در مورد الکتروود هیدروژن واکنش از راست به چپ خود بخود انجام می گیرد، یعنی مولکول هیدروژن تبدیل به کاتیون هیدروژن می گردد:



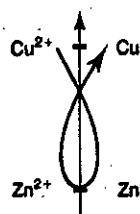
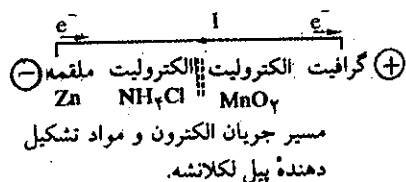
بنابراین پتانسیل سه الکتروود فوق الذکر بترتیب عبارتست از:



حال اگر پیلی از دو الکتروود روی و مس و محلولهای یک مولال آنها تهیه کنیم شکل (۸-۹)، واکنش مجموعی که در پیل انجام می گیرد طوری است که الکترون از الکتروود روی به سوی الکتروود مس جریان خواهد داشت، به نحوی که:



شکل (۸-۹) پیلی از الکتروود روی و الکتروود مس و نمک این دو فلز

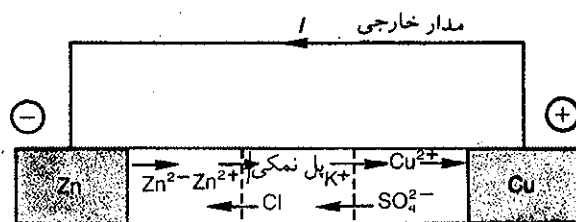


در واقع واکنش مجموع از قاعده ۷ پیروی می کند و پتانسیل مثبتی دارد.

یعنی باید واکنش دو الکتروود را طوری نوشت که، کاتیون مس در طرف چپ و فلز مس در طرف راست رابطه قرار گیرد و برعکس فلز روی در سمت چپ و کاتیون روی در سمت راست رابطه وجود داشته باشد، به نحوی که دو الکترون از طرف چپ با دو الکترون طرف راست رابطه حذف شوند.

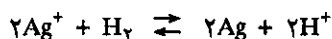


$\Delta \varepsilon_0$ عبارتست از نیروی محرکه الکتریکی این پیل و علامت مثبت آن معرف آن است که واکنش از چپ به راست خود به خود انجام می‌گیرد و مقدار آن کمیت یا تمایل واکنش را برای انجام از چپ به راست نشان می‌دهد. چنین پیلی را پیل دانیل گویند. جریانی از الکترون با شدت I آمپر در مدار خارجی از قطب مثبت مس + به سوی قطب منفی - است و حال آنکه در داخل محلول الکترونها از قطب - به قطب + می‌روند.



شکل (۹-۹) نموده‌ای از جریان الکترون در خارج و داخل پیل دانیل

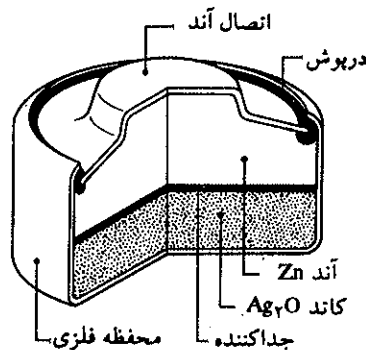
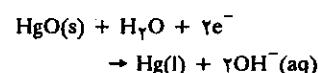
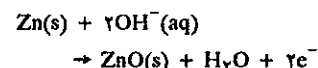
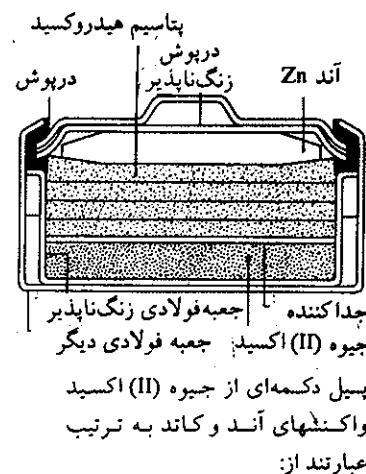
مثالهای دیگری در این مورد، کاربرد جدول پتانسیل الکترودها را واضح‌تر می‌نماید. اگر مانند حالات قبل پیلی از الکترودهیدروژن و الکترودهی متشکل از محلول یک مولال نقره نیترات (Ag^+) تهیه نماییم، نیروی محرکه الکتریکی این پیل برابر با ۰/۸ ولت خواهد بود و الکترودهیدروژن دهنده الکترون یعنی منفی و برعکس الکترودهی نقره‌ای مثبت، یعنی گیرنده الکترون است، بنابراین واکنش مجموع عبارتست از:



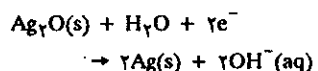
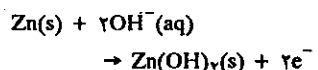
جهت خودبه‌خود واکنش نشان می‌دهد که یونهای نقره اکسندتر از هیدروژن بوده و پتانسیل آن برابر با ۰/۸ ولت است یعنی:



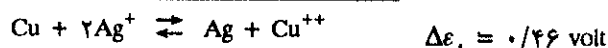
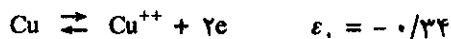
ولی اگر پیلی متشکل از الکترودهی نقره‌ای و مسی و محلولهای یک مولال نمک این دو فلز باشد، باید واکنش الکترودهی نقره‌ای را با واکنش الکترودهی مس به نحوی جمع نماییم تا نیروی محرکه الکتریکی پیل متشکل از این دو الکترودهی بدست آید.



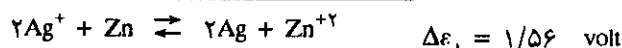
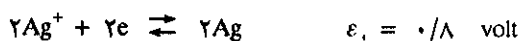
پیل دکمه‌ای برای دوربین و ساعت مچی از اکسید نقره، واکنشهایی که در آند و کاتد انجام می‌گیرد.



برای حذف الکترونها و به دست آوردن واکنش مجموع، باید واکنش الکتروود مس را که تمایل کمتری برای اکسندگی دارد معکوس نموده و واکنش الکتروود نقره‌ای را در دو ضرب نماییم.



نیروی محرکه محاسبه شده به طریق فوق، کاملاً برابر با نیروی محرکه الکتریکی به دست آمده از راه تجربه است. و یا برای پیل از نقره و روی به همین ترتیب باید واکنش الکتروود نقره را در دو ضرب نموده و واکنش الکتروود روی را معکوس نماییم.



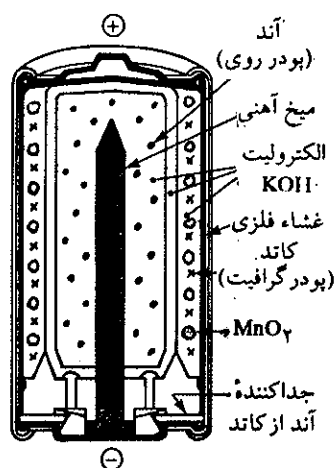
باید یادآور شد که در موقع نوشتن روابط بین الکتروودها، موقعی که ما محل الکتروودها را عوض می‌کنیم علامت پتانسیل جفت مربوطه عوض می‌شود مثلاً در مورد رابطه:



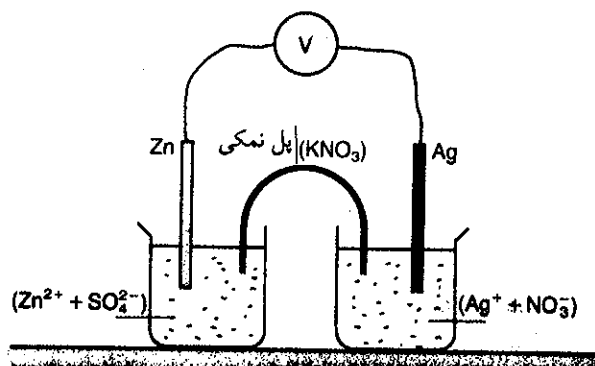
پتانسیل برابر با -0.76 ولت است. ولی اگر رابطه را برعکس کنیم یعنی:



پتانسیل برابر با $+0.76$ ولت خواهد بود، ولی موقعی که واکنش را ضرب در دو و یا



پیل قلیایی KOH با غلظت زیاد که در آن فلز روی Zn مبدل به یون کمپلکس $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ می‌شود. نیم پیل دوم منگنز دی‌اکسید MnO_2 است که مبدل به منگنز هیدروکسید می‌گردد. نیروی محرکه الکتریکی این پیل $1/5$ ولت است. دوام این پیل بیشتر از پیل لکلانته است.



شکل (۹-۱۰) نمودار پیل از الکتروود روی و الکتروود نقره نیروی محرکه الکتریکی این پیل از پیل دانیل بیشتر است.

بیشتر (عددی مثبت) می‌نماییم، در این حالت پتانسیل تغییر نخواهد کرد. مثلاً:



زیرا پتانسیل جفت Ag^+ و Ag بستگی به نیروی محرکه الکتریکی واکنش $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ دارد نه به تعداد یونهای Ag^+ و Ag . (در حقیقت پتانسیل جفت Ag^+/Ag نامحسوس به غلظت Ag^+ بستگی دارند).

بحث فوق در دو جمله به صورت زیر خلاصه می‌شود:

(۱) - مقدار جبری پتانسیل یک الکتروود عبارتست از اندازه کمی تمایل واکنش برای انجام از چپ به راست.

(۲) - اگر جهت واکنش یک الکتروود را تغییر دهیم باید علامت پتانسیل این الکتروود را نیز تغییر دهیم. ولی اگر طرفین واکنش یک الکتروود را در عدد ثابت مثبتی ضرب کنیم، پتانسیل این الکتروود تغییری نخواهد کرد.

تمرین (۳-۹) با استفاده از جدول پتانسیل الکتروودها، عناصر زیر را بر حسب قدرت کاهندگی‌شان به طور صعودی بنویسید.

Al و Zn و Cd و Pb

Al، Cd و Pb و Zn

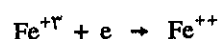
یعنی خاصیت کاهندگی Al از همه بیشتر Pb از همه کمتر است. و نیز بنابر همین جدول تمام عناصر یا ترکیبات نشان داده شده خاصیت اکسندگی بیشتری نسبت به عناصر ماقبل خود دارند. یعنی در این جدول عناصر مابعد اکسندگی از عناصر ماقبل خود هستند. بنابراین O_3 اکسندگی از Cl_2 و Cl_2 اکسندگی از Ag^+ می‌باشد. نتیجه: در جدول پتانسیل الکتروودها خاصیت کاهندگی عناصر موجود در جدول از پایین به بالا کم و حال آنکه خاصیت اکسندگی از پایین به بالا زیاد می‌شود.

و نیز برای عناصر O_3 و Cl_2 و Ag^+ بگویید که کدامیک اکسندگی از دیگری است.

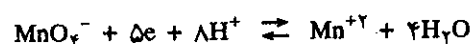
جواب: برای تعیین قدرت کاهندگی عناصر می‌گوییم بنابر جدول پتانسیل الکتروودها، تمام عناصر یا ترکیبات نشان داده شده در این جدول خاصیت کاهندگی بیشتری نسبت به عناصر مابعد خود دارند. یعنی در این جدول عناصر ماقبل کاهندگی از عناصر مابعد خود هستند بنابراین ترتیب صعودی عبارتست از:

ج) کاربرد پتانسیل الکتروود در مورد ترکیبات مختلف عناصر

در مورد فلزات نه فقط جفت کاتیون و فلز به صورت کاهنده و اکسندگی هستند، بلکه ممکن است جفت کاتیون و کاتیون فلز مربوطه با درجه مختلفی از اکسایش نیز جفت اکسندگی و کاهنده را تشکیل دهند مثلاً:

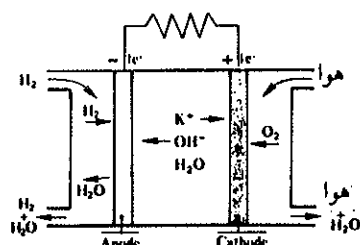


و نیز در مثالهای قبل دیدیم که MnO_4^- اکسندگی می‌باشد. پس می‌توانیم جفت اکسندگی و کاهنده را با هم داشته باشیم یعنی:

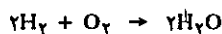
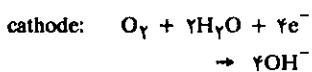
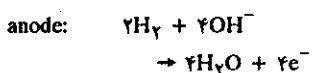


و اینک بزراحتی می‌توانیم جواب بدهیم چرا پرمنگنات آهن را اکسید می‌کند.

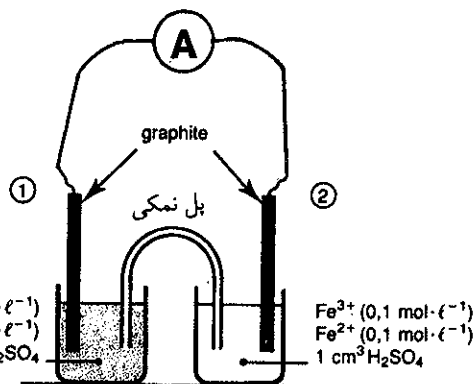
دو بشر مطابق آنچه در آزمایش قبل دیدیم تهیه کرده و در یکی از آنها مخلوطی از محلول نمکهای آهن (II) و (III) وارد نموده و در بشر دوم مخلوطی از پتاسیم پرمنگنات و منگنز سولفات در محیط سولفوریک وارد می‌نماییم، مطابق شکل (۱۱-۹) در هر بشر یک الکتروود از گرافیت یا یک تیغه پلاتین قرار داده و دو تیغه را به وسیله سیمی به یک آمپرسنج



پیل اکسیژن - هیدروژن: در این پیل اکسیژن و هیدروژن به عنوان ماده سوخت با واکنش الکتروشیمیایی در محیط قلیایی با هم ترکیب شده و آب تولید می‌کنند.

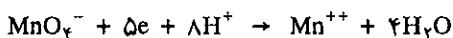
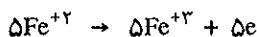


در سفینه‌های فضایی از این نوع پیل‌ها قرار داده‌اند. نیروی محرکه الکتریکی آن بسرق دستگاه‌های فرستنده را تأمین می‌کند و آب تولید شده را فضاورد مصرف می‌کند.

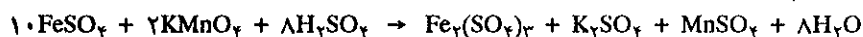


شکل (۹-۱۱) پیلی متشکل از محلولهای آهن (II) و (III) سولفات و منگنز سولفات و پرمنگنات

وصل می‌کنیم، مشاهده خواهیم کرد که جریان الکتریکی از مدار عبور می‌کند. در زمانی که پرمنگنات احیاء می‌شود، کاتیون آهن (II) (Fe^{+2}) نیز اکسید شده و تبدیل به کاتیون آهن (III) (Fe^{+3}) می‌شود. کاتیونهای Fe^{+2} الکترون خود را به میله پلاتین داده و الکترون در مدار حرکت می‌کند و در بشر دوم که محتوی پرمنگنات است الکترون‌ها مولکولهای پرمنگنات را که اطراف تیغه پلاتینی هستند، کاهیده می‌کنند. قطب مثبت در ظرف محتوی محلول ۱ پرمنگنات و قطب منفی در ظرف ۲ محتوی محلول نمکهای آهن است.



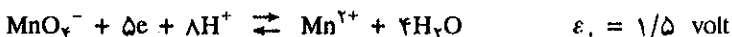
واکنشی که صورت می‌گیرد عیناً شبیه حالتی است که این اجسام را با هم مخلوط می‌کردیم یعنی:



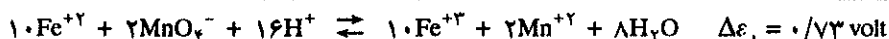
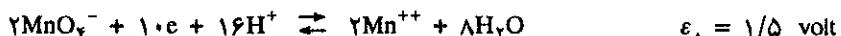
برای جفت آهن (II) و (III) پتانسیل عبارتست از:



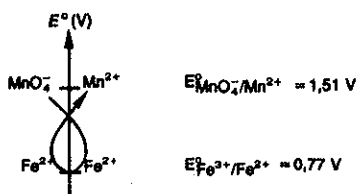
و برای جفت پرمنگنات و نمک منگنز (منگانو) داریم:



واکنش جفت آهن (II) و (III) را عکس می‌نماییم لذا علامت پتانسیل عوض می‌شود. این واکنش را در ده ضرب نموده و با دو برابر واکنش الکتروود پرمنگنات جمع جبری می‌نماییم.



از مطالب فوق نتیجه گرفته و دانستنیهای خود را به صورت فرمول کلی خلاصه می‌کنیم.

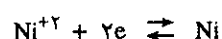


تعیین شکل نهایی واکنش طبق قاعده ۷

برای دو جفت اکسند و کاهنده، جفتی که به شکل اکسیده بوده و جفت دیگر را اکسید می‌کند، پتانسیل بیشتری دارد و یا برعکس برای دو جفت اکسند و کاهنده جفتی که به شکل کاهیده باشد و جفت دیگر را کاهیده می‌کند پتانسیل کمتری دارد.

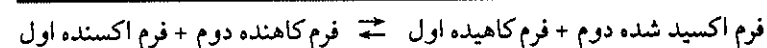
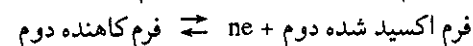
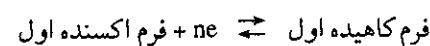
(a) رابطه نرنست^۱ The Nernst equation

تا اینجا ما مقدار $\Delta\epsilon$ را در شرایط عادی (استاندارد) اندازه گرفتیم، یعنی در حالتی که غلظت اجزاء یک مولال بود، مثلاً موقعی که می‌نویسیم $\Delta\epsilon_0 = 0.027$ ولت برای واکنش بین نیکل و کبالت منظور نیروی محرکه الکتریکی موتوری پیل است که از محلول یک مولال کبالت و یک مولال نیکل تهیه شده است.



آزمایش نشان می‌دهد که اگر غلظت Ni^{2+} یا Co^{2+} را تغییر دهیم مقدار $\Delta\epsilon$ تغییر و یا حتی واکنش اکسایش برعکس خواهد شد، مثلاً اگر غلظت Ni^{2+} برابر با 0.01 مولال و غلظت Co^{2+} برابر با یک مولال باشد، جهت واکنش خود بخود برعکس است یعنی، این کبالت است که به صورت فرم کاهیده (حالت فلزی) در محلول رسوب خواهد کرد. بنابراین ما باید بدانیم که نیروی محرکه الکتریکی واکنش اکسایش و یا یک پیل چه رابطه‌ای با غلظت دارد.

اندازه‌های تجربی نیروی محرکه الکتریکی یک پیل و یا یک واکنش اکسایش-کاهش (نسبت به غلظت اجزاء تشکیل دهنده برای واکنش اکسایش به صورت زیر) طبق رابطه تجربی نرنست بیان می‌شوند.



$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{OX}_1][\text{Red}_2]}{[\text{Red}_1][\text{OX}_2]}$$

در این فرمول $\Delta\epsilon$ عبارت از پتانسیل استاندارد یا نرمال است که از مشخصات جفت اکسند و کاهنده بوده و مقدار آن را به سهولت می‌توان از جدول پتانسیل الکترودها محاسبه کرد. R ثابت گازهای کامل و T درجه حرارت مطلق و n تعداد الکترونهايي که بین دو جفت اکسند و کاهنده تعویض می‌شوند و F عبارت است از عدد فاراده. اگر واکنش در 25°C انجام گیرد، با دانستن مقدار R و مقدار F که عبارتست از 96500 کولن و تبدیل لگاریتم نپری به لگاریتم پایه ۱۰، فرمول فوق به صورت زیر خلاصه می‌شود:

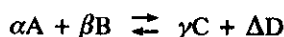
1. Walther Nernst (1864-1941) آلمان ۱۹۲۰ برنده جایزه نوبل

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_1][Red_2]}{[Red_1][OX_2]}$$

یا:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red_1][OX_2]}{[OX_1][Red_2]}$$

در حالت عمومی که سیستم اکسند و کاهنده به وسیله فرمول کلی زیر مشخص می‌شود:



نیروی محرکه الکتریکی واکنش را می‌توان به وسیله رابطه زیر محاسبه نمود:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^\gamma [D]^\Delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

در این فرمول همانطور که در مورد واکنشهای تعادلی گفته شد، [D] یا [C] و یا [A] و [B] برای محلولهای نرمال و رقیق‌تر از نرمال غلظت این عناصر یا ترکیبات می‌باشد. به عنوان مثال واکنش زیر را یادآور می‌شویم.

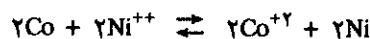


$$\Delta\epsilon = 0.027 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Co^{++}]}{[Ni^{++}]}$$

در واکنش فوق دو الکترون بین دو کاتیون تعویض می‌شود، لذا $n = 2$ و چون Co و Ni فلز بوده و جامد هستند، پس در رابطه غلظتها نمی‌آیند، غلظت آنها ثابت است.

$$\frac{[C]^\gamma [D]^\Delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad \text{به طور کلی رابطه:}$$

تمام مشخصات رابطه اثر غلظت را دارد، یعنی اگر ضریب هریک از اجزاء چند برابر شود در رابطه این ضرایب به صورت توان غلظت آن جزء درمی‌آید، یعنی اگر بنویسیم:



$\Delta\epsilon_0 = 0.027$ ولت در این حالت ۴ الکترون تعویض شده و رابطه نرنست به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta\epsilon = 0.027 - \frac{0.059}{4} \log \frac{[Co^{++}]^2}{[Ni^{++}]^2}$$

$$\Delta\epsilon = 0.027 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Co^{++}]}{[Ni^{++}]} \quad (9-1)$$

و اینجا باز مشاهده می‌کنیم که نیروی محرکه الکتریکی واکنش در اثر تغییر ضرایب واکنش تغییر نخواهد کرد.

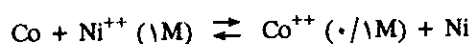
رابطه نرنست نشان می‌دهد که نیروی محرکه الکتریکی واکنش یا یک پیل متناسب با نسبت غلظت عناصر شرکت کننده است. در حالت بسیار ساده، یعنی در مورد رابطه (۹-۱) موقعی که غلظت $\frac{[Co^{++}]}{[Ni^{++}]}$ با ضریب ده تغییر می‌کند نیروی محرکه الکتریکی پیل با مقدار $\frac{0.059}{2}$ یا تقریباً ۰/۰۳ ولت تغییر می‌نماید.

اگر غلظت نیکل برابر با ۱M و غلظت Co^{++} برابر با ۰/۱M مولال باشد.

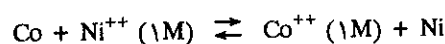
$$\Delta\epsilon = ۰/۰۲۷ - \frac{۰/۰۵۹}{۲} \log ۰/۱$$

$$\Delta\epsilon = ۰/۰۲۷ + ۰/۰۳ = ۰/۰۵۷ \text{ volt}$$

بنابراین واکنش:



خود به خود از چپ به راست انجام گرفته و تمایل این واکنش به انجام تقریباً دو برابر حالتی است که غلظت نیکل و کبالت برابر و مساوی یک مولال است یعنی:



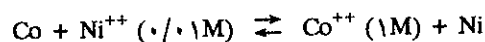
$$\Delta\epsilon = ۰/۰۲۷ - \frac{۰/۰۵۹}{۲} \log \frac{۱}{۱} = ۰/۰۲۷ \text{ volt}$$

و چون لگاریتم یک در تمام پایه‌ها برابر با صفر است، پس قسمت دوم این رابطه مساوی صفر و $\Delta\epsilon = ۰/۰۲۷$ ولت می‌باشد. حال اگر غلظت کبالت را برابر با یک مولال و غلظت نیکل را ۰/۰۱ مولال در نظر بگیریم، چه اتفاق می‌افتد؟

$$\Delta\epsilon = ۰/۰۲۷ - \frac{۰/۰۵۹}{۲} \log \frac{۱}{۰/۰۱} = ۰/۰۲۷ - \frac{۰/۰۵۹ \times ۲}{۲}$$

$$\Delta\epsilon = ۰/۰۲۷ - ۰/۰۵۹ = -۰/۰۳۲ \text{ volt}$$

در اینجا مقدار $\Delta\epsilon$ منفی است، یعنی در واقع واکنش:



خودبخود از راست به چپ صورت می‌گیرد و این کبالت فلزی است که رسوب خواهد کرد (برعکس حالت قبل)، بنابراین به کمک جدول پتانسیل الکترودها و معادله نرنست خواهیم توانست، جهت واکنشهای خودبخود اکسایش را برای هر غلظتی محاسبه کرده و نیروی محرکه الکتریکی واکنش یا پیل را تعیین نماییم.

(چ) ثابت اثر غلظت و نیروی محرکه الکتریکی استاندارد

فرض کنیم پیلی از نیکل و کبالت تهیه کرده‌ایم نیروی محرکه الکتریکی استاندارد این پیل تقریباً برابر ۰/۰۳ ولت است.



واکنش خودبخود صورت می‌گیرد و غلظت Ni^{++} بتدریج کم می‌شود و حال آنکه غلظت Co^{++} اضافه می‌گردد. حال اگر در هر چند دقیقه یک بار به وسیله ولت سنجی نیروی محرکه الکتریکی پیل را اندازه بگیریم و مقدار آن را در رابطه نرنست گذاشته و نسبت غلظت کبالت را به نیکل حساب کنیم، متوجه می‌شویم اولاً نیروی محرکه الکتریکی برحسب زمان کم

برای دو جفت اکسند و کاهنده، جفتی که به شکل اکسید بوده و جفت دیگر را اکسید می‌کند، پتانسیل بیشتری دارد و یا برعکس برای دو جفت اکسند و کاهنده جفتی که به شکل کاهید باشد و جفت دیگر را کاهید می‌کند پتانسیل کمتری دارد.

شده و ثانیاً به طور تجربی مشاهده خواهیم کرد که غلظت نیکل کم و بر غلظت کبالت اضافه می شود. الکترونها از مدار عبور نموده و واکنش تا آنجایی که اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود موجود است ادامه پیدا خواهند کرد و بالاخره زمانی می رسد که این اختلاف پتانسیل تقریباً برابر با صفر می شود. در این حالت جریان الکتریکی قطع و واکنش متوقف می شود و دیگر غلظتها نیز تغییر نخواهند کرد. تقریباً شبیه یک واکنش تعادلی واکنش اکسایش به حال تعادل می رسد. به طور کلی در مورد یک واکنش عمومی نظیر:



$$\frac{[C]^{\gamma}[D]^{\Delta}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}} = K$$

در حالت تعادل:

$$\Delta \varepsilon = 0 = \Delta \varepsilon_0 - \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[C]^{\gamma}[D]^{\Delta}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}} \right)$$

و اگر به جای رابطه داخل پرانتز مقدار مساویش یعنی K را قرار دهیم:

$$0 = \Delta \varepsilon_0 - \frac{0.059}{n} \log K$$

و یا:

$$\log K = \frac{n \Delta \varepsilon_0}{0.059}$$

و از آنجا:

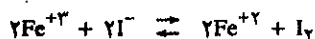
$$K = 10^{\left(\frac{n \Delta \varepsilon_0}{0.059} \right)}$$

و به این ترتیب رابطه ای بین ثابت تعادل واکنش (K) و نیروی محرکه الکتریکی واکنش بدست آورده ایم. اگر علامت $\Delta \varepsilon_0$ مثبت باشد K به مراتب از یک بزرگتر است، یعنی هرچه $\Delta \varepsilon_0$ بزرگ و بخصوص مثبت باشد مقدار K بزرگتر از واحد است.

اگر $\Delta \varepsilon_0$ مثبت و مقدار K بزرگ باشد، واکنش خودبخود از چپ به راست بوقوع می پیوندد و اگر $\Delta \varepsilon_0$ منفی باشد، مقدار K کوچکتر از واحد و این واکنش عکس است که خود بخود صورت خواهد گرفت.

تمرین (۹-۴) مقدار $\Delta \varepsilon_0$ و K را برای واکنش:

$$\Delta \varepsilon_0 = 0.771 - 0.536 = 0.235 \text{ volt}$$

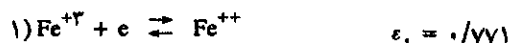


در حال تعادل حساب کنید.

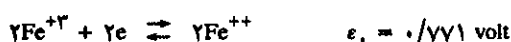
$$K = 10^{\left(\frac{n \times \Delta \varepsilon_0}{0.059} \right)} \rightarrow K = 10^{\left(\frac{2 \times 0.235}{0.059} \right)}$$

$$K = 10^{7.96} \rightarrow K = 9.13 \times 10^7$$

حل - از جدول پتانسیل الکتروودها پتانسیل جفت Fe^{+3} و Fe^{+2} و I^{-} و I_2 را نوشته:



رابطه (۱) را در دو ضرب کرده و رابطه (۲) را معکوس می نمایم.

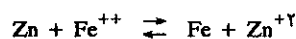


تمرین (۹-۵) یک تکه فلز آهن را در محلول یک مولال Zn^{+2} انداخته، غلظت یونهای آهن را در حال تعادل حساب کنید.

حل: واکنشی که در محلول انجام می گیرد، اجباراً باید به صورت

زیر باشد:





به کمک جدول پتانسیلها، برای واکنش فوق $\Delta\epsilon$ برابر با -0.32

ولت می‌شود.

به کمک جدول پتانسیلها، برای واکنش فوق $\Delta\epsilon$ برابر با $+0.32$

ولت می‌شود.

$$K = 10^{\frac{n \times \Delta\epsilon}{0.059}}$$

$$= 10^{\frac{2 \times 0.32}{0.059}}$$

$$K = 6/3 \times 10^{11}$$

$$[\text{Zn}^{++}] = \alpha$$

$$[\text{Fe}^{++}] = (1 - \alpha)$$

$$K = \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Fe}^{++}]} \rightarrow K = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} = 6/3 \times 10^{11}$$

$$\alpha (6/3 \times 10^{11} + 1) = 6/3 \times 10^{11}$$

از ۱ در مقابل $6/3 \times 10^{11}$ صرف‌نظر می‌شود

$$[\text{Zn}^{++}] = \alpha = 1 \text{ مولال}$$

$$[\text{Fe}^{++}] = 1 - \alpha = 0$$

$$K = 10^{\frac{n \times \Delta\epsilon}{0.059}} = 10^{\frac{2 \times (-0.32)}{0.059}}$$

$$K = 1/4 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Zn}^{++}] = 1 - \alpha$$

$$[\text{Fe}^{++}] = \alpha$$

$$K = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = 1/4 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Fe}^{++}] = \alpha = 1/4 \times 10^{-11} \text{ mole/lit}$$

تسمین (۹-۶) یک تکه فلز روی را در محلول یک مولال Fe^{++} انداخته، غلظت یونهای روی را در حال تعادل حساب کنید.

حل: واکنشی که در محلول انجام می‌گیرد، اجباراً باید به صورت

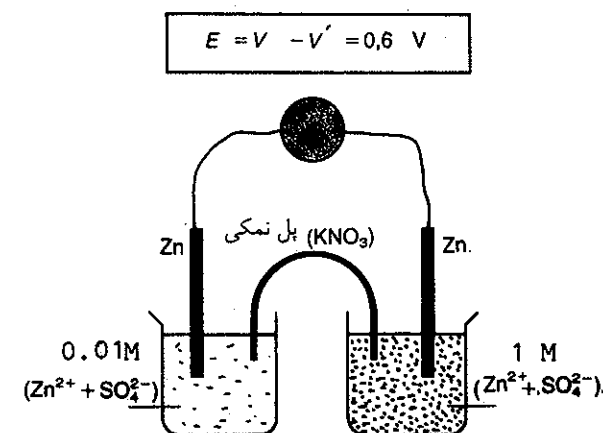
زیر باشد:

ج) کاربرد معادله نرنست

ا) پیل‌های دو غلظتی

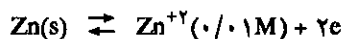
به وسیله معادله نرنست می‌توانیم ثابت کنیم که حتی اگر پتانسیل نرمال یا نیروی محرکه الکتریکی استاندارد یک واکنش صفر باشد، در اثر اختلاف غلظت دو محلول مشابه، اختلاف پتانسیلی ایجاد می‌شود که می‌خواهد غلظت‌ها را یک‌نواخت کند، این مطالب به وسیله آزمایش ساده زیر روشنتر می‌شود.

ظرفی مطابق شکل (۹-۱۲) انتخاب نموده و در دو قسمت این ظرف دو میله از فلز روی قرار می‌دهیم، در یک بشر محلول یک مولال Zn^{++} و در دیگری محلول یک‌مصدم مولال

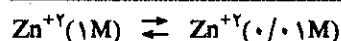


شکل (۹-۱۲) نمودار یک پیل دو غلظتی از نمکهای روی

Zn^{++} (۰/۰۱M) می‌ریزیم. اگر دو الکترود را به وسیله ولت‌سنجی به یکدیگر وصل نماییم، متوجه می‌شویم که اختلاف پتانسیلی در ولت سنج ایجاد می‌شود. الکترودی که در محلول خیلی رقیق قرار دارد قطب منفی و دیگری قطب مثبت پیل را تشکیل می‌دهد. بنابراین واکنشی که در پیل انجام می‌گیرد عبارتست از:



از جمع دو رابطه



$$\Delta\epsilon = 0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.01}{1}$$

$$\Delta\epsilon = 0 - \frac{0.059(-2)}{2} = 0.059 \text{ volt}$$

در حقیقت فعالیت خودبخود پیل سعی دارد که غلظت را در دو ظرف برابر نماید، و با وجود آنکه $\Delta\epsilon$ نیروی محرکه الکتریکی استاندارد برابر صفر است، ولی نیروی محرکه الکتریکی در این غلظت برابر با ۰/۰۵۹ ولت خواهد بود.

(b) محاسبه حاصلضرب انحلالی به کمک پیل‌های دو غلظتی

اندازه نیروی محرکه الکتریکی برخی از پیل‌های دو غلظتی اجازه می‌دهد که حاصلضرب انحلالی کاتیون‌های مربوطه را به دست آوریم.

پیلی مشابه پیل بکار برده شده در آزمایش قبل که متشکل از یک میله نقره‌ای در محلول استاندارد یون نقره، و قسمت دیگر پیل تشکیل شده از میله‌ای نقره‌ای در محلولی از Cl^- یک مولال اشباع شده از نقره کلرید تهیه نمایید. بدین ترتیب یک پیل دو غلظتی از یون‌های نقره تشکیل داده‌اید، زیرا در بشر دوم غلظت یون‌های نقره عبارتست از:

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

بنابراین نیروی محرکه الکتریکی پیل عبارتست از:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

و چون $\Delta\epsilon_0$ برابر با صفر و $[Cl^-] = (M)1$ و $[Ag^+] = (M)1$ مولال انتخاب شده‌اند، لذا:

$$\Delta\epsilon = 0 - \frac{0.059}{1} \log K_{sp}$$

به کمک یک ولت متر $\Delta\epsilon$ مشخص می‌شود که برای این پیل بخصوص عبارتست از ۰/۵۶۲ ولت.

$$\Delta\epsilon = +0.562 \text{ volt}$$

$$0.562 = -0.059 \log K_{sp}$$

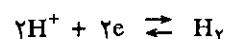
$$K_{sp} = 10^{-\frac{0.562}{0.59}}$$

$$K_{sp} = 2/8 \times 10^{-10}$$

بدین ترتیب حاصلضرب انحلالی و یا قابلیت انحلال بعضی از ترکیبات عناصر مختلف را می‌توان محاسبه نمود و این عملی است که به روشهای دیگر بسیار دشوار می‌باشد.

(c) PH متر یا اندازه‌کترومتری PH

گفته شد که الکترودهیدروژن را مبدأ فرض نموده و پتانسیل آن را معادل صفر گرفته تا بتوان پتانسیل اکسایش و کاهش سایر عناصر و ترکیبات را نسبت به آن سنجید، و نیز یادآور شدیم که چنین الکترودی باید شرایط استاندارد داشته باشد، یعنی فشار گاز هیدروژن برابر یک اتمسفر و غلظت پروتون $[H^+]$ نیز یک مولال باشد. در این حالت اگر رابطه نرنست را در مورد معادله برگشت‌پذیر الکترودهیدروژن به کار ببریم پتانسیل برابر صفر خواهد شد، زیرا:



$$E_+ = \frac{0.59}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

و چون $[H^+] = 1$ و $P_{H_2} = 1$ می‌باشد لذا:

$$E_+ = \frac{0.59}{2} \log 1 = 0$$

حال پیل از بهم پیوستن دو الکترودهیدروژن تهیه می‌نماییم (یک الکتروده استاندارد هیدروژن و الکترودهیدروژن با غلظت $[H^+]$ نامشخص ولی فشار هیدروژن برابر یک جو) سپس نیروی محرکه الکتریکی پیل را به کمک یک ولت سنج دقیق اندازه می‌گیریم، برای الکتروده استاندارد هیدروژن پتانسیل برابر صفر است ولی برای الکترودی که غلظت H^+ آن نامشخص است، نیروی محرکه الکتریکی پیل معادل با پتانسیل این الکتروده است.

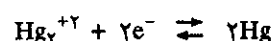
$$E_+ = \frac{0.59}{2} \log [H^+]^2 = -0.59 \text{ PH}$$

بنابراین PH محلول برابر با $\frac{E_+}{0.59}$ است.

کاربرد الکترودهیدروژن خیلی دشوار و احتیاج به دقت بسیار دارد، این است که برای محاسبه الکتریکی PH محلولها از الکترودهای دیگر استفاده می‌شود، با وجود این الکترودهیدروژن به عنوان شاهد اصلی در تعیین PH های دقیق به کار برده می‌شود.

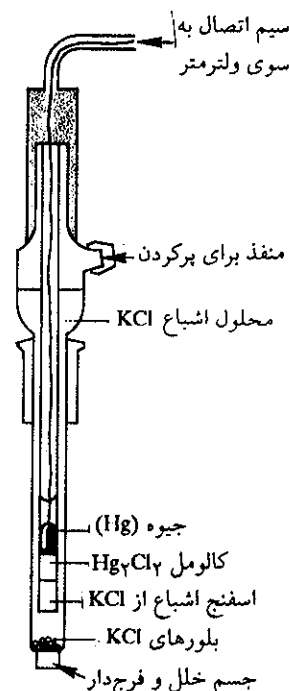
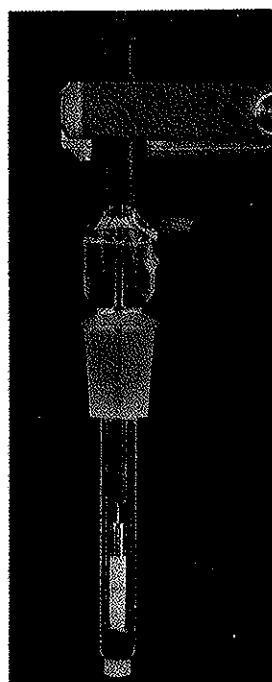
(d) الکتروده کالومل:

واکنش برگشت‌پذیر الکتروده کالومل عبارتست از:



$$E = 0.79 + \frac{0.59}{2} \log [Hg_2^{+2}]$$

برای تهیه این الکتروده ظرفی به صورت (شکل ۱۳-۹) تهیه نموده و در کف آن جیوه



شکل (۹-۱۳) الکترود کالومل

قرار می‌دهند، سپس خمیری از Hg_2Cl_2 مخلوط با پتاسیم کلرید بر روی آن قرار داده و بالاخره بقیه ظرف را با پتاسیم کلرید نرمال یا حتی اشباع شده پر می‌کنند، میله نازکی از پلاتین در داخل یک لوله شیشه‌ای به نحوی در ظرف وارد می‌کنند که میله پلاتین منحصرأ با جیوه در تماس باشد، میله پلاتین اتصال الکتریکی بین جیوه و دستگاه اندازه‌گیری را برقرار می‌سازد. یک پل نمکی اتصال بین این الکترود و الکترود کاهنده را برقرار می‌سازد. در حالتی که KCl اشباع شده بکار برده باشیم، پتانسیل الکترود کالومل در ۲۵ درجه سانتیگراد برابر $E = 0.24$ ولت خواهد شد و اگر محلول پتاسیم کلرید 0.1 مولار باشد، پتانسیل الکترود کالومل برابر با $E = 0.34$ ولت و اگر محلول یک مولار باشد 0.28 ولت است. حال الکترود کالومل را به الکترود دیگری که پتانسیل آن نامشخص است (E_R) وصل می‌کنیم، اگر الکترود کالومل قطب منفی باشد پتانسیل الکترود نامشخص از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta E = E_R - 0.24$$

ولی اگر الکترود کالومل قطب مثبت باشد پتانسیل الکترود نامشخص یا الکترود Redox (E_R) از رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$\Delta E = 0.24 - E_R$$

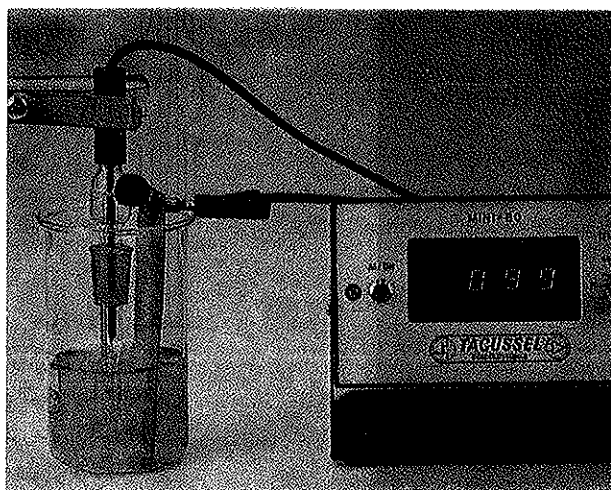
تعیین نیروی محرکه الکتریکی زوج $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ نسبت به الکترود کالومل: الکترود کالومل را در محلول اشباع شده مس سولفات قرار داده و سیم اتصال را به ولت متر وصل می‌کنیم. تیغه‌ای از فلز مس را در این محلول وارد کرده و آنرا به قطب دیگر ولت متر وصل

می‌کنیم ولت متر پتانسیل مثبتی معادل با ۰/۰۹۹ ولت را نشان می‌دهد شکل (۹-۱۴).
الکتروود کالومل قطب منفی است و این اختلاف پتانسیل از رابطه:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon^{\circ} \text{Cu} - \varepsilon^{\circ} \text{cal} = ۰/۰۹۹ \approx ۰/۱$$

$$\varepsilon^{\circ} \text{Cu} = \Delta \varepsilon + \varepsilon^{\circ} \text{cal} = ۰/۱ + ۰/۲۴ = ۰/۳۴ \text{ v}$$

به دست می‌آید.



شکل (۹-۱۴) مقایسه پتانسیل زوج $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ نسبت به الکتروود کالومل

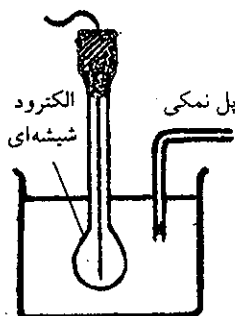


الکتروود شیشه‌ای مزدوج که برای تعیین PH به کار برده می‌شود در مرکز الکتروود شیشه‌ای و در جدار خارجی الکتروود شاهد (مرجع) قرار دارد و تماس به وسیله دو سیم بین دو الکتروود برقرار است.

(e) الکتروود شیشه‌ای

محاسبه PH در حال حاضر به کمک الکتروود شیشه‌ای انجام می‌گیرد. اصول این الکتروود براین است که: بین دو محلول با PH مختلف، که به وسیله جدار نازک شیشه‌ای از هم جدا شده‌اند اختلاف پتانسیلی وجود داشته و این اختلاف پتانسیل بستگی به PH محلول دارد.

الکتروود شیشه‌ای مطابق شکل (۹-۱۵) تشکیل شده از بالن کوچکی که در آن محلول اسید رقیقی مثلاً هیدروکلریک اسید وجود دارد (A). سیمی از پلاتین در داخل بالن بنحوی قرار گرفته که اتصال بین محلول و دستگاه اندازه‌گیری (مثلاً ولت سنج) را برقرار می‌دارد. این بالن شیشه‌ای در محلول موجود در ظرف B قرار می‌گیرد. PH محلول B مجهول است. حال اگر محلول ظرف B را به وسیله پل نمکی پتاسیم کلرید به الکتروود کالومل وصل کنیم، پیل درست می‌شود که می‌توان نیروی محرکه الکتریکی آن را به کمک یک ولت‌متر اندازه گرفت که مقدار آن برابر خواهد بود با:



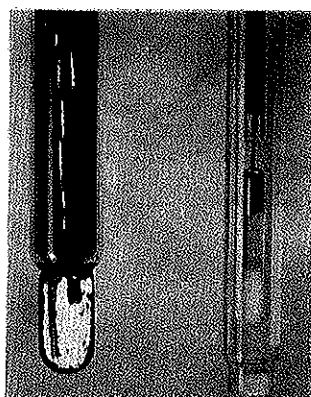
$$\Delta \varepsilon = K' + ۰/۰۵۹ \log \frac{[\text{H}_1^+]}{[\text{H}_2^+]}$$

در رابطه K' مقدار ثابتی است، H_1^+ عبارتست از غلظت پروتون در محلول ظرف B و

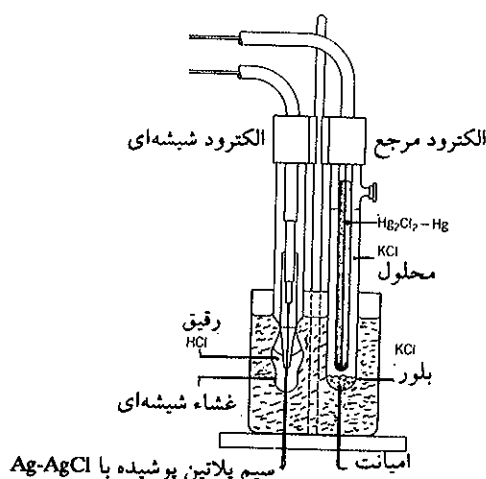
H^+ غلظت پروتون در ظرف A. اگر غلظت H^+ را در یکی از دو ظرف ثابت نگهداریم مثلاً H^+ موجود در ظرف A، رابطه فوق به صورت زیر خلاصه می شود:

$$\Delta \varepsilon = K - 0.059 \text{ PH}$$

کافیست که یک بار نیروی محرکه الکتریکی این پیل را با محلولی به PH مشخص تعیین نموده و بدین ترتیب مقدار ثابت K را برای همیشه شناخته ایم. در حال حاضر سیستم فوق را ساده تر نموده اند، بدین ترتیب که الکتروود کالومل و الکتروود شیشه ای را در محلول ظرف B قرار می دهند و اتصال محلول به محلول به وسیله ورقه نازکی از امیانت amiant نوعی منیزیم سلیکات هیدراته طبیعی آغشته به الکتروولیت برقرار می گردد شکل (۹-۱۶).



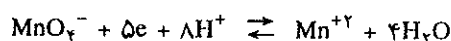
الکتروودهای جدا از هم برای تعیین PH در محلولها. در سمت راست الکتروود کالومل و در سمت چپ الکتروود شیشه ای که پتانسیلش تابع PH محلولی است که در آن قرار می گیرد.



شکل (۹-۱۶) دستگاه PH متر (الکتروود شیشه ای و الکتروود کالومل)

سیستم اکسنده و کاهنده که به PH بستگی دارند.

موقعی که پروتون یا (H^+) در واکنش اکسایش دخالت می کند پتانسیل اکسایش و کاهش علاوه بر اینکه متناسب با غلظت فرم اکسیده و فرم احیا شده است، متناسب با تعداد پروتونها (یا غلظت H^+) و بالاخره متناسب با PH است. مثلاً در مورد واکنش:



پتانسیل سیستم عبارتست از:

$$\varepsilon = \varepsilon_0' + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[H_2O]^4 [Mn^{+2}]}$$

چون واکنش در محیط آبی است و غلظت H_2O برابر با $55/5$ = $\frac{1000}{18}$ مولکول گرم در لیتر است و تغییرات آن در واکنش نسبت به مقدار آن و به تغییرات اجزاء شرکت کننده در واکنش تقریباً ناچیز است، لذا مقدار آن را ثابت فرض کرده و مقدار آن را از رابطه زیر حساب می نماییم و سپس مانند یک عدد ثابت در پتانسیل استاندارد تأثیر می دهیم.

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0' - \frac{0.059}{5} \log [H_2O]^4$$

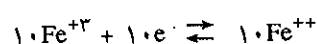
$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{0.059}{5} \times 8 \text{ PH} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

بنابراین پتانسیل یک الکتروود بر حسب تغییرات PH تغییر خواهد کرد.

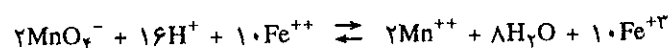
در صورتی که $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ باشد. در محیط اسید ($\text{PH} = 0$) $\varepsilon = \varepsilon_0 = 1.5 \text{ V}$ ولی اگر محیط خنثی باشد پتانسیل خیلی ضعیف تر است.
در محیط خنثی ($\text{PH} = 7$) بازاء $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ داریم:

$$\varepsilon = 1.5 - \frac{0.059 \times 8}{5} \times 7 + 0 \quad \varepsilon \approx 0.15 \text{ volt}$$

در نتیجه در این شرایط پرمنگنات، اکسندۀ ضعیفی خواهد بود. در موقع اکسایش نمکهای آهن (II) این حالت بخوبی مشخص می شود.



اگر واکنش اول را ضرب در ۲ و واکنش دوم را معکوس کنیم و حاصل را با هم جمع نماییم نتیجه زیر حاصل می شود:



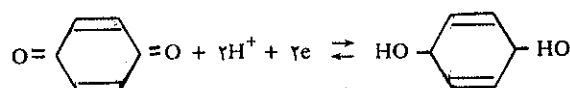
$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 + \frac{0.059}{10} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16} [\text{Fe}^{+2}]^{10}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^8 [\text{Fe}^{+3}]^{10}}$$

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 + 16 \frac{0.059}{10} \log [\text{H}^+] + \frac{0.059}{10} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Fe}^{+2}]^{10}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^8 [\text{Fe}^{+3}]^{10}}$$

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 - \frac{0.059}{10} \log [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 + \frac{16 \times 0.059}{10} \text{ PH} + \frac{0.059}{10} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Fe}^{+2}]^{10}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{Fe}^{+3}]^{10}}$$

مثال دیگر، درمورد ترکیبات آلی مثلاً بنزوکینون و هیدروکینون



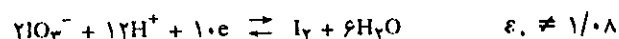
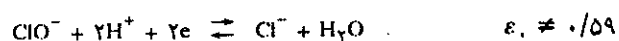
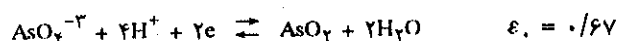
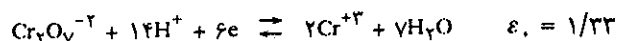
Benzoquinone (Q)

Hydroquinone (H₂Q)

برای این، جفت $\varepsilon_0 = 0.7$ در نتیجه:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Q}] [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Q}]}$$

تمرین (۷-۹) پتانسیل اکسایش و کاهش واکنشهای زیر را بازاء $\text{PH} = 0$ و $\text{PH} = 7$ حساب کنید.



بعد از محاسبه نتیجه گرفتند و بگویند که آیا یونهای $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و AsO_4^{3-} و ClO^- و IO_3^- در محیطهای اسید خاصیت اکسندگی بیشتر دارند و یا در محیطهای خنثی؟

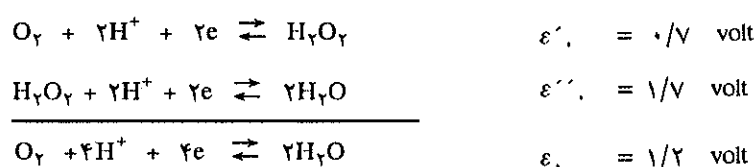
برای یک مخلوط مساوی از دو فرم $[H_2Q] = [Q]$ پتانسیل بر حسب تغییرات PH به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$\varepsilon = 0.70 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Q][H^+]^2}{[H_2Q]}$$

$$\varepsilon = 0.70 - 0.059 \text{ PH} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Q]}{[H_2Q]}$$

خ) سیستم اکسیژن

اکسیژن در آب حل می‌شود (قابلیت انحلالی آن در آب برابر با 10^{-3} M) و بطور کلی یک اُکسند است. ابتدا به صورت (O^-) آب اکسیژنه و سپس به صورت آب (O^{2-}) کاهیده می‌شود. یا مستقیماً کاهیده شده تولید آب می‌کند $(O^- \rightarrow O^{2-})$ واکنشهای مربوطه عبارتند از:



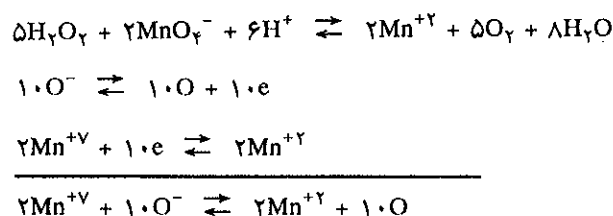
$$\varepsilon = \frac{\varepsilon' + \varepsilon''}{2} = \frac{0.7 + 1.7}{2} = 1.2$$

نظراً اکسیژن یک اُکسند خیلی قوی است ولی در عمل خیلی آهسته روی مواد تأثیر می‌گذارد و بخصوص خاصیت اکسندگیش به PH بستگی دارد. بنابه مطالب گفته شده در فوق خاصیت اُکسندگی اکسیژن در محیط اسید به مراتب زیادتر از محیط خنثی است.

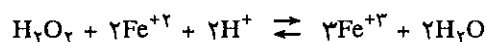
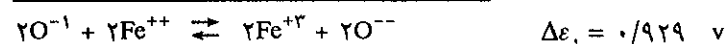
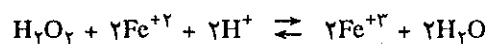
$$\varepsilon = \varepsilon' - 4 \times \frac{0.059}{4} \text{ PH} + \frac{0.059}{4} \log \frac{[O_2]}{[H_2O]^2}$$

ا) آب اکسیژنه

آب اکسیژنه یک آمفولیت است نظراً باید دیسموته شود. وجودش به علت سرعت کم دیسموتاسیونش می‌باشد، (باستثناء مادامی که در مجاور کاتالیزر است که در این حالت تجزیه‌اش به صورت انفجار می‌باشد). گاهی کاهنده‌ای است بسیار ضعیف زیرا $\varepsilon = 0.7 \text{ volt}$ و فقط اکسندهای خیلی قوی می‌توانند آن را اکسیده کنند مثلاً:

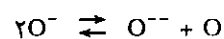
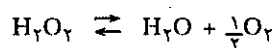


گاهی اکسندهای است نظراً خیلی قوی زیرا $\varepsilon = 1.7 \text{ V}$ با وجود این خیلی به آهستگی تأثیر می‌گذارد، فقط با کاهنده کافی که پتانسیل استاندارد آنها $\varepsilon < 1.7$ است بخوبی عمل می‌کند.

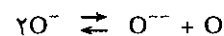
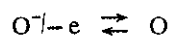
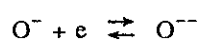


(b) دیسموتاسیون Dismutation

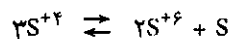
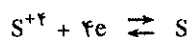
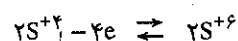
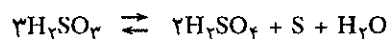
اتمهای یک جسم اکسند می‌توانند در بعضی شرایط الکترونیایی بین خود تعویض کنند، بنابراین بعضی از اتمهای این جسم اکسید می‌شود و بعضی کاهشده، به این جسم آمفولیت گویند و عمل را دیسموتاسیون نامند.



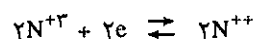
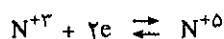
دو اتم اکسیژن آب اکسیژنه که درجه اکسیداسیون آنها $2 \times \text{O}^{-1}$ است تبدیل می‌شود به یک اتم اکسیژن با درجه اکسایش O^{-2} و اکسیژن آزاد با درجه اکسایش صفر (O) بنابراین می‌توان چنین نوشت:



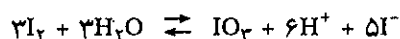
مثال:

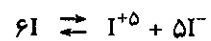
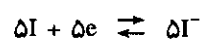
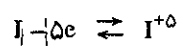


مثال دیگر:

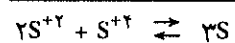
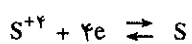
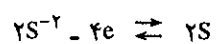


و یا مثالی دیگر:





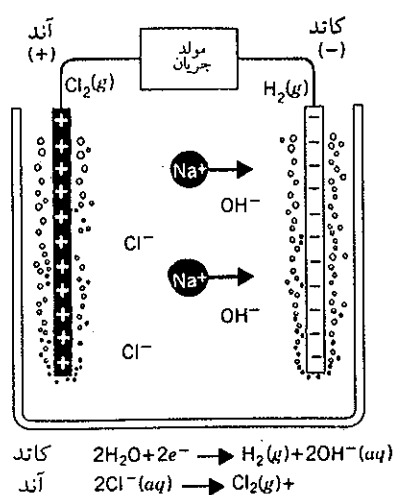
و نیز ممکن است درجه اکسایش ترکیبی بر اثر دیسموتاسیون به حد وسط درجه بالاتر و پایین تر برسد.



۹-۲ الکترولیز

الف) الکترولیز محلولهای آبی

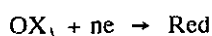
الکترولیز از نظر لغوی یعنی تخریب یک مولکول به وسیله جریان الکتریکی. محلول یا ترکیبی را که می‌خواهند الکترولیز کنند در ظرفی ریخته و در داخل ظرف دو الکتروود می‌گذارند (پلاتین یا طلا یا نقره و یا گرافیت) و دو انتهای الکتروودها را به مولد جریان مستقیمی (و یا متناوب عبور داده شده از یک دستگاه یکسو کننده) متصل می‌کنند. بعضی اوقات دستگاههای اندازه‌گیری جریان در مدار نصب می‌کنند، آمپر متر، میلی آمپر متر و یا ولت متر و میلی ولت متر. الکتروود منفی کاتد و الکتروود مثبت آند بوده و الکترون از آند به کاتد در خارج در جریان است.



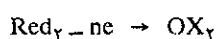
شکل (۹-۱۷) نمودار یک ظرف الکترولیز

ا) مهاجرت یونها

اختلاف پتانسیل دو سر مولد به وسیله الکتروودها در محلول یک میدان الکتریکی بوجود می‌آورد. یونهای موجود در داخل میدان به سوی الکتروودهای مخالف خود می‌روند. کاتیونها به سوی کاتد و آنیونها به سوی آند. کاتد که غنی از الکترون است کاتیونها را که بار مثبت دارند به سوی خود می‌کشد. کاتیونها که فرم اکسیده هستند در مجاورت کاتد کسب الکترون کرده و خود به صورت فرم کاهیده درمی‌آیند.



برعکس آند میل به جذب الکترون دارد لذا آنیونها را که بارشان منفی است به سوی خود می‌کشد. آنیونهایی که فرم کاهیده عنصر یا ترکیب هستند به سوی آند رفته و در مجاورت آند الکترون خود را از دست می‌دهند لذا اکسیده می‌گردند.



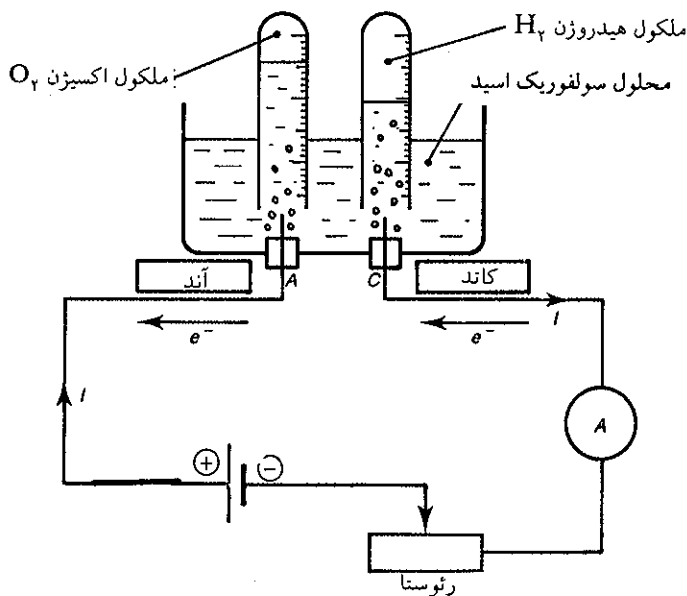
در مجاورت هر کدام از الکترودها شدت تعویض یونها برابر با شدت جریان عبور کرده از مدار است.

(b) الکترولیز آب

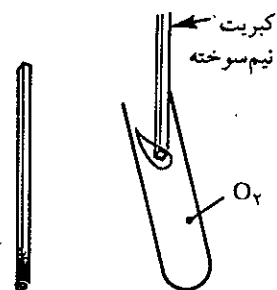
آب خالص جریان الکتریکی را بخوبی هدایت نمی‌کند، بنابراین نمی‌توان آنرا الکترولیز نمود. با وجود این اگر قدری سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید و یا برخی از نمکها نظیر سدیم سولفات و یا کلرید فلزات را به آب اضافه کنیم هادی جریان شده و می‌توان محلول حاصل را الکترولیز نمود. پس از افزایش یکی از ترکیبات نام برده چگونگی الکترولیز محلول را مطالعه می‌کنیم.

(c) الکترولیز محلول سولفوریک اسید:

دستگاهی مطابق شکل (۹-۱۸) تهیه نموده و به کمک سولفوریک اسید PH محلول را برابر با یک تنظیم کرده و الکترودهای پلاتینی را به مولدی با نیروی محرکه الکتریکی ۶ ولت وصل می‌کنیم. حبابهای گاز از اطراف کاتد و آند خارج می‌شوند. موقعی که به اندازه کافی گاز در لوله‌ها جمع شد. جریان را قطع کرده و حجم گازهای داخلی لوله‌ها را با هم مقایسه می‌کنیم. حجم گاز متصاعد شده در کاتد دو برابر حجم گاز متصاعده در آند است.



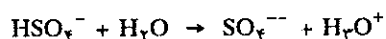
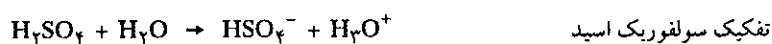
شکل (۹-۱۸) الکترولیز محلول سولفوریک اسید با $\text{PH}=1$



کبریت نیم سوخته در اکسیژن مجدداً مشتعل می‌شود

اگر کبریت روشنی را به لوله کاتدی نزدیک کنیم صدای انفجاری بلند خواهد شد و نیز اگر کبریت نیم سوخته‌ای را که هنوز سرخی آتش زغال بر روی آن دیده می‌شود به داخل لوله دیگر وارد کنیم، کبریت نیم سوخته مجدداً مشتعل می‌شود. بنابراین لوله‌ای که در کاتد بوده محتوی هیدروژن و لوله دیگر محتوی اکسیژن است.

(d) واکنشهایی که در محلول انجام می‌گیرد



در کاتد یا الکتروود منفی تولید هیدروژن به علت کاهش یون هیدرونیوم (H_3O^+) است.

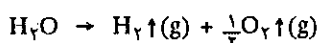


الکترون لازم برای این عمل همانگونه که در شکل دیده می‌شود از طریق مدار الکتریکی و به وسیله مولد تأمین شده است.

در آند یا الکتروود مثبت هر مولکول آب دو الکترون از دست داده و تخریب می‌شود.



در واقع در هر ثانیه تعداد الکترونهايي که در آند تولید می‌شود دقیقاً برابر با تعداد الکترونهاي مصرف شده در کاتد است^۱. جمع جبری واکنش (۱) و (۲) تخریب و یا تجزیه مولکول آب را مشخص می‌کند.



باید اضافه کرد که این واکنش برخلاف طبیعت فراورده‌ها بوده و لذا گرماگیر است و انرژی لازم برای تخریب مولکول از طریق مولد جریان برق تأمین شده است. حال چگونگی واکنشهای دیگر را در محلول بررسی می‌کنیم. در محلول علاوه بر مولکولهای آب یونهای H_3O^+ و SO_4^{2-} و HSO_4^- (یا $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) نیز وجود دارند.

(A) کاهنده‌هایی که در آند می‌توانند در محیط اسیدی اکسیده شوند^۱:



(B) اکسنده‌هایی که می‌توانند در کاتد کاهیده شوند:

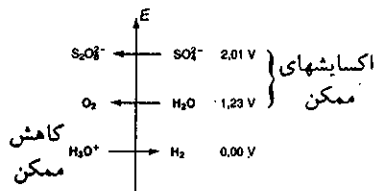


ممکن است بتوان در یک واکنش شیمیایی یونهای سولفات را کاهش داده و مبدل به SO_2 نمود ولی این واکنش از یک سو، بسیار کند و از سوی دیگر امکان انجام آن در حین الکترولیز آب در چنین شرایطی غیرممکن است و در عمل تاکنون اتفاق نیافتاده است. بنابراین در کاتد تنها واکنشی که اتفاق می‌افتد همانا کاهش یون هیدرونیوم می‌باشد. و اما در مورد واکنشهای آندی پتانسیل زوج‌ها را برحسب ارزش صعودی آنها در جدول

۱. این الکترونها به وسیله مدار به درون مولد (پیل) رفته و در آنجا واکنش اکسایش در داخل پیل انجام می‌دهند و به تدریج پیل تخلیه می‌شود

۲. توجه کنید پتانسیل‌ها برحسب محیط اسید، محیط خنثی و یا محیط قلیایی متفاوت از هم هستند.

مقابل می نویسیم:



با توجه به این جدول، مشاهده می شود که آب با پتانسیل ۱/۲۳ ولت راحت تر از یونهای SO_4^{2-} اکسید می شود. عملاً نیز در جریان الکترولیز متوجه شدیم که اکسیژن در آند متصاعد می شود بنابراین تعریفی عمومی از آن استخراج می کنیم

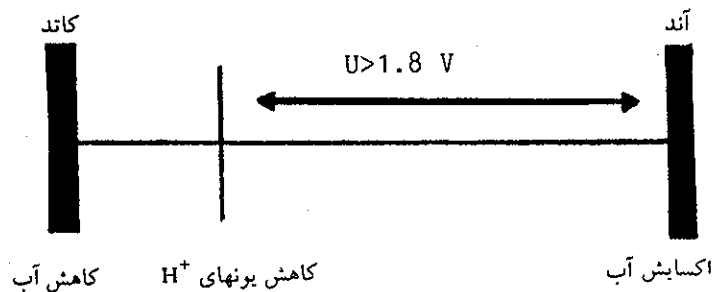
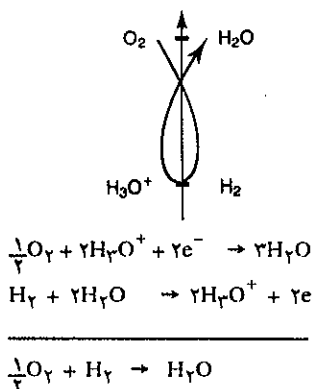
در واقع در آند ترکیبی اکسید می شود که پتانسیل کمتری دارد

یادآوری مهم: طبق قاعده ۷ و با توجه به جدول فوق واکنش خود بخودی که قاعدتاً باید انجام گیرد واکنش ترکیب اکسیژن و هیدروژن باهم و تولید آب است. ولی در اینجا واکنش به وسیله الکترولیز و به کمک نیروی محرکه مولد بر مولکولها و یونها اجبار می شود. با وجود این واکنشی ساده تر انجام خواهد گرفت که نیروی محرکه کمتری لازم داشته باشد. در این الکترولیز واکنش $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2$ با پتانسیل $\varepsilon_0 = 1/23 \text{ V}$ راحت و سریعتر انجام می گیرد.

درواقع پتانسیل اکسایش یون سولفات بیشتر است و امکان انجام آن در این شرایط کم است.

$$\varepsilon_0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) < \varepsilon_0(\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-})$$

در الکترولیز محلول سولفوریک اسید در کاتد یونهای هیدرونیوم کاهیده می شوند نه مولکول آب و در آند مولکول آب اکسید می شود و یون هیدرونیوم تولید می کند بنابراین غلظت اولیه تغییر نمی کند و نیز با توجه به شکل زیر نیروی محرکه کمتری مصرف می شود.

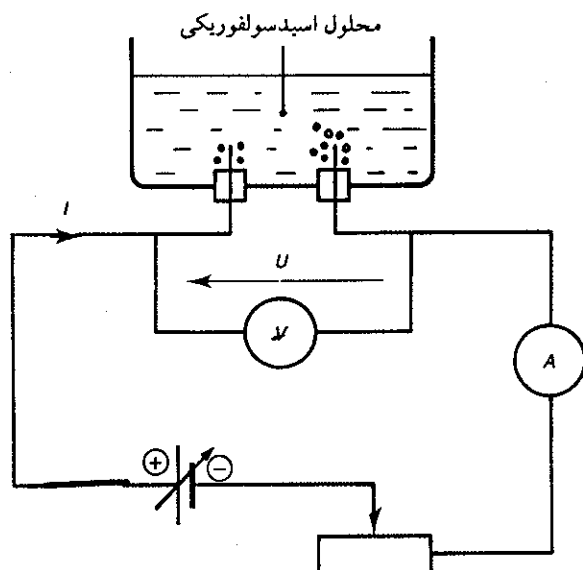


e) مشخصات الکتریکی دستگاه الکترولیز:

دستگاه الکترولیز را مطابق شکل (۹-۱۹) سوار کرده ولت متری در مسیر قرار می دهیم. دستگاه مولد می تواند ولتاژ پایدار ولی قابل تغییر بین ۰ تا ۶ ولت تولید کند. حال می خواهیم مشخصات تجربی $I = f(U)$ دستگاه الکترولیز را تعیین کنیم. تا زمانی که نیروی محرکه U کمتر از ۱/۸ ولت است حبابی در ظرف الکترولیز ظاهر نمی شود و شدت جریان از مدار عبور نمی کند بعد از ولتاژی که آنرا (ولت ۱/۸) $E' \geq 1/8$ نیروی محرکه مقاومت داخلی می نامیم جریان از مدار عبور کرده و حبابه های اکسیژن و هیدروژن در آند و کاتد ظاهر می شوند.

شدت جریان عبور کرده بعد از $E > 1/8$ به صورت خطی با زاویه ای نزدیک به ۷۵ درجه با محور طولها افزایش می یابد شکل (۹-۲۰). نیروی محرکه U در دو سر الکترودها برابر است با:

$$U = E' + rI$$

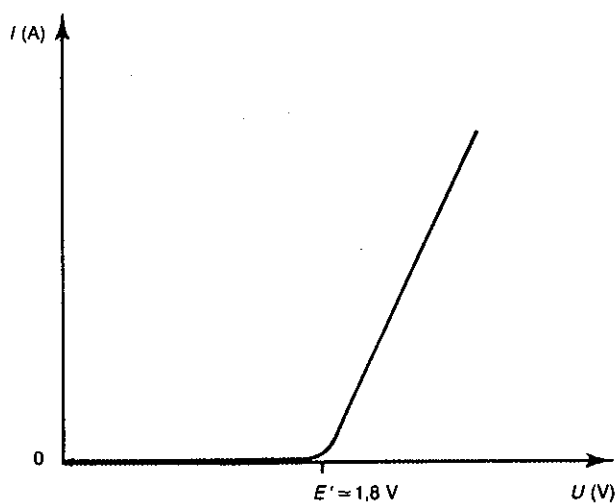


شکل (۹-۱۹) تعیین تجربی مشخصات دستگاه الکترولیز و شناخت تغییرات $I=f(U)$ دستگاه

موقعی I خنثی می‌شود که $U = E'$ باشد. در مورد این دستگاه $U = E' = 1/8$ ولت است یعنی نیروی محرکه‌ای بیشتر از $1/8$ ولت لازم است تا مقاومت داخلی دستگاه صفر شود. حال این نیروی محرکه را با پتانسیل نرمال زوج‌ها مقایسه می‌کنیم:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - \varepsilon_0 (\text{H}_2\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 1/23$$

$$U > E' > 1/23 \quad \text{ولت}$$



شکل (۹-۲۰) منحنی تغییرات $I=f(U)$

قاعده عمومی در تمام سیستمهای الکترولیز همین است نیروی محرکه وصل شده به دو الکتروود همیشه باید بیشتر و یا حداقل برابر با پتانسیل زوج‌هایی که در الکتروودها اکسیده و یا کاهیده می‌شوند باشد. در این حالت بخصوص (الکترولیز محلول سولفوریک اسید) اختلاف این دو در اثر کند بودن واکنش اکسایش آب در آند است.

$$\eta = E' - \varepsilon \cong 0.6 \text{ V}$$

η را اضافه ولتاژ یا (Overvoltage) گویند.

f) الکترولیز محلول سدیم هیدروکسید (NaOH):

دستگاه الکترولیز مشابه حالت قبل است. غلظت محلول سدیم هیدروکسید معادل با یک مولار است (PH=۱۴). در این مورد نیز در کاتد گاز هیدروژن و در آند گاز اکسیژن متصاعد می‌شود و نسبت آنها نیز به هم $\frac{V_{H_2}}{V_{O_2}} = 2$ است.

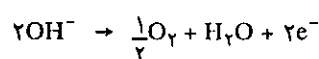
یونهای موجود در محلول عبارتند از Na^+ و OH^- و مولکول آب.

A) کاهنده‌هایی که می‌توانند در آند اکسید شوند عبارتند از:

$$\varepsilon_0(O_2 / H_2O) = 1.23 \text{ V} \quad \text{زوج: اکسیژن در محیط اسید: آب}$$

$$\varepsilon_0(O_2 / OH^-) = 0.39 \text{ V} \quad \text{زوج: اکسیژن / هیدروکسید}$$

بنابراین چون محیط قلیایی است زوج O_2/OH^- جانشین زوج O_2/H_2O می‌شود زیرا نیروی محرکه کمتری برای اکسید شدن آن لازم است. واکنشی که در آند رخ می‌دهد.



B) اکسنده‌هایی که می‌توانند در کاتد کاهیده شوند عبارتند از:

$$\varepsilon_0(Na^+ / Na) = -2.71 \text{ V} \quad \text{زوج: یون سدیم / سدیم فلزی}$$

$$\varepsilon_0(H_2O / H_2) = 0.84 \text{ V} \quad \text{زوج: آب / هیدروژن}$$

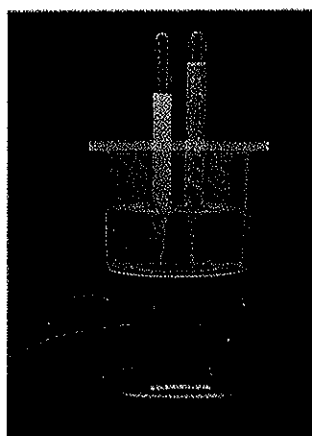
اگر پتانسیل‌ها را برحسب پتانسیل صعودی آنها به صورت جدول مقابل بنویسیم، مشاهده می‌کنیم که آب با پتانسیل ۰/۸۴ ولت راحت‌تر از سدیم کاهیده می‌شود و تجربه نشان می‌دهد که گاز هیدروژن فقط در کاتد متصاعد می‌شود. بنابراین تعریفی عمومی از آن استخراج می‌کنیم:

در واقع در کاتد جسمی کاهیده می‌شود که پتانسیل بیشتری داشته باشد

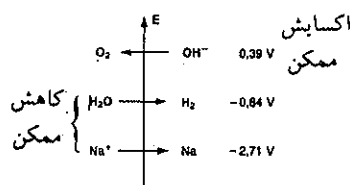


$$\varepsilon = \varepsilon_0(O_2 / OH^-) - \varepsilon_0(H_2O / H_2) = 0.39 - (-0.84) = 1.23 \text{ V}$$

باز در این حالت نیز باید توجه داشت که واکنش خود بخود عکس این واکنش است. در

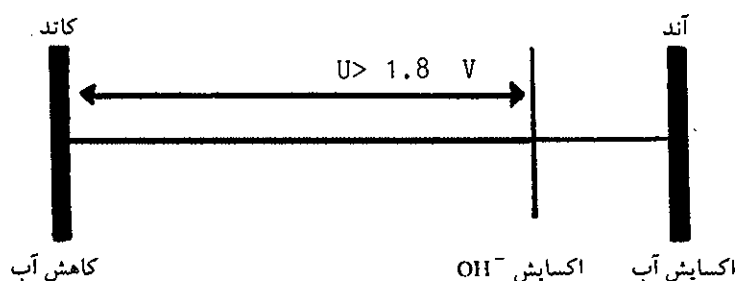


یک دستگاه الکترولیز آب که برای مطالعه چگونگی الکترولیز محلولها به کار برده می‌شود.



پدیده الکترولیز به کمک نیروی محرکه مولد عناصر یا ترکیبات را اجباراً اکسید و یا کاهش می‌کنیم بنابراین واکنشهایی ساده‌تر انجام می‌گیرند که نیروی محرکه کمتری لازم داشته باشند.

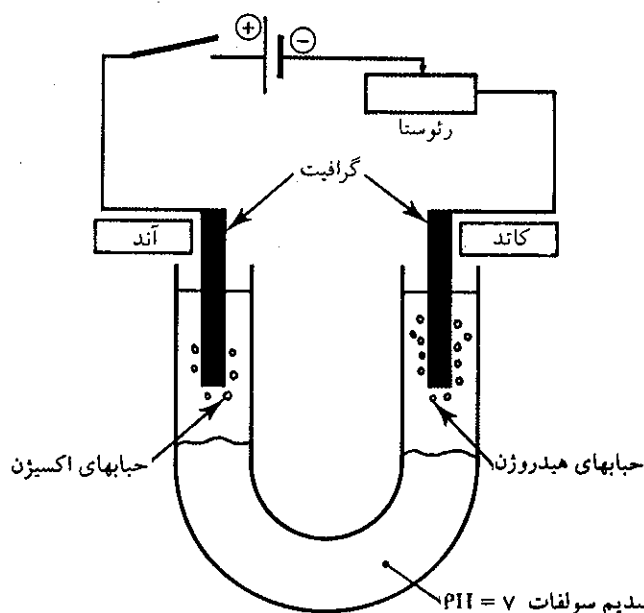
در الکترولیز محلول سدیم هیدروکسید در آند (OH^-) مصرف می‌شود ولی در کاتد به همان اندازه (OH^-) تولید می‌شود، پس غلظت اولیه هیدروکسید تغییر نمی‌کند و نیز با توجه به شکل زیر به علت اکسید شدن یون (OH^-) در آند نیروی محرکه کمتری از اکسایش آب لازم است.



در این حالت نیز اگر تغییرات شدت جریان را برحسب نیروی محرکه پیل مشخص کنیم تجربه نشان می‌دهد که $U \geq 1/8$ ولت است.

g) الکترولیز محلول سدیم سولفات در محیط خنثی:

دستگاه الکترولیز را این بار به صورت لوله‌ای به شکل U انتخاب می‌کنیم و در آن محلول یک مولار سدیم سولفات با $\text{PH} = 7$ وارد می‌کنیم. در اطراف آند و کاتد چند قطره معرف B.B.T اضافه نموده و الکترودها را به مولدی با نیروی محرکه ۶ ولت وصل می‌کنیم شکل (۹-۲۱).



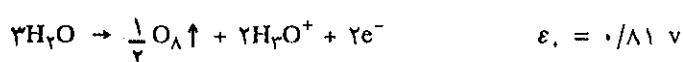
شکل (۹-۲۱) الکترولیز محلول سدیم سولفات در محیط خنثی در آند محلول اسیدی است و در کاتد محلول بازی می‌باشد ولی بعد از اختلاط محلول همواره خنثی باقی می‌ماند.

مانند حالات قبل گاز هیدروژن در کاتد و گاز اکسیژن در آنود به صورت حبابهایی خارج می‌شوند. در اطراف آنود محلول اسیدی است و معرف B.B.T رنگ زرد خواهد داشت ولی در کاتد محلول قلیایی است و رنگ معرف آبی می‌باشد. با وجود این اگر در پایان الکترولیز الکترودها را خارج کرده و محلول را در پشتر تمیزی ریخته و به هم بزنیم محلول خنثی خواهد بود و رنگ سبز B.B.T که حالت خنثی را نشان می‌دهد ظاهر می‌شود. زیرا در کاتد و آنود غلظت OH^- و H_3O^+ با هم برابر و بعد از بهم زدن با هم ترکیب شده و آب تولید می‌شود:

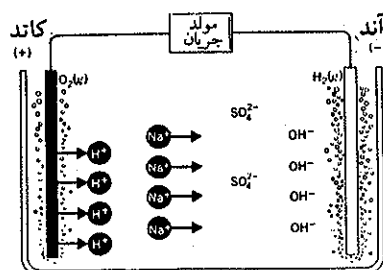


یونهای موجود در محلول عبارتند از: SO_4^{2-} و Na^+ و SO_4^{2-}

(A) اکسایش‌های ممکن در آنود با توجه به اینکه محیط قلیایی است عبارتند از:



(B) کاهش ممکن در کاتد عبارتند از:



مهاجرت یونها در الکترولیز سدیم سولفات

تجربه نشان می‌دهد که در آنود اکسیژن و در کاتد هیدروژن تولید شده و به علاوه محلول در حوالی کاتد قلیایی و در حوالی آنود اسیدی است. لذا باید گفت که مولکولهای آب هستند که هم اکسیده و هم کاهش یافته‌اند با توجه به جدول مقابل و تعریفی که در دو حالت قبل نمودیم:

می‌توان نتیجه کلی برای غالب الکترولیزها بدست آورد:

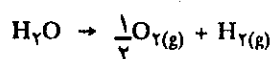
ترکیبی در کاتد کاهش می‌شود که پتانسیل بیشتری داشته باشد. برعکس ترکیبی در آنود اکسید می‌شود که پتانسیل کمتری داشته باشد.

پس واکنشهای انجام گرفته عبارتند از:



$$\varepsilon = \varepsilon_0 (\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2) - \varepsilon_0 (\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = 0.81 - (-0.42) = 1.23 \text{ V}$$

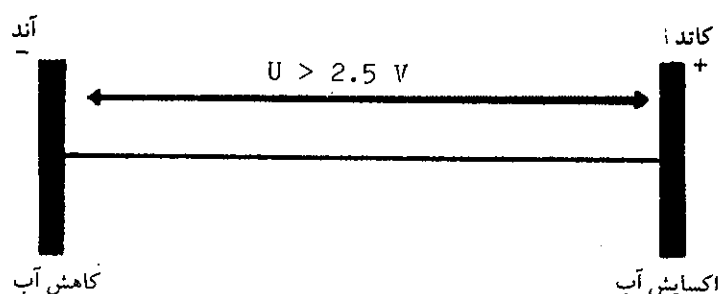
بعد از بهم زدن محلول H_3O^+ و OH^- با هم ترکیب می‌شوند بنابراین بعد از حذف آنها جمع جبری واکنش فوق عبارتست از:



اگر مانند حالات قبل پتانسیل تجربی را در مورد محلول سدیم سولفات اندازه بگیریم مشاهده خواهیم کرد که $U \geq 2/5$ ولت است. زیرا در این شرایط در آنود آب اکسید می‌شود و

	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	2.01 V	اکسایش ممکن
	O_2	H_2O	0.81 V	
کاهش ممکن	H_2O	H_2	-0.42 V	
	Na^+	Na	-2.71 V	

در کاتد آب کاهیده می‌گردد و به علت کند بودن این دو واکنش مقاومت درونی E' بیشتر از حالات قبل است.



به‌طور نظری نیروی محرکه لازم برای الکترولیز آب $\varepsilon = 1/23$ ولت می‌باشد و اضافه ولتاژ یا η نیروی محرکه لازم را دو برابر می‌کند.

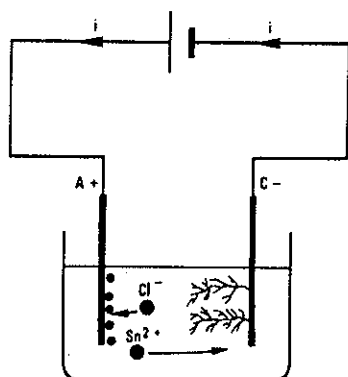
$$U = \varepsilon + \eta = 1/23 + 1/27 = 2/5 \text{ ولت} \quad \eta \cong 1/27 \text{ v}$$

ب) الکترولیز محلولهایی که خودشان الکترولیز می‌شوند که ما آنها را الکتروفعال گوییم

ترکیباتی چون سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید و سدیم سولفات که در سه حالت قبل به کار برده شدند الکترولیتهای بی تفاوت بودند. خود آنها مصرف نشده بلکه وسیله‌ای بودند برای الکترولیز آب. ترکیباتی دیگر نظیر قلع کلرید، مس سولفات و یا سدیم کلرید الکتروفعال هستند و در هنگام الکترولیز خودشان تخریب می‌شوند.

ا) الکترولیز قلع کلرید (SnCl_2) در محیط اسیدی:

دستگاه الکترولیزی متشکل از دو الکترود مانند دستگاههای قبل انتخاب نموده و درون آن محلول یک مولار قلع کلرید در محیط اسیدی وارد می‌کنیم. بعد از مدتی مشاهده می‌شود که فلز قلع به صورت ذرات بسیار ریزی در کاتد مشابه شاخ و برگ درخت انباشته شده و گاز کلر در آند متصاعد می‌شود (شکل (۹-۲۲)).

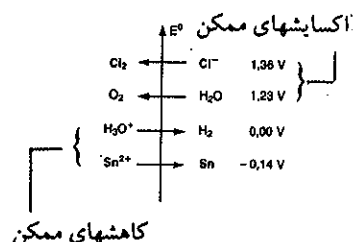
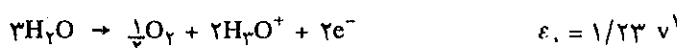


شکل (۹-۲۲) نموداری از ظرف الکترولیز قلع کلرید و تشکیل قلع فلزی در کاتد به صورت شاخه‌های درخت.

ترکیبات موجود در محلول: علاوه بر مولکول آب یونهای Sn^{2+} ، Cl^- و H_3O^+ در محلول وجود دارند.
(A) کاهش ممکن در کاتد:



(B) اکسایش‌های ممکن در آند با توجه به اینکه محیط اسیدی است عبارتند از:



با توجه به جدول مقابل و بنابه تعریف عمومی که در سه حالت قبل بیان شد قاعدتاً در آند زوجی اکسید می‌شود که پتانسیل کمتری دارد و در کاتد زوجی کاهش می‌شود که پتانسیل بیشتری دارد یعنی: $(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2)$ در آند و $(\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2)$ در کاتد (ولی در اینجا نتایج تجربی با پیش‌بینی نظری مطابقت ندارد و عملاً مشاهده می‌شود که قلع در کاتد و گاز کلر در آند تولید می‌گردد. تفسیر این پدیده بسیار ساده است. اولاً پتانسیل زوج‌ها در آند و در کاتد نزدیک به هم و ثانیاً همانطور که در سه حالت قبل دیدیم واکنش‌های اکسایش و کاهش آب کند می‌باشند. در عمل می‌بایستی اضافه ولتاژ $0/6$ ولت (اگر مربوط به اکسایش و کاهش تنها باشد) و $1/2$ ولت (در مورد هر دو حالت) برای از بین بردن نیروی مقاومت داخلی سیستم بدهیم.

اگر به دستگاه الکترولیز نیروی محرکه‌ای تصاعدی وصل کنیم مشاهده می‌شود که الکترولیز قلع کلرید به ازاء ارزش $1/6 \cong U$ ولت شروع می‌شود. بنابراین حد مقاومت داخلی دستگاه $E^* = 1/6 \text{ V}$ است. این ارزش قدری بیشتر از ارزش زوج‌هایی است که در آند و کاتد اکسید و کاهش می‌شوند:

$$\varepsilon = \varepsilon_c \text{ Cl}_2 / \text{Cl}^- - (\varepsilon_a \text{ Sn}^{2+} / \text{Sn})$$

$$\varepsilon = 1/36 - (-1/14) = 1/5 \text{ V}$$

نیروی محرکه‌ای که دستگاه لازم دارد قدری بیشتر از این مقدار یعنی $1/6$ ولت است. در عوض در این ولتاژ آب نه اکسید می‌شود و نه کاهش می‌یابد زیرا برای آب:

$$\varepsilon_c + \eta = 1/8 \text{ V} \quad (\text{اکسایش یا کاهش}) \quad (\text{در محیط اسیدی یا بازی})$$

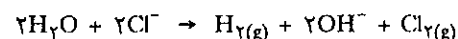
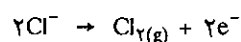
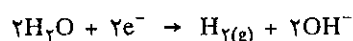
$$\varepsilon_c + 2\eta = 2/5 \text{ V} \quad (\text{اکسایش و کاهش}) \quad (\text{در محیط خنثی سدیم سولفات})$$

(b) الکترولیز سدیم کلرید:

در فصل هفتم به کمک اشکال (۷-۷) و (۷-۹) در حال مذاب و در حالت محلول الکترولیز سدیم کلرید بررسی شد در اینجا فقط پتانسیل زوج‌ها را داده و از آن نتیجه‌گیری می‌کنیم:

۱. در محیط اسید $\varepsilon_a = 1/23$ ولی در محیط خنثی $\varepsilon_a = 0/81$ است.

الکترولیز سدیم کلرید مذاب همانگونه که در فصل هفتم مطالعه شد عبارتست از تخریب کامل مولکول NaCl است زیرا در محیط فقط یونهای Na^+ و Cl^- وجود دارند. سدیم در کاتد کاهیده و یون کلر در آند اکسید می‌شوند. ولی در مورد محلول سدیم کلرید در آب پیش‌بینی نظری بنابه جدول پتانسیل زوجها، باید اکسایش و کاهش آب باشد. ولی در عمل به همان دلائلی که در مورد قلع گفته شد چون اکسایش کلر با پتانسیل $1/36$ ولت راحت‌تر از پتانسیل عملی اکسایش آب $E' = \varepsilon_0 + \eta = 1/8$ ولت است. لذا عملاً برخلاف پیش‌بینی نظری کلر است که در آند اکسید می‌شود و در کاتد همان کاهش آب و تولید یونهای OH^- و آزاد شدن گاز هیدروژن است. بنابراین طبق واکنشهای داده شده در زیر عملاً الکترولیز سدیم کلرید منجر به تولید سه فراورده مهم گاز کلر (Cl_2)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و گاز هیدروژن (H_2) می‌شود که در صنعت مصرف زیاد دارند



(c) الکترولیز مس سولفات:

(A) در سلول الکترولیز محلول اسیدی مس سولفات (Cu^{++} و SO_4^{--}) وارد کرده و دو الکتروود پلاتینی در داخل محلول قرار می‌دهیم، سپس دو الکتروود را به مولدی وصل می‌نماییم. اگر نیروی محرکه الکتریکی مولد کمتر از یک ولت باشد هیچ چیز در محلول تغییر نخواهد کرد، ولی اگر نیروی محرکه الکتریکی مولد بیشتر از یک ولت باشد، مشاهده می‌کنیم که در کاتد رسوب قرمز رنگی ظاهر و حال آنکه از اطراف آند حبابهای اکسیژن خارج می‌شود.

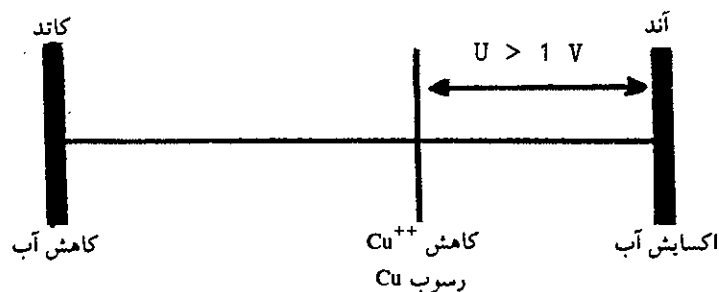
واکنشی که در آند اتفاق می‌افتد عبارتست از اکسایش آب، در صورتی که در کاتد کاهش یونهای Cu^{++} صورت می‌گیرد.

با توجه به جدول مقابل و تعریفی که در سه حالت قبل نمودیم:

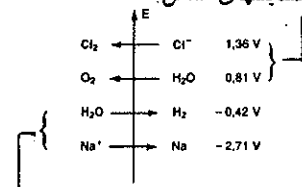
نیروی محرکه الکتریکی نظری مولد باید برابر با:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - \varepsilon_0 (\text{Cu}^{++} / \text{Cu})$$

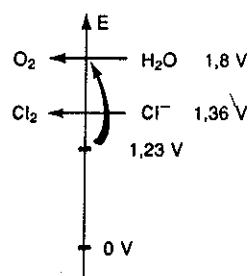
$$\varepsilon = 1/23 - 0/34 = 0/89 \text{ v}$$



اکسایشهای ممکن

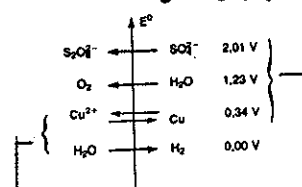


کاهشهای ممکن



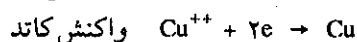
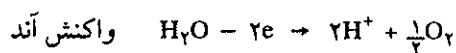
یون کلر با پتانسیل $1/36$ ولت ساده‌تر از آب با پتانسیل $1/8$ ولت، اکسید می‌شود.

اکسایشهای ممکن



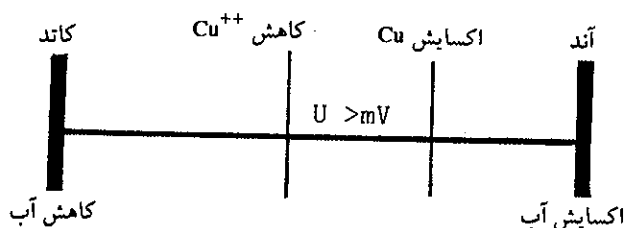
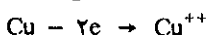
کاهشهای ممکن

بنابراین واکنش‌های ممکن در آند و کاتد باید به صورت زیر باشند و پتانسیل عملی الکترولیز $U > 1$ ولت است.

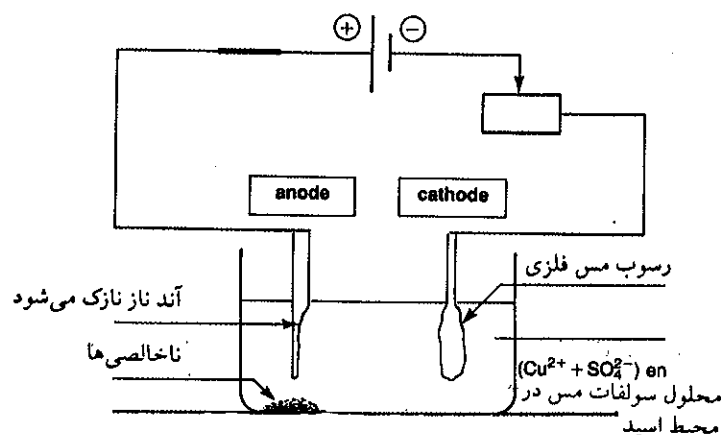


یونهای Cu^{++} اکسندۀ تر از آب هستند لذا کاهیده می‌شوند. همین آزمایش را تکرار کرده فقط این بار آند را عوض می‌کنیم و به جای آن میله‌ای از فلز مس قرار می‌دهیم.

در این حال مشاهده می‌کنیم که چند میلی ولت اختلاف پتانسیل فقط کافی است که واکنش گفته شده در فوق تکرار شود، با این اختلاف که در کاتد رسوبی از مس تشکیل می‌شود در صورتی که آند مسی اکسیده شده و به صورت کاتیون وارد در محلول می‌شود.



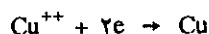
اتمهای مس کاهندۀ تر از آب هستند لذا اکسیده می‌شوند. در این حال غلظت یونهای Cu^{++} تغییر نخواهد کرد زیرا همان اندازه که از آند مسی حل شده به همان اندازه در کاتد فلز مس رسوب کرده است، درست مثل اینکه به مرور زمان اتمهای مس آند محل خود را تغییر داده و در روی کاتد رسوب کرده‌اند (شکل ۲۳-۹).



شکل (۲۳-۹) تخلیص مس ناخالص بوسیله الکترولیز در محلول مس سولفات در محیط سولفوریک اسید.

از همین اصل برای تخلیص فلزات ناخالص استفاده می‌کنند. بدین معنی که در صنعت برای تهیه مس خیلی خالص، مس ناخالص را به صورت الکترودی داخل در محلول مس سولفات کرده و الکتروود دیگر را از گرافیت و یا پلاتین انتخاب می‌نمایند بعد از متصل کردن دو الکتروود به دستگاه مولدی، مس فلزی خالص را که در روی الکتروود پلاتینی رسوب کرده است جدا می‌نمایند.

پ) قانون کمی الکترولیز یا قانون فاراده



برای الکترولیز محلول مس سولفات باید دو الکترون به کاتیون Cu^{++} بدهیم تا مس فلزی در کاتد رسوب کند. حال مسأله مورد نظر ما به وجود آوردن قانونی در مورد تعیین مقدار الکتریسته لازم برای الکترولیز مقدار مشخصی از کاتیون Cu^{++} یا هر الکترولیت دیگر است. مقدار الکتریسته لازم را می‌توان به سهولت اندازه گرفت. اگر i شدت جریان دستگاه مولد الکتریسته در زمان t باشد، مقدار الکتریسته مصرف شده در زمان dt برابر است با:

$$dq = idt$$

$$q = \int_{t_1}^{t_2} idt$$

$$q = i(t_2 - t_1) \quad \text{اگر شدت جریان ثابت باشد.}$$

q عبارتست از کولن (یک کولن برابر است با جریانی بشدت یک آمپر در ثانیه) اگر واکنش یک الکتروود را به صورت عمومی و به فرم زیر نشان دهیم:



این واکنش به ما نشان می‌دهد که برای تبدیل یک مولکول (یا یک یون) از جسم اکسنده OX به یک مولکول (یا یک یون) دیگر که شکل کاهیده دارد ne الکترون لازمست، اگر یک دستگاه مولد الکتریسته n الکترون در حوالی کاتد به یک یون و یا یک مولکول (OX) اکسنده بدهد، یک یون و یا یک مولکول از فرم (Red) کاهیده بوجود خواهد آمد، بنابراین تعداد الکترون لازم برای تبدیل یک مول از فرم اکسیده (OX) به فرم کاهیده برابر است با $n.N$ که در آن N عدد آووگادرو است یعنی:

$$n \times 6/03 \times 10^{23} \quad \text{تعداد الکترون}$$

و یا مقدار الکتریسته لازم عبارتست از:

$$n.N.e = n \times 6/03 \times 10^{23} \times 1/6 \times 10^{-19} = n \cdot 96500 \quad \text{کولن الکتریسته}$$

مقدار ۹۶۵۰۰ کولن را یک فاراد گویند و به F نمایش می‌دهند.

از طرف دیگر وزن (P) فرم کاهیده (Red) متناسب است با مقدار الکتریسته مصرف شده و جرم اتمی یا مولکولی فرم اکسنده (OX).

گفتیم که برای ایجاد یک مول (M) از فرم کاهیده (Red) $n.F$ فاراد الکتریسته لازم است، پس برای ایجاد P گرم از این فرم چقدر الکتریسته لازم است؟

$$q = \frac{n.F.P}{M} \quad \text{مقدار الکتریسته لازم برای رسوب P گرم از جسم}$$

وزن رسوب حاصل در کاتد

$$P = \frac{q.M}{n.F}$$

(a) محاسبه حجم گاز در الکترولیز آب

فراورده‌های الکترولیز متناسب با مقدار الکتریسته‌ایست که در زمان الکترولیز از مدار عبور کرده. فرض کنیم جریانی به شدت $I = 200 \text{ mA}$ در مدت ۱۰ دقیقه از ظرف الکترولیز محتوی محلول سولفوریک اسید عبور می‌نماید حجم گازهای جمع شده را در شرایط استاندارد به نحو زیر می‌توان حساب کرد. مقدار الکتریسته مصرفی عبارتست از:

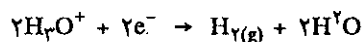
$$q = I \times t = 200 \times 10^{-3} \times 10 \times 60 = 120 \text{ کولن}$$

تعداد مولهای الکترون متناسب با این بار را حساب می‌کنیم. یک مول الکترون در واقع همانطور که گفتیم برابر با یک فاراد یعنی حاصلضرب قدر مطلق بار الکترون در عدد آووگادرو است یعنی کولن $F = 96500$

بنابراین تعداد مولهای الکترون منتقل شده در حین الکترولیز آب عبارتست از:

$$n = \frac{q}{F} = \frac{120}{96500} = 1/24 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

حال محاسبه حجم فراورده‌های الکترولیز.



یعنی یک مول الکترون نیم مول گاز هیدروژن تولید می‌کند:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{ne}{2} = \frac{1/24 \times 10^{-3}}{2}$$

$$n_{\text{H}_2} = 6/2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

و چون هر مول گاز ۲۲۴۰۰ سانتیمتر مکعب حجم دارد لذا حجم هیدروژن حاصل در شرایط استاندارد عبارتست از:

$$V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \times 22400$$

$$V_{\text{H}_2} = 6/2 \times 10^{-4} \times 22400 \cong 14 \text{ cm}^3$$

و چون حجم اکسیژن نصف حجم هیدروژن است لذا $V_{\text{O}_2} = 7 \text{ cm}^3$

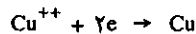
$$P = \frac{q.M}{n.F}$$

تمرین (۸-۹) برای رسوب یک گرم مس مقدار الکتریسته لازم را حساب کنید:

$$q = \frac{n.F.P}{M} = \frac{2 \times 96500 \times 1}{63/6} = 3000$$

$$MCu = 63/6$$

حل:



کولن الکتریسته لازم برای رسوب یک گرم مس در کاتد

معلومات عمومی

الکترولیز در مقیاس صنعتی

(۱) الکترولیز سدیم کلرید مذاب در صنعت:

آزمایشگاهی مطالعه کردیم. در شکل (۷-۷) دیدیم که یونهای سدیم به حالت مذاب الکترون جذب کرده و به صورت سدیم فلزی در اطراف کاتد جمع می‌شوند. یونهای کلر در آند الکترون از دست می‌دهند و

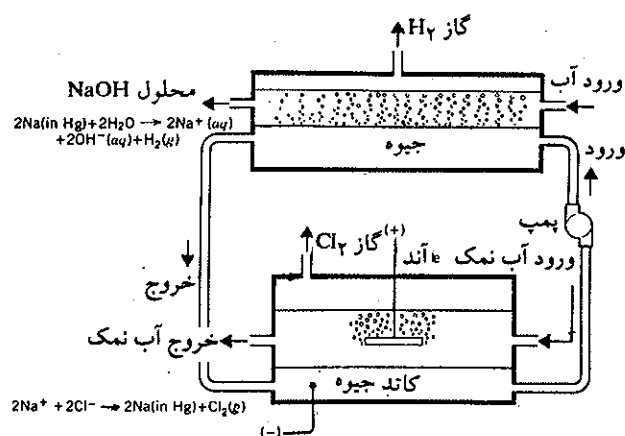
در فصل هفتم اصول الکترولیز سدیم کلرید را در مقیاس

مشیک به دو قسمت تقسیم شده است. در بالای کاتد نوعی فیلتر تشکیل شده از جسم خلل و فرج داری قرار گرفته (جنس این فیلتر از پنبه کوهی نسوز است amiante) و آند را از کاتد جدا می سازد. از این فیلتر فقط محلول عبور می نماید بنابراین گاز کلر تولید شده در آند به صورت حبابهایی در بالای این بخش که دیافراگم نامیده می شود ظاهر و از مجرای تعبیه شده در بالای ظرف خارج می شود. آند صفحه ای از گرافیت است که در قسمت فوقانی ظرف الکترولیز و در داخل محلول سدیم کلرید قرار دارد شکل (۲). از قسمت تحتانی دستگاه مخلوطی متشکل از سدیم کلرید و سدیم هیدروکسید (سود) به نسبت ۱۰ تا ۱۲ درصد خارج می شود که سپس سود را از سدیم کلرید جدا می سازند. عظمت سلولها را با توجه به کارگری که در مقابل سلولها ایستاده است متجسم کنید. با این روش در فرانسه ۱/۵ میلیون تن کلر و بیش از ۱/۷ میلیون تن سود در سال تهیه می کنند.



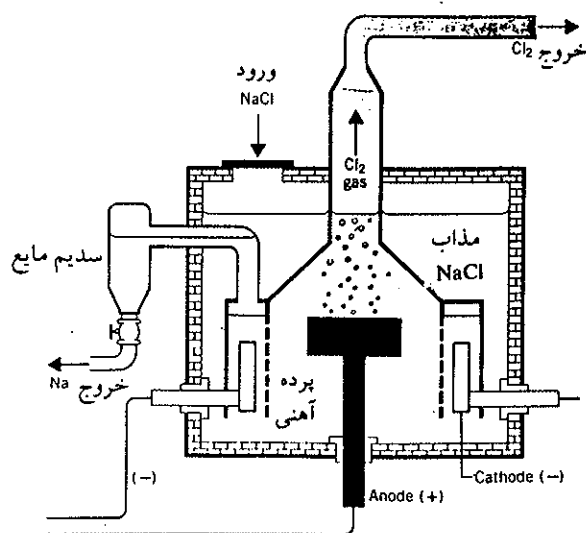
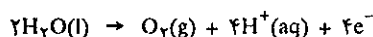
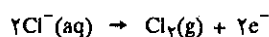
شکل (۳) کارخانه الکترولیز سدیم کلرید در فرانسه

روش دیگر برای تهیه سود و گاز کلر، الکترولیز آب نمک و کاربرد سلول الکترولیز با کاتد جیوه مایع است در این روش سود خالص تر به دست می آید. در شکل (۴) نموداری از یک سلول الکترولیز محلول



شکل (۴) نمودار سلول الکترولیز آب نمک در کاتدی از جیوه مایع. کلر گازی در آند تولید شده و بدون تماس با سدیم خارج می شود و سدیم در کاتد جیوه ای به وجود می آید و با آن ملقمه تشکیل می دهد.

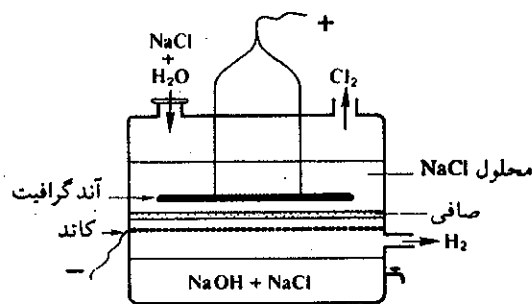
تبدیل به کلر گازی شده و در حوالی آن آزاد می شوند. کلر و سدیم فعالیت شیمیایی بسیار دارند و به مجرد تماس باهم، مجدداً مبدل به سدیم کلرید می شوند. لذا باید آند و کاتد کاملاً جدا از هم باشند. در صنعت برای الکترولیز سدیم کلرید مذاب کاتد و آند را به نحوی از هم جدا می سازند که فرآورده الکترولیز باهم تماس نداشته باشند. در شکل (۱) نموداری از دستگاه الکترولیز سدیم کلرید مذاب را داده ایم.



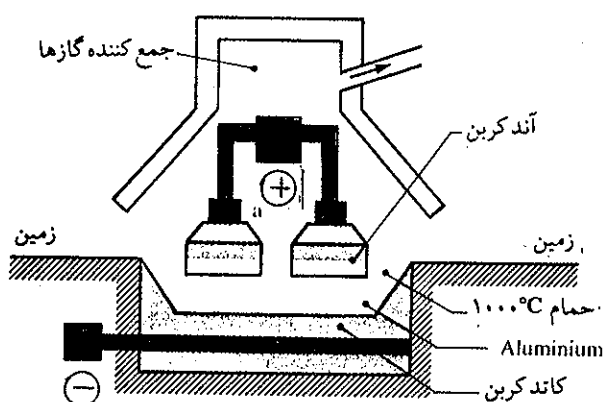
شکل (۱) نموداری از یک سلول الکترولیز سدیم کلرید مذاب

سدیم کلرید در صنعت:

(۲) الکترولیز محلول سدیم کلرید: قسمت اعظم تولید جهانی کلر به وسیله الکترولیز محلول سدیم کلرید با روش دیافراگم گرم (Diaphragm cell) تهیه می شود. ظرف الکترولیز به وسیله کاتدی

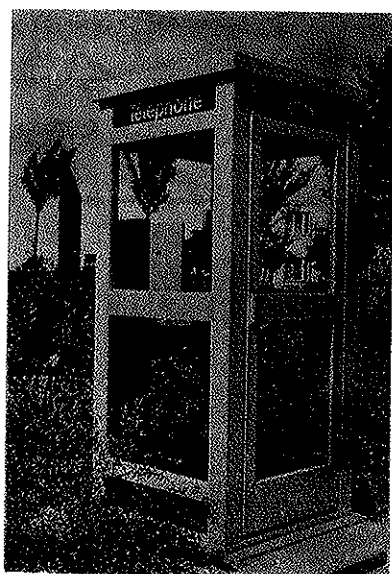


شکل (۲) نموداری از یک واحد الکترولیز سدیم کلرید



شکل (۵) نموداری از چگونگی الکترولیز آلومینیم

مقدار زیاد در آب دریا وجود دارد. منیزیم موجود در آب دریا را به صورت هیدروکسید $Mg(OH)_2$ رسوب می‌دهند. سپس رسوب حاصل را در کلریدریک اسید حل کرده پس از خشک نمودن آنرا ذوب کرده و الکترولیز می‌نمایند. الکترولیز منیزیم کلرید شبیه سدیم کلرید مذاب است و منیزیم در کاتد و کلر در آند جمع می‌شود.

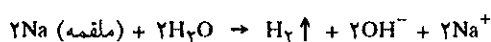


کاربرد آلومینیم

(۵) الکترولیز مس در صنعت:

استخراج مس از سنگ معدن آن به کمک کاهنده‌های معمولی به سهولت انجام می‌گیرد با وجود این ناخالصی‌هایی از قبیل طلا، نقره،

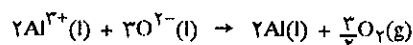
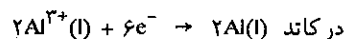
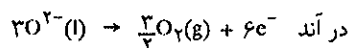
سدیم کلرید داده شده است. سدیم فلزی با جیوه آلیاژ (ملقمه) تشکیل می‌دهد ولی چون این آلیاژ در تماس با آب می‌باشد لذا سدیم که در سطح جیوه آلیاژ تشکیل داده است با آب ترکیب شده و سود می‌دهد.



ملقمه سدیم و جیوه به کمک پمپی به ناحیه‌ای در بالای سلول الکترولیز منتقل می‌شود و در آنجا با آب ترکیب شده و مبدل به سود می‌گردد. عیب این روش آلوده شدن آب با جیوه است که سمی می‌باشد و نیز قسمتی از گاز کلر در آند با یونهای OH^- ترکیب شد و یون هیپو کلریت و یون کلر تولید می‌نماید.

(۳) الکترولیز آلومینیم در صنعت

سالمی‌های متمادی آلومینیم فلز نادر و گران‌قیمتی بود زیرا به مقدار بسیار کم به کمک واکنشهای شیمیایی تهیه می‌شد. مثلاً کاهش ترکیبات آن به کمک سدیم فلزی میسر بود. تلاش در تهیه آن به روش الکترولیز مدتها ناموفق بود. زیرا از یک طرف الکترولیز محلول آن ممکن نیست چون آب ساده‌تر از آلومینیم (Al^{3+}) کاهش می‌شود. الکترولیز کلرور مذاب $(AlCl_3)$ نیز به دو دلیل میسر نمی‌باشد چون اولاً در حالت مذاب آلومینیم به صورت یون نبوده و ثانیاً آلومینیم کلرید در دمای بالا فرار می‌باشد. الکترولیز آلومینیم به صورت اکسید مذاب Al_2O_3 نیز عملی نیست زیرا نقطه ذوب آن در حدود ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد است. در سال ۱۸۸۶ دانشجوی ۲۲ ساله‌ای که در حال فارغ‌التحصیل شدن بود به نام شارل هال (Charles Hall)^۱ روشی برای الکترولیز آلومینیم اکسید (Al_2O_3) کشف کرد. مخلوطی از آلومینیم اکسید همراه با کریولیت Na_3AlF_6 تهیه کرده بود که در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد ذوب می‌شد و بدین ترتیب توانست آنرا در یک ظرف آهنی به عنوان کاتد و الکترودهای زغالی به عنوان آند الکترولیز نماید شکل (۵). آند زغالی با اکسیژن حاصل ترکیب می‌شود و باید هر چند روز آنها را عوض نمود.



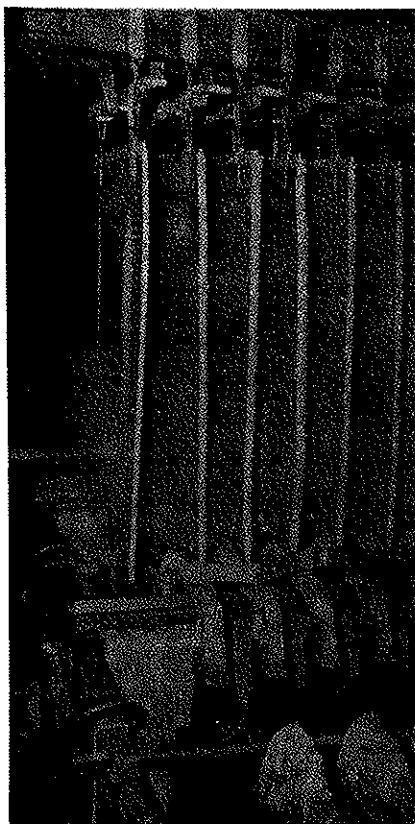
آلومینیم مذاب از قسمت پایین ظرف الکترولیز خارج می‌شود. امروزه به جای کریولیت، مخلوط سنتزی از NaF و CaF_2 را AlF_3 الکترولیز می‌کنند. با این مخلوط درجه ذوب پایین‌تر است و در ۹۷۰ درجه سانتیگراد ذوب می‌شود. مصرف برق در بهترین شرایط ۱۳۰۰۰ Kwh برای تهیه هرتن آلومینیم است.

(۴) الکترولیز منیزیم:

منیزیم فلزی است سبک و در صنعت مصرف بسیار دارد و نیز به

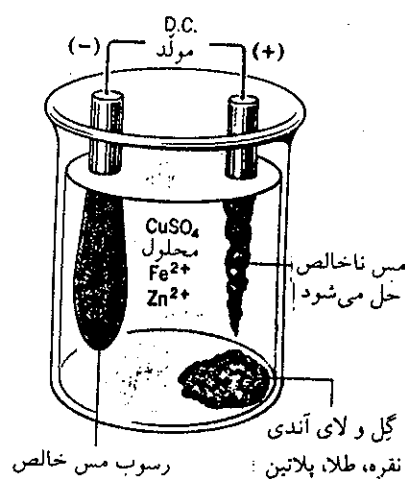
۱. Hall (Charles Martin) 1863-1914 آمریکا

کاتد تنها کاتیون مس الکترون جذب کرده و به صورت مس فلزی بر روی آن رسوب می‌کند و حال آنکه کاتیونهای آهن و روی در محلول باقی می‌مانند. از طرف دیگر چون پتانسیل آندر نیست که نقره، پلاتین و طلای موجود در مس ناخالص حل شوند لذا در حین انحلال مس در آند از آن جدا شده و در ته ظرف الکترولیز همانطور که در شکل (۶) ملاحظه می‌شود باقی خواهند ماند. مس رسوب شده بر روی کاتد ۹۹/۶۶ درصد خلوص دارد. این روش بسیار کم خرج است زیرا مقدار کیلووات ساعت برق مصرف شده به ازاء هر تن مس تولید شده نسبتاً کم می‌باشد.



سلول الکترولیز مس در صنعت.
عکس در موقع بیرون آوردن کاتد از سلول گرفته شده است.

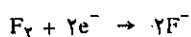
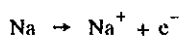
پلاتین، آهن و روی همراه مس هستند. الکترولیز مس در حضور محلول مس سولفات امکان تخلیص مس را به نحو بسیار مطلوب به دست می‌دهد. مس استخراج شده از سنگ معدن که خلوص آن تا ۹۹ درصد رسیده است را در آند قرار داده و کاتد نیز میله‌ای از مس خالص یا گرافیت می‌باشد در داخل سلول الکترولیز محلول اسیدی مس سولفات را وارد نموده. اختلاف پتانسیلی به دو الکتروود وصل می‌کنند. اختلاف پتانسیل را به تدریج اضافه کرده و سپس تا حد الکترولیز مس و فلزانی نظیر آهن و روی تنظیم و ثابت نگه می‌دارند. مس، آهن و روی در آند الکترون از دست داده و به صورت کاتیون در محلول وارد می‌شوند در



شکل (۶) نمودار چگونگی تخلیص مس به وسیله الکترولیز

تمرینهایی از مبحث اکسایش و کاهش

مقدمه: به عنوان یادآوری باید گفت که اکسایش یعنی از دست دادن الکترون و کاهش بدست آوردن الکترون می‌باشد و البته طبیعی است که این دو عمل باید با یکدیگر توأم باشند. بعضی از آنها و یا یونها به سهولت یک یا چند الکترون از دست می‌دهند ولی این عمل در حضور آنها یا یونهای به وقوع می‌پیوندد که مایل به جذب الکترونها باشند یعنی جسم آکسند که خود در اثر این عمل کاهیده می‌شود. مثلاً سدیم به سهولت الکترون از دست می‌دهد و حال آنکه فلوئور به شدت الکترون جذب می‌نماید.



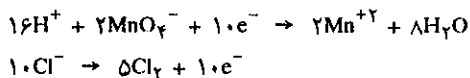
فلوئور الکترونگاتیوترین عناصر و هربار که در واکنشی شرکت می‌کند یک الکترون جذب می‌نماید و به عکس سدیم الکتروپوزیتو بوده هر بار که در واکنشی شرکت می‌کند یک الکترون از دست می‌دهد، ولی واکنشهای متعددی از اکسایش و کاهش می‌شناسیم که به این سهولت عمل انجام نمی‌گیرد. بنابراین برای اینکه واکنش تعادلی اکسایشی - کاهش به درستی نوشته شود باید دانست که سرنوشت جسم آکسند بعد از انجام واکنش چیست و چه وضعیتی دارد و

جدول (۹-۳) اکسندهای مهم و شکل کاهیده آنها

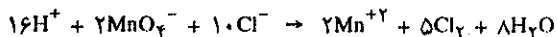
اکسنده	شکل کاهیده
$\text{MnO}_4^-(\text{S})$	Mn^{2+}
MnO_4^-	Mn^{2+}
NO_3^-	در محیط H^+ رقیق NO در محیط H^+ غلیظ NO_2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}
ClO_4^-	Cl^-
ClO_3^-	H_2O
ClO_2^-	
H_2O_2	
Cation (ظرفیت بالای کاتیون)	Cation (ظرفیت پایین کاتیون)
F_2	F^-
Cl_2	Cl^-
Br_2	Br^-
I_2	I^-

یادآوری - یونهای نیترات در محیط اسید رقیق ممکن است تبدیل به N_2 و یا حتی NH_4^+ شوند، برحسب رقت محیط و نوع کاهنده. در محیط خنثی یا قلیایی MnO_4^- مبدل به MnO_2 و یا بدل به $\text{MnO}(\text{OH})$ و یا MnO_4^{2-} می شود.

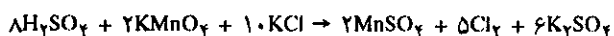
(د) عمل کاهش یا جذب تعداد صحیحی الکترون توسط اکسنده انجام می گیرد. بنابراین باید نیمه واکنش اول را در دو ضرب و دومین نیمه واکنش را در ده ضرب نمود.



از جمع جبری این دو رابطه واکنش مجموع حاصل می شود.

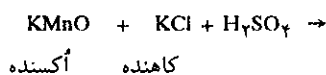


غالب اوقات لازم می آید که واکنش را به طور کامل نوشت، بنابراین باید کاتیونها همراه آنیون مربوطه خود نوشته شوند. اگرچه این آنیونها در واکنش وارد نمی شوند. و بالعکس در مورد آنیونهایی که در واکنش وارد می شوند باید کاتیون مربوطه آنها را به آنها اضافه نمود. بنابراین واکنش به صورت زیر نوشته می شود.

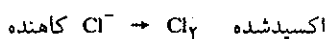
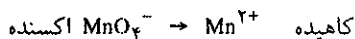


تمرین (۹-۹) اثر هیدروکلریک اسید را بر محلول پتاسیم بیکرمات بنویسید.

همینطور جسم کاهنده بعد از جذب الکترون چه شکلی دارد، در واقع جفت اکسنده و کاهنده را قبل از نوشتن فرمول و روابط مربوطه باید شناخت. بادر نظر گرفتن مثالی این موضوع بخوبی روشن می شود. به عنوان مثال اثر پتاسیم پرمنگنات را بر روی پتاسیم کلرید مطالعه می کنیم:



(الف) قبل از هر چیز باید دانست که MnO_4^- به Mn^{2+} احیاء شده و Cl^- اکسید شده و تبدیل به Cl_2 می شود. جدولهای (۹-۲) و (۹-۳) را در نظر بگیرید.



مرحله نخست نوشتن واکنشهای اکسایشی - کاهشی است.

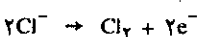
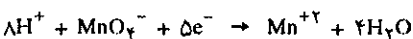
(ب) سپس باید واکنشها را از نقطه نظر تعداد اتمها موازنه نمود، مثلاً:



جدول (۹-۲) کاهندههای مهم و شکل اکسید شده آنها

کاهنده	شکل اکسید شده
فلزات	کاتیونها
Cation (ظرفیت پایین کاتیون)	Cation (ظرفیت مافوق کاتیون)
I^-	I_2
Cl^-	Cl_2
Br^-	Br_2
H_2S	$\text{H}^+ + \text{S}$
H_2SO_3	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$
H_2O_2	$\text{H}^+ + \text{O}_2$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}^+ + \text{CO}_2$
HNO_2	$\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

(ج) بعد باید اصل بقاء بارها را در نظر گرفت. در اینجا باید نیمه واکنشها را از نقطه نظر بارها موازنه کنیم.



تمرین (۹-۱۰) تأثیر آب اکسیژنه را بر روی پتاسیم پرمنگنات بنویسید.

تمرین (۹-۱۱) اثر نیتریک اسید غلیظ و رقیق را بر مس بنویسید.

تمرین (۹-۱۲) اثر پتاسیم پرمنگنات را بر روی کلسیم اگزالات در محیط اسید سولفوریک بنویسید.

تمرین (۹-۱۳) آیا مخلوط سولفوریک میک (سولفوریک اسید و بیکرمات) بر الکل تأثیری دارد؟ اگر دارد، واکنش کامل آن را بنویسید.

تمرین (۹-۱۴) اثر آب اکسیژنه را بر روی محلول آهن (II) کلرید در محیط کلریدریک اسید بنویسید.

تمرین (۹-۱۵) تأثیر پتاسیم پرمنگنات را بر محلول $MnCl_2$ در محیط جثی بنویسید.

تمرین (۹-۱۶) وزن آهن (II) سولفات خشک لازم برای درست کردن محلول نرمال آهن (II) برای تبدیل به نمک آهن (III) را حساب کنید.

تمرین (۹-۱۷) آهن (II) سولفات معمولاً با ۷ مولکول آب متبلور می‌شود چه مقدار $7H_2O$ و $FeSO_4$ برای تهیه دو لیتر محلول ۰/۰۱ نرمال لازم است.

تمرین (۹-۱۸) وزن پتاسیم پرمنگنات برای تهیه یک محلول نرمال به منظور اکسایش آهن را در محیط اسیدی حساب کنید.

تمرین (۹-۱۹) چه مقدار پتاسیم پرمنگنات برای تهیه یک محلول نرمال به منظور اکسایش در محیط قلیایی لازم است؟

تمرین (۹-۲۰) محلول بیکرمات‌ها غالباً به منظور اکسایش مورد استفاده قرار می‌گیرند. مثلاً پتاسیم بیکرمات الکل را اکسیده کرده و خودش تبدیل به Cr^{+3} می‌شود. با در نظر گرفتن مورد استعمال فوق مقدار بیکرمات لازم برای تهیه یک محلول نرمال را محاسبه نمایید.

تمرین (۹-۲۱) وزن برم را در محلول میلی نرمال آن حساب کنید.

تمرین (۹-۲۲) اگر درجه خلوص محلول پتاسیم پرمنگنات را ندانیم می‌توان از یک محلول کاهنده برای تیتر محلول پتاسیم پرمنگنات استفاده کرد و معمولاً از نمک Mohr بدین منظور استفاده می‌کنند.

$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$

سه گرم از نمک فوق را بدقت وزن کرده و به وسیله پتاسیم پرمنگنات تیتر می‌کنیم، ۸۲/۴ سانتیمتر مکعب پرمنگنات تمامی آهن (II) سولفات را اکسید می‌کند. نرمالیه محلول پرمنگنات چقدر است؟ اگر محلول پرمنگنات از انحلال ۳/۱۶ گرم در لیتر تهیه شده باشد مقدار درصد ناخالصی پرمنگنات را حساب کنید.

تمرین (۹-۲۳) یک نمونه از سنگ معدن آهن به وزن ۱/۲۶۳ گرم را در سولفوریک اسید حل کرده به طوری که کلیه آهن به صورت محلول در آمده است. به وسیله یک کاهنده کلیه آهن موجود را به صورت نمک آهن (II) می‌کاهیم، سپس به وسیله پرمنگنات ۰/۰۹۲۹ نرمال آن را تیتر نمودیم، ۱۶۰/۲ سانتیمتر مکعب پرمنگنات مصرف شد، نسبت درصد آهن را در سنگ معدن حساب کرده و واکنش عمل را نیز بنویسید.

تمرین (۹-۲۴) غلظت محلول نرمال پتاسیم پرمنگنات را بر حسب گرم در لیتر حساب کنید، در صورتی که می‌دانیم به مصرف اکسیده کردن

Mn^{+2} در محلول قلیایی می‌رسد. واکنشهای اکسایش را بنویسید.

تمرین (۹-۲۵) نمکهای کلر در مجاورت پتاسیم بیکرمات در محیط اسیدی اکسیده می‌شوند. واکنشهای مربوطه را بنویسید (با استفاده از روش قید شده در تمرینهای (۹-۹) و (۹-۱۰)). چه حجمی از محلول پتاسیم بیکرمات ۰/۱ نرمال برای آزاد کردن کلر از ۱/۲ گرم سدیم کلرید موجود در محلول لازم است؟

تمرین (۹-۲۶) وزن پرمنگنات لازم برای تهیه یک محلول ۰/۱۵ نرمال را به منظور اکسایش در محیط اسیدی حساب کنید.

تمرین (۹-۲۷) چه حجمی از محلول ۰/۰۲ نرمال ید به وسیله ۲ گرم سدیم تیو سولفات ($Na_2S_2O_3$ و $5H_2O$) بیرنگ می‌شود؟ واکنش عمل را بنویسید.

تمرین (۹-۲۸) مقدار ید لازم را برای تهیه محلول دسی نرمال آن حساب کنید:

چون ید به سهولت در آب حل نمی‌شود معمولاً ترجیح می‌دهند از روشهای دیگر استفاده کنند. مثلاً برای تیتر کردن یک محلول تیوسولفات بهتر است ید را در داخل محلول به وسیله واکنشی ثانوی ایجاد کرد.

تمرین (۹-۲۹) واکنش کمی و سریع پتاسیم بیکرمات با ید. ۳۱/۴۱ سانتیمتر مکعب محلول ۰/۱۰۱ نرمال پتاسیم بیکرمات را در محیط اسیدی بر روی محلولی از سدیم یدید ریخته‌ایم ۴۱۰ سانتیمتر مکعب محلول تیوسولفات برای احیاء ید آزاد شده مصرف شده. نرمالیه محلول تیوسولفات را حساب کنید.

تمرین (۹-۳۰) آب اکسیژنه پرمنگنات را در محیط اسیدی با آزاد کردن اکسیژن کاهیده می‌کند. واکنش مربوطه را نوشته و غلظت آب اکسیژنه را حساب کنید، در صورتی که می‌دانیم، ۳/۱۴۱۶ گرم از این محلول ۳۱۴/۱۶ سانتیمتر مکعب از محلول دسی نرمال پتاسیم پرمنگنات را کاهیده می‌کند.

تمرین (۹-۳۱) سیمی از پلاتین را در محلول نمکهای آهن (II) و آهن (III) وارد می‌کنیم، توجیه کنید چرا اختلاف پتانسیلی بین محلول و سیم برقرار می‌شود؟

تمرین (۹-۳۲) پتانسیل تعادل را بین سیمی از پلاتین و محلولی از آهن (II) و آهن (III) به غلظت مساوی حساب کنید. پتانسیل تعادل جفت Fe^{2+} / Fe^{3+} برابر ۰/۷۷ ولت است.

تمرین (۹-۳۳) پتانسیل تعادل را برای تمرین (۹-۳۲) حساب کنید در صورتی که غلظت نمک آهن (III) دو برابر غلظت نمک آهن (II) باشد.

تمرین (۹-۳۴) اولاً اگر الکتروود بکار برده شده در تمرین (۹-۳۲) را به ۰/۸ ولت اختلاف پتانسیل خارجی وصل کنیم، چه می‌شود؟ ثانیاً اگر به ۰/۷۵ ولت وصل کنیم چه روی می‌دهد؟

تمرین (۹-۳۵) برای اکسیده کردن کلیه نمک آهن (II) در تمرین قبل چه اختلاف پتانسیل خارجی لازم است؟

تمرین (۹-۳۶) در ظرف الکترولیز محلولی از یک مولال مس کلرید

تمرین (۹-۱۰) تأثیر آب اکسیژنه را بر روی پتاسیم پرمنگنات بنویسید.

تمرین (۹-۱۱) اثر نیتریک اسید غلیظ و رقیق را بر مس بنویسید.

تمرین (۹-۱۲) اثر پتاسیم پرمنگنات را بر روی کلسیم اگزالات در محیط اسید سولفوریک بنویسید.

تمرین (۹-۱۳) آیا مخلوط سولفوریک میک (سولفوریک اسید و بیکرمات) بر الکل تأثیری دارد؟ اگر دارد، واکنش کامل آن را بنویسید.

تمرین (۹-۱۴) اثر آب اکسیژنه را بر روی محلول آهن (II) کلرید در محیط کلریدریک اسید بنویسید.

تمرین (۹-۱۵) تأثیر پتاسیم پرمنگنات را بر محلول $MnCl_2$ در محیط جثی بنویسید.

تمرین (۹-۱۶) وزن آهن (II) سولفات خشک لازم برای درست کردن محلول نرمال آهن (II) برای تبدیل به نمک آهن (III) را حساب کنید.

تمرین (۹-۱۷) آهن (II) سولفات معمولاً با ۷ مولکول آب متبلور می‌شود چه مقدار $7H_2O$ و $FeSO_4$ برای تهیه دو لیتر محلول ۰/۰۱ نرمال لازم است.

تمرین (۹-۱۸) وزن پتاسیم پرمنگنات برای تهیه یک محلول نرمال به منظور اکسایش آهن را در محیط اسیدی حساب کنید.

تمرین (۹-۱۹) چه مقدار پتاسیم پرمنگنات برای تهیه یک محلول نرمال به منظور اکسایش در محیط قلیایی لازم است؟

تمرین (۹-۲۰) محلول بیکرمات‌ها غالباً به منظور اکسایش مورد استفاده قرار می‌گیرند. مثلاً پتاسیم بیکرمات الکل را اکسیده کرده و خودش تبدیل به Cr^{+3} می‌شود. با در نظر گرفتن مورد استعمال فوق مقدار بیکرمات لازم برای تهیه یک محلول نرمال را محاسبه نمایید.

تمرین (۹-۲۱) وزن برم را در محلول میلی نرمال آن حساب کنید.

تمرین (۹-۲۲) اگر درجه خلوص محلول پتاسیم پرمنگنات را ندانیم می‌توان از یک محلول کاهنده برای تیتر محلول پتاسیم پرمنگنات استفاده کرد و معمولاً از نمک Mohr بدین منظور استفاده می‌کنند.

$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$

سه گرم از نمک فوق را بدقت وزن کرده و به وسیله پتاسیم پرمنگنات تیتر می‌کنیم، ۸۲/۴ سانتیمتر مکعب پرمنگنات تمامی آهن (II) سولفات را اکسید می‌کند. نرمالیه محلول پرمنگنات چقدر است؟ اگر محلول پرمنگنات از انحلال ۳/۱۶ گرم در لیتر تهیه شده باشد مقدار درصد ناخالصی پرمنگنات را حساب کنید.

تمرین (۹-۲۳) یک نمونه از سنگ معدن آهن به وزن ۱/۲۶۳ گرم را در سولفوریک اسید حل کرده به طوری که کلیه آهن به صورت محلول در آمده است. به وسیله یک کاهنده کلیه آهن موجود را به صورت نمک آهن (II) می‌کاهیم، سپس به وسیله پرمنگنات ۰/۰۹۲۹ نرمال آن را تیتر نمودیم، ۱۶۰/۲ سانتیمتر مکعب پرمنگنات مصرف شد، نسبت درصد آهن را در سنگ معدن حساب کرده و واکنش عمل را نیز بنویسید.

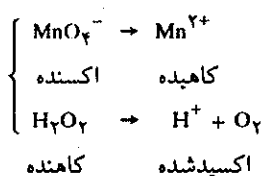
تمرین (۹-۲۴) غلظت محلول نرمال پتاسیم پرمنگنات را بر حسب گرم در لیتر حساب کنید، در صورتی که می‌دانیم به مصرف اکسیده کردن

تمرین (۹-۳۸) کلر، برم را از نمکهای برومید جدا می‌کند و یا برعکس؟ ثابت تعادل واکنش را حساب کنید. با دانستن اینکه پتانسیل نرمال جفت $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^- = 1/36$ و $\text{Br}_2 / 2\text{Br}^- = 1/06$ ولت است. تمرین (۹-۳۹) یک میله مسی در محلول هیدروکلریک اسید قرار گرفته، آیا مس حل می‌شود؟ دلیل بیاورید. تمرین (۹-۴۰) یک میله از روی آیا در اسید قوی در ۲۰ درجه حل می‌شود؟ به چه دلیل؟

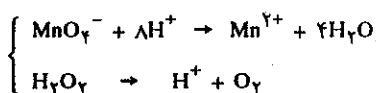
وارد کرده اختلاف پتانسیل لازم برای الکترولیز محلول مس کلرید را حساب کنید (از جدول پتانسیل الکترودها برای تمرین استفاده کنید). تمرین (۹-۳۷) ثابت تعادل واکنش $\text{Red}_1 + \text{OX}_2 \rightleftharpoons \text{OX}_1 + \text{Red}_2$ را حساب کنید. با دانستن این که پتانسیل جفتهای ۱ و ۲ عبارتند از: $E_{0,1}$ و $E_{0,2}$ ، بعد تمرین را به صورت عددی برای جفت $\text{Red}_1 = \text{Zn}$ و $\text{OX}_2 = \text{H}_2\text{O}^+$ حساب کنید.

$$E_{0,1} = 0/76 \text{ v} \quad E_{0,2} = 0/0 \text{ v}$$

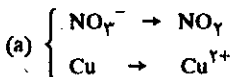
حل تمرین (۹-۱۰) الف:



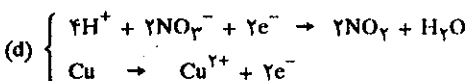
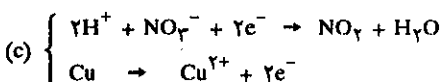
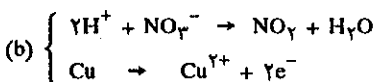
ب:



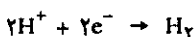
حل تمرین (۹-۱۱) الف: نیتریک اسید غلیظ



ب:



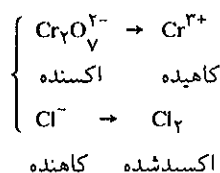
به نظر می‌رسد که بایستی هیدروژن تشکیل گردد زیرا بازاء نیمه واکنش:



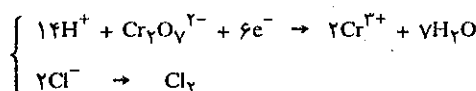
یعنی یونهای H^+ می‌توانند از مس الکترون بگیرند در صورتی که چنین نیست، زیرا با نگاهی به جدول پتانسیل الکترودها می‌توان دریافت که چون مس در زیر هیدروژن قرار گرفته پس H^+ نمی‌تواند از مس الکترون بگیرد، حال آنکه برعکس، یونهای نیترات در محیط اسید قادر به انجام این عمل هستند. نتیجه می‌گیریم یونهای نیترات اکسندتر از یون H^+ هستند.

حل تمرین‌ها

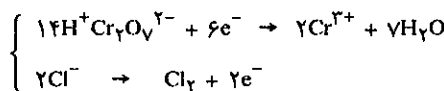
حل تمرین (۹-۹) الف: بنابر تابلوهای داده شده در مقدمه:



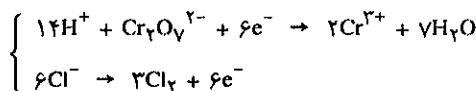
ب: اتمها را موازنه می‌کنیم



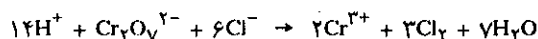
ج: بارها را نیز موازنه می‌نماییم



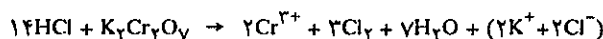
د: واکنشها را در عددی مناسب به منظور حذف کردن الکترونها ضرب می‌کنیم.



ه: دو واکنش را با یکدیگر جمع می‌کنیم

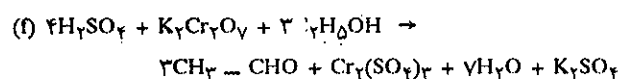
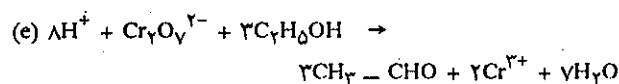
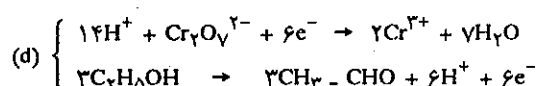
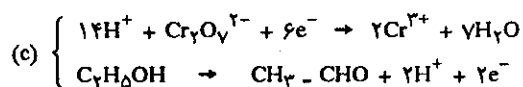
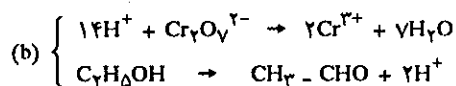
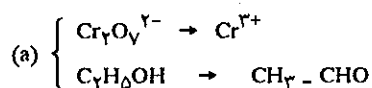


و: چون $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ به صورت $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ و H^+ به صورت HCl وارد در محلول شده، لذا فعل و انفعال بالا را می‌توان به صورت زیر نوشت:

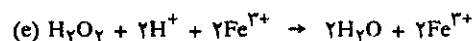
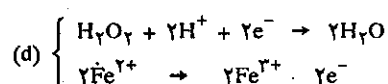
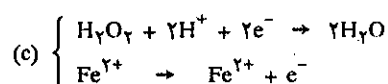
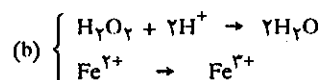
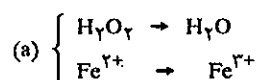


و بالاخره فرم انتهایی واکنش چنین است:

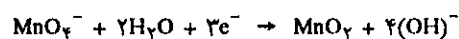


حل تمرین (۹-۱۳) $\gamma\text{HNO}_3 + \gamma\text{H}^+ + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{\gamma+} + \gamma\text{NO}_\gamma + \gamma\text{H}_2\text{O}$ 

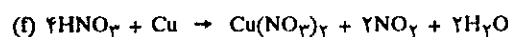
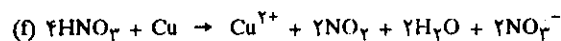
حل تمرین (۹-۱۴)



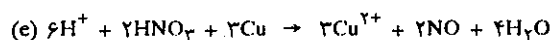
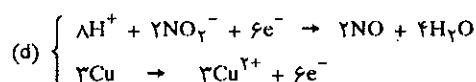
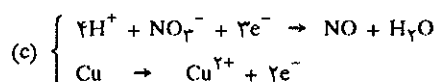
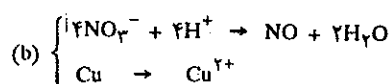
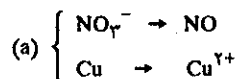
حل تمرین (۹-۱۵)



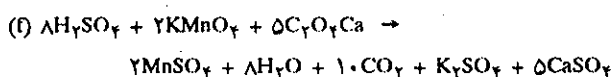
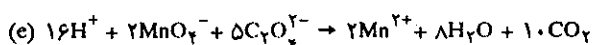
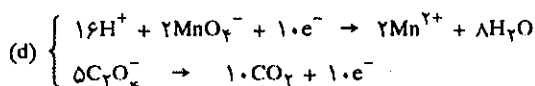
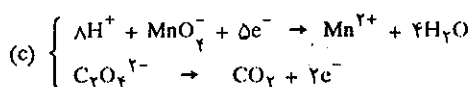
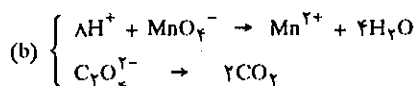
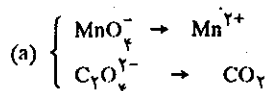
حل تمرین (۹-۱۶) چون محلولهای آهن (II) خاصیت کاهندگی دارند



ب: نیتریک اسید رقیق



حل تمرین (۹-۱۷)



اکسی‌والان گرم در لیتر از جسم اکسندۀ یا کاهندۀ باشند. N_2 و N_1 به ترتیب نرمالیتۀ نمک موهر و پتاسیم پرمنگنات و V_1 و V_2 حجم آنها است. نرمالیتۀ نمک موهر $\frac{3}{394}$ گرم در لیتر و بنابراین $V_1 = 1$ است و نیز چون $82/4 \text{ cm}^3$ محلول پرمنگنات ۳ گرم نمک موهر را اکسید می‌کند لذا نرمالیتۀ این محلول عبارتست از:

$$\frac{3}{394} \times 1 = N_2 \times \frac{82/4}{1000} \quad (V_2 \text{ در فرمول باید بر حسب لیتر گذاشته شود})$$

$$N_2 = 0.0929 \text{ N}$$

یعنی محلول پرمنگنات تقریباً دسی نرمال است. چون محلول پرمنگنات ناخالص عبارتست از $3/16$ گرم در لیتر: بنابراین برای نرمالیتۀ 0.0929 نرمال مقدار پرمنگنات خالص موجود در $3/16$ گرم عبارتست از:

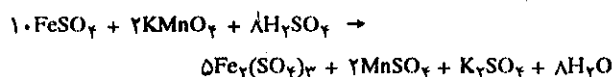
$$3/16 \times 0.0929 = 2/9356 \text{ g/lit}$$

و در مقام مقایسه با $3/16$ گرم در لیتر مقدار درصد ناخالص:

$$\frac{(3/16 - 2/9356) \times 100}{3/16} = 7/1\%$$

این مسأله را می‌توان از راه تناسب یا روش معمولی حل کرد ولی روش بکار برده شده در فوق بهتر است.

حل تمرین (۹-۲۳)

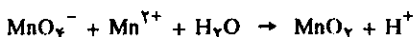


$$\begin{array}{cc} 10 \times 56 \text{ gFe} & 10000 \text{ cc} \\ x & 160/2 \times 0.0929 \end{array}$$

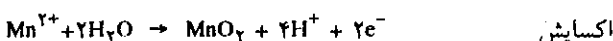
$$x = 0.8333 \text{ gr}$$

$$\text{درصد سنگ معدن} = \frac{100 \times 0.8333}{1/293} = 64/4\%$$

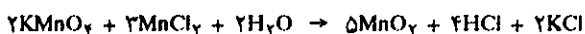
حل تمرین (۹-۲۴)



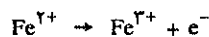
این واکنش در واقع عبارت است از مجموع دو واکنش زیر:



با ضرب طرفین دو واکنش در ۲ و ۳ و حذف الکترونها و با در نظر گرفتن اینکه Mn^{2+} عبارتست از MnCl_2 داریم:



بنابراین کاتیون آهن (II) خودش اکسید می‌شود:



می‌دانیم محلول کاهنده یا اکسندۀ نرمال محلولی است شامل یک اکسی‌والان گرم در لیتر باشد، و چون در اینجا اکسی‌والان گرم عبارتست از جرم مولکولی اکسندۀ یا کاهندۀ بخش بر تغییر ظرفیت، پس در مورد FeCl_2 اکسی‌والان گرم عبارتست از $127/1$ و در مورد آهن (II) سولفات $52 = \frac{52}{1}$ می‌باشد.

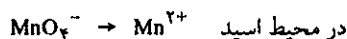
حل تمرین (۹-۱۷)

$$C = E.F \quad C = 0.01 \times \frac{278}{1} = 2/78 \text{ g/lit}$$

$$1000 \text{ cc} \quad 2/78 \text{ g}$$

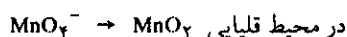
$$2000 \quad x = 5/56 \text{ g}$$

حل تمرین (۹-۱۸)



$$x = \frac{158}{5} = 31/6 \text{ g} \quad \text{وزن پرمنگنات لازم}$$

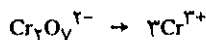
حل تمرین (۹-۱۹)



$$x = \frac{158}{3} = 52/667 \text{ g} \quad \text{پرمنگنات لازم}$$

بنابراین باید توجه داشت که کلمه نرمال کافی برای بیان غلظت جسم اکسندۀ یا کاهندۀ نیست، بلکه باید قید کرد که این جسم به منظور چه کاری مصرف خواهد شد و در چه محیطی واکنش انجام می‌گیرد.

حل تمرین (۹-۲۰)



$$x = \frac{294}{2(6-3)} = \frac{294}{6} = 49 \text{ g} \quad \text{وزن بیکرمات لازم}$$

حل تمرین (۹-۲۱)

$$x = \frac{160}{2} \times \frac{1}{1000} = 80 \text{ mgBr}_2$$

(هرمولکول برم شامل دو اتم برم است)

حل تمرین (۹-۲۲)

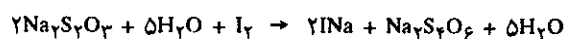
نرمالیتۀ محلول ۱ × حجم محلول ۱ = نرمالیتۀ محلول ۲ × حجم محلول ۲

$$N_2V_2 = N_1V_1$$

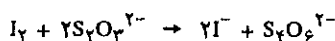
و طبق تعریف، محلولهای نرمال محلولهایی هستند که دارای یک

$$31/6 \times 0/15 = 4/74 \text{ g/lit}$$

حل تمرین (۹-۲۷)



سدیم تتراتیونات



در این رابطه ید مولکولی به ید یونی تبدیل می شود یعنی بیرنگ می گردد. می دانیم والانس گرم سدیم تیوسولفات برابر جرم مولکولی آنست بنابراین غلظت مولکولی یا فاکتور آن برابر است با:

$$C' = \frac{2}{248} = 0/00806$$

در نتیجه حجم ید از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$F.V = F'.V'$$

$$0/00806 \times 1 = 0/02 \times V' \quad V' = 0/4031(\text{lit}) = 403/1 \text{ cm}^3$$

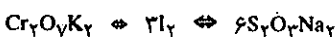
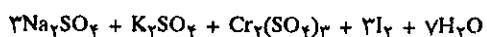
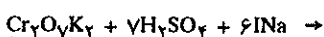
حل تمرین (۹-۲۸)

می دانیم که مقدار ید در محلولهای نرمال آن معادل یک اتم گرم ید است یعنی $127 = \frac{254}{2}$ گرم پس مقدار ید لازم برای تهیه یک لیتر محلول دسی نرمال از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$C = E.F = \frac{254}{2} \times \frac{1}{10} = 12/7$$

(مقدار ۱۲/۷ گرم در یک لیتر همان غلظت معمولی است)

حل تمرین (۹-۲۹)

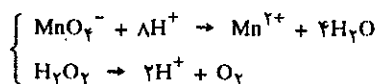
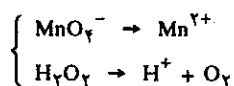


برای حل این مسأله نیز از رابطه $F.V = F'.V'$ استفاده می کنیم

$$31/41 \times 0/101 = F' \times 41$$

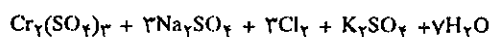
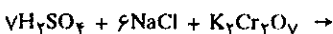
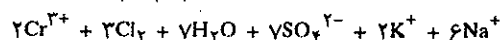
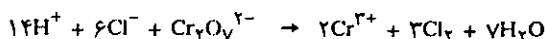
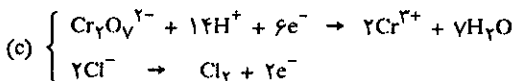
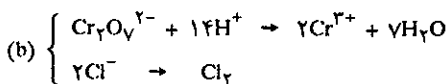
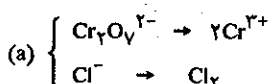
$$F' = 0/77275$$

حل تمرین (۹-۳۰)



در موقع اکسایش MnCl_2 پتانسیم پرمنگنات ظرفیت ۷+ دارد و موقعی که تبدیل به منگنز دیوکسید می شود ظرفیت ۴+ دارد لذا تغییر ظرفیت عبارتست از $7-4=3$ بنابراین محلول نرمال آن باید دارای $\frac{158}{3} = 52/66$ گرم در لیتر باشد. در مورد نمک MnCl_2 منگنز از ظرفیت ۲+ به ۴+ می رسد پس ۲ الکترون انتقال یافته است و محلول نرمال MnCl_2 بایستی برابر $\frac{126}{4-2} = 63 \text{ g/lit}$ باشد.

حل تمرین (۹-۲۵)

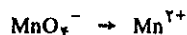


از رابطه $C' = m/M$ ابتدا غلظت «مولکول» NaCl را حساب می کنیم $C' = F = \frac{1/2}{58/5} = 0/02051$ یعنی نمک مورد استفاده یک ظرفیتی است و در مورد اجسام یک ظرفیتی غلظت مولکولی با فاکتور برابر است، بنابراین با توجه به اینکه حجم محلول یک لیتر بوده خواهیم داشت:

$$F.V = F'.V'$$

$$0/02051 \times 1 = 0/1 \quad V' \Leftrightarrow V' = 0/2051(\text{lit}) = 205/1 \text{ cm}^3$$

حل تمرین (۹-۲۶) پرمنگنات در محیط اسیدی طبق رابطه زیر کاهش می شود.



و چون تغییر ظرفیت منگنز ۵ است (۷-۲) بنابراین والانس گرم پرمنگنات برابر است با:

$$E_{\text{MnO}_4\text{K}} = \frac{158}{5} = 31/6$$

اکنون با استفاده از رابطه $C = E.F$ غلظت معمولی آن را محاسبه می کنیم.

(II) و آهن (III) با غلظت مساوی برابر پتانسیل نرمال آهن (III) است (چون وجود پلاتین عملاً تأثیری ندارد)

حل تمرین (۹-۳۳)

واضح است که اگر غلظت نمک آهن (III) تغییر کند پتانسیل نرمال هم (ϵ) تغییر خواهد کرد، طبق رابطه نرنست:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\epsilon = 0.77 + 0.059 \log 2 = 0.7974$$

با زیاد شدن غلظت Fe^{3+} نیروی محرکه الکتریکی پیل هم زیاد می‌شود، یعنی واکنش خود بخود از چپ به راست صورت می‌گیرد و در نتیجه راندمان واکنش بیشتر از حالت قبل است. پس نتیجه می‌گیریم که زیاد شدن غلظت آهن (III)، باعث کاهش غلظت آهن می‌شود.

حل تمرین (۹-۳۴)

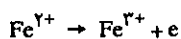
اگر الکتروود را به یک پتانسیل خارجی متفاوت از پتانسیل جفت آهن در حال تعادل وصل نماییم تغییری در دستگاه ایجاد نموده‌ایم و این تغییر سبب بوجود آمدن تعادل دیگری خواهد شد.

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$0.80 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.5 \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 3/29$$

به وسیله پتانسیل 0.80 غلظت $[\text{Fe}^{3+}] = 3/29 [\text{Fe}^{2+}]$ در اینجا نمک آهن (II) اکسید شده و تبدیل به نمک آهن (III) می‌گردد:



و الکترونها مصرف شده در این حالت به وسیله منبع خارجی کسب شده‌اند. حال اگر پتانسیل خارجی 0.75 ولت باشد چه رخ می‌دهد؟

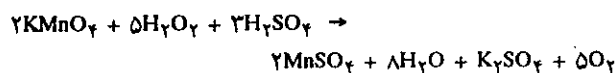
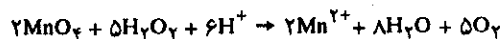
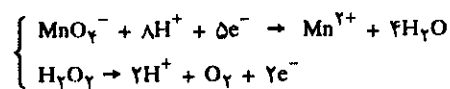
$$0.75 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = -0.344 \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.22$$

بطوری که ملاحظه می‌شود غلظت Fe^{3+} برابر است با:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0.22 [\text{Fe}^{2+}]$$

یعنی به وسیله پتانسیل خارجی 0.75 غلظت Fe^{3+} از Fe^{2+} بیشتر



اکی‌والان گرم $F \times V = E$ فاکتور

حجم بر حسب لیتر

$$0.1 \times 0.31416 = 0.31416 \text{ گرم اکی‌والان گرم}$$

جرم مولکولی آب اکسیژنه 34 گرم است و در واکنش یک اکسیژن آزاد می‌کند $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ پس یک اکی‌والان گرم آب اکسیژنه برابر 17 g/lit است.

$$1 \text{ اکی‌والان گرم} \quad 17 \text{ g/lit}$$

$$0.31416 \quad x = 0.5341 \text{ g اکسیژنه}$$

$$3/1416 \text{ g} \quad 0.5341 \text{ g}$$

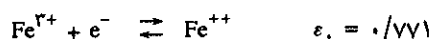
$$1 \quad x = 0.17 \text{ یا } 17\%$$

مقدار آب اکسیژنه در یک گرم

حل تمرین (۹-۳۱)

یونهای آهن (III) اکسند و موقعی که یک الکترون جذب می‌نمایند کاهش یافته و تبدیل به یون آهن (II) می‌شوند و برعکس یونهای آهن (II) کاهش یافته و مادامی که یک الکترون از دست می‌دهند اکسید می‌شوند. بنابراین سیم فلزی بنابراینکه یونهای آهن الکترون از دست دهند یا بگیرند باردار خواهد شد و از آنجا اختلاف پتانسیلی بین محلول و سیم بوجود می‌آید.

حل تمرین (۹-۳۲)



پلاتین چون نه اکسید و نه احیا می‌شود بنابراین در رابطه نرنست به جای $\Delta\epsilon$ همان ϵ_0 که پتانسیل نرمال جفت Fe^{3+} و Fe^{2+} است قرار می‌دهیم:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

به جای n تعداد الکترونها تعویض شده را قرار می‌دهیم ($n=1$)

$$\epsilon = 0.771 + \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{1}$$

$$\epsilon = 0.771 \quad (\log 1 = 0)$$

یعنی پتانسیل تعادل بین سیمی از پلاتین و محلول نمکهای آهن

می‌شود و واکنش به صورت زیر خواهد بود:



در اینجا Fe^{3+} احیاء شده و تبدیل به Fe^{2+} می‌شود.

حل تمرین (۹-۳۵)

عملاً وقتی که غلظت آهن ۳ ظرفیتی ۱۰۰۰ برابر آهن ۲ ظرفیتی رسید خاتمه عمل اکسایش است. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \geq 1000$$

و با استفاده از فرمول نرنست پتانسیل خارجی لازم برای این منظور را محاسبه می‌کنیم:

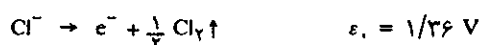
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0.059}{n} \log 1000 = 0.77 + \frac{0.059}{1} \times 3 = 0.947 \text{ V}$$

یعنی برای اکسید کردن کلیه نمک آهن (II) به آهن (III) احتیاج به پتانسیل ۰/۹۴ ولت است.

حل تمرین (۹-۳۶)

الکترولیز یعنی تخریب یک مولکول به وسیله جریان الکتریکی. در اینجا مولکول مورد نظر مس کلرید است که در اثر الکترولیز تبدیل به Cu و Cl می‌شود.

البته باید متذکر شد که یونهای حاصله از CuCl_2 یعنی Cu^{2+} و Cl^- هریک تحت پتانسیل به ترتیب کاهیده و اکسیده می‌شوند. بنابراین با استفاده از جدول پتانسیل می‌توان نوشت:



طبق رابطه نرنست پتانسیل لازم برای اینکه Cu^{2+} کاهیده شده و به Cu^0 تبدیل گردد برابر است با:

$$\varepsilon_{\text{Cu}} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = 0.34$$

در رابطه از وارد کردن غلظت Cu^{2+} خودداری می‌شود، چه جسم مزبور جامد بوده و غلظتش عملاً تأثیری ندارد. چون یک مولال از مس کلرید داشته‌ایم و نیز چون مس کلرید تفکیک می‌شود و ۲ یون گرم Cl^- و یک یون گرم Cu^{2+} می‌دهد لذا غلظت Cl^- برابر با ۲ یون گرم در لیتر خواهد شد و اگر در رابطه بگذاریم پتانسیل Cl^-/Cl_2 برابر است با:

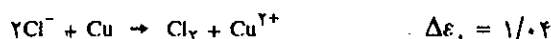
$$\varepsilon_{\text{Cl}} = \varepsilon_0 + \frac{0.059}{1} \log [\text{Cl}^-]$$

$$\varepsilon_{\text{Cl}} = 1.36 + 0.059 \log (2) = 1.37754 \approx 1.38$$

و یا:

$$-\text{Cu}^{2+} \pm 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0 \quad -0.34 \text{ V} \quad \varepsilon_{\text{Cl}} - \varepsilon_{\text{Cu}} = \Delta \varepsilon$$

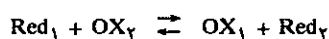
$$2\text{Cl}^- + 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2 \quad 1.38 \quad -0.34 = 1.04$$



یعنی حداقل پتانسیل محلول مس کلرید ۱/۰۴ است. بنابراین باید پتانسیلی بیشتر از این مقدار به الکترود وصل نمود تا عملاً $(\Delta V > 1/0.4 \text{ V})$ مس کلرید الکترولیز گردد. (مانند تمرین ۹-۳۴)

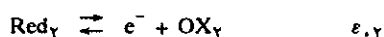
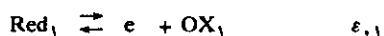
حل تمرین (۹-۳۷)

برای اینکه ثابت تعادل واکنش:



را به دست آوریم کافی است که آن را تفکیک کرده و پتانسیلهای هر جفت را با استفاده از رابطه نرنست حساب کرده و با یکدیگر مساوی قرار دهیم:

(پتانسیل نرمال جفتهای ۱ و ۲ عبارت از $\varepsilon_{0,1}$ و $\varepsilon_{0,2}$ است).

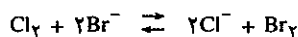
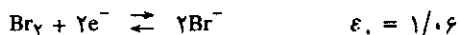


$$E_1 = E_2$$

$$\varepsilon_{0,1} + 0.059 \log \frac{[\text{OX}_1]}{[\text{Red}_1]} = \varepsilon_{0,2} + \log \frac{[\text{OX}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

جواب عددی برابر جواب تمرین (۹-۴۰) است.

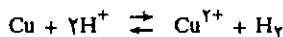
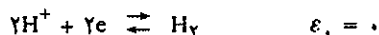
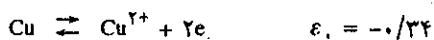
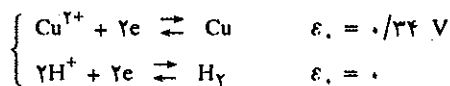
حل تمرین (۹-۳۸)



$$\Delta \varepsilon_0 = 1.36 - 1.06 = 0.3$$

کلر برم را از نمکهایش جدا می‌نماید زیرا $\Delta \varepsilon_0$ مثبت می‌باشد.

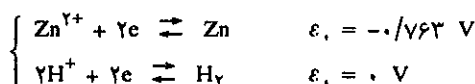
حل تمرین (۹-۳۹)



$$\Delta \varepsilon = 0 - 0.34 = -0.34$$

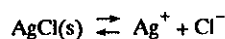
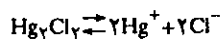
بنابراین مس در کلریدریک اسید حل نمی‌شود زیرا $\Delta \varepsilon$ منفی است.

حل تمرین (۹-۴۰)

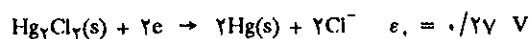
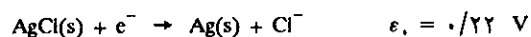


خود بخود انجام می‌گیرد.

تمرین (۹-۴۷) حاصلضرب انحلالی واکنش‌های



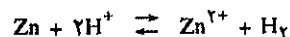
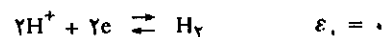
را حساب کنید. پتانسیل‌ها عبارتند از:



تمرین (۹-۴۸) پیل متشکل از زوج‌های Zn^{2+}/Zn و Fe^{2+}/Fe است جهت خود بخود واکنش را مشخص نموده و بگویید اگر غلظت Fe^{2+} برابر ۰/۱ مولار و غلظت Zn^{2+} یک مولار باشد نیروی محرکه الکتریکی پیل چقدر است؟

تمرین (۹-۴۹) آلومینیم را از الکترولیز مخلوط آلومین در کریولیت به دست می‌آورند. وزن آلومینیم تولید شده در شبانه‌روز در سلولی که با شدت جریان ۱۰۵ آمپر کار می‌کند حساب کنید جرم اتمی آلومینیم ۲۶/۹۸ است.

تمرین (۹-۵۰) وزن منیزیم تولید شده از منیزیم کلرید را در شبانه‌روز حساب کنید. دستگاه الکترولیز با شدت جریانی معادل با ۵۰ هزار آمپر کار می‌کند.



$$\Delta\varepsilon_0 = 0 + 0.763 = 0.763 \text{ V}$$

بنابراین روی در کلریدریک اسید حل می‌شود زیرا $\Delta\varepsilon_0$ مثبت می‌باشد.

تمرین (۹-۴۱) پیل متشکل از الکتروود مس و الکتروود هیدروژن را برای تعیین PH محلول مجهولی به کار بردیم. غلظت Cu^{2+} یک مولار و نیروی محرکه الکتریکی این پیل در PH مجهول برابر با ۰/۴۸ ولت است. PH محلول چیست؟

تمرین (۹-۴۲) پتانسیل استاندارد پیل متشکل از Ag^+/Ag و Cd^{2+}/Cd معادل $1/2.22 \text{ V}$ است. پتانسیل همین پیل با محلولی به غلظت مجهول از Cd^{2+} برابر $1/2.871 \text{ V}$ است اگر غلظت Ag^+ یک مولار باشد غلظت Cd^{2+} چیست؟

تمرین (۹-۴۳) نیروی محرکه الکتریکی پیل از Zn/Cu را در غلظت‌های $[\text{Zn}^{2+}] = 0.04$ و $[\text{Cu}^{2+}] = 0.02$ را حساب کنید.

تمرین (۹-۴۴) وزن مس رسوب کرده از محلول CuSO_4 را بعد از عبور ۱/۵ آمپر در مدت ۲ ساعت حساب کنید.

تمرین (۹-۴۵) زمان لازم برای تولید ۲۵ گرم Cr را در ظرف الکترولیزی که جریانی به شدت ۲/۷۵ آمپر از آن عبور می‌کند حساب کنید.

تمرین (۹-۴۶) واکنش بین Cr^{3+}/Cr و $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ در چه جهتی